

Doi:10.3969/j.issn.1003-5060.2014.01.008

磁控溅射和热还原退火法制备 VO₂ 薄膜及其性能

张元元, 李合琴, 胡仁杰, 李辉

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章采用直流反应磁控溅射和热还原退火法制备 VO₂ 薄膜,研究了退火温度与时间对该薄膜相变和性能的影响。采用原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射仪(XRD)、红外光谱仪、LCR 精密电桥对薄膜的形貌、结构组分、光学性能和变温电阻进行了测试与分析。实验结果表明,溅射法制备的 VO₂ 薄膜主要为 V₂O₅ 相,经过 500 °C/120 min 氢气热还原退火后,薄膜逐步转变为 VO₂ 相,电阻突变可达到 2 个数量级。

关键词:氧化钒薄膜;磁控溅射;热还原退火法;电阻温度系数;相变

中图分类号:O484

文献标识码:A

文章编号:1003-5060(2014)01-0034-04

Preparation and properties of VO₂ thin film by magnetron sputtering and thermal reduction annealing

ZHANG Yuan-yuan, LI He-qin, HU Ren-jie, LI Hui

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The vanadium oxide thin films were prepared by direct current reactive magnetron sputtering and subsequent thermal reduction annealing. The effects of heat treatment temperature and time on the phase transitions and properties of the thin films were discussed. The surface morphology, phase structure, infrared light transmittance and variable resistance with temperature were detected and analyzed by atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectrometer and LCR precision bridge separately. The results show that the compositions of the as-deposited vanadium oxides thin films are V₂O₅ and the V₂O₅ are reduced to monoclinic structure VO₂ mostly after annealing at 500 °C for 120 min under a hydrogen atmosphere, and the resistance mutations can reach to two orders of magnitude.

Key words: vanadium oxide thin film; magnetron sputtering; thermal reduction annealing; temperature coefficient of resistance; phase transition

20 世纪 50 年代末, Morin 发现 VO₂ 在 68 °C 具有半导体-金属转变,并伴随有单斜金红石结构向四方金红石结构相变发生^[1]。在此温度其电学、光学及磁学性能发生突变,且这种变化是可逆的^[2-3]。因此,VO₂ 薄膜在智能窗、光电开关、激光防护、光存储及非制冷红外探测器等领域具有非常广泛的应用前景^[4-14]。VO₂ 薄膜的制备方法

有脉冲激光沉积法^[15]、溶胶-凝胶法^[16]及磁控溅射法^[17]等。其中,磁控溅射法制备的薄膜与基底黏附力好、致密度高、可大面积生产,该方法主要有直接法^[18]、高价态氧化钒薄膜加热还原法^[19]和低价态氧化钒薄膜氧化法^[20] 3 种方式。由于钒和氧可以结合形成多种价态的氧化物,如 V₂O₅、V₃O₇、V₂O₃、VO₂ 等,因氧的化学计量比不易精

收稿日期:2013-03-13;修回日期:2013-04-28

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(090414182);安徽省高等学校省级自然科学基金资助项目(KJ2009A091;KJ2012A228)

作者简介:张元元(1987—),女,山西晋城人,合肥工业大学硕士生;

李合琴(1956—),女,山东陵县人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

确控制,因此直接法制备 VO₂ 薄膜的工艺比较困难。低价态氧化钒薄膜热稳定性比较差,随着 VO_x 中钒元素价态的升高,稳定性也随之提高^[21]。因此,本实验采用高价态 V₂O₅ 薄膜加热还原方式来制备 VO₂ 薄膜。

1 实 验

采用 FJL560B1 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备通过直流反应磁控溅射在石英玻璃片上镀制 V₂O₅ 薄膜。实验所用靶材是纯度为 99.9%、尺寸为 $\Phi 60\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的金属钒靶。石英片尺寸为 $10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 。工作气体 Ar 和反应气体 O₂ 的纯度分别高于 99.999% 和 99.995%。

