

超高温系数 $V_{0.97}W_{0.03}O_2$ 多晶 薄膜的制备研究*

李金华[†] 袁宁一 谢太斌 但迪迪

(江苏工业学院信息科学系, 功能材料实验室, 常州 213016)

(2006 年 4 月 6 日收到, 2006 年 8 月 10 日收到修改稿)

将 V_2O_5 粉体与 WO_3 粉体均匀混合并压制成靶, 用离子束增强沉积加后退火技术在 SiO_2 衬底上制备掺钨 VO_2 多晶薄膜. X 射线衍射表明, 薄膜取向单一, 为 VO_2 结构的 [002] 相, 晶格参数 d 比 VO_2 粉晶增大约 0.34%; 薄膜从半导体相向金属相转变的相变温度约 28°C, 室温 (300 K) 时的电阻-温度系数 (TCR) 可大于 10%/K, 是目前红外热成像薄膜 TCR 的四倍. W 离子的半径大于 V 离子的半径, W 的掺入在薄膜中引入了张应力, 使薄膜相变温度降低到室温附近, 是 IBED $V_{0.97}W_{0.03}O_2$ 薄膜的室温电阻温度系数提高的原因.

关键词: 二氧化钒薄膜, 薄膜掺杂, 离子束增强沉积

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

1. 引 言

室温红外探测和成像用的是薄膜的温敏特性, 薄膜材料的温度系数越高, 同样器件的探测率就越高. 由于单晶二氧化钒的电阻-温度系数 (TCR) 决定于晶体激活能, 对本征二氧化钒单晶半导体相时禁带宽度为 0.5 eV, 理论上其 TCR 为 6.7%/K. 多晶二氧化钒材料的温度系数主要决定于二氧化钒晶体激活能、氧空位、晶粒间界等. 氧空位、晶粒间界的存在降低了激活能, 从而也降低了 TCR. 因此, 多晶二氧化钒薄膜的质量越接近单晶材料, 其温度系数也越接近于二氧化钒单晶的温度系数. VO_x ($x \sim 2$, $x \neq 2$) 薄膜的 TCR 不如 VO_2 多晶薄膜的高, VO_2 多晶薄膜的 TCR 不如单晶二氧化钒的 TCR 高, 二氧化钒薄膜的极限 TCR 为 6.7%/K. 因为氧化钒敏感膜在非制冷焦平面阵列 (UFPA) 应用中是沉积在氮化硅等无定型衬底上, 不可能形成二氧化钒单晶薄膜, 所以, 靠常规方法制备的二氧化钒多晶薄膜的 TCR 无法进一步提高. 目前, 室温红外成像实际应用的大多为 VO_x ($x \sim 2$) 薄膜, 其 TCR 在 (2%—3%)/K.

注意到二氧化钒晶体从半导体相向金属相转变

时, 在 0.2°C 左右的范围内, 可使材料的电阻率改变四个数量级. 即在相变区的温度系数远高于在半导体相的温度系数. 但二氧化钒晶体典型的相变温度约 68°C, 无法在室温红外成像中使用. 如果能使薄膜的相变温度降低到室温附近, 适当延展薄膜相变的发生范围, 就可以实现大大提高二氧化钒多晶薄膜在室温附近的 TCR.

对二氧化钒结构的掺杂研究证明, W 掺杂可以明显地降低薄膜的相变温度. Jin 等人^[1]用高能离子注入的方法对 VO_2 薄膜作了掺 W 研究, 为掺杂降低相变温度提供了良好效果的实例. Soltani 等人^[2]用反应脉冲激光沉积方法 (RPLD) 研究了 VO_2 薄膜作 W-Ti 共掺杂对相变温度和相变弛豫的影响. Pan 等人^[3]用 sol-gel 方法对 VO_2 薄膜作了钨掺杂研究. 似乎, 大家都有用掺杂降低 VO_2 薄膜相变温度, 提高其室温 TCR 的意图. 但目前还未看到将 VO_2 薄膜的相变温度降低到室温, 而使其室温 TCR 大大提高的资料. 本文将简要介绍用改进了的离子束增强沉积 (IBED) 方法将 VO_2 多晶薄膜的制备与掺钨同步完成的实验, 以及室温时 TCR 高达 10%/K 的 IBED 掺钨 VO_2 多晶薄膜的性能特点.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10675055), 江苏省自然科学基金 (批准号: BK2005023) 和常州市工业科技攻关基金 (批准号: CE2005027) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: jhli@jpu.edu.cn

