

文章编号: 1005—8893 (2000) 04—0001—04

氧化钒薄膜的制备方法及其结构性能^{*}

袁宁一^{1, 2}, 李金华¹, 林成鲁²

(1. 江苏石油化工学院 功能材料实验室, 江苏 常州 213016; 2. 中国科学院上海冶金研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 氧化钒薄膜在非制冷红外成像器件中的应用已成为国际上研究的热点。各种晶体结构的氧化钒性能差异很大, 为此综述了不同氧化钒晶体的结构和性能。由于制备方法及工艺条件对薄膜性能有较大影响, 在此介绍了二氧化钒和五氧化二钒薄膜的几种主要制备方法及其对生成膜结构性能的影响。

关键词: 氧化钒晶体; 氧化钒薄膜; 薄膜制备方法

中图分类号: TB 43; O 484. 4

文献标识码: A

目前, 对非制冷焦平面红外探测器的研究在国内外已成热点。其中, 氧化钒微测辐射热计因其不需要制冷器和调制器、低功耗、低噪声、高可靠性和高清晰度使它倍受青睐^[1]。从而对氧化钒热敏感膜的性能和制备方法研究也在广泛展开。随着对氧化钒性质研究的逐渐深入, 发现氧化钒具有 V_2O_5 、 VO_2 等 13 种不同的相^[2, 3], 其晶格结构和空间排列各不相同, 各种晶体结构的电学性能也差异很大。至少有八种氧化钒具有从高温金属相到低温半导体相的转换特性, VO_2 的电阻率变化可达 5 个数量级^[4], VO_2 多晶薄膜的电阻率变化一般在 2~4 个数量级, 这种性能被成功地用于制备开关器件。而对非制冷焦平面红外成像, 利用的是氧化钒薄膜的热敏特性, 即要求薄膜在室温附近具有高的热电阻温度系数 (TCR)^[5]。因此如何制备性能好、成本低、TCR 大、且电阻率低的氧化钒薄膜是研究的关键。国外早在 60 年代已开始用溅射和 Sol-Gel 方法制备氧化钒薄膜。我国这方面的工作起步较晚。近年来, 我国许多大学和科研机构正致力于氧化钒薄膜制备及性能研究, 并着手氧化钒薄膜的应用开发研究^[6]。目前较多采用的薄膜制备方法主要有溅射、蒸发、Sol-Gel、PLD、MOCVD

等, 不同方法以及在不同衬底上制备的氧化钒薄膜的电学性质有显著的差异。

本文在文献调研的基础上, 综述了各种氧化钒晶体的结构和性能, 主要讨论了 VO_2 和 V_2O_5 薄膜的制备方法。

1 晶体结构与性能

金属钒与氧作用, 生成一系列氧化物, 同时还形成固溶体。在钒—氧固溶体和 V_2O_5 之间存在 13 种氧化物相, 其中研究较多的氧化钒晶体有 V_2O_5 , V_2O_3 , VO_2 , VO 。

1.1 二氧化钒 (VO_2)

在 VO_2 的结构中^[2], 钒原子明显地与一个氧原子较为接近, 而与其它氧原子的距离较远, 因此具有一个接近于 $V=O$ 的键。 VO_2 晶体具有两种不同的构型, 当温度高于 68°C 时, 它属于四方晶的金红石型; 若温度低于 68°C 时, 则转变为单斜晶的类似 MoO_2 的构型——畸变金红石型。 VO_2 的金红石型结构与畸变金红石型结构之间的差别是金属原子所处的位置有所不同。在金红石型结构中, 最

