

相变型 VO₂ 薄膜的制备及其特性的研究 *

周少波,王双保,陈四海,易新建

(华中科技大学 光电工程系,湖北 武汉 430074)

摘要:利用反应离子束溅射和后退火工艺制备一种新的相变型 VO₂ 薄膜,对该薄膜进行电学测试、XRD 和光学透过率的测试。这种工艺制备出的相变型 VO₂ 薄膜相变温度更接近室温, XRD 显示这种薄膜中有 VO₂、V₂O₅ 成分的存在。对这种薄膜的光学透过率测试表明,低温下薄膜的透过率是高温下薄膜透过率的近 5 倍。通过实验可以看出,氧气分压、退火温度、退火时间是影响制备新型相变型 VO₂ 薄膜的重要因素。

关键词:VO₂; 薄膜; 反应离子束溅射; 相变特性; 薄膜制备

中图分类号:TN304.205 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2276(2005)01-0027-04

Fabrication of phase-transition VO₂ thin films and properties*

ZHOU Shao-bo, WANG Shuang-bao, CHEN Si-hai, YI Xin-jian

(Department of Optoelectronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A kind of novel phase-transition VO₂ thin films has been fabricated by reactive ion-sputtering and post annealing. Various measurements such as electrical test, X-ray diffraction (XRD) and optical transmittance were carried out on the vanadium dioxide thin films. The phase transition temperature of the phase-transition thin films is more nearly close to room temperature. The SEM micrograph shows that the thin films are smooth and compact. A conclusion is drawn that the thin films contain V₂O₅ except for VO₂ through its XRD, which indicates that VO₂ and V₂O₅ both exist in the thin films. And the optical transmittance test indicates that the transmittance of the VO₂ thin films at lower temperature is as five times as that at higher temperature. Experimental results show that partial oxygen pressure, annealing temperature and annealing time are the key factors of fabrication of the new phase-transition vanadium dioxide thin films.

Key words: VO₂; Thin films; Reactive ion-sputtering; Phase transition properties;
Fabrication of thin films

0 引言

1958 年,科学家 Morin^[1]在贝尔实验室发现了氧

化钒具有电阻开关特性,从此,钒-氧系统得到广泛的研究。在众多的钒的氧化物之中,二氧化钒材料的研究最广泛,其相变温度接近室温($T=68\text{ }^{\circ}\text{C}$)。二氧化钒

收稿日期:2004-04-09; 修订日期:2004-05-17

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(60106003)

作者简介:周少波(1978-),湖北监利人,研究生,主要研究方向为红外传感器的材料和 MOMES(微光机电系统)研究。

材料在相变过程中从低温相半导体向高温相金属转变,晶体结构从单斜向四方结构转变。伴随着结构变化,电阻将发生很大变化。同时,二氧化钒薄膜材料对红外光由高透射变成高反射。 VO_2 材料的这种光电转换开关作用已被用于热触发电光转换器、热致变色器件、电子扫描激光器、光存贮、气敏感传感器以及毫米波调制技术等领域中^[2-5]。比较其他类型的开关器件,在光学系统中,它将以体积小、质量轻、构造简单、作用特殊、造价相对低廉等优越性而具有极高的潜在应用价值。二氧化钒薄膜的相变特性是温度诱导相变的变化,相变特性依赖于样品结构和组分,同时取决于样品的制备方法和工艺。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)等^[6-9]。本文采用反应离子束溅射然后真空还原的方法^[10,11]制备相变型 VO_2 薄膜。该工艺使用国产 LD-3 镀膜机先镀一层含高价钒的氧化钒薄膜,然后在退火炉中退火制备而成。

1 实验

相变型薄膜 VO_2 的制备步骤如下:

(1) 用国产 LD-3 镀膜机进行离子束反应溅射制备高价的氧化钒薄膜,基片温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$,镀膜时间 5 min;取出样品放入装有硅胶的干燥塔中;

(2) 在 Ar 气气氛下进行热处理;