将石英片依次放入丙酮、酒精和去离子水中各超声清洗 15 min。待本底真空达到 $1.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 时,对靶材进行预溅射。实验镀膜时,所有样品均保持工作气压为 1.5 Pa,氧氩体积比为 1.5 : 25,溅射功率 100 W,镀膜时间为 60 min。为得到所需 VO₂ 薄膜,对制备的薄膜在高温管式炉中进行不同温度与时间的氢气热还原退火。

采用 D/Max- γ B 型 X-Ray 衍射仪 (Cu K α ,

$\lambda = 0.154\ 06\text{ nm}$)、精密电桥、Nicolet 67 傅里叶红外光谱仪、CSPM 4000 型原子力显微镜对样品的结构、电阻、光学性能及形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

样品在不同退火条件下的 XRD 衍射谱如图 1 所示。由图 1 可看出,未退火的样品没有出现衍射峰,表明该样品呈非晶态;经过 400 °C/2 h Ar 气氛退火后出现了 V₂O₅ 衍射峰且峰型尖锐;H₂ 气氛中,经过 400 °C/1 h 的退火,V₂O₅ 的衍射峰开始变弱,同时出现了 V₄O₉ 的衍射峰;保持 1 h 退火时间,当退火温度升高至 500 °C 后,V₂O₅ 的衍射峰完全消失,同时出现了 VO₂ 的衍射峰,表明升高退火温度可以加速 V₂O₅ 的还原;保持 500 °C 不变,将退火时间延长至 2 h,开始出现大量的 VO₂ 相,同时 V₄O₉ 峰峰减弱,表明延长退火时间和提高退火温度均有助于 V₂O₅ 相的还原。但当退火时间延长至 3 h 时,薄膜开始出现更低价态的 V₂O₃ 相。综上所述,磁控溅射制备的 V₂O₅ 薄膜,经 500 °C/2 h H₂ 还原退火能得到最多的 VO₂ 相。

