

·测试、试验与仿真·

磁控溅射法制备 VO₂ 薄膜及电阻突变测试

王安¹, 许卫东¹, 张豹山², 杨骏堂¹, 崔光振¹

(1. 解放军理工大学, 南京 210007; 2. 南京大学, 南京 210093)

摘要: 基于常温反应磁控溅射和热处理工艺, 在硅片(100)衬底上, 制备出了具有相变特性的二氧化钒(VO₂)薄膜, 采用XRD、SEM对薄膜的物相结构、表面形貌进行了表征。热处理后, 薄膜晶粒开始生长, 在 $2\theta = 27.9^\circ$ 、 37.1° 、 42.3° 分别出现了VO₂的(011)、(200)、(210)衍射峰, 薄膜形貌均匀致密。对薄膜的方块电阻进行了变温测试, 相变前后薄膜电阻突变量达三个数量级, 具有很好的半导体-金属相变特性。文中还对VO₂薄膜在伪装领域的应用前景进行了分析。

关键词: 磁控溅射; 二氧化钒薄膜; 退火; 电阻突变

中图分类号: O657.3; E951.4

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2015)-03-0067-03

Magnetron Sputtering Method for VO₂ Thin Film and Resistance Mutation Test

WANG An¹, XU Wei-dong¹, ZHANG Bao-shan², YANG Jun-tang¹, CUI Guang-zhen¹

(1. PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007, China;

2. Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Vanadium dioxide (VO₂) films with the phase changing characteristic are prepared on the silicon substrate (100) by the reactive magnetron sputtering at room temperature and heat treatment process. XRD and SEM are used to characterize the phase structure and surface morphology of the thin films. After heat treatment, film grain began to grow, and at the $2\theta = 27.9^\circ$ 、 37.1° 、 42.3° , the (011), (200), (210) diffraction peak values of VO₂ are presented respectively. The morphology of film is compact and uniform. The square resistance of variable temperature testing is analyzed, and after the phase changing, the film resistance mutation is up to 3 orders of magnitude. And the application prospect of VO₂ film in the field of camouflage is also analyzed.

Key words: magnetron sputtering; Vanadium dioxide (VO₂) films; anneal; resistance mutation

1959年, F.Morin^[1]发现钒的氧化物具有半导体-金属相变特性, 即随着温度的升高和降低, 在相变温度附近发生由半导体态向金属态的可逆转变, 同时伴随着光学、电学、磁学等性能的突变。随着研究工作的深入, 人们相继发现了钒的13种氧化物结构^[2], 常见的有V₂O₃、VO₂、V₂O₅、VO等, 它们相变温度各不相同, 如表1所示。相变温度范围在-163℃~258℃之间^[3]。在众多的钒氧化物中, VO₂的相变温度为68℃, 单晶VO₂由半导体相转变为金属相时, 相变前后电阻变化高达四个数量级^[4], 光学透过率也发生突变, 在低温半导体态时, 红外透过率很高, 在高温金

属态时, 红外透过率较低, 且相变的过程在纳秒内完成^[5], 具有高灵敏度的光学开关特性。由于其68℃相变温度接近室温, 更具有应用潜力, 引起了人们极大的关注。VO₂相变前后, 鲜明的特性差异, 使其在智能窗、激光防护、红外传感器、军事伪装、存储材料等方面有着巨大的应用潜能^[5]。

相对于粉体, 薄膜形式的VO₂可以承受反复的升降温循环而不发生开裂^[6], 目前对VO₂的研究主要在薄膜领域。常用制备薄膜的方法都可以用来制备VO₂, 包括溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积法、蒸发法、溅射法等^[7]。由于钒的氧化物众多, 且生成条件类

似,因此制备出纯度较高的 VO_2 变得非常困难^[8]。通常所说的 VO_2 薄膜是指具有明显相变特性的氧化钒(VO_x)薄膜。

文中采用常温直流反应磁控溅射和热处理工艺,通过控制溅射功率与氧氩比,成功制备出了具有相变特性的 VO_2 薄膜,并对薄膜的方块电阻进行了变温测试。

表1 钒氧化物的相变温度

钒氧化物	VO	V_2O_3	VO_2	V_3O_5	V_2O_5
相变温度/K	110	155	341	420	531
颜色	灰黑	灰黑	蓝黑	灰黑	橙黄,红棕

