

氧化钒热敏薄膜的制备及其性质的研究*

周 进^{1,2)} 茹国平^{1,2)} 李炳宗^{1,2)} 梁平治²⁾

¹⁾复旦大学电子工程系, 上海, 200433;

²⁾中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

摘要 报道一种制备氧化钒热敏薄膜的新方法. 采用离子束溅射 V_2O_5 粉末靶淀积和氨氢混合气体热处理相结合的薄膜技术, 可制备热敏性能较好的低价氧化钒薄膜 $VO_x (x < 2.5)$. 对不同温度退火后氧化钒薄膜在 $10 \sim 100^\circ\text{C}$ 范围内测定了薄层电阻随温度的变化, 得到的电阻温度系数 (TCR) 值为 $(-1 \sim -4)\%K^{-1}$. 研究表明通过这种方法可在较低温度下制备氧化钒薄膜, 这种薄膜具有较低的电阻率和较高的 TCR 值, 可作为非致冷红外微测辐射热计的热敏材料.

关键词 氧化钒, 非致冷红外微测辐射热计, 离子束溅射, 电阻温度系数, 氨氢退火.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THERMALLY SENSITIVE VANADIUM OXIDE FILMS*

ZHOU Jin^{1,2)} RU Guo-Ping^{1,2)} LI Bing-Zong^{1,2)} LIANG Ping-Zhi²⁾

¹⁾ Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;

²⁾ Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China

Abstract A new method of preparation of vanadium oxide films was reported. A thin $VO_x (x < 2.5)$ film with good thermal sensitivity was prepared by ion beam sputtering of a V_2O_5 powder target and with a subsequent reduction annealing in mixing gas of $N_2 + H_2$. The $VO_x (x < 2.5)$ film has a negative temperature coefficient of resistance (TCR) of $(-1 \sim -4)\%K^{-1}$, and an activation energy of $0.072\text{eV} \sim 0.110\text{eV}$. The relatively high TCR as well as low formation temperature shows that the film prepared by the new method is promising for application as thermal sensor material in an uncooled IR microbolometer.

Key words vanadium oxide, uncooled IR micro bolometer, ion beam sputtering, TCR, reduction annealing.

引言

90 年代初美国 Honeywell^[1,2] 公司在氧化钒薄膜用于非致冷红外微测辐射热计研究上取得的突破性进展, 使非致冷红外辐射热计研究和应用引起了人们的极大兴趣. 热敏薄膜电阻是研制这种类型探测器的关键之一.

用于非制冷红外微测辐射热计的热敏薄膜材料要求有较低的形成温度, 较高的电阻温度系数 (TCR). 要求较低形成温度主要是由于非致冷红外焦平面需要采用微桥绝热结构, 在读出电路完成后再制备热敏薄膜. 研究报导的非致冷红外焦平面技术的热敏薄膜材料有氧化钒、多晶硅、多晶锗硅和 Ti 等材料. 多晶硅和多晶锗硅薄膜热敏电阻形成温度过高, 较难适应焦平面技术等工艺要求^[1]. 而

Ti 等材料的电阻温度系数偏低, 电阻率较小, 对工艺的要求较高^[3]. 过渡元素如 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 V 等的金属氧化物具有较高的 TCR 值等热敏材料特性, 其中 V 的氧化物具有较低的形成温度, 因此氧化钒成为非致冷红外焦平面热敏材料应用较理想的材料.

