

文章编号: 1001-9014(2010)06-0457-04

不同升温热处理方式二氧化钒薄膜的 制备与光学相变性能

梁继然^{1,2}, 胡明¹, 王晓东², 阚强², 李贵柯², 陈弘达²

(1. 天津大学 电子信息工程学院, 天津 300072; 2. 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 采用双离子束溅射方法制备氧化钒薄膜, 分别利用常规和快速两种升温方式对氧化钒薄膜进行热处理, 利用傅里叶变换红外光谱技术对热处理后氧化钒薄膜的变温光学透射性能进行测试, 并对 5 μm 波长处透过率随温度的变化曲线进行相变特性分析. 实验结果表明, 经过常规和快速升温热处理后均获得了二氧化钒薄膜; 快速升温热处理后得到的薄膜中二氧化钒晶粒较小, 尺寸分布均匀; 而常规升温热处理后的二氧化钒薄膜中晶粒尺寸分布较宽. 常规和快速升温热处理后, 氧化钒薄膜的光透过率均存在可逆突变特性, 变化幅度均超过 60%. 相变性能分析结果表明, 快速升温热处理获得的二氧化钒薄膜相变持续的温度宽度较大, 光学相变温度为 63.74 $^{\circ}\text{C}$, 高于常规升温热处理的 60.31 $^{\circ}\text{C}$.

关键词: 氧化钒薄膜; 红外透射光谱; 快速升温

中图分类号: O484; O434 **文献标识码:** A

PHASE TRANSITION OF VANADIUM OXIDE FILMS ANNEALED WITH DIFFERENT METHODS

LIANG Ji-Ran^{1,2}, HU Ming¹, WANG Xiao-Dong², KAN Qiang², LI Gui-Ke², CHEN Hong-Da²

(1. School of Electronic and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Vanadium oxide thin films were deposited by dual ion beam sputtering, and then annealed with different procedures of temperature elevating. Optical transmission properties were measured at different temperature by use of Fourier transform infrared spectrum, from which the relationship of transmission and temperature at a fixed wavelength of 5 μm was obtained. The results show that the vanadium oxide thin film annealed with rapid elevating temperature has smaller and uniform crystal size, while the film annealed with normal elevating temperature has larger and wider distributed crystal size. All the films after annealing have abrupt change over 60% in transmission in infrared band. The phase transition temperature of vanadium oxide thin film after rapid elevating temperature annealing is 63.74 $^{\circ}\text{C}$, which is higher than that of vanadium oxide thin film after normal elevating temperature annealing, 60.31 $^{\circ}\text{C}$. The temperature range of phase transition of the former is also broader.

Key words: vanadium dioxide thin film; infrared transmission spectrum; rapid elevating temperature

引言

二氧化钒(VO_2)薄膜在热驱动下具有半导体-金属相转变特性^[1], 相转变温度接近室温, 相转变时, 红外光区域光学透过率发生可逆性突变, 这使得 VO_2 薄膜在微测辐射热计、光存储器、智能窗和光开关等光学器件领域具有广阔的应用前景^[2].

目前用于制备 VO_2 薄膜的方法有很多种, 主要包括溅射法、脉冲激光法、化学气相沉积法和溶胶-凝胶法等. 其中离子束溅射方法在半导体器件制作过程中应用广泛, 易于获得高质量的氧化钒薄膜. 热处理是改变氧化钒薄膜结晶结构和组分, 使薄膜具有相变特性的常用手段^[3]. 热处理升温方式是影响氧化钒薄膜相变性能的重要因素, 而关于热处理升

收稿日期: 2009-11-01, 修回日期: 2010-06-06

Received date: 2009-11-01, revised date: 2010-06-06

基金项目: 国家 863 资助项目(2008AA031401); 国家自然科学基金资助项目(60771019); 天津市应用基础及前沿技术研究重点项目(08JCZDJC17500); 天津大学先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室开放基金课题资助(ACMT-2008-05); 集成光电子学国家重点联合实验室开放课题支持(2010KFB001)

作者简介: 梁继然(1978-), 男, 河北保定人, 博士, 讲师, 主要从事敏感材料、光电子器件研究, E-mail: liang_jiran@tju.edu.cn.