(3) 待热处理炉冷却至室温时取出片子;

(4) 对薄膜电阻进行电学测量;

(5) 对达标的片子进行 XRD 测量。

采用半导体测温计和四探针测试仪测量降温曲线,测温精度达到 $0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用半导体制冷器和四探针测试仪对薄膜进行了热滞回线的测量,半导体制冷器的精度达到 $0.01\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 薄膜特性测试及分析

采用该工艺,制备出相变型 VO_2 薄膜样品,分别编号为 1#、2#,采用半导体制冷器和四探针测试仪对薄膜进行了热滞回线的测量,如图 1、图 2 所示。

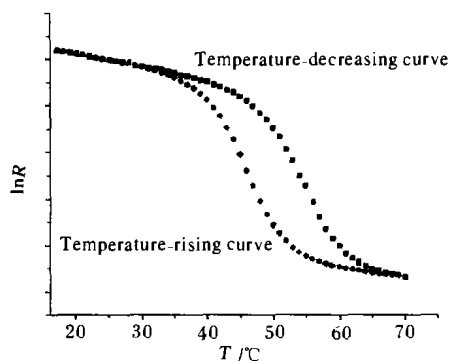


图 1 1# 样品电阻温度曲线

Fig.1 Resistance versus temperature for the thin films of sample one

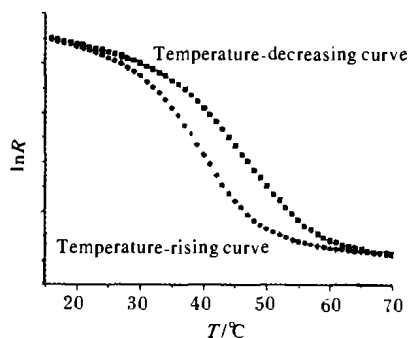


图 2 2# 样品电阻温度曲线

Fig.2 Resistance versus temperature for the thin films of sample two

为了研究氧气分压对最终相变型薄膜 VO_2 的影响 (TCR),通过控制反应离子束溅射过程中不同的 $\text{O}_2\%$ 分压,得到两组典型样品 3#、4# 的 TCR 降温曲线,如图 3 所示。

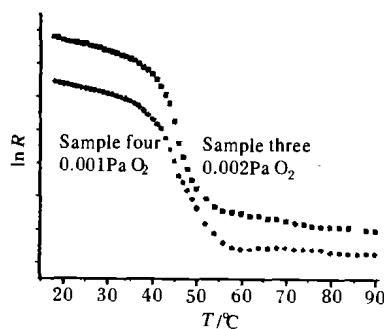


图 3 O_2 分压对薄膜 TCR 的影响

Fig.3 Effect of partial oxygen pressure on vanadium dioxide

由图 3 可以明显地看出, O_2 分压是影响薄膜相变特性和电阻特性的至关重要的因素之一。

为了研究退火时间对薄膜电学性能的影响,特在

同一温度、同一 O₂ 分压、不同的退火时间(3、3.5、4 h)下退火($t_1 < t_2 < t_3$), 样品编号分别为 5#、6#、7#, 最后测试薄膜的 TCR 降温曲线, 如图 4 所示。

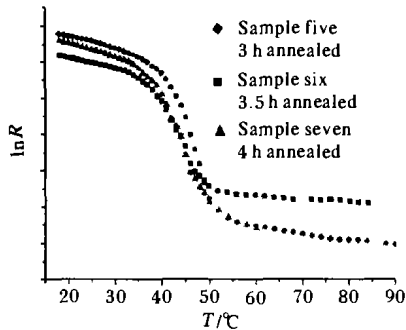


图 4 不同的退火时间对薄膜性能的影响

Fig.4 Effect of annealing time on electrical properties of the VO₂ thin films

从图 4 可看出不同的退火时间下, 相变点的温度稍有不同, 电阻在相变点附近变化的幅度也不一样。

为了研究退火温度对薄膜电学性能的影响, 特在不同的退火温度 500、520 °C 下对样品进行退火, 样品编号分别为 8#、9#, 最后测试薄膜 TCR 降温曲线, 如图 5 所示。

