

氮气气氛不同时氧化钒薄膜时间退火特性研究

陈柳炼^{1,2} 马 斌¹ 施永明¹ 翟厚明¹

(¹中国科学院上海技术物理研究所红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 对磁控溅射法制备的氧化钒(VO_x)薄膜在 N_2 气氛中进行了不同时间的 450 °C 退火实验, 并研究了其退火前后的形貌、结构、成分和电学特性的变化。电阻温度特性测试表明, 退火后薄膜的电阻(R)和电阻温度系数(TCR)都明显增大。从扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)图像可以观察到, 薄膜在退火后其晶粒尺寸和粗糙度都大大增加。由 X 射线衍射(XRD)分析得知薄膜退火前是非晶的, 而在退火后出现 $\text{V}_2\text{O}_5(0\ 0\ 1)$ 和 $\text{VO}_2(0\ 1\ 1, 1\ -1\ 0)$ 以及 $\text{V}_2\text{O}_3(1\ 1\ 3)$ 结晶相。X 射线电子谱(XPS)定量分析表明薄膜在 N_2 气氛中退火也被氧化了, 这是由于薄膜表面的吸附氧转化为晶格氧所致。

关键词 材料; 氧化钒; 退火; X 射线衍射; X 射线电子谱

中图分类号 O472⁺1; O472⁺4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.s100103

Characterization of Vanadium Oxide Thin Films Annealed in N_2 Atmosphere with Different Hours

Chen Liulian^{1,2} Ma Bin¹ Shi Yongming¹ Zhai Houming¹

(¹Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Annealing experiments are performed at 450 °C in N_2 atmosphere for different time on vanadium oxide films prepared by RF magnetron sputtering. Changes in surface morphology, electrical, structural properties and chemical composition are studied. From resistance-temperature (R-T) measurement and calculation, it is found that both R and temperature coefficient of resistance (TCR) of the films are increased after annealing. From scanning electron microscope (SEM) and (AFM) atomic force microscope images, it is observed that both grain size and surface roughness are aggrandized greatly after annealing. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that the as-sputtered film is almost amorphous while new phases $\text{V}_2\text{O}_5(0\ 0\ 1)$, $\text{VO}_2(0\ 1\ 1, 1\ -1\ 0)$ and $\text{V}_2\text{O}_3(1\ 1\ 3)$ appear in the annealed films. X-ray photo-electronic spectrum (XPS) quantitative analysis indicates that the annealed films are oxidized possibly due to adsorbed oxygen to lattice oxygen transition.

Key words material; vanadium oxide; annealing; X-ray diffraction; X-ray photo-electronic spectrum

OCIS codes 160.0160; 310.1860; 310.3840; 310.6810

1 引 言

目前, 红外夜视仪正逐步在国防和民用领域得到广泛的应用^[1], 其探测器分为制冷型和非制冷型。相比于传统的制冷光子型红外探测器, 非制冷型微测辐射热计应用热敏材料制成近乎热绝缘的像素阵

列, 通过监测材料电阻随温度的变化获得目标物体的热图像, 其主要优势在于: 室温下运行、较低的制造成本、与 CMOS 工艺兼容、功耗低、体积小, 其关键技术因素在于^[2]: 电阻率、电阻温度系数(TCR)和噪声。氧化钒、非晶硅和铁电材料是现在应用比

收稿日期: 2010-06-28; 收到修改稿日期: 2010-09-20

作者简介: 陈柳炼(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事非致冷红外探测器用氧化钒薄膜方面的研究。

E-mail: chenliulianhao@163.com

导师简介: 马 斌(1969—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事 MOS 电阻阵列动态红外景象产生器方面的研究。