温方式对相变特性影响的研究则相对较少. VO_2 薄膜的相变过程是薄膜内所有晶粒的集体行为^[4], 晶粒尺寸的减小必然导致单位体积内晶粒数目的增多, 也必然使 VO_2 薄膜的相变性能发生新的变化.

采用双离子束溅射方法制备氧化钒薄膜, 分别采用常规与快速热处理升温方式进行 VO_2 薄膜的制备, 利用傅里叶变换红外光谱技术对薄膜在热驱动下的红外透射性能进行测试, 并从中获得 $5\mu\text{m}$ 波长下 VO_2 薄膜的相变特性参数, 以此研究热处理升温方式对相转变过程中光学相变特性的影响.

1 实验

1.1 氧化钒薄膜的制备

利用 Oxford Optolab 3000 型射频双离子束溅射镀膜装置在 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 表面沉积氧化钒薄膜. 高纯金属钒靶(纯度为 99.99%) 作为溅射源, 靶材与基底之间的距离为 160mm, 样品台可旋转, 最大转速 2000rpm; 溅射镀膜前预抽真空至 1×10^{-5} Pa, 然后通入纯度为 99.99% 的氧气和 99.99% 的氩气作为反应气体和工作气体, 气体流量通过质量流量计分别单独精确控制; 溅射前, 只通入氩气进行预溅射, 以清洁金属钒靶表面, 约 5 ~ 10min; 沉积过程中, 压强保持为 6×10^{-2} Pa, 氧气所占氧气和氩气总流量的比例保持 16.88%, 基底温度为室温, 溅射功率为 88W, 溅射时间为 20min, 得到的氧化钒薄膜的厚度约为 180nm.

成膜后, 采用以下两种方式对薄膜进行热处理: 第一种方式为常规热处理方式, 首先将样品置于管式退火炉中, 通入氮气, 约 5min 后, 开始升温, 经 40min 由室温升至 400°C , 然后保持 2h, 保温结束后自然降温至室温; 第二种热处理方法为快速升温热处理方式, 首先向管式炉内通入氮气, 然后开始升温, 当管内温度达到 400°C 时, 将样品送入炉内恒温区, 保持 2h, 保温结束后自然降温至室温. 在上述两种方式的热处理过程中, 氮气流量始终保持不变.

1.2 薄膜性能测试

利用 PHI-1600 型 X 射线光电子能谱(XPS) 对氧化钒薄膜中钒的价态进行测量和分析; 利用 Rigaku D/max 2500v/pc 型 X 射线衍射仪(XRD) 分析薄膜的结晶结构, 入射 X 射线选用铜线($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 0.15406\text{nm}$); 透过率的测量在 Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR) 上进行, 采用自制的样品加热系统对薄膜样品进行加热, 样品温度由数字型精密温度计进行测量, 最小精度为 0.1°C .

2 实验结果与讨论

采用 XPS 对氧化钒薄膜的组分和钒离子状态进行测试, 如图 1 嵌入图所示. 从图 1 可知, 新制备的氧化钒薄膜的 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 峰中心处电子结合能为 517.16eV , 且靠近 V_2O_5 , 可以认为薄膜成分以 V_2O_5 为主; 对 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 峰采用洛仑兹-高斯方法进行拟合(如图 1 所示), 可以得出, 薄膜中 V_2O_5 所占比例为 63.96%, 除此之外, 还有 VO_2 和少量的 V_2O_3 , 其所占的比例分别为 32.78% 和 3.25%. 由此可以判断出新制备的氧化钒薄膜是以高价态 V_2O_5 为主的混合态氧化钒薄膜. 在 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 未发现方块电阻的突变, 表明薄膜不具有半导体-金属相变特性, 这主要与其组分和结晶结构有关.

