

# 用离子束增强沉积从 $V_2O_5$ 粉末制备高热电阻 温度系数 $VO_2$ 薄膜\*

李金华<sup>1)2)3)</sup> 袁宁—<sup>1)2)4)</sup> 陈王丽华<sup>2)</sup> 林成鲁<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>江苏石油化工学院信息科学系,常州 213016)

<sup>2)</sup>香港理工大学应用物理系及材料研究中心,香港,九龙)

<sup>3)</sup>中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室,上海 200050)

<sup>4)</sup>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)

(2001 年 11 月 1 日收到 2001 年 12 月 10 日收到修改稿)

采用了一种用离子束增强沉积从  $V_2O_5$  粉末直接制备  $VO_2$  薄膜的新方法,将纯度为 99.7% 的  $V_2O_5$  粉末压成溅射靶,在用 Ar 离子束溅射的同时,用氩氢混合束对沉积膜作高剂量离子注入,使沉积膜中  $V_2O_5$  的 V—O 键断裂,进而被注入的氢还原,退火后获得热电阻温度系数(TCR)高达 4% 的  $VO_2$  薄膜.高剂量的氩氢混合束注入对薄膜引入应力,使薄膜的转换温度降低、电阻-温度曲线斜率变大,是薄膜 TCR 增大的原因.

关键词:离子束增强沉积,  $VO_2$  薄膜,热电阻温度系数

PACC: 6180J, 6170T, 8115, 7220P

## 1. 引 言

非制冷焦平面阵列(UFPA)在红外探测和红外成像方面的应用前景引起了对氧化钒薄膜研究的广泛兴趣<sup>[1-3]</sup>.用  $VO_2$  薄膜制备的 UFPA 具有不需用斩波器、不需要极化、探测灵敏度高、接收波长宽等许多优点.制备  $VO_2$  薄膜的方法主要有磁控溅射沉积<sup>[4]</sup>、电子束蒸发<sup>[5]</sup>、离子束溅射沉积<sup>[6]</sup>、激光脉冲沉积<sup>[7]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[8]</sup>等.虽然,各种方法都能获得  $VO_2$  薄膜,但其性能、成本、及可生产性各不相同.目前,实用的制备方法主要是用金属 V 作靶,在氧气氛中溅射沉积  $VO_x$  ( $x \approx 2$ ) 薄膜的方法,目前实用的  $VO_x$  薄膜的热电阻温度系数(TCR)在(2—3)%<sup>[11]</sup>.

我们采用了一种制备  $VO_2$  薄膜的新方法,即利用离子束增强沉积设备,在 Ar 离子束对  $V_2O_5$  靶溅射沉积的同时,用氩、氢混合束对沉积膜作高剂量的离子束轰击,然后经适当的退火,可得到  $VO_2$  薄膜.这种方法不但可以用廉价的  $V_2O_5$  粉末为原料直接获得  $VO_2$  薄膜,而且经退火后获得的  $VO_2$  薄膜的

TCR 可高达 4%.根据我们的查证,尚未见类似方法制备  $VO_2$  薄膜的报道.

## 2. 成膜机理

传统的离子束增强沉积是以注入离子与靶原子的相互作用为主的物理过程.该物理过程主要体现在注入离子对被轰击靶的掺杂效应和损伤效应,以及由于注入离子对靶原子的碰撞和被轰击原子的反冲作用造成的沉积薄膜与衬底界面的混合作用.在我们的实验中,Ar 注入束主要体现了物理作用,即 Ar 的注入损伤效应使溅射沉积的  $V_2O_5$  薄膜中的 V—O 键断裂,使 O 能在较低的温度下被注入氢还原.由于 Ar 不会与其他原子结合,Ar 的掺杂效应只能在沉积膜中引入应力,使最终形成的  $VO_2$  薄膜的温度-电阻曲线的斜率变大,从而能提高薄膜在室温时的热电阻温度系数.同时,高剂量的 Ar 轰击也使溅射沉积薄膜致密,大大提高了沉积薄膜与衬底的粘附.氢离子的注入目的主要体现化学作用.注入的氢与被 Ar 轰击断了键的氧结合并析出,使沉积的

\* 国家自然科学基金(批准号:10175027)资助的课题.