E-mail: mabin@mail.sitp.ac.cn

较多的几种微测辐射热计热敏材料。在这几种材料中,氧化钒薄膜由于具有较高的 TCR 和适当的电阻率,在商业中应用最多。由于氧化钒存在一系列的价态和结构,要制备单相稳定的氧化钒薄膜是很困难的。通常直接由磁控溅射的方法生长的氧化钒薄膜在室温下的 TCR 比较低,有时电阻率还偏高,往往需要经过后退火工艺来改善其性能。不同时间和气氛的退火处理能使薄膜内部原子重新分布,粒径长大,改变其化学计量比,进而改变其特性。本文研究了 N_2 退火工艺对薄膜物理特性的影响。

2 实 验

VO_x 薄膜由磁控溅射法在 O_2/Ar 混合气氛中溅射金属钒靶(99.9999%)制备,采用调节氧气流量保持溅射偏压不变的方法溅射。射频电源功率稳定在 200 W,频率为 13.56 MHz,本底真空度 2.63×10^{-2} Pa,溅射气压为 0.977 Pa,直流偏压保持在 232 V,衬底为 Si/Si₃N₄,溅射时衬底温度为 360 °C,溅射薄膜厚度为 40 nm。退火在石英退火炉中进行,气氛为高纯 N_2 ,温度为 450 °C,分别进行了 1,3,5 和 7 h 的退火实验。

薄膜的方块电阻随温度变化的测量采用 Model BD-86A 四探针电阻测试仪和 LTD1-20 高精度半导体恒温实验台。X 射线衍射(XRD)在日本理学电机 D/max- γ B 多晶衍射仪上进行,入射 X 射线为

$CuK\alpha$ 线。扫描电子显微镜(SEM)显微分析在飞利浦 XL30FEG 上进行。原子力显微镜(AFM)使用美国 Veeco 精密仪器公司的 Dimension 3100。XPS 测试采用英国 Kratos 公司 Axis Ultro DLD 型光电电子谱仪,X 射线源采用单色 Al 靶,全谱通能为 160 eV,元素谱通能为 40 eV,所有样品的峰位以 C1s(284.8 eV)作为内标参考,用于 O 和 V 定量分析的灵敏度因子分别为 0.78 和 2.116。采用灵敏度因子法计算元素的原子分数的公式为

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i},$$

式中 C_x 为原子分数, I_x/I_i 为 XPS 谱中元素的强度值, S_x/S_i 为元素的灵敏度因子, n_i/n_x 表示某一元素的原子数;脚注 x 代表被测原子, i 代表被测样品中所有的组成原子。

3 结果和讨论

3.1 形貌表征

图 1 为不同退火时间薄膜的 AFM 形貌图。从图中可以看出,退火前薄膜的表面是很多垂直于衬底的细小柱状结构,退火后柱状结构变粗,退火 1 h 的薄膜表面出现团聚现象,并且各团聚体之间有较大的空隙。随着退火时间的延长,柱状结构的直径并无明显变化,高度有所增加,薄膜表面的粗糙度从退火前的 1.2 nm 增加到 6~10 nm(表 1),这其实是

