

文章编号: 1005—8893 (2005) 03—0001—05

用掺杂方法改变 VO_2 多晶薄膜相变温度研究^{*}

谢建生, 李金华, 袁宁一, 陈汉松, 周 懿

(江苏工业学院 功能材料实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 用离子束增强沉积方法对二氧化钒多晶薄膜作 Ar 和 W 掺杂, 明显改变了二氧化钒薄膜的相变温度。研究表明, 成膜时注入的氩在二氧化钒结构形成前就很快外释, 掺杂 Ar 对相变温度降低的贡献主要来自间隙 Ar。W 原子的掺杂可有效地将二氧化钒多晶薄膜的相变温度降低到室温附近, 为大幅提高薄膜的室温电阻—温度系数提供了可能。

关键词: 二氧化钒薄膜; 掺杂改性; 相变

中图分类号: TN 213; O 552.6; TB 43

文献标识码: A

二氧化钒薄膜是一种具有相变特性的功能薄膜, 广泛应用于红外探测、非制冷红外成像、光电开关、智能窗等领域。它在 $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右发生从单斜半导体相向金属四方相转变。对二氧化钒单晶, 在相变的同时伴随有 4~5 个数量级的电阻率突变和明显的光学透过率的变化。对二氧化钒多晶薄膜, 相变时, 电阻率的变化只有 1~3 个数量级, 光学透过率的变化也小于单晶。鉴于理论研究和应用的需要, VO_2 薄膜的相变行为和性能研究受到众多研究人员的重视。从上世纪 80 年代开始的对 VO_2 的掺杂研究表明, 掺杂能明显改变二氧化钒结构的相变温度。J. B. Macchesney 等人用双靶磁控溅射^[1], P. Jin 等人用高能离子注入^[2]的方法对 VO_2 薄膜作 W 掺杂, Songwei Lu 等人用溶胶—凝胶(sol-gel)方法作 Al 掺杂^[3], T. J. Hanlon 等人作 Mo 掺杂^[4], 上海技物所最近作了 W 和 Cr 掺杂^[5], F. Beteille 等人用醇盐实现了 Ti 掺杂^[6]。还有用 sol-gel 方法作 Nb、Ti 等掺杂的研究。所有研究都表明, 掺杂能使二氧化钒薄膜的相变温度发生变化。如果通过掺杂的手段能使其相变温度降至室温附近, 并使掺杂薄膜的性能发生有利于应用要求的相应变化, 例如, 大幅提高薄膜的室温电阻温度系数, 这对掺杂 VO_2 薄膜的实际应用是十分

重要的。本文主要对 VO_2 薄膜的掺杂方法、杂质的选择、不同杂质掺杂对薄膜的相变温度的影响, 作归纳比较介绍了采用的离子束增强沉积技术对多晶二氧化钒薄膜作的 Ar 和 W 掺杂改性的研究结果。

1 掺杂方法

目前 VO_2 薄膜的主要掺杂方法有溶胶—凝胶法^[3~6], 溅射法^[1]、离子注入法^[2]。Songwei Lu 等人^[3]用 Sol-Gel 法掺杂, 向 VO_2 薄膜中分别掺入了 Li^+ , Al^{3+} 和 P^{5+} 离子, 结果发现: Li^+ 的掺入使得薄膜相变温度降低, Al^{3+} 的掺入使得其相变温度升高, 而 P^{5+} 掺杂薄膜的相变温度几乎保持不变。M. Pan 等人^[3]用 Sol-Gel 法制得作了 W 和 Cr 掺杂的 VO_2 薄膜。与常规溶胶—凝胶法相比, 无机溶胶—凝胶掺杂更加方便。T. J. Hanlon 等人^[4]以四水合钼酸铵为掺杂原料, 采用此方法制得不同掺 Mo 浓度的 VO_2 薄膜。

反应射频溅射可以制备实际应用的氧化钒薄膜, 工艺控制得当, 还可以制备取向单一的二氧化钒多晶薄膜。将微量的 W、Mo 或 Nb 等杂质材料均匀掺入金属钒靶中, 采用常规反应溅射即可实现上述元素的掺杂。若将氟甲烷以不同分压加入到

^{*} 收稿日期: 2005—07—08

基金项目: 国家自然科学基金(60277019); 江苏省自然科学基金(BK2005023)

