

文章编号: 0258-7025(2003)12-1107-04

氧化钒薄膜的制备及其光电特性研究

王宏臣¹, 易新建^{1,2}, 陈四海¹, 黄 光³, 李雄伟¹

(华中科技大学¹光电子工程系, ²激光技术国家重点实验室, ³图像识别与人工智能教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要 采用一种新工艺在 Si 和 Si₃N₄ 衬底上制备了性能优良的氧化钒薄膜, 并对其微观结构和光电特性进行了研究。测试结果表明采用新工艺所制备的氧化钒薄膜在相变前后电阻率变化达到 3 个数量级, 红外透过率在相变前后改变达到 60%。

关键词 薄膜技术; 氧化钒薄膜; 温度相变特性; 光电特性; 微光开关

中图分类号 O 484. 1; O 484. 4⁺ 1; O 484. 4⁺ 2 文献标识码 A

Preparation of VO₂ Thin Film and Study on Its Optical and Electrical Properties

WANG Hong-chen¹, YI Xir-jian^{1,2}, CHEN Si-hai¹, HUANG Guang³, LI Xiong-wei¹

(¹Department of Optoelectronic Engineer, ²State Key Laboratory for Laser Technology,

³The State Key Laboratory for Imaging Processing and Intelligent Control of Ministry of Education,

Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract This paper presents a new method of preparation of VO₂ thin film with a good performance and studies its microstructure, optical and electrical properties. The test results show that comparing before and after phase transition, the resistivity changes about 10³ orders, and the IR transmittance changes up to 60%.

Key words thin film technique; VO₂ thin film; temperature-phase transition properties; optoelectric properties; micro optical switching

1 引 言

自 20 世纪 50 年代末 Morin 在贝尔实验室首次观察到氧化钒 (VO₂) 薄膜具有温度相变特性以来^[1], 氧化钒薄膜引起了各国研究者的广泛兴趣。研究表明, 氧化钒薄膜具有可逆的温度相变特性。在常温下, 氧化钒薄膜呈现半导体态, 为四方晶格结构, 具有较高的电阻率和红外光波透过率。当薄膜温度升高到相变温度时, 薄膜的微观结构以及光电特性会发生突变, 此时氧化钒薄膜由四方晶格结构转变为单斜晶结构, 薄膜呈现金属态, 电阻率迅速降低, 对红外光波呈现较高的反射能力, 而且这种变化是可逆的^[2,3]。由于氧化钒薄膜的这一特性,

所以它在诸如新型光存储器件、新型 MOS 晶体管开关电路、相变型红外微光开关以及抗强激光辐射自动保护等领域具有很好的应用前景^[4,5]。

钒的化合价有 2⁺, 3⁺, 4⁺ 和 5⁺ 价, 与氧气反应后可以形成多达 13 种不同的相结构, 至少有 8 种相结构的氧化钒具有温度相变特性。对于 VO₂, 其典型的相变温度为 68 ℃, 应力和掺杂可以改变相变温度的大小。有多种方法可以制备氧化钒薄膜, 如电子束蒸发镀膜、反应离子溅射、化学气相沉积、溶胶凝胶 (Sol-Gel) 和离子注入等^[6-10]。采用不同的工艺所制备的氧化钒薄膜的微观结构及其光学、电学、磁学特性都有较大的差别, 所以各国研究者都在积极探索氧化钒薄膜的制备工艺, 以制备性能优良的、

收稿日期: 2002-06-11; 收到修改稿日期: 2002-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 60106003) 和华中科技大学研究生科技创新基金 (编号: YCF-02-003) 资助项目。

作者简介: 王宏臣 (1979—), 男, 河南新乡人, 华中科技大学光电子工程系在读博士生, 主要研究方向为微光电机系统, 现主要进行非致冷红外探测器和相变微光开关的研究。E-mail: wanghongch@163.com

满足不同特性要求的氧化钒薄膜。

目前通常采用反应离子溅射镀膜的方法制备氧化钒多晶薄膜,但是在反应离子溅射镀膜的过程中,由于所采用的 Ar^+ 离子束能量较大,对靶材的轰击能力很强。在溅射镀膜过程中,溅射出的能量比较大的粒子对已经生成的氧化钒薄膜的晶格结构具有损伤作用,使得氧化钒薄膜的相变特性大大降低,而且在反应离子溅射镀膜的过程中,反应气体的流量受到多种因素的制约,很难精确控制,因此难以制备出具有严格配比的氧化钒薄膜。本文采用一种新的氧化钒薄膜制备工艺,即首先通过离子束溅射镀膜在硅和氮化硅衬底上制备一层致密的钒膜,然后采用氧化退火工艺直接氧化金属钒膜以制备氧化钒薄膜。氮化硅衬底是制备在较厚的硅衬底之上的,中间采用二氧化硅薄膜作为缓冲层以降低薄膜应力。