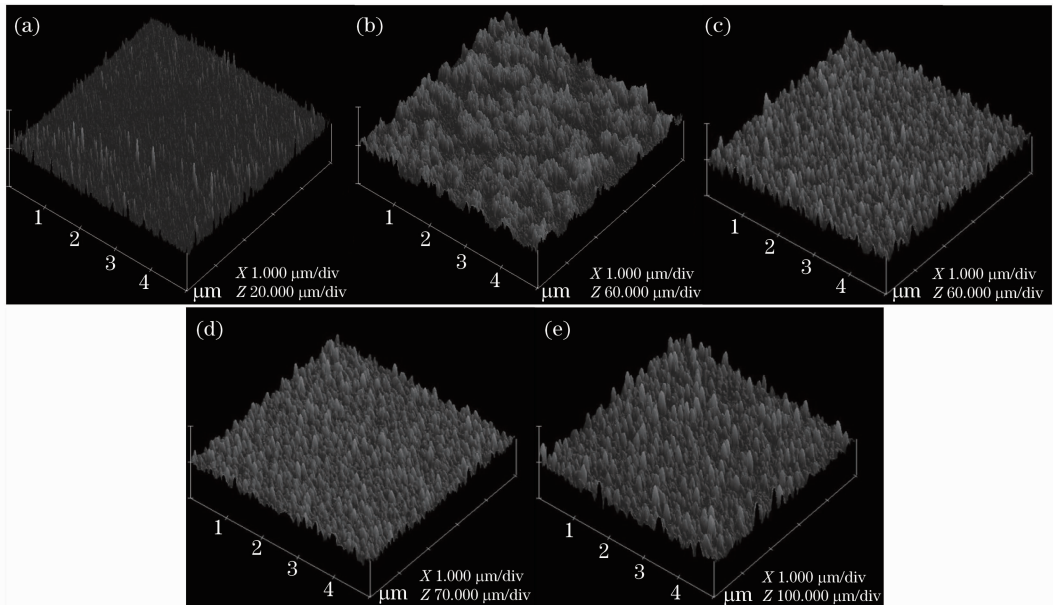


图 1 不同退火时间薄膜的 AFM 形貌图。(a)未退火,(b)退火 1 h,(c)退火 3 h,(d)退火 5 h,(e)退火 7 h
Fig.1 AFM images for films annealed for different time. (a) as-sputtered, (b) 1 h annealed, (c) 3 h annealed, (d) 5 h annealed, (e) 7 h annealed

薄膜结晶的表现。图 2 为不同退火时间薄膜的 SEM 形貌图。从图中也可以得知退火后薄膜晶粒大小为 40~100 nm, 而退火前没有呈现晶粒的形状, 这说明退火前薄膜呈非晶态。

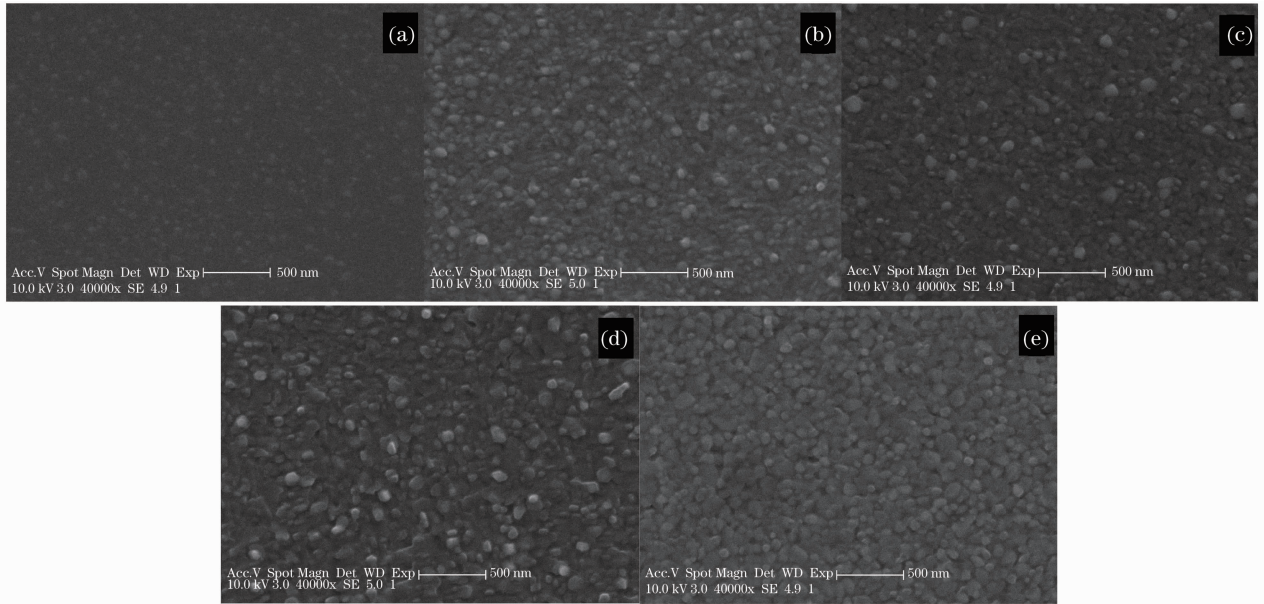


图 2 不同退火时间薄膜的 SEM 形貌图。(a)未退火,(b)退火 1 h,(c)退火 3 h,(d)退火 5 h,(e)退火 7 h

Fig. 2 SEM images for films annealed for different hours. (a) as-sputtered, (b) 1 h annealed, (c) 3 h annealed, (d) 5 h annealed, (e) 7 h annealed