* 收稿日期: 2000—09—02

基金项目: 中科院上海冶金研究所离子束开放实验室资助

作者简介: 袁宁一 (1965—), 女, 博士, 主要从事功能电子薄膜材料及固态微电子器件方面的研究。

近邻的钒原子间的距离为 287 pm, 钒原子中 d—电子为所有的金属原子所共有。因此, 它是一种 n—型半导体, 而在畸变的金红石型结构中, 最近邻的钒原子间的距离由 287 pm 变为 265 pm, 在沿着氧八面体和相邻两个八面体共边连接成长链的方向上形成 3V—V 时, 钒原子间距离按 265 pm 和 312 pm 的长度交替变化, 每个钒原子的 d—电子都定域于这些 V—V 键上, 结果造成了在沿 c—轴方向上 VO₂ 不再具有金属的导电性。

同样 VO₂ 多晶薄膜在晶相转换过程中也伴随着电学、光学性质的巨大变化。电阻率变化在 4 个数量级的 VO₂ 多晶薄膜并不少见, 红外透射系数的变化在 60% 左右, 但在可见光波长处的透射系数变化一般变化很小。处于半导体相时, 禁带宽度在 (0.6~0.7) eV 区间, 且在红外波长处有较高的透射系数^[7]。

1.2 五氧化二钒 (V₂O₅)

五氧化二钒晶体具有层状结构^[2], 在这种结构中, 钒所处的环境最好被视为是一个畸变四方棱锥体, 钒原子与五个氧原子形成五个钒—氧键。使 VO₄ 四面体单元通过氧桥结合为链状。两条这样的链彼此以第五个氧原子通过另一氧桥连接成一条复链, 从而构成起皱的层状排列。若从另一层中引入第六个氧原子, 距离为 280 pm 中用虚线表示, 使各层连接起来, 这样最终便构成了一个 V₂O₅ 晶体。这种由六个氧原子所包围的钒原子是一个高度畸变了的八面体, 当由这个八面体移去第六个氧原子时, 就得到畸变的四方棱锥体的构型。对 V₂O₅ 单晶的研究表明, 它是一个缺氧半导体, 是一种含有以 V⁴⁺ 离子形式出现的点缺陷晶体。

五氧化二钒的均匀范围很窄, 为 VO_{2.45}—VO_{2.50}。V₂O₅ 在 685 °C 时熔融, 在熔融的 V₂O₅ 表面上的气相由 V₄O₁₀, V₆O₁₄, V₆O₁₂ 和 V₄O₈ 等组成。

V₂O₅ 晶体的转换温度在 257 °C。当 V₂O₅ 晶体处于半导体相时, 禁带宽度为 2.24 eV^[7,8], 且具有负的电阻温度系数。V₂O₅ 多晶薄膜在室温附近电阻率一般大于 100 Ωcm, 甚至达到 1 000 Ωcm, 这取决于薄膜的制备条件, 并且 V₂O₅ 多晶薄膜在可见光与近红外波长 (波长小于 2 μm) 处的透射系数比 VO₂ 多晶薄膜高得多^[8]。

2 氧化钒薄膜的主要制备方法

由于各氧化钒稳定存在的组分范围很窄, 要制备单一组分的氧化钒薄膜是比较困难的。为此采用了各种方法来制备氧化钒薄膜, 优化工艺参数, 以期获得性能优良的氧化钒薄膜。下面简要介绍了几种常用的制备方法。

2.1 溅射法

溅射是一种物理气相沉积 (PVD) 方法, 在制备氧化钒薄膜中应用广泛。溅射方法主要有射频溅射、离子束溅射^[9] 和 RF 磁控溅射^[10]。

靶材一般可采用纯度很高的 V₂O₅ 或金属钒。衬底可为 c—Si 片, SiO₂/Si, 蓝宝石单晶等。衬底的加热温度一般在 (300~550) °C。真空度优于 10⁻³ Pa, 腔体内一般充氧气和惰性气体。通过改变氧分压和沉积温度, 可制备不同组分的氧化钒薄膜。沉积速率与靶—衬距离及溅射速率有关。

2.2 溶胶—凝胶法 (Sol—Gel)

早在 60 年代, 就开始用 Sol—Gel 法制备氧化钒薄膜, 制备氧化钒薄膜的溶胶可用有机盐或无机氧化物制。

2.2.1 有机盐配制溶胶^[3]