2. 实 验

用不同原子比的高纯度 WO_3 粉体与高纯度 V_2O_5 粉体均匀混合,再在玛瑙罐中以 30 r/min 的速率球磨 2 h,获得充分混合的溅射靶原料.在 20 MPa 的压强初压后,再作 30 min 200 MPa 的等静压,制成离子束增强沉积的溅射靶.本实验采用离子束增强沉积装置的示意图见文献 [4].该方法是用氩离子束对 $V_2O_5-WO_3$ 粉末靶溅射,并对溅射沉积到样品上的薄膜作 Ar^+/H^+ 混合离子束的高剂量、大束流的注入,通过物理和化学的共同作用来制备高性能二氧化钒薄膜^[5].具体地说,将 1.7 keV, 100 mA 的 Ar 离子束以 45°角入射 $V_2O_5-WO_3$ 靶,对安装在样品台上的 SiO_2/Si 衬底片作 W 掺杂 V_2O_5 薄膜沉积.样品台以 3 r/min 的角速度旋转,衬底片在样品台上以 24 r/min 的角速度自转.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 的束流强度、不同能量垂直注入到沉积有 W 掺杂氧化钒薄膜的样品上.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 7.6 cm、独立旋转的待沉积样品.沉积膜的厚度可以通过调节沉积时间和工艺条件来改变.本实验样品未采用加热沉积,氧化钒薄膜厚度约 0.24 μm ,沉积在二氧化硅厚度为 560 nm 的 SiO_2/Si 衬底上.对离子束增强沉积的薄膜样品,在氮、氩气氛中作不同条件的退火,获得结晶良好的掺杂多晶二氧化钒薄膜($V_{1-x}W_xO_2$, x 为掺杂原子比).

3. 性能测试

对 IBED 掺杂二氧化钒多晶薄膜样品作 X 射线衍射以测定其结晶取向;对薄膜作扫描电子显微镜观测分析以确定多晶薄膜的形貌;对薄膜作微区电子能谱(EDS)测量掺杂薄膜的成分;测量薄膜样品的电阻随温度的变化曲线,观察二氧化钒多晶薄膜从半导体相向金属相转变的相变特性,确定掺杂 VO_2 多晶薄膜的相变温度、相变弛豫和室温附近的电阻-温度系数.

4. 结果与讨论

图 1 是掺钨 VO_2 多晶薄膜的 X 射线衍射谱,从

图可见,退火前,离子束增强沉积获得的是完全不同于 V_2O_5 源材料结构的非晶,在 550℃ 以上的 N_2 气氛退火后,薄膜结晶成为单一取向的二氧化钒多晶结构.取向为 VO_2 的 [002] 相.图中还画出了未掺杂 IBED VO_2 多晶薄膜的 XRD 衍射谱,在 2θ 小于 60° 范围,IBED 掺杂薄膜的衍射谱只出现 32.94° 和 39.6° 附近两个衍射峰.在 $2\theta = 69.13^\circ$ 处有一个强度约为 32.94° 峰强度百倍以上的最强峰(太强,图中未显示).由于样品衬底为定向切割的 (100) 单晶硅片,具有金刚石结构.单晶硅的晶格常数为 0.357 nm,对不同晶面,密勒指数不同,晶面间距也不同.对 Si (400) 面, $d_4 = d/4 = 0.135772$ nm.根据 X 射线衍射的布拉格公式 $2d\sin\theta = k\lambda$, $2\theta = 69.13^\circ$ 峰是 Si (400) 晶面 $k = 1$ 的衍射峰,而 $2\theta = 32.94^\circ$ 是 Si (400) 晶面的谐波($\lambda/2$)衍射峰.显然, W 的掺入,并未影响薄膜的单一取向,即离子束增强沉积制备的掺 W 薄膜具有良好的二氧化钒结构.