氧化钒材料本身也是具有很多奇异物理和化学特性的材料, 被广泛应用于化学催化剂, 固态电池的阴极, 太阳能电池的窗口, 电致彩色器件和光学开关器件. 为了获得热敏性能好, 并与硅集成电路工艺相兼容的氧化钒薄膜制备方法, 人们正在试验多种制备技术, 如在氧气氛中的磁控和射频溅射^[4], 真空蒸发和电子束蒸发^[5], 溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法^[6], 化学淀积、金属氧化、脉冲激光淀积. 但是上述方法都有缺点和某些不足之处. 离子束溅射方法是一种淀积

多层薄膜的有效方法,它能够在较高真空下进行,溅射的原子能量较高,使制备的薄膜均匀、沾污少、与衬底的附着力强,并且可在低温下淀积薄膜,有益于与Si集成电路工艺相结合.本文首次采用在无氧条件下离子束溅射V₂O₅靶的方法淀积氧化钒薄膜,并研究了氮氢退火对薄膜性质的影响.获得了热敏性能较好的氧化钒薄膜.

1 实验

实验采用Si(100)和Si₃N₄/Si(100)为衬底.衬底经标准RCA化学清洗后,放入Oxford多功能溅射系统,淀积V₂O₅薄膜.所用的靶是V₂O₅粉末压制而成.溅射系统采用Kaufman型离子源,本底真空优于9·10⁻⁵Pa,溅射时的工作气压为5·10⁻⁵Pa,离子束能量为1000eV,束流为50~70mA,采用石英晶体测厚仪在线监控薄膜厚度.然后将溅射了氧化钒薄膜的样品在300~500℃范围于N₂+H₂混合气体中还原退火.

制备的薄膜通过x射线光电子谱(XPS)分析其组分的物相.通过原子力显微镜(AFM)表征其表面的形貌.制备的氧化钒热敏薄膜应用椭圆偏光谱测试仪,在60、65和70等3个不同入射角度测定了溅射的V₂O₅薄膜及氮氢退火后得到的氧化钒薄膜在250~850nm波长范围光学性质的变化.采用SCI公司的Filmwizard[®]软件拟合三个角度的测量数据确定了折射率n、消光系数k和吸收系数α等光学常数随波长的变化关系.测量了退火后的样品薄层电阻在10~100℃范围内随温度变化的曲线,并得到了其TCR和激活能的数值.

2 实验结果和分析

2.1 氧化钒薄膜的组分和表面形貌

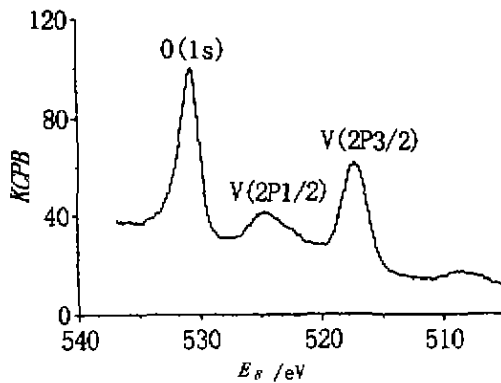


图1 溅射的氧化钒薄膜的XPS谱(退火前)
Fig. 1 XPS of sputtered vanadium oxide before annealing

离子束溅射得到的氧化钒膜呈蜜黄色,是报道的V₂O₅膜典型颜色.图1为淀积后样品x射线光电子谱(XPS).XPS谱显示薄膜V(2p_{3/2})结合能为517.60eV,O(1s)峰位于530.50eV,这与文献[5,6]报道的V₂O₅膜的XPS谱一致,这表明所淀积的薄膜由V₂O₅构成.由于离子束溅射方法沾污少,未观察到由于水汽引入(OH)基团沾污而导致的O(1s)峰的变形[5],这说明所采用的离子束溅射方法引入较少的沾污.

氧化钒样品V₂O₅/Si₃N₄/Si氮氢退火3h后,从XPS谱上(见图2)观察到O(1s)为530.0eV,V(2p_{3/2})为516.10eV.V(2p_{3/2})化学位移为1.5eV,这个位移是在报道的VO₂、V₄O₉范围内,表明V₂O₅薄膜已被还原成较低价氧化物VO_x(x=2~2.5).