先体溶液的制备是: 将异丙基氧化钒 VO(OC₃H₇)₃ 溶于有机溶剂中, 配制成 VO₂ 重量浓度为 2%~6% 的先体溶液。然后用旋转涂布法成膜。涂膜装置封闭于充满氮气的干燥箱中, 用这种装置可得到比较理想的 V₂O₅ 湿膜, 增加涂膜数次可以达到所需的厚度。

湿膜在大于 370 °C 的温度下加热, 将有机成分从膜中去除。加热温度不要超过 670 °C (V₂O₅ 的溶解温度), 这样可得到良好取向的多晶 V₂O₅ 膜。另外, 在 50%CO+50%CO₂ 或 H₂ 的气氛中, 加热 V₂O₅ 多晶薄膜到 (480~530) °C, 可使它转换为 VO₂ 多晶薄膜。

2.2.2 V₂O₅ 熔融配制溶胶^[4]

用无机盐制备溶胶的方法是: 把 V₂O₅ 粉末 (纯度>99.7%) 置于坩埚中熔化, 熔化温度为 (800~1 200) °C。熔化后的 V₂O₅ 快速倒入蒸馏水 (10 °C 左右) 中, 形成棕色的 V₂O₅ 溶胶。它的成膜方法也是旋转涂膜。由于该溶胶中没有有机物, 将湿膜在空气气氛中, 300 °C 左右的温度下加热,

即可得到 V_2O_5 多晶薄膜。 V_2O_5 薄膜在温度为 $(400 \sim 550)^\circ\text{C}$ 的真空炉中加热数小时, 可得到 VO_2 多晶薄膜。

2.3 脉冲激光沉积

常用准分子激光为脉冲激光源。脉冲宽度在 20 ns 左右, 脉冲频率约 $(5 \sim 50)$ Hz, 沉积真空度优于 10^{-3} Pa, 工作室的窗口材料是石英, 照射在靶上的激光能流是 $(5 \sim 7)$ J/cm²。靶可由 V_2O_5 或金属钒粉末压成, 同时有一个扫描装置来控制成膜条件以得到均匀及所需厚度的膜。沉积时, 衬底温度为 $(300 \sim 550)^\circ\text{C}$, 沉积气氛一般为氧气或氧、氩混合气体, 调节氧分压, 可沉积不同组分的氧化钒薄膜。沉积速率由激光功率、脉冲频率、真空度等条件决定。沉积薄膜后在同样的温度和气氛下退火 1 小时左右, 有利于制备组分单一的均匀薄膜^[9, 11]。退火完成后, 衬底以 0.5°C/s 的速率降到室温。

2.4 蒸发法

蒸发法有电子束蒸发^[12, 13]、真空热蒸发以及离子束辅助蒸发^[14]。蒸发源可为 V_2O_5 粉末或金属钒。衬底温度在 $(200 \sim 600)^\circ\text{C}$ 。沉积速率受基片与蒸发源间的距离、蒸发源的温度以及氧分压的影响, 沉积速度一般可控制在 $(0.5 \sim 3)$ nm/s。氧分压对制备的薄膜和真空系统都有影响。氧分压过低, 沉积的薄膜中氧缺位较严重, 氧分压过高, 则会导致扩散泵油氧化, 为此氧分压选择在 2×10^{-2} Pa 左右。

3 制备方法对氧化钒薄膜结构性能的影响

3.1 制备方法对薄膜结构的影响

我们实验室分别用常规热蒸发法和 Sol-Gel 法在 SiO_2/Si 衬底上沉积 V_2O_5 薄膜, 由于热蒸发生成速率快, 制备的薄膜结构疏松, 并且从薄膜的 XRD 图 (图 1) 可明显看出薄膜的取向较之 Sol-Gel 法沉积的薄膜取向杂乱。