$V_2O_5$  薄膜降价, 最终生成  $VO_2$  薄膜. 为了使  $V_2O_5$  薄膜的溅射沉积与氩氢混合离子束轰击的降价作用协调, 必须严格控制物理与化学作用的相关性, 即严格控制溅射沉积速率和注入条件. 在离子束增强沉积过程中, 由于溅射沉积与离子束轰击同时进行, 氩对  $V_2O_5$  薄膜的降价作用会比较均匀, 从而生成的  $VO_2$  薄膜的成分也会比较均匀.

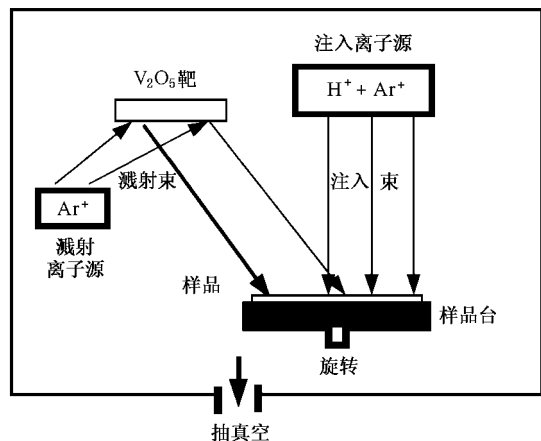


图1 离子束增强沉积系统示意

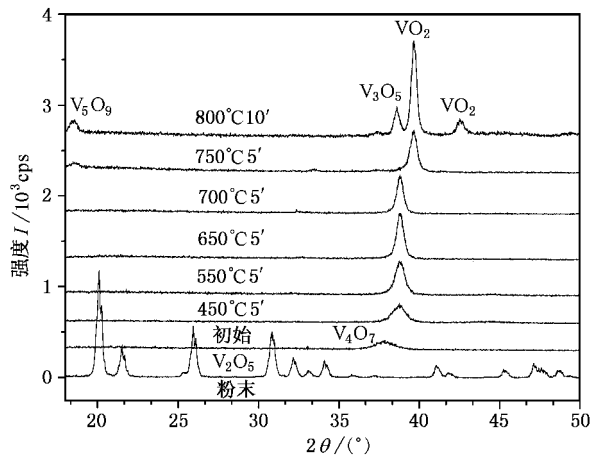


图2 IBED薄膜在氮气中退火前后的XRD谱

在我们的实验中, 纯度为 99.7% 的  $V_2O_5$  粉末被  $300\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  的压强压成溅射靶,  $1.7\text{keV}$ ,  $100\text{mA}$  的  $\text{Ar}$  离子束以  $45^\circ$  角入射  $V_2O_5$  靶, 对安装在样品台上的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底片作  $V_2O_5$  薄膜沉积. 样品台以  $3\text{rpm}$  的速率旋转. 与此同时, 比例为 5:1 的高纯度氩氢混合气体作考夫曼离子源的源气, 以  $10\text{mA}$  的束流,  $40\text{keV}$  的能量无分析地垂直注入到沉积有  $V_2O_5$  薄膜的样品上. 样品可用附加的红外灯加热. 直径为

$350\text{mm}$  的样品台可装载 12 片 3 英寸的样品作薄膜沉积. 图 1 是我们采用的离子束增强沉积实验示意图.

### 3. 实验结果

对离子束增强沉积后的样品在氮、氩、氧的不同气氛中作  $400\text{--}800^\circ\text{C}$  的快速退火, 然后作 x 射线衍射 (XRD)、红外反射谱、原子力显微镜分析、扫描电子显微镜 (SEM) 观察和电学性能测试. 图 2 显示了氮气氛下不同条件退火前后样品的 XRD 谱, 还列出了  $V_2O_5$  粉末的 XRD 衍射图谱, 图 3 为 IBED 样品退火前后的原子力显微镜观察结果, 图 4 为在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上离子束增强沉积薄膜截面的扫描电子显微镜照片. 图 5 为过量氩注入后在薄膜和衬底中生成气泡的 SEM 照片. 图 6 为氮气氛中  $800^\circ\text{C}$  退火后 IBED 样品的温度-电阻特性曲线.