这种工艺与反应离子溅射镀膜相比,可以降低工艺控制难度,提高工艺可重复性,而且可以避免溅射镀膜时溅射出的能量较高的粒子对已生成的氧化钒薄膜的微观结构损伤等问题,进一步提高氧化钒薄膜的性能。

2 氧化钒薄膜的制备

2.1 衬底表面清洗

衬底表面的氧化物和杂质对制备出的氧化钒薄膜的性能有很大影响,所以溅射镀膜前首先要严格清洗衬底表面,采用标准半导体清洗工艺将衬底表面清洗干净后烘干备用。

2.2 溅射钒膜

采用新工艺制备氧化钒薄膜需要在衬底上预先淀积一层金属 V 膜,实验中采用的溅射淀积设备是国产 LD-3 双 Kaufman 离子源溅射镀膜设备。为了防止薄膜表面污染物影响薄膜性能,在镀膜时首先开启平行粒子源,对衬底表面进行离子清洗。当清洗结束后,关闭平行粒子源,打开聚焦粒子源,开始溅射镀膜。首先溅射一层二氧化硅薄膜作为缓冲层,溅射时间为 10 min,然后溅射氮化硅薄膜,镀膜时间为 30 min,最后溅射钒膜,镀膜时间为 10 min。氮化硅衬底上生长的金属 V 膜呈银灰色,薄膜方块电阻约为 0.2 k Ω 。

2.3 氧化扩散

将镀有金属钒膜的硅和氮化硅衬底从真空室中取出放在充满高纯 O_2 的开管式扩散炉内进行氧化工艺。典型的氧化温度为 400 $^{\circ}\text{C}$,氧化时间为 120

min,在氧化扩散过程中一定要保持温度和气流的稳定性,否则会对氧化钒薄膜的性能造成不良影响。氧化扩散完毕后,氧化钒薄膜在氩气环境中退火,退火温度为 400 $^{\circ}\text{C}$,时间为 60 min。后退火工艺可以改善氧化钒薄膜在厚度方向的氧化均匀性,提高薄膜性能。退火结束后,衬底放在氩气气氛中自由冷却至室温。

3 薄膜光电性能测试

对采用新工艺制备的氧化钒薄膜进行了扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)微结构分析,薄膜的 SEM 照片如图 1 所示。薄膜表面呈明显的针状晶粒状,而且薄膜表面光滑、致密、均匀性好。薄膜样品的 XRD 谱图如图 2 所示,样品中主要存在 VO_2 的(0 1 1), (0 2 0) 和(0 0 4) 晶面衍射峰,而且衍射峰并非出自同一晶面,所以可认为薄膜的晶体取向不明显。

为了测试氧化钒薄膜的光电特性,设计了两套

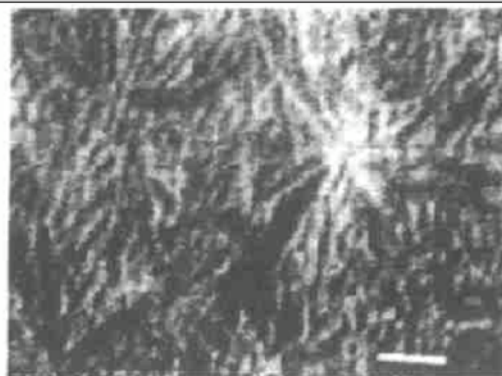


图 1 Si 衬底上 VO_x 薄膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM microphotography of VO_x thin film on Si substrate

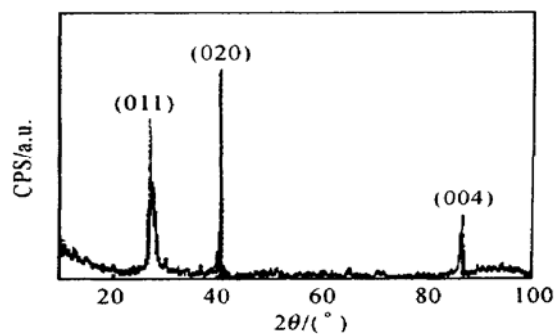


图 2 Si 衬底上 VO_x 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrum graph of VO_x thin film on Si substrate