3.2 制备方法对薄膜性能的影响

在用溅射、PLD、蒸发法制备薄膜过程中, 氧

分压直接影响薄膜的组分。并且通过改变氧分压可以明显地降低薄膜中的氧缺位, 使薄膜的组分比较理想^[11, 15, 16]。

氧化钒薄膜在半导体相的电阻率和电子激活能

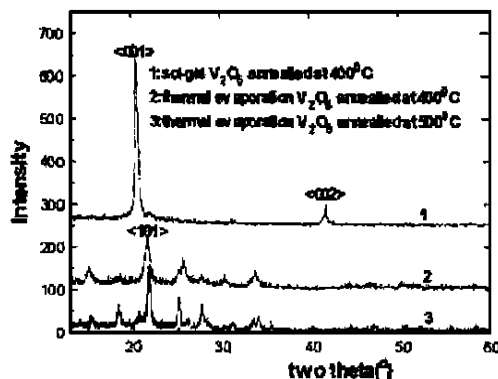


图 1 V_2O_5 膜的 XRD

的降低主要是由晶格中氧缺位和晶粒间界造成的。氧缺位引起电子浓度的增加从而降低了半导体相的电阻率, 继而降低了转换温度处的电阻率变化^[15]。不同的制备方法引起氧缺位的程度不同, 为此在用不同方法沉积薄膜时所需的氧分压有所不同。

不同方法在制备薄膜过程中引入的应力、组分偏离、晶粒尺寸的不同, 导致 VO_2 薄膜的转换温度有所差异, 滞豫宽度不同。

非致冷红外探测和红外成像技术中探测材料的一个关键性参数是热电阻温度系数 (TCR), 氧化钒薄膜的 TCR 与薄膜的组分、能带结构以及薄膜中的缺陷密切相关。热电阻温度系数 (TCR) 定义为: $\text{TCR} \propto 1/R (dR/dT)$ 。半导体相的热电阻温度系数与激活能 ΔE 成正比 $\text{TCR} \propto -\Delta E/KT^2$ ^[8, 15]。

氧化钒在低温半导体相具有负的热电阻温度系数 (TCR), 对于单晶 VO_2 和 V_2O_5 在半导体相的温度系数可由上式决定, 单晶 VO_2 在半导体相的激活能 ΔE 为 0.5 eV ^[8, 15], 在室温附近热电阻温度系数在 $6\%/K$ 左右。但对于多晶 VO_2 和 V_2O_5 薄膜, TCR 不仅与激活能有关, 而且与薄膜中的氧缺位和晶粒间界有关。晶粒间界的存在, 在禁带中引入杂质能级, 降低了激活能^[16], 氧缺位在禁带中引入受主能级, 同样也导致了激活能下降, 并且氧缺位在薄膜中引入多余电子, 温度升高, 电阻率升高, 部分抵消了氧化钒半导体相的负热电阻温度系数。例如在 450°C 沉积温度下, 磁控溅射制备的 VO_2 和 V_2O_5 薄膜在 25°C 处激活能 ΔE 分别为 0.22 eV 和 0.26 eV , 相应的 TCR 约 $-2.9\%/K$ 和

3.4%/K^[8]。经高温退火后,晶粒增大,晶界减少,相应的激活能 ΔE 和 TCR 也有所增大。有些 VO₂ 薄膜,其激活能 ΔE 可达到 0.45 eV,TCR 可达到 5.2%/K^[8]。因此,减少氧缺位和增大多晶的晶粒尺寸可以有效地增大氧化钒薄膜的热电阻温度系数。

事实上,用上述各种方法制备组分单一的氧化钒薄膜是非常困难的,在室温热成像技术中所用的敏感膜往往是 VO_x 结构,但是其 TCR 必须满足使用要求,一般 TCR 要大于 2%。

