

文章编号: 0258-7025(2008)09-1370-05

# 真空度对 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜制备及光电特性的影响

刘中华 何捷 孟庆凯 张雷 宋婷婷 孙鹏

(四川大学物理科学与技术学院辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064)

**摘要** 对不同真空度下得到的 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的结晶状况、组分、电学性质和光学性质进行测试和分析,以探讨退火真空度对 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的影响。以高纯五氧化二钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)粉末(纯度高于99.99%,质量分数)为原料,采用真空蒸发——还原工艺,分别在高、低真空度下还原出 VO<sub>2</sub>(B)型(空间群为 C<sub>2/m</sub>)薄膜。利用 X 射线衍射(XRD)仪, X 射线光电子能谱仪(XPS),电阻温度关系(TCR)测试仪和紫外可见分光光度计对薄膜进行测试,讨论了退火真空度对 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的结晶状况、组分、电学性质和光学性质的影响。结果显示,在高、低真空度下退火,VO<sub>2</sub>(B)型薄膜出现的温度范围是不同的,在低真空度下退火出现的范围在 400~480 °C,而在高真空度下退火出现的范围只有 400~440 °C;高真空度退火得到薄膜的晶粒较大,透过率较低真空度得到的薄膜高 7%~8%;但在低真空度下退火,薄膜中的 V 更易被还原,电阻温度系数绝对值更大,最大可达 -2.4%/K。

**关键词** 薄膜;VO<sub>2</sub>(B)型薄膜;真空度;光电特性

中图分类号 O 484

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20083509.1370

## Effect of Vacuum on Preparation and Optical and Electrical Properties of VO<sub>2</sub>(B) Film

Liu Zhonghua He Jie Meng Qingkai Zhang Lei Song Tingting Sun Peng

(Key Laboratory of Irradiation Physics and Technology, Ministry of Education,

College of Physics Science and Technology, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China)

**Abstract** The structure, valence, electrical properties and optical properties of the VO<sub>2</sub>(B) thin films are analysed and measured to study the effect of annealing vacuum on the thin films. The VO<sub>2</sub> thin films are deposited by vacuum-evaporation technology using the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder (purity ≥ 99.99%, in mass) as raw material. The V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films are annealed at high and low vacuum in the vacuum coating machine, respectively. The space group of the obtained VO<sub>2</sub>(B) thin films is C<sub>2/m</sub>. The thin films are measured by X-ray diffraction (XRD), X-ray photo-electron spectrum (XPS), temperature coefficient resistance (TCR) instrument and ultraviolet-visible spectrophotometer. The results suggest that the temperature range of the VO<sub>2</sub>(B) thin films gained is different. The range is from 400 °C to 480 °C when the film is annealed in low vacuum, and it was only from 400 °C to 440 °C when the film is annealed in high vacuum. The crystal sizes change bigger and the transmission of the thin films annealed in the high vacuum is 7%~8% bigger than that annealed in low vacuum, but the vanadium's valence of the thin films are lower and the TCR's absolute value of the films are bigger which is up to -2.4%/K when annealed in low vacuum.

**Key words** thin films; VO<sub>2</sub>(B) film; vacuum; electrical properties

## 1 引言

20 世纪 90 年代,非致冷红外焦平面技术取得了重要突破并达到实用化,与传统的致冷型红外热像仪相比,它在低成本、低功耗、长寿命、小型化和可

靠性等方面都具有明显的优势,成为当今热成像技术中最引人注目的突破之一<sup>[1,2]</sup>。VO<sub>2</sub>(B)型薄膜具有较大的电阻温度系数和较低的电阻率,是一种优良的非制冷红外探测材料<sup>[3,4]</sup>。可逆的温度相变

收稿日期:2007-09-21;收到修改稿日期:2008-01-07

基金项目:国家自然科学基金(10475058)资助项目。

作者简介:刘中华(1981—),男,河南人,硕士研究生,主要从事薄膜材料与器件方面的研究。E-mail:liuzhohu1@163.com

导师简介:何捷(1968—),女,四川人,副教授,硕士生导师,主要从事薄膜材料与器件方面的研究。

E-mail:schjdxx@sohu.com (通信作者)

特性使其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<sup>[5~7]</sup>。但是 V 的氧化物种类众多,而且生成条件相似,制备结晶良好、具有严格化学计量比的 VO<sub>2</sub> 薄膜比较困难。

VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的电阻温度系数和电阻率与薄膜的结晶状况,V,O 的化学计量比,晶格结构等因素关系密切。因此如何获得结晶良好、纯度较高、具有较高电阻温度系数的 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜,就成了人们关注的热点。本文以高纯 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末为原料,采用真空蒸发-还原工艺制备出了具有较大电阻温度系数的 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜,满足了作为非制冷红外探测材料的要求,研究了退火真空度对 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜结晶状况、组分、光电性质的影响。

## 2 实验

用 HC44500C 真空镀膜机在 Si(100)衬底和光学玻璃衬底上蒸镀 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜。以高纯 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末为原料,采用真空蒸发工艺,真空度优于  $5 \times 10^{-3}$  Pa,基底温度为 250 °C,蒸发时间为 420 s。

将制得的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜直接在镀膜机中退火得到 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜。退火真空度为高真空 ( $1 \times 10^{-3}$  Pa)和低真空(0.2 Pa),退火温度在 400~480 °C 之间,保温时间均为 5 h,升温速率和降温速率控制在 8~10 °C/min,温度波动控制在  $\pm 1$  °C 内。

用 WJZ 型多功能激光椭偏仪和 Ambios Technology Inc XP2 型台阶仪测量得膜厚  $d = (3.0 \pm 0.2) \times 10^2$  nm。用 Y4QD01 型 X 射线衍射仪(XRD)对薄膜进行物相分析,Cu 靶的 K<sub>α</sub> 线,波长为 0.15406 nm,扫描范围为 10°~60°。用 PHI-5300 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对薄膜进行元素价态分析,束缚能由 C<sub>1s</sub>(284.6 eV)进行校正,扫描范围为 512~527 eV。由于 Ar<sup>+</sup> 具有还原性,刻蚀薄膜会使 V 的价态降低,所以没有使用 Ar<sup>+</sup> 刻蚀,直接采取薄膜的表面信息<sup>[8]</sup>。用自制装置测试薄膜的电阻-温度关系曲线,温度波动控制在  $\pm 0.3$  °C 内,测试范围为 10~110 °C。采用 SHIMADZU UV-2550 型双光束紫外/可见分光光度计对薄膜紫外-可见-近红外波段的透过率进行测试,测试范围 300~900 nm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 X 射线衍射仪测试结果

在低真空下退火,得到 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的范围

为 400~480 °C;当退火温度低于 400 °C 时,得到的薄膜中会有 V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 出现;当退火温度高于 480 °C 时,薄膜由 VO<sub>2</sub>(B)型转变为 VO<sub>2</sub>(A)型薄膜。主要研究的是 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜,图 1(a)给出了低真空下制备的 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出,VO<sub>2</sub>(B)型薄膜出现的衍射峰均为(001),(002),(003)面的,是高度择优取向的,并且随着退火温度的升高,最强峰先由(001)面的变为(002)面的再变回(001)面的。利用 Scherrer 公式:  $D = k\lambda/\beta\cos\theta$  (其中  $D$  为晶粒尺寸,常数  $k$  一般取 0.9, $\lambda$  为单色 X 射线波长, $\theta$  为布拉格(Bragg)角, $\beta$  为 X 射线衍射峰半高宽,本文选取(002)面的衍射峰进行计算)计算各个薄膜中晶粒尺寸(见表 1),由表 1 可知在退火温度为 440 °C 时薄膜的结晶较好。

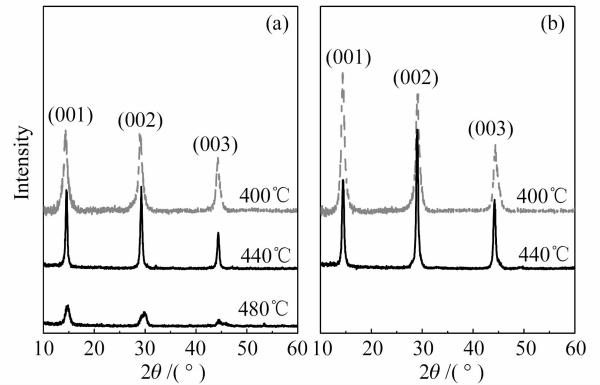


图 1 退火后薄膜的 XRD 图谱。(a) 低真空;(b)高真空

Fig. 1 XRD spectra of annealed VO<sub>2</sub>(B) films

(a) in low vacuum; (b) in high vacuum

表 1 退火后薄膜的晶粒尺寸

Table 1 Crystallite size of annealed VO<sub>2</sub>(B) films

Annealing temperature / °C	400	440	480
Crystallite size in low vacuum / nm	11	19.1	7
Crystallite size in high vacuum / nm	13.2	20.6	—