作者简介: 谢建生(1960—), 男, 江苏常州人, 讲师, 主要从事信息功能薄膜的研究。

Ar/O₂ 反应气氛中还可实现 F 的共掺杂。W. Burkhard 等人^[7]采用此工艺实现了 VO₂ 薄膜的 W 和 F 的共掺杂。

利用高能杂质离子注入 VO₂ 薄膜, 通过改变离子束能量以获得较均匀的掺杂浓度。P. Jin 等人^[2]采用高达 1 MeV 的注入能量, (0.86~6.2) × 10¹⁵/cm² 的注入剂量, 对反应射频溅射制备的 VO₂ 多晶薄膜进行 W 的掺杂, 发现掺杂的相变温度减少率为: 每掺 1% 的 W 降低 24 °C。

此外, 本课题组用离子束增强沉积 (IBED) 制备高性能 VO₂ 多晶薄膜的新方法^[8]。在溅射 V₂O₅ 粉末靶的同时, 用氩、氢混合束, 对沉积膜作高剂量离子注入, 然后经 500 °C 以上的退火, 获得热电阻温度系数 (c_{T,r}) 高达 4% 的 VO₂ 薄膜。成膜机理参阅以前文献[9, 10]。如果将 WO₃ 等粉体均匀掺入 V₂O₅ 粉体, 压制成溅射靶, 就可在形成高质量多晶二氧化钒薄膜的同时实现 W 的掺杂。近来利用该方法方便地实现了制备不同掺杂元素、不同掺杂含量的研究, 成功地将多晶二氧化钒薄膜的相变温度降低到 20 °C 附近, 制备了 300 K 时 c_{T,r} > 10% 的二氧化钒薄膜。已经将掺杂改性二氧化钒薄膜应用到红外成像的非制冷焦平面阵列 (UFPA)。

2 不同掺杂方法的比较

对比以上几种掺杂方法, 不难发现, Sol-Gel 法掺杂的主要优点是能够精确控制掺杂量, 易于实现薄膜的均匀掺杂, 对掺杂薄膜的研究可以排除在制备薄膜过程中引入应力等因素对掺杂薄膜的影响。此外, 还具有工艺设备简单、在不同形状或不同材质的基底上大面积成膜、可双面一次成膜等优点。但是也有不足之处: 厚度较难控制、薄膜疏松和容易开裂。因此, 此工艺适合做机理研究, 也可应用在对薄膜的均匀性、致密度要求不高场合, 而不适合在光电集成器件上应用。

反应射频溅射法掺杂所得 VO₂ 薄膜的结构致密、与衬底粘附性好, 大面积均匀, 且此方法工艺温度低, 与 Si CMOS 工艺兼容性好, 在微测辐射热计红外焦平面的制备中已获得实际应用。在适宜气氛中利用多靶溅射或掺杂合金靶溅射, 实现 VO₂ 多晶薄膜的掺杂, 具有实际应用价值。但是, 由于该方法较难获得高纯度的 VO₂ 结构, 研究价值不高。

离子注入掺杂具有一些优点: 可在较低温度下对薄膜进行掺杂, 并且可以很方便地选择杂质原子种类、精确控制掺杂剂量、浓度和深度等工艺参数, 还可对局部区域进行选择掺杂, 具有相当的研究价值。但是也有不足之处: 由于注入能量的限制, 不能完成较厚薄膜的掺杂; 由于注入杂质离子的高斯分布, 掺杂的纵向均匀性不易控制; 高能重离子的大剂量注入会对薄膜造成损伤, 引入应力, 即使在后续退火时也难以完全消除。因为应力同样能够改变 VO₂ 结构的相变温度, 为理论上研究掺杂机理添加了变数。

与其它方法相比, 改进了的离子束增强沉积方法是既可以进行二氧化钒多晶薄膜掺杂研究, 又能实际应用于器件制作的较好方法。它的优点是, 可以方便地实现多种元素的均匀掺杂, 可以制备高质量的掺杂多晶二氧化钒薄膜, 薄膜致密、界面结合好, 与 UFPA 读出电路的 CMOS 工艺兼容, 制备的二氧化钒薄膜的 c_{T,r} 明显高于其它方法制备的薄膜。不过, 需要合适的退火条件, 以减少离子束增强沉积时在薄膜中留存 Ar 产生的应力对相变温度的影响。