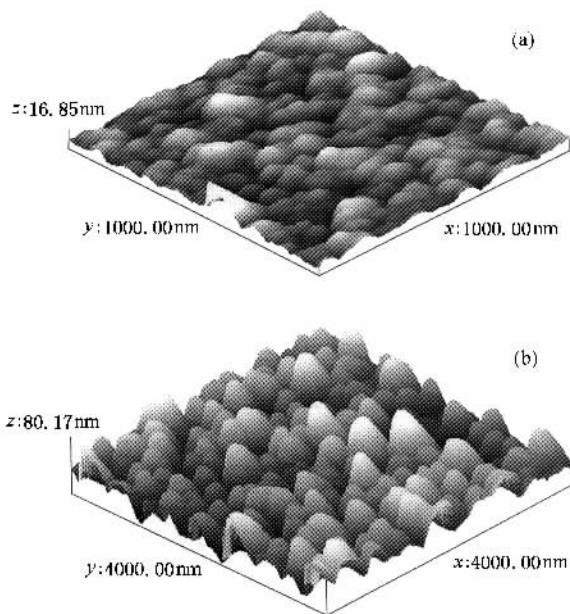


图3 IBED薄膜退火前(a)和退火后(b)的原子力显微镜图片

### 4. 讨 论

在我们的离子束增强沉积实验中, 由于  $V_2O_5$  靶是用粉体压成, 比较疏松, 在  $\text{Ar}$  离子束的溅射下, 应当是以  $V_2O_5$  的分子和分子团沉积在样品上, 形成疏松的薄膜. 在高剂量的氩氢混合束的轰击下,  $V_2O_5$  的分子中的  $\text{V-O}$  键会被打断, 使注入的氢离子比

较容易与氧结合,形成钒氧化物的非晶或小颗粒多晶.这种钒氧化物的种类取决与注入氢的剂量和薄膜在注入过程中的温度高低.从图 2 可见,衬底不加热的 IBED 薄膜已经完全没有  $V_2O_5$  结构,它的 XRD 谱基本是  $V_4O_7$  的小颗粒多晶结构.随后的 450—700℃ 氮气退火,使薄膜逐步趋向于  $V_3O_5$ ,并在 750℃ 时转换成  $VO_2$  单相结构.退火温度继续升高到 800℃ 时,IBED 薄膜中出现了  $V_3O_5$  和  $V_5O_9$  等低于四价的氧化钒结构,其原因可能是烘烤过程中薄膜失氧引起.虽然,氧化钒可以有高达 17 种不同的结构,实验中较难获得单一结构的氧化钒薄膜.但从图 2 可见,对由  $V_2O_5$  靶溅射沉积的薄膜作氩、氢混合束注入,经适当退火后可以获得单相的  $VO_2$  薄膜.

对  $V_2O_5$  靶作离子束增强沉积,所得薄膜的表面形貌可以从图 3 看出.图 3 为 IBED 薄膜退火前后的原子力显微镜图片.退火前,薄膜比较平整,可以看到表面的多晶团.经 750℃ 5min 退火后,已经形成的  $VO_2$  晶粒尺寸明显变大,表面不平整度加大.从图 4 显示的  $SiO_2/Si$  衬底上 IBED 薄膜的扫描电子显微镜截面照片可见,由  $V_2O_5$  靶溅射沉积的薄膜,经高剂量离子束轰击后,已经相当致密,IBED 薄膜与  $SiO_2$  层的界面已经模糊,表明 IBED 沉积薄膜对衬底的粘附良好.对薄膜的腐蚀试验表明,与仅作溅射沉积的薄膜不同,退火后的 IBED 薄膜能经受 KOH、Al 腐蚀液等多种化学试剂的长时间腐蚀,它在硝酸中有较快的腐蚀速率.它与光刻胶有很好的粘附.而仅作溅射沉积的氧化钒薄膜即使用水、酒精和丙酮也能容易地擦除.这表明,IBED 薄膜已经具备了器件工艺的要求.