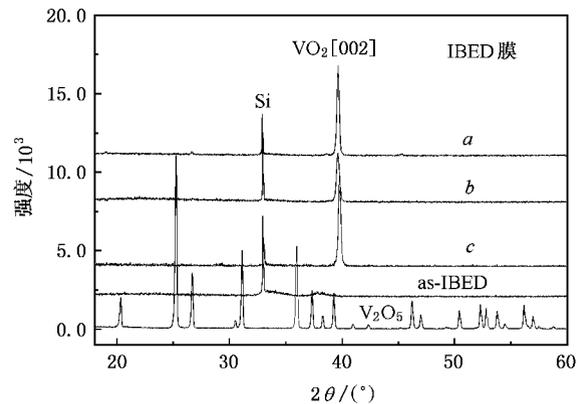


图 1 掺钨 VO_2 薄膜与其他薄膜的 XRD 谱的比较(曲线 a, b 分别为 630℃ 和 550℃ 的 N_2 气氛退火后, c 为未掺杂)

图 2 是掺 W 离子束增强沉积二氧化钒多晶薄膜的 SEM 截面照片.由它可见,退火前,薄膜的表面比较平整.在 630℃ 20 min 的氮气退火后,薄膜结晶、表面粗糙.经 3 h 的离子束增强沉积,获得了约 240 nm 厚的薄膜.用 Scherrer 公式 $D = 0.89 \lambda / B \cos\theta$,可计算晶粒的尺寸.式中, D 为晶粒直径, λ 为 X 射线波长, θ 为衍射角, B 为 X 射线衍射峰的半高度的全宽度.本实验采用 Cu 的 $K\alpha$ 射线衍射,主线 $K\alpha_1$ 的波长为 0.15406 nm,对衍射峰的几何宽化,在 D/MAX-2500 衍射仪中,用美国 MDI 公司的 Jade 软件对半高宽作了修正,然后用 Scherrer 公式计算给出.对上述掺钨 VO_2 薄膜,得到的晶粒大小约 39.3 nm.

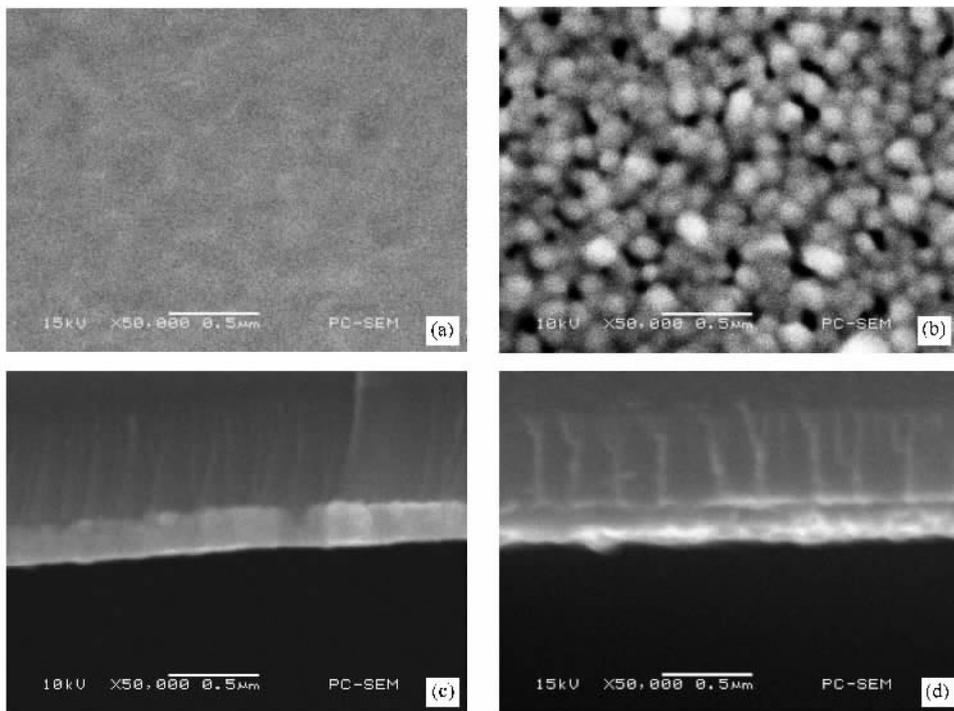


图2 掺钨离子束增强沉积二氧化钨多晶薄膜退火前后的 SEM 照片 (a)退火前表面 (b)退火后表面; (c)退火前截面 (d)退火后截面

图3显示了用 SEM-EDS 分析设备(型号:JEOL JSM-6360LA)测试的退火前后掺钨 IBED 氧化钒薄膜的电子能谱.退火前,由于大束流的 Ar^+/H^+ 注入,在薄膜中出现了明显的 Ar 峰.在退火后的薄膜中,Ar 的含量已经降低到仪器的分析灵敏度以下.另外,由仪器直接给出的 W 掺杂量的测量结果表明,在薄膜不同区域测得的 W/V 比有一定起伏,在 2.5%—3.8% 的范围,可能因为 W 的能谱峰位落在衬底 Si 的强峰区,对测量精度有较大影响,也可能