3 掺杂改性原理

至今, 对掺杂改变二氧化钒结构的相变温度原因尚没有统一、完整的结论。一般都是结合各自的实验结果试图作出合理的解释。

3.1 原子尺寸理论

当杂质原子大于钒原子时, 掺杂后的二氧化钒薄膜的相变温度降低 (如 W、Mo、Ta、Nb 等), 反之则升高 (如 Al、Ge、Ga), 如果掺杂原子的尺寸与 V 接近 (如 Ti), 则相变温度没有明显的变化。

3.2 化合价理论

如果杂质元素的化合价高于二氧化钒中 V 的 4 价, 如 W⁶⁺, Mo⁶⁺, Nb⁶⁺, Ta⁵⁺ 等, 则掺杂后相变温度减低; 如果掺杂原子的化合价低于 4 价, 如: Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺ 等, 则掺杂膜的相变温度升高。如果掺杂离子的化合价等于四价, 如: Ti⁴⁺, 则掺杂不明显影响相变温度。

3.3 应力理论

杂质原子对晶格的 V 原子替位后, 如果引入

了张应力, 则相变温度降低, 引入了压应力, 则相变温度升高。这也能解释上述原子尺寸大小对相变温度影响的实验结果。R. M. Bowman 等人^[11], 直接用外加张应力的方法使 VO₂ 薄膜的转换温度降低, 证实了应力对转换温度的影响。

3.4 电荷转移机理

C. Tang 等人^[12], 以二氧化钒单晶为例, P. Jin 等人^[13], 以二氧化钒多晶薄膜为例, 研究了掺杂原子与 V 电子的电荷转移, 认为杂质原子替位后, 对高价杂质, 在 d 轨道中引入多余电子, 使 d 带间的分裂减小, 使相变温度降低。对低价杂质, 引入了定域空穴, d 轨道中电子减少, 相变温度升高。

3.5 键长理论

H. Trarieux 等人认为^[14], 对大尺寸原子, 杂质的掺入将导致原 V—V 键强行伸长, 因此需要将温度降得更低才能使原先伸长了的 V⁴⁺—V⁴⁺ 键距恢复到原长。反之, 则相变温度升高。

事实上, 对 W、Mo、Nb、Al、Ge 等许多掺杂的实验结果, 上述各种理论都能有满意的解释, 但对 F 掺杂, 实验结果是使相变温度降低, 所以无论从原子大小或化合价都不好解释。对 Cu²⁺ 的掺杂, 随着掺杂离子浓度的升高, VO₂ 的相变温度先降低后升高的现象也无法解释。

4 实验与结果

4.1 铪掺杂

实验中, 纯度为 99.7% 的 V₂O₅ 粉末被 300 kg/cm² 的压强压成溅射靶, 1.7 keV、100 mA 的 Ar 离子束以 45° 角入射 V₂O₅ 靶, 对安装在样品台上的 SiO₂/Si 衬底片作 V₂O₅ 薄膜沉积。样品台以 3 r/min 的速率旋转, 衬底片在样品台上以约 24 r/min 旋转。与此同时, 不同比例的高纯度氢、氩混合气体作考夫曼离子源的源气, 以约 10 mA 的不同束流强度、25 ~ 40 keV 的不同能量垂直注入到沉积有 V₂O₅ 薄膜的样品上。样品可用附加的红外灯加热。直径为 350 mm 的样品台可装载 8 片 3 英寸、独立旋转的样品作薄膜沉积。离子束增强沉积实验的原理图参见文献 [7]。离子束增强沉积后得到的氧化钒薄膜在 400 ~ 800 °C 的不同气氛中退火, 只要沉积条件和退火条件合适, 即可获得组

分单一的二氧化钒多晶薄膜。图 1 是 IBED 二氧化钒多晶薄膜的 X 射线衍射谱, 39.7° 附近的单一衍射峰表示, 薄膜是高度取向的 (002) 多晶二氧化钒结构。