3.2 结构特性

图 3 为不同退火时间薄膜的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 未退火的薄膜基本呈现非晶态, 仅存在 $P_3\text{-VO}_2(1-10)\text{VO}_x$ 峰。而退火之后各薄膜 XRD 谱线中出现 $P_1\text{-V}_2\text{O}_5(001)$, $P_3\text{-VO}_2(1-10)$, $P_4\text{-VO}_2(011)$, $P_6\text{-V}_2\text{O}_3(113)$ 和 $P_7\text{-VO}_2(151)$ 五个 VO_x 峰, 其 2θ 角度分别为 20.20° , 26.26° , 27.90° , 41.40° , 61.74° 。其中 $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ 峰在退火 1 h 后十分尖锐, 随着退火时间的增加, 其峰强减弱, 说明 1 h 的 N_2 退火处理对 $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ 的结晶作用十分显著, 过长时间的热处理反而会削弱其晶化强度。对于 $P_3\text{-VO}_2(1-10)$ 峰, 其在退火 1 h 后峰强变弱, 其后又稍微增强, 退火 7 h 后基本消失; 而 $P_4\text{-VO}_2(011)$ 在不同时间退火过程中维持着比较稳定的峰强; 对于不同时间的退火处理, $P_7\text{-VO}_2(151)$ 峰均呈现弱态。对于 $P_6\text{-V}_2\text{O}_3(113)$ 峰, 其峰宽相对于其他峰而言显得较大, 这是结晶不完全的表现, 可能是由于退火温度不合适, 或者 N_2 氛围不利于其结晶。总的说来, 退火对不同结构的 VO_x 改性作用是不一样的, 这些微观结构的变化很可能对薄膜的宏观特性的改变有很大作用。由 Scherrer 公式求得退火后 $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ 峰对应的晶粒大小在 11~

表 1 不同退火时间薄膜的表面粗糙度

Time /h	0	1	3	5	7
Roughness /nm	1.2	7.1	7.0	6.4	10.9

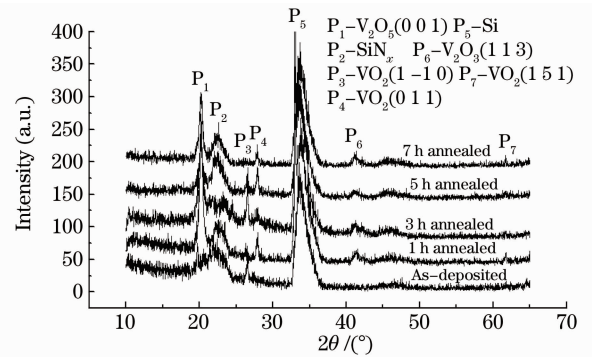


图 3 不同退火时间薄膜的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD spectrum for films annealed for different time

17 nm, 这与 SEM 观察得到的 40~100 nm 相差甚殊, 这是因为 Scherrer 公式求得的是单晶晶粒大小, SEM 观察到的是多晶晶粒大小, 而多晶晶粒是由许多单晶晶粒结合组成的。

3.3 成分分析

运用 XPSPeak 软件, 扣除 Shirley 背景, 应用 Gaussian-Lorentzian 拟合方法对 $\text{V}2\text{P}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 光电电子谱进行分峰。在拟合的过程中, 将 V^{5+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 的 $2\text{P}_{3/2}$ 峰各自的结合能位置分别限制在 516.7~517.6 eV, 515.7~516.3 eV, 515.1~515.9 eV, 而