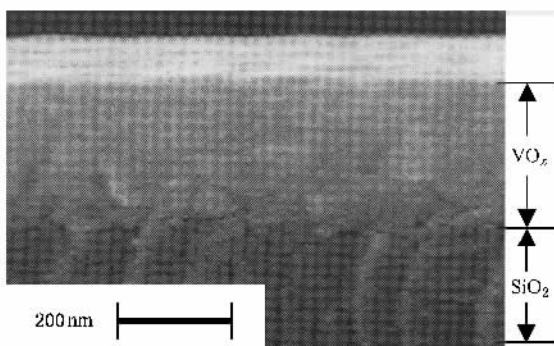


图 4  $SiO_2/Si$  衬底上 IBED 薄膜截面的 SEM 照片

实验证明,为了获得  $VO_2$  结构的 IBED 薄膜,对氩氢混合注入的剂量有比较严格的要求.注入剂量

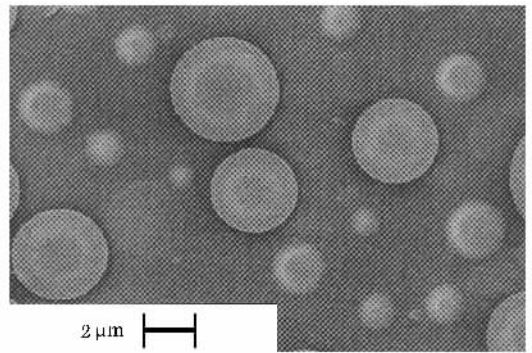


图 5 过量 Ar 注入在薄膜和衬底中形成的气泡

低则使溅射膜中的氧不能充分还原,不能实现  $V_2O_5$  的恰当降价,得不到  $VO_2$  结构.注入剂量过高则会在薄膜,甚至在衬底中产生大的气泡,对薄膜的平整度、电学性能和工艺性能产生影响.图 5 显示了超剂量注入后在 IBED 薄膜中形成的 Ar 气泡.这些气泡在随后的热处理过程中的破裂会使薄膜变得不连续.

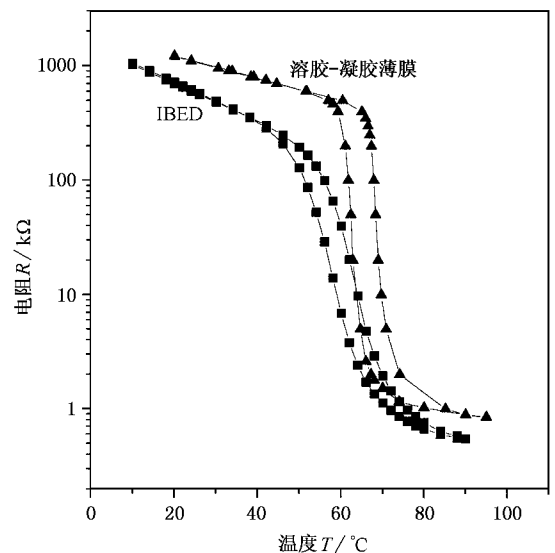


图 6 IBED 和溶胶-凝胶  $VO_2$  薄膜的电阻-温度变化曲线

氧化钒薄膜的转换特性是表征其结构的重要依据. $VO_2$  具有钒氧化物中惟一接近室温的转换温度,其单晶的转换温度约 68℃.在该温度附近,温度变化 0.3℃,其电阻率将降低多达 5 个量级.对于各种方法制备的  $VO_2$  多晶薄膜,其转换温度、电阻率变化、相变弛豫都会与单晶有较大差别.原因是多晶薄膜的晶界和晶格畸变降低了薄膜的开关特性.多晶薄膜中,晶粒间界导致晶相转换传播的不连续性,

晶相转变的传递需要额外的热能去推动,才能使相变越过晶界<sup>[9]</sup>.对我们的 IBED 薄膜,图 6 显示了经 800℃,10min 氮气退火后的电阻-温度曲线.从图 6 可见,该 IBED 薄膜具有  $VO_2$  的结构特点,它的电阻经约 30℃的变化,降低了两个多量级,其转换温度约为 50℃,并有约 4℃的温度弛豫.为了比较,图 6 中还显示了我们用 sol-gel 法制备的  $VO_2$  薄膜的开关特性曲线<sup>[10]</sup>.该溶胶-凝胶薄膜的转换温度接近  $VO_2$  单晶的转换温度,约 67℃,但温度弛豫较大,约 6℃.IBED 薄膜转换温度降低和电阻-温度曲线斜率变大的原因也许可以用 Ar 离子的掺杂效应来解释.