图3和图4是原子力显微镜(AFM)2000nm·2000nm图像.溅射而未经退火的氧化钒薄膜样品表面较平整,采用Topometrix SPM1lab AFM的处理软件对AFM结果进行分析表明,退火前平均晶粒大小约为20nm,其表面粗糙度为0.33nm.经过退火后晶粒明显增大,表面粗糙度增加到1.89nm,平均晶粒大小约为52nm.

2.2 氧化钒薄膜光学性质

图5是由椭圆测试得到的溅射氧化钒n和k随波长的变化.从图5可见n,k在波长400nm附近有突变,折射率n在长波范围为2.4~2.6,而在波长较短时约为2.1.消光系数k在短波范围为0.75~1;波长在350~400nm时存在峰值;大于400nm的较长波长范围内则很小.

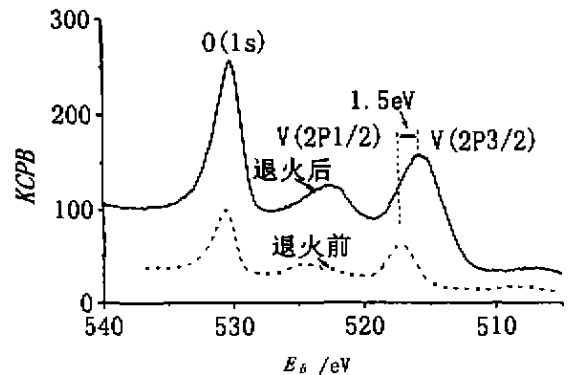


图2 氧化钒/Si₃N₄/Si样品400℃氮氢退火3h后的XPS谱
Fig. 2 XPS of sputtered vanadium oxide on Si₃N₄/Si substrate after annealing at 400℃ for 3 h in N₂-H₂ ambient

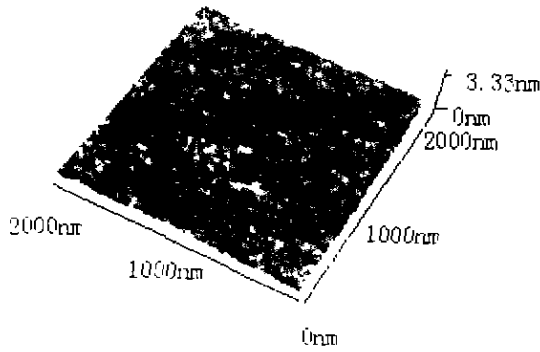


图 3 退火前氧化钒薄膜样品的 AFM 像
Roughness = 3.33 nm
Fig. 3 AFM image of sputtered vanadium oxide before annealing

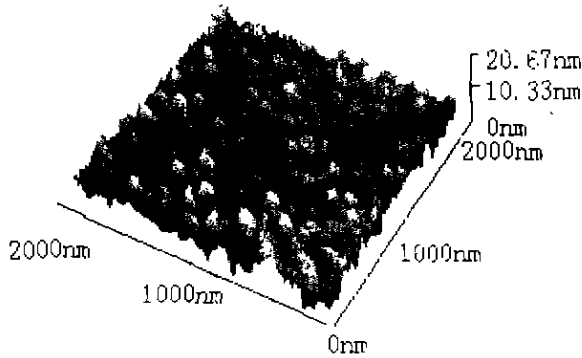


图 4 400 C 退火 3h 后氧化钒薄膜样品的 AFM 像
Fig. 4 AFM image of sputtered vanadium oxide on Sr₃N₂/Si substrate after annealing at 400 C for 3 h

图 6 是经过退火后的薄膜的 n, k 随波长的变化图,从图 6 可见在波长较长,能量较小的区域消光系数 k 有明显的增大,这是由于薄膜还原为低价的氧化钒薄膜,从而使禁带宽度变窄引起的。