在高真空下退火,得到 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的范围为 400~440 °C;当退火温度低于 400 °C 时,得到的薄膜中会有 V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 出现;当退火温度高于 440 °C 时,得到的薄膜中会有 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 出现。图 1(b)给出了高真空下制备的 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出,VO<sub>2</sub>(B)型薄膜出现的衍射峰均为(001),(002),(003)面的,也是高度择优取向的,随着退火温度的升高,最强峰先由(001)面的变为(002)面的,结合利用 Scherrer 公式计算各个薄膜中晶粒尺寸结果(见表 1),结果显示在退火温度为 440 °C 时薄膜的结晶最好。

在高、低真空下退火,VO<sub>2</sub>(B)型薄膜共同出现

的温度范围为 400~440 °C。退火温度在这个范围内,当退火温度相同时,在高真空下退火得到薄膜的衍射峰更强,结合表 1 对薄膜中晶粒尺寸的计算结果可知,在高真空退火时得到薄膜的晶粒尺寸更大。说明高真空退火更有利于薄膜晶粒的长大。

### 3.2 X 射线光电子能谱仪测试结果

图 2 列出了退火温度为 420 °C 和 440 °C 分别在高、低真空下退火得到薄膜的 XPS 图谱(其中标出数值的峰是  $V^{2p_{3/2}}$  的结合能)。退火温度相同时,在高真空退火下得到薄膜的  $V^{2p_{3/2}}$  峰的结合能比在低真空退火下的高。也就是说,在高真空退火下得到薄膜中 V 的价态比在低真空退火下的高。对  $V^{2p_{3/2}}$  峰进行解谱(见表 2)发现,在 420 °C 退火,高真空下退火得到的薄膜的 V 为  $V^{5+}$  和  $V^{4+}$ ,质量分数分别为 47.15%,52.85%,没有  $V^{3+}$ ;在低真空下退火得到的薄膜的 V 为  $V^{5+}$ , $V^{4+}$  和  $V^{3+}$ ,其质量分数分别为 27.34%,56.01%和 16.65%,440 °C 退火时,高真空下退火得到的薄膜的 V 的价态与 420 °C 退火时得到的结果相同仅为  $V^{5+}$  和  $V^{4+}$ ,质量分数分别为 43.42%和 56.58%,没有  $V^{3+}$ ;低真空下退火得到的薄膜中  $V^{5+}$  的质量分数降低到 22.77%, $V^{4+}$  和  $V^{3+}$  的质量分数分别为 58.98%和 18.25%,含量较低真空下 420 °C 退火略有增加;解谱结果显示,相同温度下,高真空退火得到的薄膜的 V 的平均价态要比低真空下的高,高真空的还原性不及低真空。这与

人们通常认为的“真空度越高,退火时的还原性越强”的观点相悖。

表 2 退火后对 XPS 谱上  $V^{2p_{3/2}}$  峰的解谱(%)

Table 2 Comparisons of the  $V^{2p_{3/2}}$  peak on XPS spectra of annealed  $VO_2(B)$  films (%)

Mass dispersion	Annealed in low vacuum		Annealed in high vacuum	
	420 °C	440 °C	420 °C	440 °C
$\omega(V^{5+}) / \%$	27.34	22.77	47.15	43.42
$\omega(V^{4+}) / \%$	56.01	58.98	52.85	56.58
$\omega(V^{3+}) / \%$	16.65	18.25	—	—

传统观点认为,退火过程中,薄膜中的 O 被析出,致使 V 的价态降低<sup>[9]</sup>。实验中,应当从 O 和 V 析出速率比值的不同来解释薄膜在退火过程中 V 的被还原。根据相平衡理论,元素的饱和蒸气压在不同温度和真空度下不同,且随温度和真空度的升高而变大。对于不同元素来说,其析出速率随温度和真空度的变化而不同,造成元素的偏析<sup>[10]</sup>。随着退火温度的升高,一些结合较弱的 V—O 键断开,O 和 V 的析出速率均增大,O 优先从膜中析出,V 被还原;在相同退火温度下,高真空下 O 的析出速率比低真空下的要大,但 V 的析出速率要增大得更多,造成高真空下 O 和 V 析出速率的比值要比低真空下的小,V 被还原的程度反而降低。另外,相同真空度下,温度越高,V 被还原的程度越高。