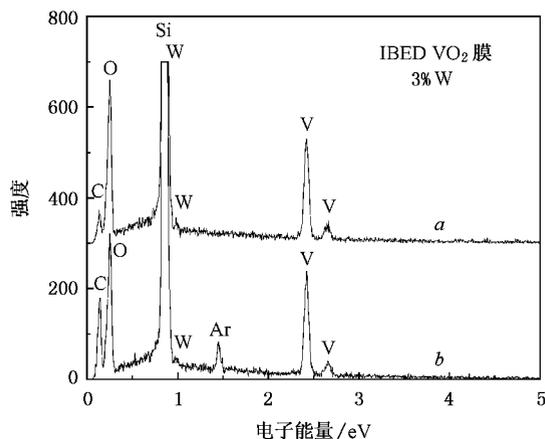


图3 掺钨 IBED VO_2 薄膜成分的电子能谱(曲线 a 为 630°C , 16min, N_2 气氛退火后,曲线 b 为退火前)

缘于粉体混合的不均匀.

图4为掺杂和未掺杂离子束增强沉积二氧化钒薄膜的温度-电阻变化曲线,为了比较,图中同时画出了采用相同 V_2O_5 原料、用溶胶-凝胶方法制备的二氧化钒薄膜的温度-电阻变化曲线^[6].可以看出,三种薄膜都具有 VO_2 结构典型的相变特性.对应于溶胶-凝胶薄膜、未掺杂 IBED 薄膜和掺 3at% W 的 IBED 薄膜,其相变温度分别为 68°C , 64°C 和 28°C

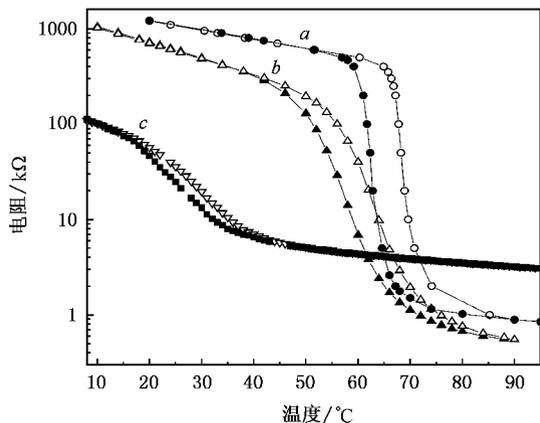


图4 掺钨 VO_2 薄膜的电阻-温度特性与其他 VO_2 薄膜特性的比较(曲线 a 为 sol-gel VO_2 薄膜;b 为未掺杂 IBED VO_2 薄膜;c 为掺 3% W 的 IBED VO_2 薄膜)

(以相变中间温度计算). 三者的相变弛豫分别为 6°C 、 4°C 和 2.5°C . 从半导体相向金属相转变时, 三种薄膜电阻改变的数量级分别为 2.5、2.3 和 1.3.

从掺钨 IBED 薄膜的升温电阻-温度曲线(图 5) 可以清楚地看出, 由于掺杂, 离子束增强沉积法制备的 VO_2 多晶薄膜的相变温度已经降低到室温. 相对于 VO_2 单晶陡峭的相变曲线, 掺杂 IBED 多晶薄膜的相变曲线比较平缓. 在 $24\text{--}32^\circ\text{C}$ 区域, 电阻-温度曲线接近直线. 在 300 K 时薄膜的 TCR 高达 $10.14\%/K$.

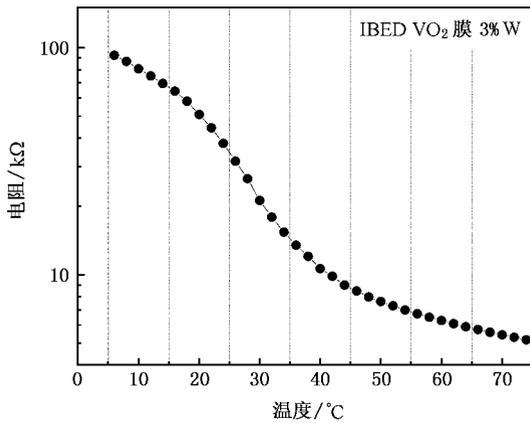


图 5 掺 3% W 的 IBED VO_2 薄膜的电阻温度

掺杂影响 VO_2 晶体相变温度的原因可用产生应力^[7,8]、化合价替代^[9]、键长变化^[10]等多种观点来定性说明, 但至今没有统一的理论能定量解释. 根据已有理论, 掺 W 使 VO_2 薄膜的相变温度降低, 似乎