1 实验

1.1 薄膜的制备

利用JZCK-550D磁控溅射设备,采用直流反应磁控溅射法制备氧化钒薄膜。靶材为金属钒靶,工作气体为氩气,反应气体为氧气,衬底为硅片(100),本底真空为 9×10^{-4} pa,工作压强为1 pa,溅射功率为200 W,氧分压($\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{Ar})$)为4%,预溅射5 min,溅射镀膜时间为2 h。

采用真空管式退火炉对磁控溅射后的薄膜进行退火热处理,保护气氛为氮气,流速为30 sccm,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,在 500°C 条件下退火1 h,退火完成后,随炉冷却至室温。

1.2 测试表征

采用德国布鲁克AXS公司的D8型X射线衍射仪对薄膜物相成分进行分析,以 $0.154\text{ nm Cu K}\alpha$ 射线源,管压为40 kV,电流为40 mA,扫描方式为 $\theta \sim 2\theta$,扫描速度为 0.2 sec 。

采用日本Hitachi公司生产的S-3400II型扫描电子显微镜对薄膜样品进行形貌表征,观察其结晶状态、晶粒大小、晶界缺陷等情况。以万用表与加热平台相组合,测量相变前后薄膜方块电阻的突变情况。

2 结果及分析

硅衬底、未退火薄膜样品和退火后薄膜样品的XRD谱图分别见图1a、图1b、图1c所示。由X射线

衍射仪工作原理可知,衍射图谱与晶体结构存在一一对应的关系^[9],只需将所测衍射图谱与标准图谱对照,就可确定物质由何种物相成分组成。由于薄膜厚度处于纳米级,X射线可穿透薄膜,将衬底的信息也反应在衍射图谱中,给物相分析带来不便,因此实验先对硅衬底进行测试。如图1a所示,硅衬底在 $2\theta = 33^\circ, 33.6^\circ, 47^\circ$ 出现了衍射峰。由图1b可知,未退火的薄膜样品除了硅衬底的衍射峰,没有其他衍射峰出现,说明薄膜为非晶态。由于衬底表面镀上了一层膜,减弱了衬底的衍射信号,所以图1b中衬底峰的峰强相比于图1a中的峰强有所减弱。退火可以使薄膜结晶生长,消除薄膜与衬底的残余应力,在图1c中,退火后薄膜样品在 $2\theta = 27.9^\circ, 37^\circ, 42.3^\circ$ 出现了衍射峰,说明退火后,薄膜开始结晶生长。通过与 VO_2 的<43-1 051>PDF卡片对比可知,它们分别对应 VO_2 的(011)、(200)、(210)晶向的衍射峰。这与文献[10]报道的结果一致。表明文中所采用的功率、氧分压和退火温度,制备出了 VO_2 薄膜。

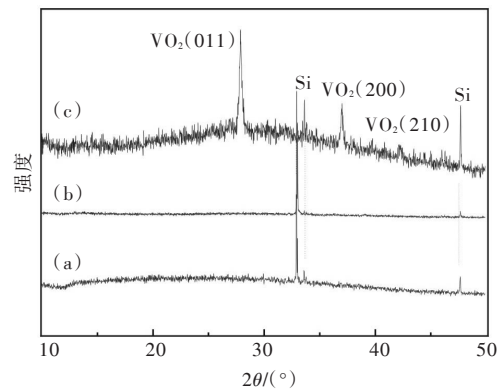


图1 硅片衬底薄膜的XRD谱图

未退火与退火薄膜样品的SEM图分别见图2、图3。由图2可知,未退火的薄膜样品表面观察不到明显的晶粒结构,说明薄膜未结晶,呈无定形态。由图3可知,退火后薄膜开始结晶生长,晶粒呈现条状,薄膜致密均匀,缺陷较少,晶粒尺寸约为500 nm。图2和图3所反应的SEM测试结果与图1所反映的XRD的测试结果相吻合。

采用金属钢条、万用表、加热平台相组合,对薄膜的方块电阻($k\Omega/\square$)进行了变温测量。对方块电阻取对数坐标,绘制了其温度-电阻曲线,如图4所示。其中曲线(a)、曲线(b)分别对应未退火与退火薄膜样品的温度-电阻曲线。图4中曲线(a)显示

薄膜的电阻随温度的升高而减小,表现出负温度系数,这是半导体的典型特征^[11],薄膜电阻未出现明显的突变。图4中曲线(b)显示薄膜的电阻随着温度的升高逐渐减小,当温度达到66℃时,突然减小,且升降温的曲线并不重合,呈现明显的热致“回线”现象,薄膜电阻由25℃的216kΩ降至80℃的150Ω,实现由半导体-金属性质的可逆转变。电阻突变达三个数量级。