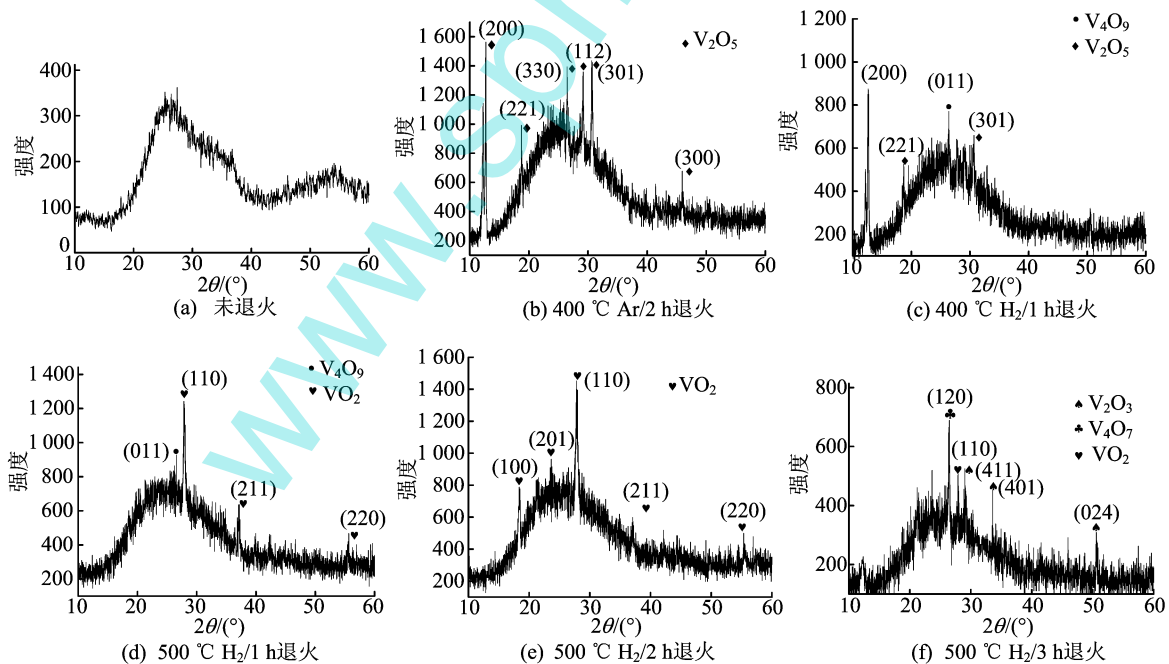


图 1 样品的 XRD 衍射图谱

2.2 电阻分析

VO₂ 是一种热致相变化合物。低温时为单斜金红石结构,表现为半导体态,电阻值较大;随

着温度的升高,阻值逐渐减小,具有负的电温度系数,当达到相变温度时,转变为高温时的四方金红石相,处于金属态,电阻瞬间减小。

样品的电阻-温度特性循环曲线如图 2 所示, 由图 2a~图 2c 可看出, 这 3 种工艺条件下样品的电阻均未随温度的变化发生突变。在图 2d 中, 样品室温 (25 °C) 电阻为 127.8 k Ω , 电阻温度系数为 $-0.00368/^\circ\text{C}$, 升温时, 在 62 °C 发生相变, 电阻温度系数达到最大, 为 $-0.056/^\circ\text{C}$, 待相变完成时电阻降为 56.88 k Ω , 电阻变化达到 1 个数

量级。

由图 2e 可看出, 样品在 500 °C 保温 2 h 退火, 升温过程中电阻在 60 °C 发生突变, 由室温 (25 °C) 时的 13.83 k Ω 降到高温相 (80 °C) 的 0.38 k Ω , 变化达 2 个数量级, 电阻温度系数最大可达 $-0.9719/^\circ\text{C}$ 。该变化与 XRD 的分析结果一致, 因此 500 °C $\text{H}_2/2\text{ h}$ 退火工艺最佳。