可以这样来定性解释: 即, 由于 VO_2 是离子化合物, 掺杂离子 W^{6+} 的尺寸大于 V^{4+} 离子尺寸, W^{6+} 对 V^{4+} 的替位, 导致离子键强行伸长, 使 VO_2 晶格产生张应力, 从而使其相变温度降低; 或者, 由于化合价不同, W^{6+} 对 V^{4+} 的替位, 在 d 轨道中引入多余电子, 使 d 轨道的能带间隙减小, 使相变温度降低. 在我们的实验中, 由 XRD 衍射结果可以得到: 由于 W 的掺入, 使薄膜 VO_2 结构的晶格参数 d 产生了变化. 图 6 显示了掺钨、掺钽和未掺杂 IBED VO_2 薄膜 [002] 相的 XRD 衍射峰的位移. W 的尺寸比 Ta 大, 掺入同样数量的 W, 比掺 Ta 和不掺杂的 IBED 薄膜的 d 大, 比 VO_2 晶粉的 d 大了 0.34% . 这说明, 掺杂部分改变了晶胞体积, 产生了张应力. 详细比较可见表 1.

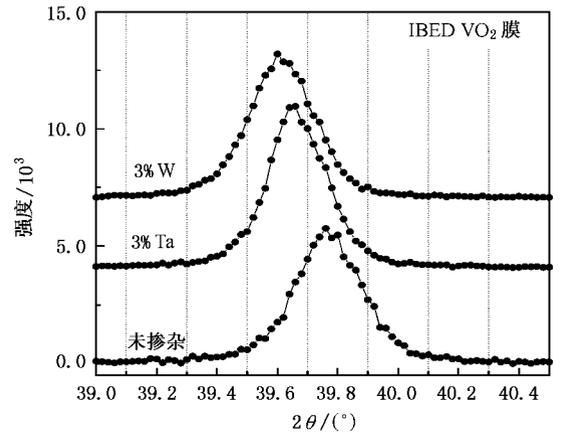


图 6 掺 W、掺 Ta 和未掺杂 IBED VO_2 薄膜 XRD 谱(002) 的位移

表 1 VO_2 结构 [002] 相的晶格参数 d

	VO_2 粉晶 ^[11]	未掺杂 IBED 薄膜	掺 3at.% Ta IBED 薄膜	掺 3at.% W IBED 薄膜
峰位 (2θ) ($^\circ$)	39.760	39.720	39.660	39.619
d/nm	0.22652	0.22674	0.22707	0.22729
d 增大/%	0.00	0.10	0.24	0.34

三种 IBED 薄膜的退火条件为 630°C , 16 min, 高纯 N_2

与 Jin 等人得到的每掺 1at.% W, 相变温度降低 24°C 的结果^[1], 和 Soltani 等人得到了每掺入 1 at.% 的 W, 相变温度降低 22.85°C 的结果相比^[2], 我们的结果似乎偏小, 只有约 $13^\circ\text{C}/\text{at.}\%$. 其差别可能是低剂量掺杂对相变温度的降低的结果不能对高剂量掺杂作正比递推. 从 Pan 等人的掺钨结果^[3], 在掺入 20at.% 后, 相变温度仅从未掺杂的 62.3°C 降至 56°C 来看, 似乎证实了这种看法. 但在他们的实

验中, 掺入的杂质似乎没有完全替位, 严重影响了掺杂效果.

事实上, 从图 4 可见, 未掺杂的 IBED 二氧化钒多晶薄膜的相变温度已经比用溶胶-凝胶法制备的二氧化钒多晶薄膜的相变温度降低. Ar 是惰性元素, 不能对 VO_2 晶胞中的 V 替位, 只能以间隙原子形态留存于晶胞, 或集中到晶界. 晶胞中的间隙氩将对晶胞产生张应力, 使 VO_2 薄膜的相变温度降低.