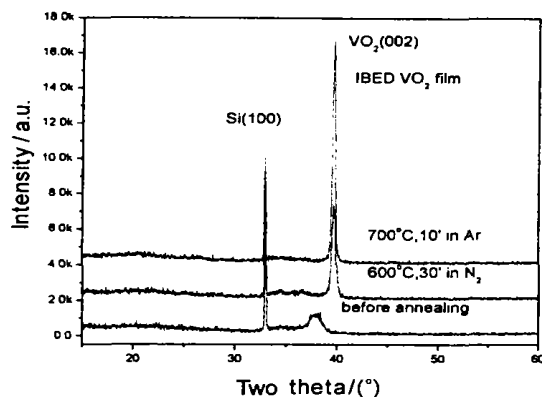


图 1 IBED VO₂ 薄膜在 Ar 和 N₂ 中退火后的结晶取向

Fig. 1 Polycrystalline orientation of IBED VO₂ films after annealing in argon and nitrogen

图 2 显示了 IBED 多晶薄膜的温度—电阻转换特性, 并与由同样原料、Sol-Gel 方法制备的二氧化钒多晶薄膜的温度—电阻转换特性作了对比。图 3 是在不同退火条件下, 掺铪二氧化钒多晶薄膜相变温度的变化。

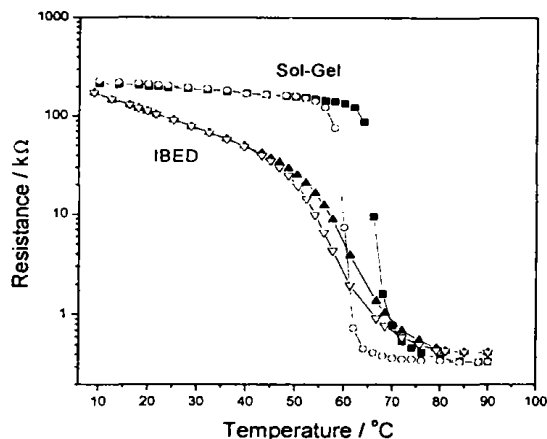


图 2 IBED 和 Sol-Gel VO₂ 薄膜的电阻—温度特性

Fig. 2 R—T curves of VO₂ films formed by IBED and Sol-Gel methods

4.2 钨掺杂

实验方法与铪掺杂相同, 不过, 溅射靶采用 V₂O₅ 和 WO₃ 的均匀混合粉体压制。图 4 是钨钒原子数比为 3:100 的掺杂二氧化钒多晶薄膜的电阻温度曲线。

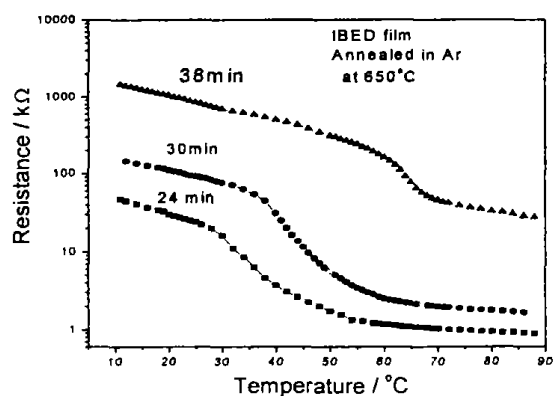
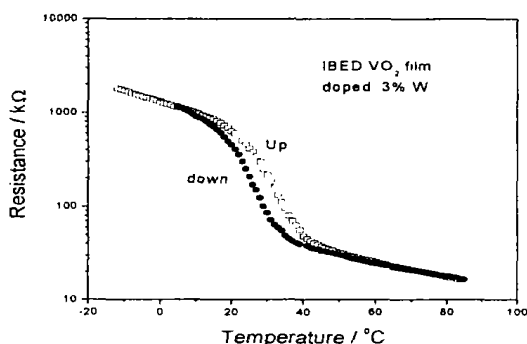


图3 掺Ar IBED薄膜的相变温度随退火时间的变化

Fig. 3 The phase transition temperature of IBED VO₂ films doped with argon changed with annealing time图4 掺钨 IBED VO₂ 多晶薄膜的电阻—温度曲线Fig. 4 Resistance—temperature curves of IBED VO₂ polycrystalline films doped with tungsten

5 讨论

对众多的氧化钒结构, 相变温度在室温附近的只有 VO₂, 为了研究掺杂对二氧化钒薄膜相变温度的影响, 首先必须制备性能良好的二氧化钒多晶薄膜; 其次, 必需用合适的方法(掺杂和引入应力)、合适的条件(如掺杂剂量、种类)使薄膜实现均匀掺杂。从上面的实验结果可见, 采用改进了的离子束增强沉积方法可以从廉价的氧化物粉体, 方便地制备出均匀掺杂的二氧化钒多晶薄膜。