### 3.3 电学性质测试结果

图 3(a)为薄膜处于 20 °C 时的电阻(室温电阻)

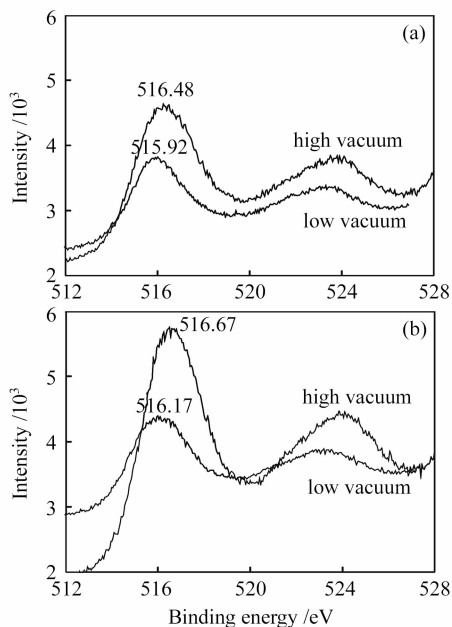


图 2 退火后薄膜的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS of annealed  $VO_2(B)$  films

(a) at 420 °C; (b) at 440 °C

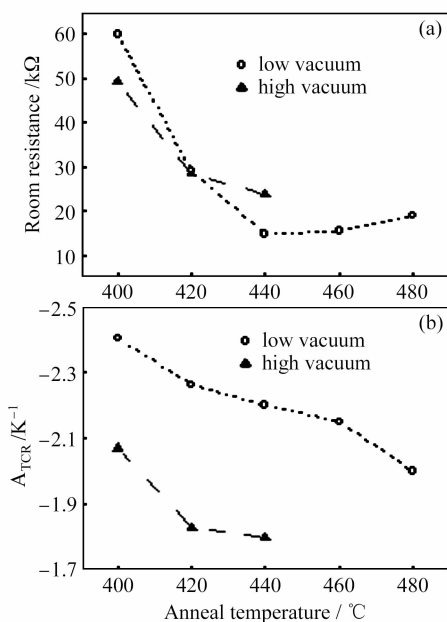


图 3 薄膜在 20 °C 时的电阻(a)和电阻温度系数(b)

Fig. 3 Resistance (a) and  $A_{TCR}$  (b) of the films at 20 °C

与退火温度关系的曲线。可以看出,无论是在高真空下退火,还是在低真空下退火,当退火温度为 440 °C 时,得到薄膜的室温电阻最小。结合 XRD 测试的结果可知,薄膜结晶越好,晶粒尺寸越大,它的室温电阻越小。

还可以看出,在退火温度为 400~440 °C 的范围内,高、低真空下退火得到的薄膜的室温电阻均随退火温度的升高而减小,但在低真空下退火得到薄膜的室温电阻减小得更快。这可以从薄膜的结晶情况和在退火过程中 O、V 的析出速率两个方面来分析:薄膜结晶情况越好、晶粒尺寸越大,它的电阻越小;O 和 V 的析出速率越大,造成薄膜越疏松,导致薄膜电阻变大。退火温度从 400 °C 升高到 440 °C,在高、低真空下退火得到薄膜的晶粒尺寸增大,会造成薄膜室温电阻的降低。在退火温度比较低的时候(400 °C),在高真空下退火 O、V 的析出速率与低真空下的相比差别比较小,对薄膜的室温电阻的影响比较小,而在高真空下退火得到薄膜的晶粒更大,造成了其室温电阻更小;随着退火温度的升高,析出速率在不同真空度下的差别变大,对薄膜室温电阻的影响变大,在退火温度为 420 °C 时,这个影响已经可以和结晶情况对薄膜室温电阻的影响抵消,造成了在高、低真空下退火得到薄膜的室温电阻几乎一样;退火温度继续升高至 440 °C,析出速率在不同真空度下的差别更大,成为影响薄膜室温电阻最主要的因素,造成了在高真空下退火得到薄膜的室温电阻更大。这就是在高真空下退火得到薄膜的室温电阻随退火温度的升高减小得更慢的原因。