晶界中的氩将对晶胞产生压应力,使 VO_2 薄膜的相变温度升高.图 3 中 EDS 谱测量结果显示,在退火后,IBED 薄膜中的 Ar 很快外释,含量已经降低到仪器的探测灵敏度以下.说明,注入的大部分氩已经在 IBED 薄膜结晶过程中对外释放.但是,从未掺 W IBED 薄膜的相变温度降低的结果来看,应当仍有少量的 Ar 在晶胞中留存,产生张应力,使薄膜的相变温度降低.所以,图 4 中掺钨 IBED VO_2 薄膜的相变温度的降低应当是 IBED 方法成膜时掺 Ar 和掺钨的共同结果.

实验结果表明,IBED VO_2 薄膜半导体相的电阻率由结晶退火的条件决定^[12],掺杂薄膜从半导体相向金属相转变时,薄膜电阻的改变量比未掺杂样品小,主要归因于掺杂样品金属相时电阻的升高,因为

薄膜中杂质原子对载流子的散射是薄膜金属相电阻增加的主要原因.

5. 结 论

钨掺杂能明显改变离子束增强沉积 VO_2 多晶薄膜的相变温度.原子比为 3% 的 W 掺杂,没有明显改变 VO_2 薄膜的结晶取向,使薄膜的相变温度降低到约 28°C ,其 300 K 时的 TCR 高达 $10.14\%/K$,对薄膜的室温红外探测应用有重要意义. W^{6+} 离子的半径大于 V^{4+} 离子的半径,W 的掺入,使薄膜的晶格参数 d 增大,在薄膜中引入了张应力,使薄膜相变温度降低到室温附近,从而大大提高了 IBED $\text{V}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2$ 薄膜的室温温度系数.

- [1] Jin P , Nakao S , Tanemura S 1998 *Thin Solid Films* **324** 151
- [2] Soltani M , Chaker M , Haddad E , Kruzelecky R V , Margot J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1958
- [3] Pan M , Zhong H , Wang S , Liu J , Li J , Chen X , Lu W 2004 *Crystal Growth* **265** 121
- [4] Li J H , Yuan N Y , Chan H L W , Lin C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1788 (in Chinese) [李金华、袁宁一、陈王丽华、林成鲁 2002 物理学报 **51** 1788]
- [5] Li J H , Yuan N Yi , 2004 *SPIE* **5774** 232
- [6] Yuan N Y , Li J H , 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]
- [7] Bowman R M , Gregg J M 1998 *J. Materials Science : Materials in Electronics* **9** 187
- [8] Muraoka Y , Ueda Y , Hiroi Z 2002 *J. Physics and Chemistry of Solids* **63** 965
- [9] Phillips T E , Murphy R A , Poehler T O 1987 *Mater. Res. Bull* **2** 1109
- [10] Goodenough J B , Hong H Y P 1973 *Phys. Rev. B* **8** 1323
- [11] Rogers K D 1993 *Powder Diffraction* **8** 240
- [12] Li J H , Yuan N Y , Xie J S 2005 *Applied Surface Science* **243** 437

Preparation of polycrystalline $V_{0.97}W_{0.03}O_2$ thin films with ultra high TCR at room temperature *

Li Jin-Hua[†] Yuan Ning-Yi Xie Tai-Bin Dan Di-Di

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

(Received 6 April 2006 ; revised manuscript received 10 August 2006)

Abstract

The W doped vanadium oxide film was deposited on the SiO_2 substrate by modified ion beam enhanced deposition (IBED) method. The V_2O_5 and WO_3 mixed powders , atom ratio of W/V being 3/97 , were pressed as the sputtering target. After annealed in Ar or N_2 the polycrystalline IBED VO_2 film doped with tungsten was obtained. The annealed IBED $V_{0.97}W_{0.03}O_2$ film was orientated only to [002] of VO_2 structure , and the lattice parameter d was larger than that of VO_2 crystal powder measured by X-ray diffraction. The results of resistance- temperature test showed that the phase transition temperature was decreased from $68^\circ C$ to $28^\circ C$. The thermal coefficient of resistance (TCR) was high up to 10 %/K at 300K. With the ionic radius of tungsten larger than the radius of vanadium , W^{6+} ion doping would induce a tension stress into the film. As a result , the transition temperature of the W-doped VO_2 films was decreased to the room temperature , and the TCR was increased greatly.

Keywords : VO_2 film , film doping , ion beam enhanced deposition

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10675055) , the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China (Grant No. BK2005023) and the Science and Technology Program of Changzhou , China (Grant No. CE2005027).

[†] Corresponding author. E-mail : jhli@jpu.edu.cn