不少研究者用 sol-gel 掺杂和离子注入的方法研究了掺杂时  $VO_2$  薄膜转换温度的影响<sup>[11-14]</sup>.用离子注入的方法对  $VO_2$  薄膜作 W 掺杂,使掺杂的  $VO_2$  薄膜的转换温度降低 24℃(at 1%)<sup>[15]</sup>.得到的结论是如果在替位位置的杂质原子的半径比  $V^{4+}$  离子的半径大,如 W,该杂质原子对  $VO_2$  晶格引入了张引力,使转换温度降低,反之则增大.文献 16 则直接用外加张引力的方法使  $VO_2$  薄膜的转换温度降低,证实了引力对转换温度的影响.也有人认为,转换温度的改变与掺杂原子的化合价有关<sup>[17]</sup>,如果杂质原子的化合价大于 4+ 价,如  $W^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Nb^{5+}$  则转换温度降低,如杂质原子的化合价低于或等于 4+,如  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ , 则转换温度上升.实验结果表明,当有 1% 原子数的 W 的掺入,将会使转换温度降低<sup>[12,18]</sup>,而  $Al^{3+}$  的掺入则会使  $VO_2$  薄膜的转换温度从 68℃ 升高到 72℃<sup>[13]</sup>.对我们的离子束增强沉积,注入的 Ar 离子既不会成为替位原子,也没有化合价可言,它只可能以间歇原子的方式存在于晶体中或以原子团(气泡)的方式存在于晶界.所以,关于原子大小和化合价高低的两种解释都不适用.但 Ar 的存在,无论是在间歇位置还是在晶界位置都会引入应力,使  $VO_2$  结构的原子排列变形,使它在从半导体相向金属相转变时,V 原子外层 d 电子的能带交叠可以在较低的温度发生.可能这就是 IBED  $VO_2$  薄膜转换温度降低的原因. Case<sup>[19]</sup>用电子束蒸发金属 V 沉积  $VO_2$  薄膜,同时用  $Ar^+$  离子轰击,最后

在 520℃ 做退火处理,  $VO_2$  薄膜的转换温度从 67℃ 降低到 47℃<sup>[19]</sup>,成膜方法不同,但结果类似.至于氢离子的注入,由于它细小的原子尺寸导致的高速迁移,可能它的作用还是以与氧的结合,从而造成对氧化钒的降价为主.

$VO_2$  薄膜的热电阻温度系数是室温红外成像追求的重要参量,TCR 的大小对单晶而言主要决定于晶体的激活能<sup>[20]</sup>,对多晶结构,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<sup>[21]</sup>,使热电阻温度系数下降.氧缺位在禁带中引入受主能级,同样也导致了激活能下降.对我们的 IBED  $VO_2$  薄膜,它在室温附近的 TCR 达到 4%,高于其他方法形成的薄膜的 TCR.其原因可能与 IBED 薄膜的成膜机理有关.由于 IBED 工艺使生成薄膜非常致密,实测薄膜密度达  $4.23g \cdot cm^{-3}$ ,与  $VO_2$  单晶密度  $4.34g \cdot cm^{-3}$  十分接近.合适剂量的氢注入和恰当的退火条件使薄膜中的氧缺位较少,可能这是 TCR 大的原因.实验证明,对不恰当的注入条件和退火条件,样品的 TCR 要小得多.另外,Ar 引入后也在薄膜中引入了应力,使得 IBED  $VO_2$  薄膜的温度-电阻率曲线在相变前的斜率明显变大(如图 6 所示),也直接导致了 IBED 薄膜 TCR 的增大.

## 5. 结 论

用氩、氢混合束对从  $V_2O_5$  粉末靶溅射沉积的薄膜作合适剂量的离子束增强沉积和恰当条件的退火,可以获得热电阻温度系数高达 4% 的  $VO_2$  薄膜.高剂量的 Ar 注入会打断溅射沉积的  $V_2O_5$  薄膜的 V—O 键,使氧容易与注入氢化合,使  $V_2O_5$  结构降价.Ar 注入还能使沉积薄膜与衬底的结合牢固,使薄膜致密.Ar 的掺杂使薄膜产生应力,使 IBED  $VO_2$  薄膜从半导体相向金属相转换的温度大大降低,使转换温度-电阻曲线的斜率变大,加大了薄膜在室温附近的热电阻温度系数.这是一种制备  $VO_2$  薄膜的经济、实用的新方法.