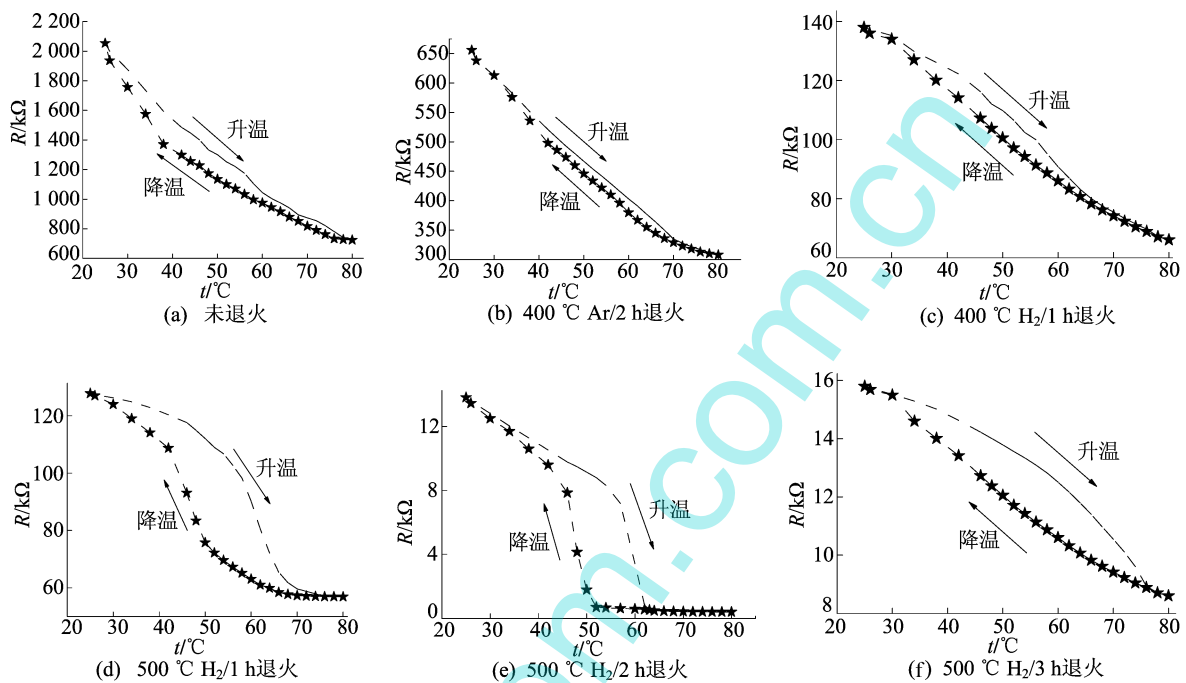


图 2 样品的电阻-温度特性曲线

2.3 形貌分析

未退火样品和 500 °C $\text{H}_2/2\text{ h}$ 退火样品的 AFM 形貌如图 3 所示。由图 3 可看出, 退火前薄膜为非晶态, 表面非常平整, 颗粒细小均匀, 粗糙

度为 1.43 nm。 H_2 中 500 °C 保温 2 h 退火后, 样品表面的原子团在晶粒生长过程中因获得能量而使晶粒逐渐长大, 粗糙度增大了 1 个数量级, 为 14.4 nm。

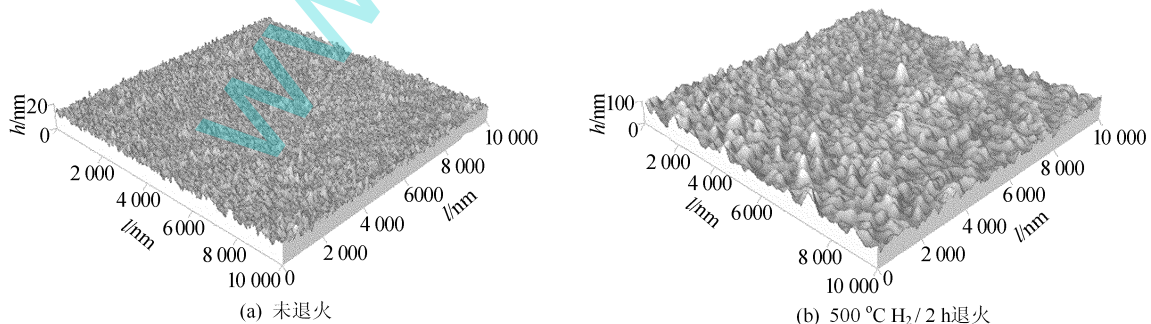


图 3 退火前后样品的 AFM 图

2.4 光学性能分析

VO_2 在相变前为单斜结构, 对红外光具有高的透射率和低的反射率, 加热相变后转变为四方结构, 对红外光转化为低透射高反射。500 °C

$\text{H}_2/2\text{ h}$ 退火工艺下的样品相变前 (25 °C) 和相变后 (80 °C) 的红外透射率光谱如图 4 所示, 从图 4 可以看出, 相变前红外透过率在 4000 cm^{-1} 为 27%, 相变后几乎降到 0, 相对变化超过 90%, 具

有很好的红外开关效应。

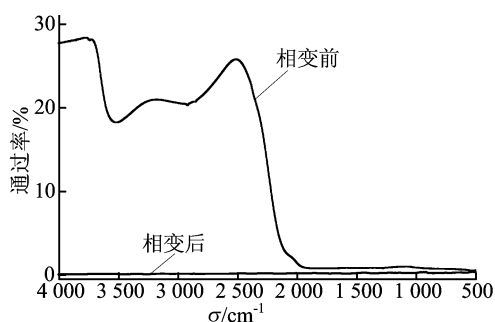


图 4 样品在相变前后的红外透过率

3 结 论

本文通过直流反应磁控溅射后在氢气中加热还原退火的方法,可以制备出 VO₂ 薄膜,其最佳工艺是镀膜工作气压为 1.5 Pa,氧氩体积比为 1.5 : 25,溅射功率为 100 W,镀膜时间为 60 min,500 °C/2 h H₂ 还原退火。最佳工艺下所得样品在 60 °C 发生相变,电阻温度系数最大为 -0.971 9/°C (60 °C),相变前后电阻变化达 2 个数量级;红外测试得出该样品红外透过率室温 (25 °C) 为 27%,相变后在 80 °C 几乎降为 0,相对变化超过 90%。氢气中 500 °C 2 h 退火后薄膜结晶良好,颗粒大小均匀致密。