对应的 $2P_{1/2}$ 峰各自的结合能位置则都在 $2P_{3/2}$ 峰的基础上增加 $7.33 \text{ eV}^{[3]}$ 。图 4 是各退火时间 V2P 及 O1s XPS 拟合图谱,表 2 是求出各峰的面积再结合灵敏度因子计算得到的系列数据,其中 N 代表原子

含量百分比, O_{ads} 代表薄膜表面的吸附氧, O_{lat} 代表薄膜表面的晶格氧, O_{cal} 是根据 V 各价态的含量按化学计量配比计算出的氧含量, $N_{\text{O}} = N_{\text{oads}} + N_{\text{olat}}$ 。

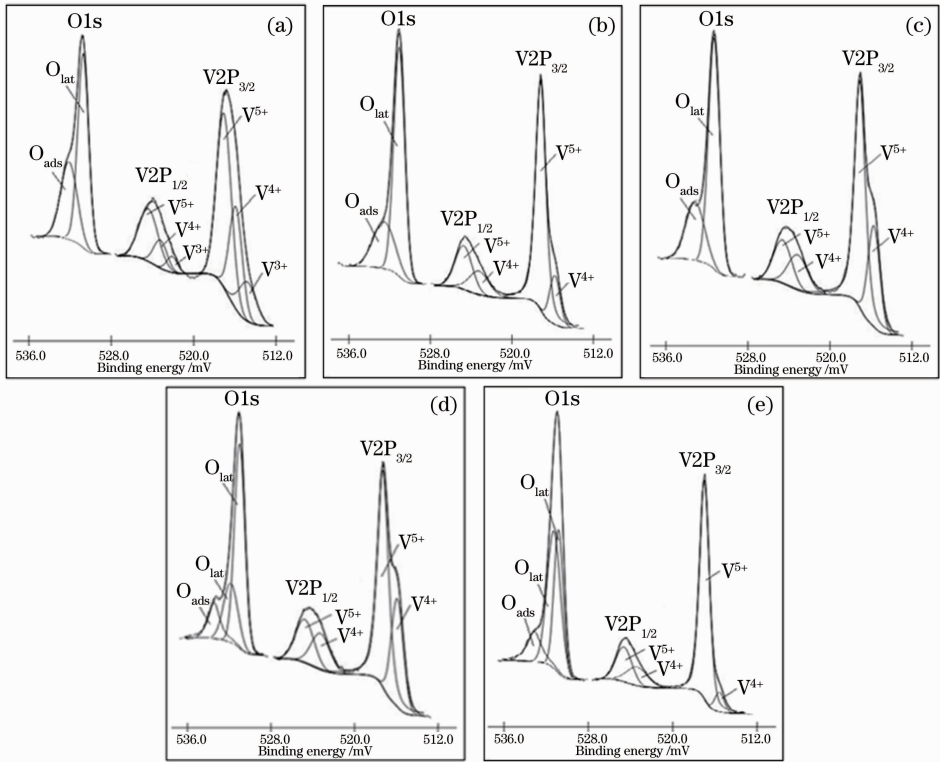


图 4 不同退火时间薄膜的 V2P_{3/2} XPS 及分峰。(a)未退火,(b)退火 1 h,(c)退火 3 h,(d)退火 5 h,(e)退火 7 h

Fig. 4 XPS fit for films annealed for different hours. (a) as-sputtered, (b) 1 h annealed, (c) 3 h annealed, (d) 5 h annealed, (e) 7 h annealed

表 2 不同退火时间薄膜的各价态 V 含量

Table 2 Valence distribution for films annealed for different time

Number	Ratio (atomical)	a	b	c	d	e
1	$N_{\text{O}} : N_{\text{V}}$	2.91	2.55	2.78	2.65	2.61
2	$N_{\text{olat}} : N_{\text{V}}$	1.83	1.81	2.25	2.23	2.23
3	$N_{\text{ocal}} : N_{\text{V}}$	2.22	2.39	2.33	2.33	2.42
4	$N_{\text{oads}} : N_{\text{O}}$	37.00%	28.93%	19.24%	15.88%	14.80%
5	$N_{\text{V}^{5+}}$	58.62%	78.00%	66.92%	65.40%	84.03%
6	$N_{\text{V}^{4+}}$	27.33%	22.00%	33.08%	34.60%	15.97%
7	$N_{\text{V}^{3+}}$	14.05%				