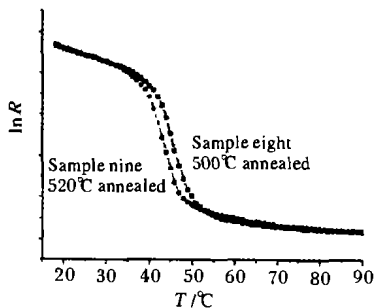


图 5 不同的退火温度对薄膜性能的影响

Fig.5 Effect of annealing temperature on electrical properties of the VO₂ thin films

从图 5 可以看出不同的退火温度下, 高温和低温时, 两组样品电阻基本相同, 但是两组薄膜发生相变的温度明显不同, 可见, 退火温度是影响相变特性的重要因素, 这基本上与参考文献[10]相符。

为了进一步研究通过该工艺制备的相变型 VO₂ 薄膜的光学特性, 特对所镀的薄膜进行透过率实验, 入射光源选用 CO₂ 激光器, 其参数如表 1 所示。打开激光器的输出窗口, 光功率计的读数逐渐上升, 到了某一个值之后, 其读数立即下降, 稳定后不再变化。测

试结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 在低温下的透过功率是高温下透过功率的 5 倍左右, 即相变前透过率是相变后透过率的 5 倍左右。这说明相变前后薄膜的透过率发生了比较显著的变化, 证实了该薄膜的相变特性。

表 1 CO₂ 激光器特性参数

Tab.1 Typical parameters of Carbon dioxide laser

Type	IR-7
Wavelength	9.2~10.8 μm
Beam size (1/e ²)	1.5 mm
Emission power	5 W

表 2 CO₂ 激光器照射 VO₂ 薄膜性能测试结果

Tab.2 Measuremental results of VO₂ thin films in IR transmittance under CO₂ laser

Sample number	Low-temperature transmittance	Subsidiary low-temperature transmittance	High temperature transmittance
Sample one	0.588	0.48	0.16
Sample two	0.534	0.36	0.12
Sample three	0.604	0.40	0.12
Sample six	0.595	0.40	0.13

为了研究该薄膜的主要组成相, 特对典型样品 1# 进行了 XRD 测试, 测试曲线如图 6 所示。

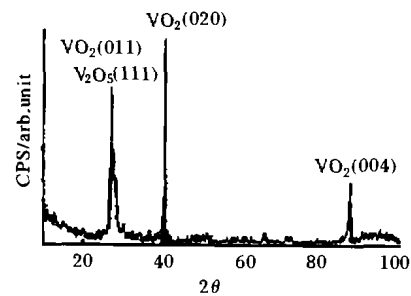


图 6 退火后得到 1# 样品的 XRD 谱

Fig.6 XRD spectra of annealed sample one

XRD 测试结果表明: 溅射沉积得到的薄膜有 VO₂ 和 V₂O₅ 的衍射峰出现, 说明此工艺制备的材料

中含有 V_2O_5 , 但是却没有 V_2O_3 的衍射。这说明该薄膜中一定含有 V_2O_5 相, 有可能含有 V_2O_3 相。因为在衍射谱底部发现一些宽峰, 一般来说, 它们对应着一些非晶体。其中可能也分布有少量的 V_2O_3 , 因为这些宽的峰覆盖着衍射峰的位置。

3 结论

通过以上 9 组样品的分析和比较发现, 在此工艺中, O_2 分压、退火温度、退火时间是影响薄膜性能的主要参量。实验证明, 通过控制工艺参数, 可以制备出相变点更接近室温的薄膜, 也是除了掺杂法^[4]以外, 另外一种有效降低相变温度的工艺。通过电学测试发现, 在 35℃ 左右这种薄膜发生相变, 光学的透过率实验也证实了这种特性。通过 XRD 分析表明, 这种薄膜至少是 VO_2 和 V_2O_5 的混合相。

参考文献:

[1] Morin F J. Oxide which show a metal-to-insulator at the neel

temperature[J]. Phys Review Letter, 1959, 3: 34-36.