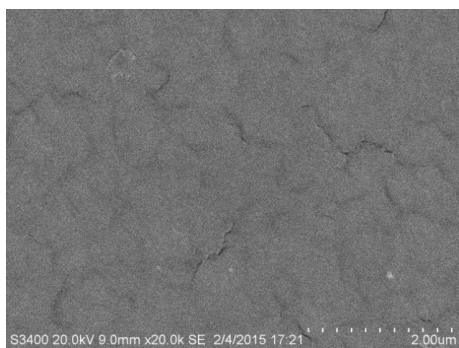


图2 未退火薄膜的SEM图

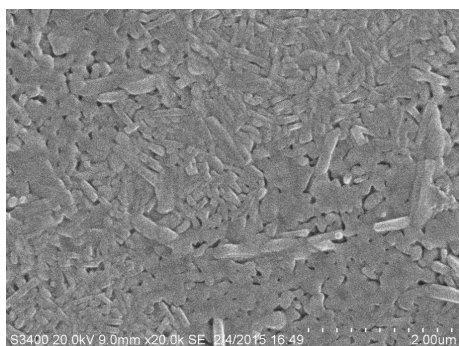


图3 退火后薄膜的SEM图

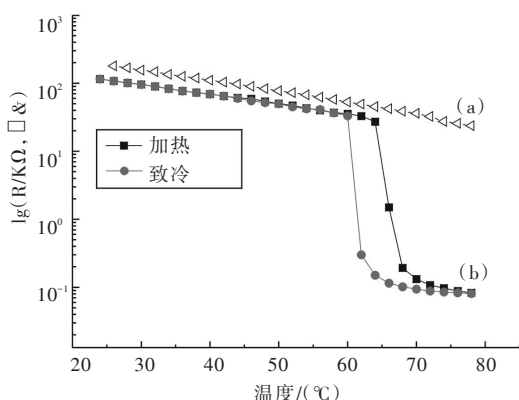


图4 薄膜的温度-电阻测试曲线

根据VO₂晶体结构可知,常温下VO₂为单斜金红石结构,晶格不完全对称,发生轻微扭曲,晶格的

失对称性,是VO₂失去导电性的一个原因,所以常温下的VO₂呈现半导体性质。当温度升高至相变温度以上时,VO₂呈四方金红石结构,是非常稳定的对称结构,晶格对电子的束缚减弱,产生了大量的载流子,随着相变的发生,载流子的浓度逐渐增大,所以相变后的VO₂具有导电性,表现出金属性质^[12]。相对于半导体而言,金属的红外发射率低,且红外反射率很高^[13],VO₂能随温度升高自发的由半导体向金属转变,其发射率可由高变低。据文献[14]报道,VO₂相变前后,发射率变化最大值可达0.6,发射率显著降低。根据式(1)斯蒂芬-波尔兹曼定律,可知物体的红外辐射出射度 M 与发射率 ε 和温度 T 有关。

$$M = \varepsilon \sigma T^4 \quad (1)$$

其中, $\sigma = 5.6703 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ 为斯蒂芬波-尔兹曼常数。

因此,当温度升高至相变温度以上时,VO₂薄膜发射率变小,可补偿由温度升高带来的辐射增量^[15]。因此可利用VO₂随温度变化自发相变的特性,对物体的红外辐射实现自主调控,有望研发智能红外调控材料,在红外伪装领域具有一定的应用前景。

3 结 论

文中采用磁控溅射和热处理工艺,在硅片(100)衬底上,制备出了具有相变特性的二氧化钒(VO₂)薄膜。实验表明,常温溅射未经热处理的薄膜不能结晶,在升温 and 降温的过程中,电阻无明显突变,无相变特性,只能表现出负温度系数的半导体特性;其他工艺参数不变条件下,在500℃条件下退火1h,可制备出具有相变特性的VO₂薄膜,薄膜致密均匀,晶粒为条状,方块电阻突变达三个数量级,表现出良好的半导体-金属相变特性,薄膜发射率可自发降低,可实现红外辐射出射度的自主调控。下一步,宜开展不同相变温度的VO₂薄膜研究,为新材料在红外智能伪装领域得以应用提供支持。

参考文献

- [1] Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. Phys Rev Lett, 1959(3): 34.