从图2可见, Sol—Gel 二氧化钒薄膜的相变温度约为 67 °C (以相变曲线的中点为准), 接近于二氧化钒单晶的相变温度。而图中同样原料制备的 IBED 薄膜的相变温度降低到约 60 °C。由于采用同样原料, 可以排除原料中杂质的影响。进一步的研究表明, 用 Ar 掺杂, 不同的退火条件可以改变样品的相变温度。图3中随着退火时间的延长, 其相变温度从 35 °C 升高到 64 °C。原因似乎可以用应力理论来解释。

事实上, 在离子束增强沉积过程中 Ar⁺ 的注入, 造成对薄膜的掺杂。作为惰性元素, 掺入的 Ar 不可能以替位的形式出现, 只能出现在 VO₂ 晶格的间隙或多晶的晶界位置。根据应力理论, Ar 在间隙位置存在, 对二氧化钒结构产生张应力, 结果会使薄膜的相变温度降低; Ar 在晶界位置的存在, 对晶格产生压应力, 应当使薄膜的相变温度升高。但是, 用电子能谱对样品中 Ar 的含量分析结果指出, IBED 氧化钒薄膜样品中的 Ar, 在 600 °C 下, 10 min 后即降低到仪器的探测浓度以下, 这时, 薄膜尚未完全结晶成 VO₂ 结构。可以认为: 掺入 Ar 的绝大部分留存于晶界位置, 它们很容易在结晶退火的初期向外释放, 而留存在晶格间隙位置的 Ar 虽然数量少, 但不容易对外释放。图3中样品的相变温度降低似乎应当是间隙 Ar 产生张应力的贡献。随退火时间的延长, 间隙 Ar 在逐步外释, 导致相变温度逐渐升高。

与其他研究者的结果一致, 钨的掺入使 VO₂ 多晶薄膜的相变温度显著地降低。不过, 掺钨对相变温度减低的效果也比较混乱。例如, 同样用 W 掺杂, P. Jin 等人用离子注入^[13] 掺杂的结果是每掺 1% 的 W 原子, 相变温度降低 24 °C, 而 M. Pan 等人^[5] 用 Sol—Gel 方法同样掺 W, 在掺入 20% 后, 相变温度才从未掺杂的 62.3 °C 降低到 56 °C。图3显示, 用离子束增强沉积掺 W 的结果是, 3% 的掺杂使相变温度降低到约 29 °C。分析原因, 可能与采用的掺杂方法有关。离子注入掺杂, 由于是在成膜后进行且 W 的质量很大, 1% 的 W 注入采用 1 MeV 的高能量, 注入完成后的退火虽然能实现 W 的替位, 但在 400 °C 下, 作 60 min 的退火可能不能完全消除因注入产生的损伤, 似乎, 每掺 1% 的 W 原子, 相变温度降低 24 °C 的掺杂效果, 应当是 W 掺杂和损伤应力的共同结果。因此, 该结果也不能正比扩大。同样, 对我们的离子束增强沉积掺杂, 虽然是成膜与掺杂同步, 但也存在间隙氩产生的应力对相变温度降低的影响, 即上述掺杂结果是 W 和 Ar 掺杂的共同结果。对于文献 [5] 中的 Sol—Gel 方法掺杂, 似乎存在掺杂量过大的问题, 掺杂量过大, 很难保证 W 实现完全替位, 过量 W 在晶界中的出现反而降低了掺杂效果。

从图2和图4还可以看出, 掺杂能使多晶二氧化钒薄膜的相变滞豫减小; 同时, 由于掺入杂质对载流子的散射, 使相变时电阻率的变化减小, 这些结果与 T. J. Hanlon 等人的 Sol—Gel 方法作 Mo

掺杂^[4]结果一致。

6 结 语

适当选择掺杂元素, 对二氧化钒薄膜作掺杂改性可以有效地改变二氧化钒薄膜的相变温度。把相变温度降低到室温附近, 可以大大提高薄膜的 (T_{CT}), 在红外探测和红外室温成像方面有重要的实用价值。离子束增强沉积方法可以在制备高质量的二氧化钒薄膜的同时, 实现有效掺杂, 具有良好的掺杂研究和器件研制的实用价值。为了降低薄膜的相变温度, W 等大尺寸原子掺杂可有效地降低相变温度。