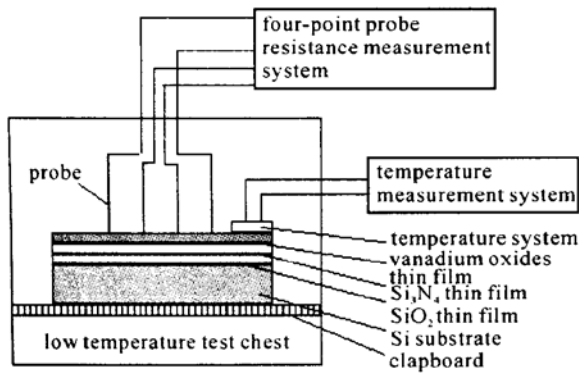


图 3 电阻率-温度测试系统原理示意图
Fig. 3 Diagrammatic sketch of measurement system for resistivity-temperature curve

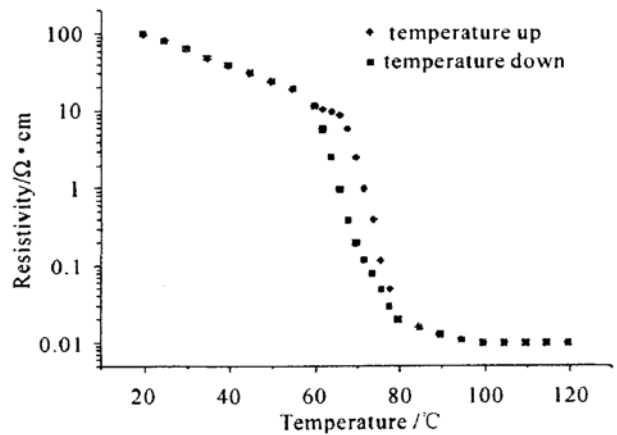


图 5 氧化钒薄膜的电阻率-温度关系曲线
Fig. 5 Curve of resistivity-temperature of VO_x thin film

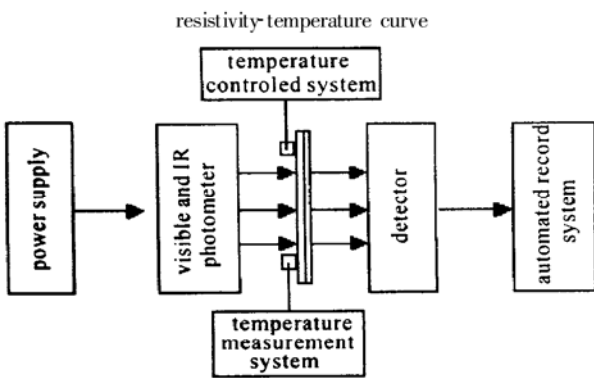


图 4 光谱透过率-温度测试系统原理示意图
Fig. 4 Schematic diagram of measurement system for transmittance-temperature curve

测试系统: 电阻率-温度测试系统和光谱透过率-温度测试系统, 系统原理图分别如图 3, 4 所示。电阻率-温度测试系统是由控温系统、测温系统及四探针电阻率测试系统构成的。控温系统为一电脑芯片控制的低温试验箱, 箱内温度在 -40 °C ~ 150 °C 范围内可调, 温度控制精度优于 0.5 °C。当试验箱内温度调节到设定温度并稳定后再进行测量, 这样就可以避免由于薄膜温度不稳定而引起的测量误差。通过这个测试系统可以测量氧化钒薄膜在不同温度下的方块电阻, 再根据由台阶仪测得的薄膜厚度换算出氧化钒薄膜在不同温度下的电阻率。

薄膜在室温下的典型方块电阻为 4 MΩ, 薄膜厚度为 300 nm。测得的薄膜电阻率-温度变化曲线如图 5 所示。由图可知, 薄膜在室温下电阻率约为 10² Ω·cm, 随着温度的升高, 电阻率缓慢降低, 在室温下薄膜的电阻温度系数约为 -0.03/°C, 显示出半导体材料固有的电阻率随温度的升高而降低的变化特性。

当氧化钒薄膜温度继续升高到相变温度(65 °C)

附近时, 薄膜电阻率迅速降低, 降低的幅度超过两个数量级, 氧化钒薄膜显示出优良的温度相变特性。文献显示^[1, 5]: 在相变温度附近, 氧化钒薄膜的微观结构由四方晶格半导体相转变为单斜晶金属相, 所以电阻率发生突变。氧化钒薄膜的相变是可逆的, 但由于发生相变时需要偿付新相形成时所增加的表面能量、扩散所需的能量和赋予固态相变时的应变能和界面迁动能, 所以在相变过程中的升温与降温曲线并不完全重合, 而是出现一个热滞现象, 热滞现象其实是偿付薄膜相变时所需的功。热滞回线的宽度为 6 °C 左右, 掺杂和薄膜应力可以改变热滞回线的宽度。从 80 °C 到 120 °C, 薄膜的电阻率变化很小, 在 100 °C 和 120 °C 之间甚至有变大的趋向, 这与金属薄膜的电阻率随温度的变化趋势相同, 从而表明, 氧化钒薄膜在高温(高于 100 °C)时呈现出较明显的金属特性。