从表中第 3 行数据可以看出,未退火薄膜表面的吸附氧含量比较高,达 37%,随着退火时间的延长,薄膜中 O_{ads} 含量下降,导致薄膜中的 $N_{\text{O}} : N_{\text{V}}$ 下降,这与第 1 行数据基本对应。从第 4~6 行数据可以看出, V^{5+} 所占比例明显增加, V^{3+} 消失,这说明薄膜表面在退火过程中被氧化了。由于 N_2 是惰性气体,退火过程中氧化薄膜表面的氧来自气氛中的可能性很小,结合 O_{ads} 含量的变化,氧化薄膜表面的氧很可能就来自于薄膜表面原始的 O_{ads} ,即部分 O_{ads}

在退火过程中转化成了 O_{lat} 。比较第 2 行和第 3 行数据可以看出, $N_{\text{olat}} : N_{\text{V}}$ 均小于 $N_{\text{ocal}} : N_{\text{V}}$,且它们的差值在退火时间超过 3 h 后减小,这说明退火前后薄膜表面均处于缺氧状态,且在退火时间超过 3 h 后薄膜表面的氧空位浓度开始降低。XRD 谱中显示退火后的薄膜存在 V_2O_3 ,而 XPS 分析没有检测到 V^{3+} ,这是因为 XPS 做的是表面分析,而薄膜表面的 V^{3+} 在高温退火的条件下容易被氧化成 V^{4+} 和 V^{5+} 。综合 XRD 和 XPS 分析发现,退火 7h 的样品

V_2O_5 峰强度较弱,但 V^{5+} 含量最高,这说明过长时间的退火会使 V_2O_5 相结晶变差。

3.4 电学特性

一般来说,薄膜在经过退火后,晶粒变大,晶界散射减小,载流子的迁移率将得到提高^[5]。因此,在一定的温度下对薄膜进行热处理会使薄膜的电导率提高。而从图 5 可以看出,薄膜的方块电阻在退火后却显著增大,总体上比未退火的样品要增大 4~9 倍(30 °C)。从 AFM 的分析结果来看,退火后薄膜表面晶粒虽然长大,但同时出现大量空隙,这相当于在导体与导体之间增加了空气介质,从而提高了薄膜表面电阻^[6]。结合 XPS 的分析结果,薄膜中 V^{5+} 比例的增加对薄膜电阻的增大也有一定的贡献,因为 V_2O_5 的电阻率比较高^[7]。随着退火时间的延长,薄膜的电阻先是增大,而后又相对减小。但是,薄膜电阻随退火时间变化的规律异于 $N_O:N_V$ 随退火时间变化的规律,这说明影响薄膜电阻变化的因素除了 V 的价态外还有其他因素,如薄膜的晶体结构^[8]、晶粒大小、晶界^[9,10]等。从表 3 可以看出,随着退火时间的增加,薄膜的 TCR 也增大,以退火 3 h 的最大,但处理 7 h 后其 TCR 相对下降,说明存在一个适当的热处理时间使得薄膜的热敏性能达到最佳。

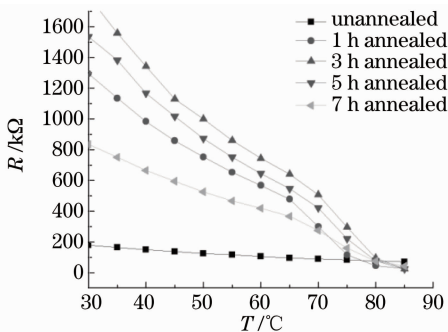


图 5 不同退火时间薄膜的 $R-T$ 曲线

Fig. 5 $R-T$ curves for films annealed for different time

表 3 不同退火时间薄膜的 TCR(30 °C)