光吸收系数 $\alpha(h\nu)$ 可由公式 $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ 计算得到,并可分析它与入射光子能量 $h\nu$ 的依赖关系,其中 h 为普朗克常数, ν 为光波频率, λ 为光波波长,图 7 是退火前后的样品吸收系数与 $h\nu$ 的乘积的平方根 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的曲线,从图 7 可以看出溅射样品在退火前的曲线分为三个部分: a ~ b 段;代表入射光子能量较低的部分,这时能量不足以激发价带电子越过禁带,但可能由于能带内的一些杂质和缺陷的影响,存在微弱的吸收, b ~ c 段;是入射能量在禁带附近时的部分,光吸收系数在吸收边附近可较好的满足 $\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^2$,通过 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 线性拟合,求出其禁带宽度 E_g 为 2.8eV,这个结果与已有一些

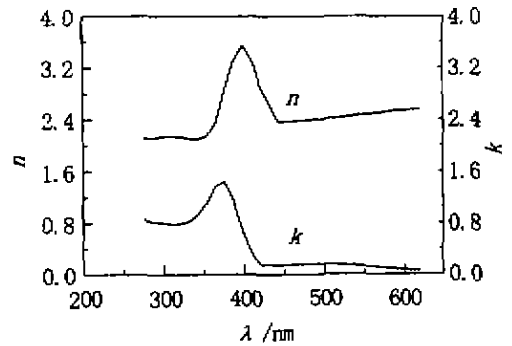


图 5 退火前 n, k 对波长的变化曲线
Fig. 5 n, k as functions of wavelength before annealing

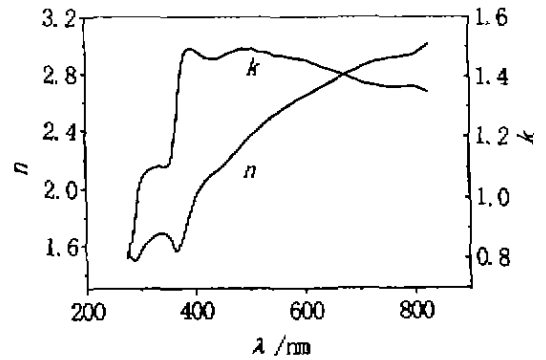


图 6 退火后 n, k 对波长的变化曲线
Fig. 6 n, k as functions of wavelength after annealing

报道 V_2O_5 禁带宽度范围一致,但比射频溅射等方法制备的薄膜禁带宽度略大^[1],从报道中看到禁带宽度是与氧化钒薄膜材料的化学计量比密切相关,不同的制备方法的禁带宽度略有不同, c ~ d 段;代表入射光子能量较大的部分。

图 7 中还可见,退火后的样品在能量小于 2.8eV 的地方仍然有较强的吸收,这说明经过热退火,高价氧化钒通过氮氢气氛退火还原反应生成了钒的低价氧化物,从而使禁带宽度减小。

2.3 氧化钒薄膜的电学性质

离子束溅射技术淀积的氧化钒薄膜电阻率很大,约为几十 $\Omega \cdot \text{cm}$,经过 300 C, 400 C 下 $N_2 + H_2$ 混合气体下还原退火 3h 后薄层电阻明显降低,经过 300 C 退火后氧化钒薄膜薄层电阻约为 30k Ω/\square ,电阻率约为 0.7 $\Omega \cdot \text{cm}$,而通过 400 C 退火 1h 后氧化钒薄膜薄层电阻变为 1.6k Ω/\square ,电阻率约为 0.04 $\Omega \cdot \text{cm}$,400 C 退火的氧化钒薄膜样品较 300 C 退火的

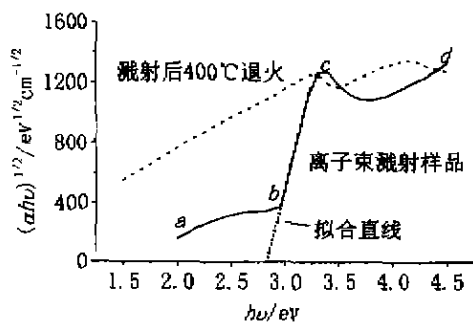


图 7 根据 $k(h\nu)$ 推算出的吸收系数对光子能量的变化关系

Fig. 7 Comparison of absorption coefficient as a function of photon energy before and after annealing