参考文献:

- [1] Macchesney J B, Guggenheim H J. Growth and Electrical Properties of Vanadium Dioxide Single Crystals Containing Selected Impurity Ions [J]. J Phys Chem Solids, 1969, 30: 225—464.
- [2] Jin P, Nakao S, Tanemura S. Tungsten Doping into Vanadium Dioxide Thermochromic Films by High—Energy Ion Implantation and Thermal Annealing [J]. Thin Solid Films, 1998, 324: 151—158.
- [3] Songwei Lu, Lisong Hou, Fuxi Gan. Surface Analysis and Phase Transition of Gel—Derived VO₂ Thin Films [J]. Thin Solid Films, 1999, 353: 40—44.
- [4] Hanlon T J, Coath J A, Richardson M A. Molybdenum—Doped Vanadium Dioxide Coatings on Glass Produced by the Aqueous Sol—Gel Method [J]. Thin Solid Films, 2003, 436: 269—272.
- [5] Mei Pan, Hongmei Zhong, Shaowei Wang, et al. Properties of

VO₂ Thin Film Prepared with Precursor VO (acac)₂ [J]. Crystal Growth, 2004, 265: 121—126.

- [6] Beteille F, Morineau R, Livage J, et al. Switching Properties of V_{1-x}Ti_xO₂ Thin Films Deposited from Alkoxides [J]. Materials Research Bulletin 1997, 8: 1109—1117.
- [7] Burkhardt W, Christmann T, Franke S, et al. Tungsten and Fluorine Co—Doping of VO Films [J]. Thin Solid Films, 2002, 402: 226—231.
- [8] 李金华, 袁宁一, 陈王丽华, 等. 用离子束增强沉积从 V₂O₅ 粉末制备高 TCR VO₂ 薄膜 [J]. 物理学报, 2002, 51 (8): 1788—1792.
- [9] Li Jinhua, Yuan Ningyi. Formation Mechanism of the VO₂ Polycrystalline Film Prepared by Modified Ion Beam Enhanced Deposition [J]. SPIE, 2004, 5774: 232—236.
- [10] Li Jinhua, Yuan Ningyi. Temperature Sensitivity of the VO₂ Polycrystalline Film Resistance Formed by Modified Ion Beam Enhanced Deposition [J]. Applied Surface Science, 2004, 233: 252—257.
- [11] Bowman R M, Gregg J M. VO₂ Thin Films; Growth and the Effect of Applied Strain on their Resistance [J]. J Materials Science: Materials in Electronics, 1998, 9 (3): 187—191.
- [12] Tang C, Georgopoulos P, Fine M E, et al. Local Atomic and Electronic Arrangements in W_xV_{1-x}O₂ [J]. Phys Rev, 1985, B31: 1000—1006.
- [13] Jin P, Tanemura S. Relationship Between Transition Temperature and x in V_{1-x}W_xO₂ Films Deposited by Dual—Target Magnetron Sputtering [J]. Jpn Appl Phys, 1995, 34: 2459—2465.
- [14] Traieux H. Effect of Substitution on the Vanadium Dioxide Phase Transition. Influence Changements [J]. Phase Prop Phys Corps Solids, 1970: 101—114.

Change of Phase Transition Temperature of Polycrystalline Vanadium Dioxide Film by Doping Methods

XIE Jian—sheng, Li Jin—hua, YUAN Ning—yi, CHEN Han—song, ZHOU Yi

(Functional Materials Laboratory, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Polycrystalline VO₂ films doped with argon and tungsten were prepared by modified Ion Beam Enhanced Deposition (IBED) method. The experiment results indicated that the phase transition temperature (T_c) of the doped IBED VO₂ films were decreased evidently compared to un—doping VO₂ films. The most of implanted Ar atoms in the as—IBED films will diffuse out before crystallization. The remaining Ar will appear at the interstitial site of the VO₂ lattice and the boundary of the grain. The effect of argon doping on the phase transition temperature was mainly contributed by the Ar at the interstitial site. Tungsten doping could decrease effectively the T_c of the vanadium dioxide film to room temperature. It is possible to increase the temperature coefficient of resistance of the films for IR application.

Key words: Vanadium dioxide film; doping modification; phase transitions