光谱透过率-温度测试系统是由带自动记录装置的可见光近红外分光光度仪和控温系统以及测温系统构成的。通过改变光度仪的输出光波波长, 就可以获得氧化钒薄膜在不同波长下的透过率曲线。试验中测量的样片是制备在镀有氮化硅薄膜的载波片之上的。VO₂ 薄膜在室温时半导体相的能隙大小为 $E_g = 0.6$ eV, 薄膜在红外光谱范围内具有良好的透过率, 在中波和长波红外处的透过率超过 60%。而在可见光和近红外处氧化钒薄膜透过率不高, 这主要是由于半导体材料的本征吸收引起的。图 6 是所制备的氧化钒薄膜的光谱透过率测试曲线。从图中可以看出: 小于 500 nm 的光波无论在室温还是高温下, 其光谱透过率都接近零。而从 500 nm 到 2500 nm 的区域内, 在室温下, 氧化钒薄膜的光谱透过率

随波长的增大而逐步增高,在 1500 nm 附近光谱透过率就达到 50%,在 2500 nm 附近透过率超过 65%。在高温下,氧化钒薄膜由于呈现金属相,薄膜的光谱透过性能不好,在整个测量的光谱范围内(500~2500 nm)均小于 8%。从图中还可以看出,氧化钒薄膜在红外波段的光谱透过率在高低温时改变接近 60%。

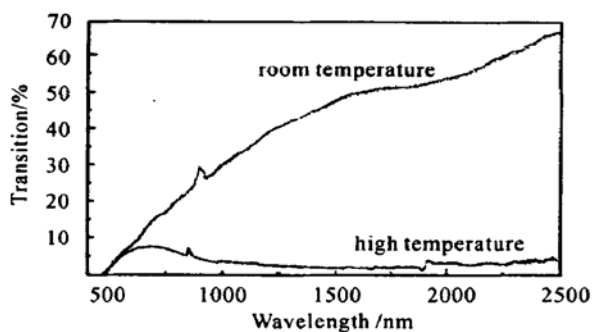


图 6 氧化钒薄膜的光谱透过率-温度曲线

Fig. 6 Curve of transition-temperature of VO_x thin film

4 结 论

此工艺在 Si 和 Si_3N_4 衬底上面制备出了高性能的氧化钒薄膜,新工艺具有可以降低工艺控制难度,提高工艺的可重复性以及可以避免离子束溅射镀膜过程中溅射出的能量较高的粒子对氧化钒薄膜的晶格损伤等独特优点。对氧化钒薄膜的微观结构分析表明:所制备的氧化钒薄膜为多晶结构,薄膜表面光滑、致密、与衬底的粘附性好。采用自制的测试系统对氧化钒薄膜的光电特性作了进一步的测试研究,结果显示:所制备的氧化钒薄膜具有可逆的温度

相变特性,薄膜电阻率在高低温时改变达到 3 个数量级,红外透过率在相变前后达到 60%。

参 考 文 献

- 1 F. J. Morin. Oxides which show a metal to insulator transition at the neel temperature [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1): 34~ 36
- 2 H. Jerominek, F. Picard, D. Vincent. Vanadium oxide films for optical switching and detection [J]. *Opt. Eng.*, 1993, **32**(9): 2092~ 2099
- 3 H. S. Choi, J. S. Ahn, J. H. Jung *et al.*. Mid infrared properties of a VO_2 film near the metal-insulator transition [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**(7): 4621~ 4628
- 4 D. D. Eden. Vanadium dioxide storage material [J]. *Opt. Eng.*, 1981, **20**(3): 377~ 378
- 5 C. B. Greenberg. Optically switchable thin films: a review [J]. *Thin Solid Films*, 1994, **251**: 81~ 93
- 6 C. V. Ramana, O. M. Hussain, B. Srinivasulu *et al.*. Spectroscopic characterization of electron beam evaporated V_2O_5 thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **305**: 219~ 266
- 7 H.-L. Moon, M.-G. Kim. RTA and stoichiometry effect on the thermochromism of VO_2 thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **286**: 219~ 222
- 8 Changhong Chen, Xinjian Yi, Jing Zhang *et al.*. Linear uncooled microbolometer array based on VO_x thin films [J]. *Infrared Phys. & Technol.*, 2001, **42**(2): 87~ 90
- 9 B. Felde, W. Niessner, D. Schalch *et al.*. Plasmon excitation in vanadium dioxide films [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **305**: 61~ 65
- 10 P. Jin, S. Nakao, S. Tanemura. Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high energy ion implantation and thermal annealing [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **324**: 151~ 158