4 结 论

氧化钒薄膜有许多优异的性能,可以满足许多特殊的应用要求。但不同的方法,在不同的衬底上制备的氧化钒薄膜性能差异很大,这主要由于氧化钒薄膜的组分、结晶度、晶粒取向、晶粒大小引起。根据实际应用的要求,改变成膜参数,获得所需结构与性能的氧化钒薄膜。在非制冷焦平面红外成像器件如微测辐射热计的应用上,对氧化钒薄膜主要利用的是它在室温附近的温敏性能,即要求高的热电阻温度系数。所以,氧化钒薄膜的成分通常为 VO_x, x 在 2 附近。对以非制冷焦平面红外成像器件为目的的成膜方法都必须以此为目标。

参考文献:

- [1] 苏吉儒,魏建华,庄继胜. 赴向 21 世纪的非制冷热成像技术 [J]. 红外与激光工程, 1999, 28 (3): 41.
- [2] 罗裕基. 无机化学丛书 (第八卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 224.
- [3] Partlow D P, Gukovich S R, Radford K C, et al. Switchable Vanadium Oxide Films by a Sol-Gel Process [J]. J Appl Phys,

1991, 70: 443.

- [4] Kucharczyk D, Niklewski T. Accurate X-ray Determination of the Lattice Parameters and the Thermal Expansion Coefficients of VO₂ near the Transition Temperature [J]. J Appl Cryst, 1979, 12: 370.
- [5] 王永寿. 非冷却红外探测器 [J]. 飞航导弹, 1998, 12: 44.
- [6] Yin Dachun, Xu Niankan, Zhang Jingyu, et al. Vanadium Dioxide Films with Good Electrical Switching Property [J]. J Phys D: Appl Phys, 1996, 29: 1 051.
- [7] Chain E E. Optical Properties of Vanadium Dioxide and Vanadium Pentoxide Thin Films [J]. Appl Opt, 1991, 30: 2 782.
- [8] Jerominek H, Picard F, Vincent D. Vanadium Oxide Films for Optical Switching and Detection [J]. Optical Eng, 1993, 32: 2 092.
- [9] Kuano E, Theil J A. Effects of Microstructure and Nonstoichiometry on Electrical Properties of Vanadium Dioxide Films [J]. J Vac Sci Technol, 1989, A7: 1 314 Kosuge.
- [10] Borek M, Qian F, Nagabushnam V, et al. Pulsed Laser Deposition of Oriented VO₂ Thin Films on R-cut Sapphire Substrates [J]. Appl Phys Lett, 1993, 63: 3 288.
- [11] Case F C. Modifications in the Phase Transition Properties VO₂ Films [J]. J Vac Sci Technol, 1984, A2: 1 509.
- [12] Nyberg G A, Buhman R A. High Optical Contrast in VO₂ Thin Films Due to Improved Stoichiometry [J]. Thin Solid Films, 1987, 147: 111.
- [13] Case F C. Influence of Ion Beam Parameters on the Electrical and Optical Properties of Ion-assisted Reactively Evaporated Vanadium Dioxide Thin Films [J]. J Vac Sci Technol, 1987, A5: 1 762.
- [14] Nagushima M, Wada H. The Oxygen Deficiency Effect of VO₂ Thin Films Prepared by Laser Ablation [J]. J Mater Res, 1997, 12: 416.
- [15] Nagushima M, Wada H. Real-time Observation of VO₂ Thin Films in Phase Transition by Laser Scanning Microscopy [J]. J Vac Technol, 1998, A16 (1), Jan/Feb: 45.
- [16] Felde B, Niessner W, Schalch D, et al. Plasmon Excitation in Vanadium Dioxide Films [J]. Thin Solid Films, 1997, 305: 61.

Preparation and Properties of Vanadium Oxides Thin Films

YUAN Ning-yi^{1,2}, LI Jin-hua¹, LIN Chen-lu²

(1. The Functional Materials Laboratory, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. National Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: There has been a lot of interest in vanadium oxides thin films because of their extensive applications in uncooled infrared imaging technology. Different methods preparing VO₂ and V₂O₅ thin films are given and effects of preparing condition on film properties are analyzed.

Key words: vanadium oxide crystal; thin films of vanadium oxides; deposition methods of VO_x films