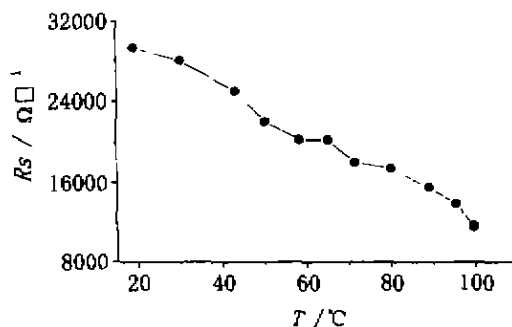


图 8 300 C 退火氧化钒薄膜电阻随温度变化的曲线
Fig. 8 Temperature dependence of electrical resistance for VO₂ after annealing at 300 C

样品电阻率明显的降低,体现了高价的氧化钒(V₅O₂)薄膜还原为低价的氧化钒薄膜的转变过程。

对于不同温度退火后的样品,我们测量了其电阻温度特性,图 8 和图 9 分别为 300 C, 400 C 电阻随温度的变化曲线。通常,氧化钒薄膜材料在一定温度下会发生从半导体相到金属相的相变,如 VO₂ 等薄膜电阻值在 67 C 左右有 10⁷ 量级的变化^[8]。

从图 8,9 可见,利用上述方法制备的氧化钒薄膜不存在相变过程,但这对于它在非致冷红外辐射热计中的应用是有利的,因为可以避免相变带来的滞后效应。最近有研究报道通过氩氢退火方法制备的 VO₂ 薄膜,也未发现相变,并被认为是形成所谓的 VO₂(B)相所致^[9,10]。

根据薄膜电阻随温度的变化曲线,可以分析薄膜电阻变化的激活能 Ea 和温度系数 TCR 。图 10 给出了两种不同温度(300 C, 400 C)退火后氧化钒薄膜电阻的对数与 $1/T$ 变化。图 11 是 $\ln(R) \sim 1000/T$

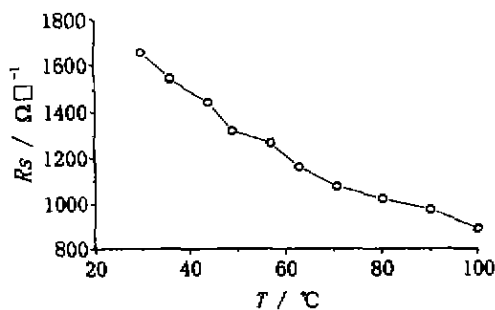


图 9 400 C 退火氧化钒薄膜电阻随温度变化的曲线

Fig. 9 Temperature dependence of electrical resistance for VO₂ after annealing at 400 C

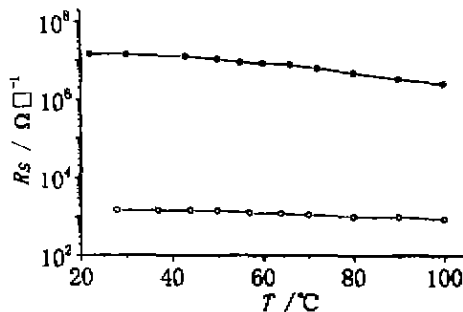


图 10 退火后氧化钒薄膜电阻与 T 变化曲线
Fig. 10 Resistance variation with temperature
• 300 C o 400 C