[参 考 文 献]

- [1] Morin F J. Oxides which show a meta-insulator transition at the neel temperature [J]. *Physical Review Letters*, 1959, 3(1): 34-36.
- [2] Okazaki K, Wasati H, Fujimori M, et al. Photoemission study of the meta-insulator transition in VO₂/TiO₂(001): evidence for strong electron-electron and electron-phonon interaction [J]. *Phys Rev B*, 2004, 69(16): 165104.
- [3] Nagashima K, Yanagida T, Tanaka H, et al. Influence of ambient atmosphere on meta-insulator transition of strained vanadium dioxide ultrathin films [J]. *J Appl Phys*, 2006, 100(6): 063714.
- [4] 付 伟. 对致盲激光的防护技术[J]. *光电对抗与无源干扰*, 1994(4): 33-37.
- [5] Nyberg G A, Buhnnan R A. Preparation and optical properties of reactively evaporated VO₂ thin films [J]. *J Vac Technol A*, 1984, 2(2): 301-302.
- [6] Tang F, Gan F, Zhu C. Dye-doped optical storage films prepared by the sol-gel process [C]//*Proc SPIE* 2888, 1994: 350-355.
- [7] 徐时清,赵 康,魏建峰,等. 二氧化钒超细粉末的制备技术及进展[J]. *稀有金属*, 2001, 25(5): 360-363.
- [8] Grenishin A S, Kiselev V M, Krutova L I, et al. Crystalline passive shutter for iodine lasers [C]//*Proc SPIE* 2095, 1994: 180-183.
- [9] Blodgett D W, Elko M J, McNally P J, et al. Improved vanadium-dioxide-based infrared spatial light modulator [C]//*Proc SPIE* 2223, 1994: 63-74.
- [10] Kavanagh K L, Nagub H M. The preparation and characterization of VO₂ thick films [J]. *Thin Solid Films*, 1982, 91: 231-240.
- [11] Galperin V L, Khakhaev I A, Chudnovskii F A, et al. Optical memory device based on vanadium dioxide film and a fast thermocooler [C]//*Proc SPIE* 2969, 1996: 270-273.
- [12] Hale C C H, Orr J S, Gordon H, et al. Deposition and characterization of sputtered vanadium dioxide films [C]//*Proc SPIE* 1270, 1990: 222-234.
- [13] Balber I S. High contrast optical storage in VO₂ films [J]. *J Appl Phys*, 1975, 46(5): 2111-2118.
- [14] Roach W K, Balber J. Optical induction and detection of phase transition in VO₂ [J]. *Solid State Commu*, 1971, 19: 551-555.
- [15] Ramana C V, Smith R J, Hussain O M, et al. On the growth mechanism of pulsed-laser deposited vanadium oxide thin films [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 111(2/3): 218-225.
- [16] Menezes W G, Reis D M, Oliveira M M, et al. Vanadium oxide nanostructures derived from a novel vanadium (IV) alkoxide precursor [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 445(4/5/6): 293-296.
- [17] Guinneton F, Sauques L, Valmalette J C, et al. Role of surface defects and microstructure in infrared optical properties of thermochromic VO₂ materials [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66(1): 63-73.
- [18] Nihei Y, Sasakawa Y, Okimura K. Advantages of inductively coupled plasma-assisted sputtering for preparation of stoichiometric VO₂ films with meta-insulator transition [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(11): 3572-3576.
- [19] Wang Y L, Li M C, Zhao L C. The effects of vacuum annealing on the structure of VO₂ thin films [J]. *Surface & Coating Technology*, 2007, 201(15): 6772-6776.
- [20] Suh J Y, Lopez R, Feldman L C, et al. Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO₂ nanoparticles and thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(2): 1209-1213.
- [21] 梁继然,胡 明,刘志刚,等. 用对靶磁控溅射附加低温热氧化处理方法制备相变氧化钒薄膜 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(7): 1023-1208.

(责任编辑 闫杏丽)