热处理前后氧化钒薄膜样品的 XRD 图如图 2 所示. 未经热处理的氧化钒薄膜中没有出现单斜金红石结构 VO_2 的衍射峰, 并且结晶性能不好. 热处理后两个样品均在 $2\theta = 27.84^\circ$ 处出现了单斜金红石结构 VO_2 的(011) 衍射峰, 并且具有明显的择优取向, 同时, 在 $2\theta = 37.12^\circ$ 和 55.66° 处也出现了单斜金红石结构的衍射峰, 分别为(-211) 和(220).

快速升温热处理后得到的 VO_2 薄膜(011) 衍射峰的半高宽为 0.42° , 常规升温热处理后(011) 衍射峰的半高宽为 0.34° , 这表明经快速升温热处理后得到的 VO_2 薄膜的晶粒尺寸较小.

采用 AFM 和 SEM 对热处理后获得的 VO_2 薄膜表面形貌进行了观察, 如图 3 所示. 从 AFM 图 3(a) 中可以看出, 常规升温热处理后, 氧化钒薄膜表面颗粒高度较低, 颗粒之间出现明显的汇聚现象, 其对应的 SEM 图(图 3(c)) 中可以看出氧化钒薄膜表面颗

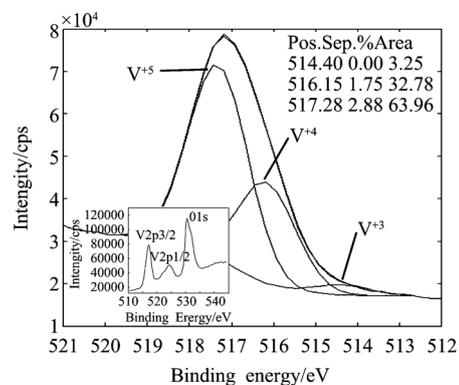


图 1 氧化钒薄膜的 XPS 高分辨率谱图(嵌入图)和拟合曲线

Fig. 1 XPS spectra of high resolution of as-deposited VO_x and fitted curves of $\text{V}2\text{p}_{3/2}$

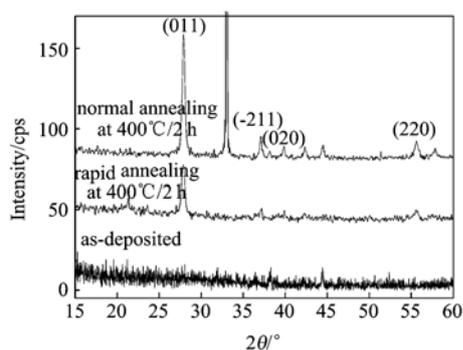


图2 氧化钒薄膜热处理前后的 XRD 图

Fig.2 XRD spectra of vanadium oxide thin films as-deposited and annealing

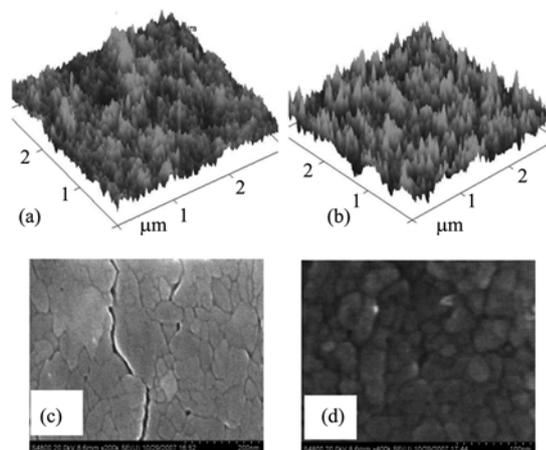


图3 热处理后二氧化钒薄膜的 AFM 和 SEM 表面形貌 (a)、(c) 常规升温 (b)、(d) 快速升温

Fig.3 AFM and SEM images of obtained VO₂ thin films (a)、(c) normal annealing (b)、(d) rapid annealing

粒呈长条状,长约 100nm,宽约 50nm,各颗粒尺寸大小存在较大的差别;快速升温热处理后的氧化钒薄膜表面(图 3(b))颗粒较尖锐,颗粒之间界限明显,无明显的汇聚现象出现,同时晶粒尺寸较小(图 3(d)),并且各晶粒之间尺寸差别不大,约为 40nm,小于正常热处理升温方式,这和 XRD 得到的结果相一致。