T 变化曲线。由图 11 可见, $\ln(R) \sim 1000/T$ 有较好的线性关系,其斜率反映了电阻激活能的大小。300 C 样品的激活能为 0.110 eV, 400 C 为 0.078 eV。电阻温度系数 TCR 从以下公式计算得到:

$$TCR = \frac{1}{R} \times \frac{\Delta R}{\Delta T},$$

$$R = R_0 \exp\left(-\frac{Ea}{K_B T}\right),$$

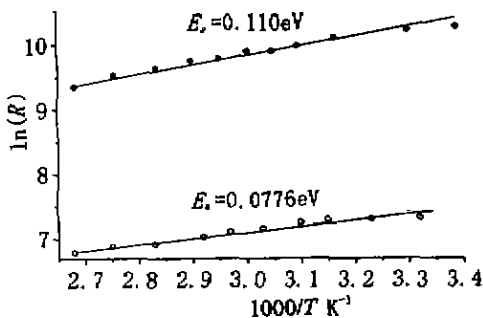


图 11 $\ln(R) \sim 1000/T$ 变化曲线
Fig. 11 $\ln(R)$ vs $1000/T$
• 300 C o 400 C

$$TCR \approx -\frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T^2}$$

按上式计算得到 300 C 和 400 C 退火样品的 TCR 分别为 -1.4% 和 -1.0%。电阻随温度变化的激活能值及相应的 TCR 值显著依赖于样品热退火温度等制备条件。在有的样品上得到了高于 |4%| 的负电阻温度系数。

4 结论

本文首次采用离子束溅射 V_2O_5 钒靶的方法制备了氧化钒薄膜。经过氮氢混合气体下还原退火,获得了低价的氧化钒薄膜。这种方法制备的薄膜具有较大的负的电阻温度系数 TCR 达 (-1~-4)% K^{-1} , 电阻的激活能为 0.078eV~0.110eV。结果表明,可在较低温度下形成热敏氧化钒薄膜,其电阻率较低,TCR 较高,适合于研制非致冷红外微测辐射热计。

致谢 感谢复旦大学物理系陈良尧老师和申作成同学在椭圆光谱测试和中国科学院上海技术物理研究所丁爱娣老师在退火实验中给予的帮助。

REFERENCES

- [1] Jeroninek H, Picard F, Swart N R, *et al.* Microma-
chined, uncooled, VO_2 -based, IR bolometer arrays. *Proc. SPIE*, 1996, **2746**: 60-71
- [2] Jeroninek H, Pope T D, Renaud M, *et al.* 64 × 64, 128 × 128 and 240 × 320 pixel uncooled IR bolometric detector arrays. *Proc. SPIE*, 1997, **3061**: 236-247
- [3] Sedkey S, Fiorini P, Carmax M, *et al.* Characterization and optimization of infrared poly SiGe bolometers. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1999, **46**(4): 675-682
- [4] Tanaka A, Matsumoto S, Tsukamoto N, *et al.* Infrared focal plane array incorporating silicon IC process compatible bolometer. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1996, **43**(11): 1844-1848
- [5] Benmoussa M, Ibnouelghazi E, Bennouna A, *et al.* Structural, electrical and optical properties of sputtered-vanadium pentoxide thin films. *Thin Solid Films*, 1994, **265**: 22-28
- [6] Guan Z S, Yao J N, Yang Y A, *et al.* Electrochromism of annealed vacuum evaporated V_2O_5 films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, **443**: 175-179
- [7] Nagashima M, Wada H. Real-time observation of VO_2 thin films in phase transition by laser scanning microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, **16**(1): 45-49
- [8] Morin F J. Oxides which show a metal-insulator transition at the neel temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1): 34-36
- [9] Wada H, Nagshima M, Hayashi K, *et al.* Bolometer uncooled infrared sensor. *ITE Technical Report*, 1997, **21**(80): 13-18
- [10] Theobald F, Cabala R, Bernald J, *et al.* Essai Sur la Structure de VO_2 (B). *Journal of Solid State Chemistry*, 1976, **17**: 431-438