- [ 1 ] Balcerak R S 1999 *Proc. SPIE* **3698** 110
- [ 2 ] Cui J Z, Da D A and Jiang W S 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 454 ( in Chinese ) 崔敬忠、达道安、姜万顺 1998 *物理学报* **47** 454 ]
- [ 3 ] Chen C H, Yi X J, Zhao X R and Xiong B F 2001 *Sensors and Actuators A* **90** 212
- [ 4 ] Cui J Z, Da D A and Jiang W S 1998 *Appl. Surf. Sci.* **133** 225
- [ 5 ] Lee M H and Kim M G 1996 *Thin Solid Films* **286** 219
- [ 6 ] Chain E E 1986 *J. Vac. Soc. Technol. A* **5** 1836
- [ 7 ] Kim D H and Kwok H S 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 3188
- [ 8 ] Partlow D P, Gurkovich S R, Radford K C and Denes L J 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 443
- [ 9 ] Borek M, Qian F, Nagabushnam V and Singh R K 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3288
- [ 10 ] Yuan N Y, Li J H and Lin C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 852 ( in Chinese ) 袁宁一、李金华、林成鲁 2002 *物理学报* **51** 852 ]
- [ 11 ] Burkhard W, Christmann T, Meyer B K *et al* 1999 *Thin Solid Films* **345** 229
- [ 12 ] Jin P, Nakao S and Tanemura S 1998 *Thin Solid Films* **324** 151
- [ 13 ] Lu S W, Hou L S and Gan F X 1999 *Thin Solid films* **353** 40
- [ 14 ] Ozer N, Sabuncu S and Cronin J 1999 *Thin Solid Films* **338** 201
- [ 15 ] Macchesney J B and Guggenheim H J 1969 *J. Phys. Chem. Solids* **30** 225
- [ 16 ] Bowman R M and Gregg J M 1998 *J. Materials Science : Materials in Electronics* **9** ( 3 ) 187
- [ 17 ] Phillips T E, Murphy R A and Poehler T O 1987 *Mater. Res. Bull.* **2** 1109
- [ 18 ] Jin P and Tanemura S 1995 *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 2459
- [ 19 ] Case F C 1987 *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** 1762
- [ 20 ] Liddiard K C, Reinhold O, Ringh U and Jansson C 1998 *Proc. SPIE* **3379** 115
- [ 21 ] Felde B, Niessner W and Schalch D 1997 *Thin Solid Films* **305** 61

## Preparation of vanadium dioxide thin film with high temperature coefficient of resistance from $V_2O_5$ powder by ion beam enhanced deposition \*

Li Jin-Hua<sup>1,2,3)</sup> Yuan Ning-Yi<sup>1,2,4)</sup> H L W Chan<sup>2)</sup> Lin Cheng-Lu<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Information Science, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China )

<sup>2)</sup> Department of Applied Physics and Material Research Center, the Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, China )

<sup>3)</sup> Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China )

<sup>4)</sup> State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China )

( Received 1 November 2001 ; revised manuscript received 10 December 2001 )

### Abstract

A new method was employed to prepare  $VO_2$  thin film directly from  $V_2O_5$  powder. Pressed  $V_2O_5$  powder of 99.7% purity was used as sputtering target by argon ion beam. The hydrogen and argon ions mixing beam was implanted into the deposited vanadium oxide film. The bombardment of  $Ar^+$  could break V—O bond of  $V_2O_5$  molecules in the deposited film and the implanted  $H^+$  resulting in deoxidization of  $V_2O_5$  to  $VO_2$  thin film. After annealing,  $VO_2$  film with temperature coefficient of resistance (TCR) as high as 4% was obtained. The TCR increasing was due to the stress introduced in film by implantation of argon ions with high doses, which decreases the transition temperature of the  $VO_2$  film by ion beam enhanced deposition and the enlarged slope of resistance-temperature curve.

**Keywords** : ion beam enhanced deposition, vanadium dioxide thin film, thermal coefficient of resistance

**PACC** : 6180J, 6170T, 8115, 7220P

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10175027 ).