- [2] Chen S, Yi X, Ma H, et al. A novel structural VO_2 micro-optical switch[J]. Optical and Quantum Electronics, 2003, 35: 1351-1355.
- [3] Verkelis J. Vanadium oxides thin films and fixed temperature heat sensor with memory[J]. J Sensors and Actuators, 1998, A68: 338-343.
- [4] Beteille F, Livage J. Optical switching in VO_2 thin films[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13: 915-921.
- [5] Ramana C V, Hussain O M, Srinivasulu B, et al. Spectroscopic characterization of electron-beam evaporated V_2O_5 thin films[J]. Thin Solid Films, 1997, 305: 219-266.
- [6] Hansen S D, Aita C R. Low temperature reactive sputter deposition of vanadium oxide[J]. J Vac Sci Technol, 1985, A3(3): 660-663.
- [7] Changhong Chen, Xinjian Yi, Jing Zhang et al. Linear uncooled microbolometer array based on VO_2 thin films[J]. Infrared Physics and Technology, 2001, 42(2): 87-90.
- [8] Chain E E. Effect of oxygen in ion-beam sputter deposition of vanadium oxide[J]. J Vac Sci Technol, 1987, A5(4): 1762-1766.
- [9] Case F C. Low temperature deposition of VO_2 thin films[J]. J Vac Sci Technol, 1990, A8(3): 1395-1398.
- [10] 卢勇, 林理彬. 利用制备参数的改变调整 VO_2 薄膜的电阻温度系数[J]. 半导体光电, 2001, 22(3): 181-183.
- [11] 卢勇, 林理彬, 邹萍, 等. 制备过程中对 VO_2 薄膜热致相变光电性能的控制[J]. 激光杂志, 2000, 21(5): 19-21.

(上接第 10 页)

与前置放大器连线的分布电容、前置放大器带宽和响应速度等因素有关。组件设计时应综合考虑各因素。实际上, 组件调制传递函数是一个比较综合的参数, 它包含了探测器光敏面尺寸、串音、频带、信号响应速度等因素。目前怎样直接精确测量探测器组件的 MTF 还有待进一步探讨。

2.12 可靠性

可靠性是探测器组件的一项重要指标。组件除了要经历发射时的冲击振动、升空以后长时间的工作外, 升空前, 还要在地面完成数十次调试试验。设计时, 要根据组件的调试试验和应用环境条件, 仔细考虑组件结构、性能稳定性和环境适应性等方面, 并进行适当的可靠性试验验证。根据以往的经验, 组件的电性能稳定性比较好, 问题往往出在组件结构上。

3 结束语

我国的红外探测器组件成功应用于空间遥感已

有多年历史^[4], 走在了其他领域的前面。在实际工作中, 应根据系统应用要求, 正确理解组件性能参数的含义, 研究制定合理的测试评价方法。从应用的角度对探测器组件进行正确测试和评价, 对推动红外探测器应用具有重要意义。

参考文献:

- [1] 方家熊, 徐国森, 张林法, 等. 卫星用长波 HgCdTe 探测器的研究[J]. 红外研究, 1990, 9(2): 123-128.
- [2] Robert E Fischer, 吴晓靖, 张振, 宋洪君, 等. 光学系统设计[M]. 天津:《红外与激光工程》编辑部, 2004. 13.
- [3] 科洛勃罗多夫 B T, 舒斯特 N, 周金利, 温宗平, 马天一, 等. 红外热成像[M]. 天津:《红外与激光工程》编辑部, 2000. 113.
- [4] 母国光. 现代光学与光子学的进展[M]. 天津:天津科学技术出版社, 2003. 365.