图 3(b)为薄膜处于 20 °C 时的电阻温度系数与退火温度的关系曲线。从图中可以看出,无论是在高真空下退火,还是在低真空下退火,薄膜电阻温度系数的绝对值随退火温度的升高而减小,并且在高真空下退火得到薄膜电阻温度系数的绝对值更小,这可能与 O 和 V 的析出速率有关。高真空下 O 和 V 的析出速率变大,薄膜变疏松,造成薄膜激活能降低,由公式  $A_{TCR} = -E_a/k_B t^2$  (其中  $A_{TCR}$  为电阻温度系数,  $E_a$  为激活能,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $t$  为温度) 可知薄膜的电阻温度系数的绝对值就更小。

### 3.4 光学性质测试结果

图 4(a)是在 440 °C 得到的 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的可见-紫外-近红外波段透射谱。可以看出,在高真空下退火得到薄膜的透过率比在低真空下退火的高。这与薄膜在高真空下退火,结晶好、晶粒尺寸较大、透过性强有关,而在低真空下退火结晶情况不如高

真空好,晶粒尺寸较小,薄膜晶界较多,晶界中存在的缺陷及孔隙较多,从而导致散射损耗增大<sup>[11]</sup>,因而透过率降低。利用公式:  $\alpha = \ln(100/T)/d$  (其中  $\alpha$  为吸收系数,  $T$  为透过率,  $d$  为膜厚) 可以算出薄膜的吸收系数。对于允许直接跃迁的半导体材料,其带边区域的光吸收满足公式:  $\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$  (其中  $h\nu$  为入射光子能量,  $E_g$  为光学带隙宽度)<sup>[12]</sup>。

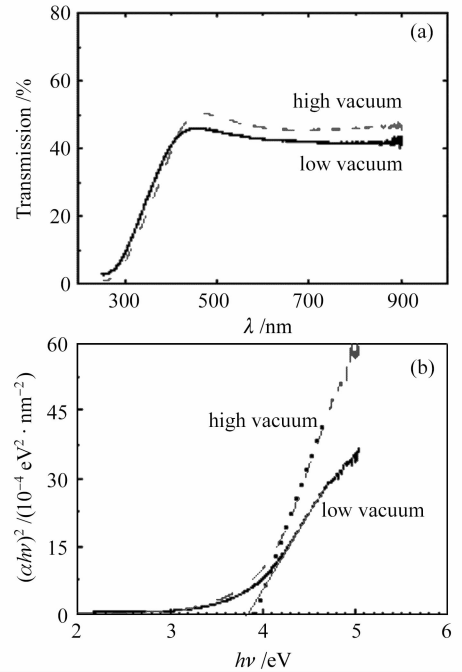


图 4 在 440 °C 退火后薄膜的透射谱(a)和  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线(b)

Fig. 4 Transmission (a) and curve of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  (b) of films annealed at 440 °C

图 4(b)为  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  曲线。可以看出两者有很好的线性关系,并且在高真空下的拟合直线的斜率更大。将拟合直线外推到  $h\nu$  轴处,与  $h\nu$  轴的交点即为  $E_g$ 。从图中可知在高真空下退火得到薄膜的  $E_g = 3.93$  eV,在低真空下退火得到薄膜的  $E_g = 3.84$  eV。在高真空下退火得到薄膜结晶更好是导致其拟合直线的斜率更大的主要原因,而 O、V 析出速率在不同真空度下的改变,引起薄膜中元素组成的改变,进而导致了在高、低真空度下退火得到薄膜的  $E_g$  的不同。

## 4 结论

在不同的真空度下退火,VO<sub>2</sub>(B)型薄膜出现的温度范围不同。在高真空下退火,VO<sub>2</sub>(B)型薄膜出现的温度范围为 400~440 °C,而在低真空下退火,VO<sub>2</sub>(B)型薄膜出现的范围为 400~480 °C;

高真空退火对薄膜的还原性不及低真空的,但高真空退火更有利于薄膜晶粒的长大;

在低真空下退火得到 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的透过率不及在高真空下退火得到的,但是在低真空下退火得到 VO<sub>2</sub>(B)型薄膜的电阻温度系数绝对值更大。