(下转第78页)

源红外诱饵经过 20 余年的研究与发展,技术已经成熟。作为红外点源诱饵的补充,面源红外诱饵的装备与应用,将进一步增强飞机对抗先进红外制导导弹和红外搜索与跟踪系统的能力。同时,随着多光谱红外成像制导、多模复合制导、弹载信号处理及图像处理技术的深入发展和广泛应用,未来飞机面临的红外制导导弹威胁将进一步加大,作为最常用的自卫干扰措施,红外面源诱饵的功能和使命将被赋予新的内涵,相关新技术也必将得到进一步发展。

参考文献

- [1] 王继光,王敏帅,臧寿洪.国内外面源红外诱饵弹的发展和试验方法研究[J]. 红外,2011,32(10):17-20.
- [2] 张宏宇,林涛,常晓玲.面源红外干扰弹对红外成像制导系统干扰研究[J]. 光电技术应用,2008,23(3):225-29.
- [3] 淦元柳,蒋冲,刘玉杰,等.国外机载红外诱饵技术的发展[J]. 光电技术应用,2013,28(6):16.
- [4] Exothermically formed aluminide coating [P]. U.S. Patent, 5866840.1999.5102700.1992.
- [5] Aqueous masking solution for metal treatment [P]. U.S. Patent, 5262466.1995.
- [6] Pyrophoric materials and method for making the same[P]. U.S. Patent, 5464699.1995.
- [7] 赵非玉,马春孝.机载红外诱饵技术的发展[J]. 舰船电子工程,2012,32(3):21.
- [8] 陈宁,万纯,黄烽,等.面源红外诱饵干扰有效性分析[J]. 航天电子对抗,28(6):38-41.
- [9] 王馨.面源红外诱饵技术特征及材料组分研究[J]. 光电技术应用,2007,22(3):13.
- [10] 刘静梅,官伏安.用热像仪测试面源红外诱饵面积的方法及误差研究[J]. 红外,2009,30(8):33.

(上接第 57 页)

- [8] Robert T Payntnter. Introductory Electronic Devices and Circuits[J]. 6th ed. Prentice Hall Inc. 2003.
- [9] 康华光.电子技术基础(模拟部分)[M].4版.北京:高等教育出版社,1999.
- [10] 冯民昌.模拟集成电路系统[M].北京:中国铁道出版社,1998.

(上接第 69 页)

- [2] Lee S B. Origin of variation in switching voltages in threshold-switching phenomena of thin films[J]. Applied Physics Letters, 2013,102(6):063501.
- [3] 陈涛.利用金属氧化法在不同衬底上制备氧化钒薄膜的研究[D].天津:天津大学,2008:1.
- [4] YNDC, XU N K, ZHANG J Y, et al.Vanadium dioxide films with good electrical switching property[J]. J Phys, 1996,D29(4):1051-1057.
- [5] Dumas-Bouchia F. Rf-microwaves witches based on reversible semi-conductor-metal transition of thin films synthesized by pulsed-laser deposition[J]. Applied Physics Letters, 2007,91(22):223505.
- [6] 魏雄邦.退火对氧化钒薄膜成分及热敏性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2009,38(2):951-953.
- [7] 黄章立.低温相变氧化钒薄膜的制备及性能研究[D].武汉:华中科技大学,2013:19.
- [8] 田雪松.二氧化钒薄膜的退火组分变化及光学特性研究[J]. 激光技术,2005,29(3):332-336.
- [9] 朱和国,王恒志.材料科学研究与测试方法[M].南京:东南大学出版社,2007:81-82.
- [10] SHI Qi-wu, HUANG Wan-xia. Nanostructured VO_2 film with high transparency and enhanced switching ratio in THz range[J]. Applied Physics Letters, 2014,104:10.1063/1.4863408.
- [11] 杨旭.磁控溅射制备氧化钒薄膜[D].西安:西安工业大学,2010:13.
- [12] 杨鑫鑫.高温氢退火还原 V_2O_5 制备二氧化钒薄膜及其性能的研究[J].物理学报,2013(22):370-374.
- [13] 孙丹丹.二氧化钒薄膜低温制备及其太赫兹调制特性研究[J].物理学报,2013(1):41-46.
- [14] 刘东青.二氧化钒薄膜制备及其热致变色特性研究[D].长沙:国防科学技术大学,2009:52.
- [15] 刁训刚.低发射率薄膜的红外隐身特性研究[J].宇航材料工艺,2007,37(5):39-42.