Table 3 TCR for films annealed for different time (30 °C)

Time /h	TCR /°C ⁻¹
0	-2.03%
1	-3.06%
3	-3.27%
5	-3.26%
7	-2.48%

4 结 论

氧化钒薄膜经 450 °C N_2 气氛退火工艺处理后

TCR 升高,但其方块电阻同时也变得很大,不适合用于非致冷器件的热敏材料。退火后,薄膜的粗糙度、晶粒均明显增大。薄膜在退火过程中表面的吸附氧向晶格氧转化,低价态的钒部分被氧化成高价态,使得 V^{5+} 含量增加。氧钒比计算表明,退火前后薄膜表面都处于缺氧状态。氧化钒薄膜的电阻与氧钒比、晶体结构、晶粒大小、晶界及晶粒间空隙等都有关系,存在一个适当的退火时间使得薄膜的热敏性能达到最佳。

参 考 文 献

- Orlando M. Cabarcos, David L. Allara, Mark W. Horn *et al.*. Correlation of temperature response and structure of annealed VO_x thin films for IR detector applications[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2009, **27**(4): 956~961
- Li Huagao, Yang Ziwen, Liu Shuang. Preparation of VO_x films for uncooled infrared detectors [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2001, **22**(1): 38~40
李华高, 杨子文, 刘爽. 非致冷红外探测器用 VO_x 薄膜的制备[J]. *半导体光电*, 2001, **22**(1): 38~40
- Geert Silversmit, Diederik Depla, Hilde Poelman *et al.*. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states ($Vs +$ to $Vo +$) [J]. *J. Electron Spectrosc.*, 2004, **135**(2-3): 167~175
- Xu Zhenjia. *Semiconductor Detecting and Analyzing* [M]. Beijing: Science Press, 2007. 376~381
许振嘉. *半导体的检测与分析*[M]. 北京: 科学出版社, 2007. 376~381
- Liu Enke, Zhu Binsheng, Luo Jinsheng. *Semiconductor Physics* [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2009. 109~110
刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. *半导体物理学*[M]. 北京: 电子工业出版社, 2009. 109~110
- Wang Lei, Du Jun, Mao Changhui *et al.*. Influence of heat treatment on the gas sensitivity of SnO_x thin film[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2006, **24**(102): 511~513
王磊, 杜军, 毛昌辉等. 退火处理对 SnO_x 薄膜气敏性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2006, **24**(102): 511~513
- Xu Min, Cui Jingzhong, He Deyan. Study of structure and properties of VO_2 thin film for uncooled IR focal plane array[J]. *Micro-Fabrication Technology*, 2003, (1): 34~39
许旻, 崔敬忠, 贺德衍. 非致冷红外焦平面阵列 VO_x 薄膜结构和性能研究[J]. *微细加工技术*, 2003, (1): 34~38
- Lu Yong, Lin Libin, Zou Ping *et al.*. Optical and electrical properties of VO_2 thin films affected by valence and structure[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2001, **30**(2): 185~191
卢勇, 林理彬, 邹萍等. 价态和结构对 VO_2 薄膜热致相变光电性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2001, **30**(2): 186~191
- Yuan Ningyi, Li Jinhua, Li Ge. Influence of grain boundary tunneling on the resistivity of the VO_2 films prepared by sol-gel method [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2004, **23**(4): 317~320
袁宁一, 李金华, 李格. 隧道穿透对 Sol-gel 多晶二氧化钒薄膜电阻率的影响模拟[J]. *红外与毫米波学报*, 2004, **23**(4): 317~320
- Jiang Chaolun, Tao Mingde. Dependence of grain boundary on conductivity of polycrystalline oxide semiconductor[J]. *Electronic Component and Materials*, 2003, (6): 11~13
蒋朝伦, 陶明德. 多晶氧化物半导体中晶界对电导的影响[J]. *电子元件与材料*, 2003, (6): 11~13