440 °C 时高真空下退火得到薄膜的  $E_g = 3.93$  eV,低真空下退火得到薄膜的  $E_g = 3.84$  eV。

### 参 考 文 献

- Chen Changhong, Yi Xingjian, Xiong Bifeng. Infrared responsivity of uncooled VO<sub>2</sub>-based thin films bolometer [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(3):450~452  
陈长虹,易新建,熊笔锋. 基于 VO<sub>2</sub> 薄膜非制冷红外探测器光电响应研究[J]. 物理学报, 2001, **50**(3):450~452
- Yang Guozheng, Tang Guang. Nonuniformity correction of uncooled infrared focal plane arrays and its implementation [J]. *Infrared*, 2004, **8**:1~5  
杨国政,唐 广. 非制冷红外焦平面阵列的非均匀性校正及其实现[J]. 红外, 2004, **8**:1~5
- Yuan Ningyi, Li Jinhua, Lin Chenglu. Preparation and properties of vanadium oxides thin films [J]. *Journal of Jiangsu Institute of Petrochemical Technology*, 2000, **12**(4):1~4  
袁宁一,李金华,林成鲁. 氧化钒薄膜的制备方法及其性能[J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, **12**(4):1~4
- Liang Yaoting, Cui Jingzhong, Da Daoan *et al.*. Preparation and characterization of IR sensitive vanadium oxide thin films [J]. *Vacuum & Cryogenics*, 2004, **10**(2):71~74  
梁耀廷,崔敬忠,达道安等. 氧化钒薄膜制备与特性研究[J]. 真空与低温, 2004, **10**(2):71~74
- Wang Hongchen, Yi Xinjian, Chen Sihai *et al.*. Preparation of VO<sub>2</sub> of thin films and study on its optical and electrical properties [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(12):1107~1110  
王宏臣,易新建,陈四海等. 氧化钒薄膜的制备及其光电特性的研究[J]. 中国激光, 2003, **30**(12):1107~1110
- Cheng Changhong, Yi Xingjian, Cheng Zuhai *et al.*. Fabrication of 8-element linear VO<sub>x</sub> uncooled microbolometer IR detector array [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(12):1082~1084  
程长虹,易新建,程祖海等. 基于 VO<sub>x</sub> 薄膜 8 元线列非制冷微测辐射热红外探测器的制备[J]. 中国激光, 2001, **A28**(12):1082~1084
- Ning Yonggang, Sun Xiaoquan. Applications of VO<sub>2</sub> thin films on laser protection [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, **34**(5):530~534  
宁永刚,孙晓泉. 二氧化钒薄膜在激光防护上的应用研究[J]. 红外与激光工程, 2005, **34**(5):530~534
- Wang Jing, He Jie, Liu Zhonghua. Preparation and electrical properties of VO<sub>2</sub> thin films affected by annealed temperature [J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2006, **43**(2):366~370  
王 静,何 捷,刘中华. 关于退火温度对 VO<sub>2</sub> 薄膜制备及其电学性质影响的研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2006, **43**(2):366~370
- Lu Yong, Lin Libin. Modulation of TCR for VO<sub>2</sub> thin film by changing preparation parameters [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2001, **22**(3):181~183  
卢 勇,林理彬. 利用制备参数的改变调整 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻温度系数[J]. 半导体光电, 2001, **22**(3):181~183
- Mo Weihong. Exploration on evaporation of metal elements during heat treatment in vacuum furnace [J]. *Heat Treatment of Metal*, 2001, **27**(1):27~28  
莫卫红. 真空热处理中金属元素的蒸发问题探讨[J]. 金属热处理, 2001, **27**(1):27~28
- Yang Zhenyu, Zhu Daqing, Zhao Ming *et al.*. Fabrication of polymer nanoporous antireflection film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1):152~156  
杨振宇,朱大庆,赵 茗等. 聚合物纳米孔隙增透膜制备工艺的研究[J]. 光学学报, 2006, **26**(1):152~156
- Zhu Xingwen, Li Yongqiang, Lu Ye *et al.*. Optical properties of Li:ZnO thin films with [101] orientation [J]. *Journal of Inorganic Material*, 2007, **22**(2):359~362  
朱兴文,李勇强,陆 液等. [101]取向 Li 掺杂 ZnO 薄膜光学性能的研究[J]. 无机材料学报, 2007, **22**(2):359~362