红外光透过率测试光谱如图 4 所示.室温状态下,两个样品的红外光透过率都很高,最高处均超过 60%;80℃时,样品的红外光透过率都变得很低,这与何琛娟^[5]、Wang^[6]等人观察到的结果是一致的.这表明,经两种升温方式热处理得到的 VO₂ 薄膜的透过率存在突变,具有光学相变特性。

为了更清楚地描述光学透射性能随相变过程的变化情况,以 5μm 波长为例,进行了透过率随温度的变化分析。

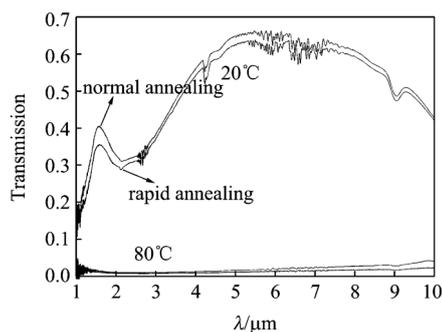


图4 二氧化钒薄膜的 FTIR 透射曲线

Fig.4 FTIR transmission curves of VO₂ thin films

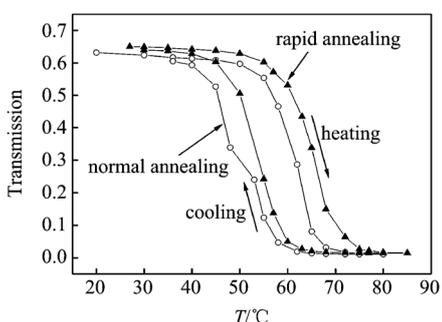


图5 二氧化钒薄膜的透过率相变曲线

Fig.5 transmission curves of VO₂ thin films at 5μm

图 5 为两种氧化钒薄膜在 5μm 波长处透过率随温度的变化曲线.低温时,VO₂ 薄膜晶体结构为单斜金红石结构,处于半导体态,载流子浓度较低,随着温度的增加,由热激发效应引起的载流子浓度增加,此时载流子浓度增加较慢,所以透过率下降较慢;当温度达到 50℃左右时,根据 Quzibash^[4] 等人发现的相变过程可知,薄膜内的部分 VO₂ 晶粒发生半导体-金属相变,处于金属状态,薄膜内载流子浓度增加,对光子的反射率也增大,导致薄膜的光透过率下降,这个过程中,出现半导体态 VO₂ 和金属态 VO₂ 的共存状态,随着温度的增加,半导体态晶粒逐渐减少,金属态晶粒逐渐增多,透过率急剧降低;当温度超过 70℃时,VO₂ 晶体颗粒都转变为四方结构,金属态晶粒相互联通,相变完成,载流子浓度基本保持不变,透过率也不变。

快速升温得到的 VO₂ 薄膜的热滞回线对称性较好,而常规升温热处理方式下的氧化钒薄膜在温度降至 45℃时,存在明显的不对称,这一现象的发生主要是由于常规方式下 VO₂ 薄膜内晶粒尺寸分布范围较大,尺寸不统一引起的.采用与 D. Brassard^[7] 相类似的方法对薄膜的相变参数进行了详细分析,如图 6 所示.从图中可以看出快速升温热处理的氧化

钒薄膜的相变温度为 63.74℃,相变持续的温度宽度为 7.34℃,常规升温热处理的氧化钒薄膜的相变温度为 60.31℃,相变持续的温度宽度为 6.27℃.

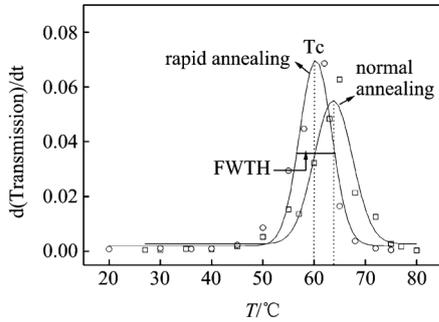


图6 二氧化钒薄膜的相变特性分析曲线 $d(\text{Transmission})/dt$
Fig.6 $d(\text{Transmission})/dt$ curves of VO₂ thin films

经快速升温热处理后得到的晶粒尺寸较小的 VO₂ 薄膜相变温度明显高于常规升温热处理后的晶粒尺寸较大的 VO₂ 薄膜的相变温度,这与 Lopez^[8] 发现的结果相一致.分析认为,VO₂ 薄膜的相变温度主要与薄膜内的应力有关,孤立 VO₂ 晶粒在相变过程中所受的应力较小,所以相变温度接近单晶 VO₂ 的相变温度.而快速升温热处理有助于降低薄膜内的应力,因此相变温度也相对较高.

3 结论

分别采用常规和快速两种升温方式对离子束溅射氧化钒薄膜进行了热处理,成功地获得了具有相变特性的 VO₂ 薄膜,快速升温热处理后得到的 VO₂ 薄膜晶粒尺寸较小,分布均匀;而常规升温热处理后

的 VO₂ 薄膜中晶粒尺寸相对较大,分布范围较宽;VO₂ 薄膜的透射率变化幅度均超过 60%;快速升温热处理获得 VO₂ 薄膜的光学相变持续的温度宽度增大,相变温度为 63.74℃,高于常规升温热处理的相变温度 60.31℃.

REFERENCES

- [1] Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1): 34—36.
- [2] Lysenko S, Rua A J, Vikhnin V, et al. Light-induced ultrafast phase transitions in VO₂ thin film[J]. *Applied Surface Science*, 2006, **252**(15): 5512—5515.
- [3] LIANG Ji-Ran, HU Ming, WANG Xiao-Dong, et al. Fabrication and infrared optical properties of nano vanadium dioxide thin films[J]. *Acta Phys. Chin. Sin.* (梁继然,胡明,王晓东,等.纳米二氧化钒薄膜的制备及红外光学性能. *物理化学学报*), 2009, **25**(8): 1523—1529.
- [4] Qazilbash M M, Brehm M, Chae B G, et al. Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging[J]. *Science*, 2007, **318**(5857): 1750—1753.
- [5] HE Chen-Juan, LI De-Hua, LU Zhen-Zhong, et al. Research on optical properties of phase transition VO₂ films[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (何琛娟,李德华,卢振中,等.相变前后 VO₂ 薄膜光学性质的研究. *光谱学与光谱分析*), 2003, **23**(3): 417—420.
- [6] Wang H C, Yi X J, Li Y. Fabrication of VO₂ films with low transition temperature for optical switching applications[J]. *Optics Communications*, 2005, **256**(4-6): 305—309.
- [7] Brassard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M, et al. Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(5): 051910.
- [8] Lopez R, Haynes T E, Boatner L A, et al. Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles[J]. *Physical Review B*, 2002, **65**(22): 224113.

(上接 444 页)

- [1][8] ZHAO Ying-Shi. *Analysis and its method of applied remote sensing* [M]. Beijing: Science Press (赵英时. *遥感应用分析原理与方法*.北京:科学出版社) 2006.
- [9] LI Yu-Zhu, HE Wu-Zhou. *Engineering Fluid Mechanics* [M]. Beijing: Springer (李玉柱,贺五洲. *工程流体力学*.北京:清华大学出版社) 2006.
- [10] CHEN Jun, ZHOU Guan-Hua, FU Jun, et al. The application of the subsection mapping retrieval model on water qualities quantitative analysis[J]. *Spectroscopy and Spec-*

tral Analysis (陈军,周冠华,付军,等.基于分段映射模型的水质参数遥感反演研究. *光谱学与光谱分析*), 2010, 待刊.

- [11] MA Rong-Hua, DAI Jin-Fang. Quantitative estimation of chlorophyll-a and total suspended matter concentration with Landsat ETM based on field spectral features of lake Taihu [J]. *Journal of Lake Sciences* (马荣华,戴锦芳.结合 Landsat ETM 与实测光谱估测太湖叶绿素及悬浮物含量. *湖泊科学*), 2005, **17**(2): 97—103.