

纳米 VO_x 薄膜在空气中的电学特性退化研究

罗振飞[†] 吴志明[‡] 许向东 王 涛 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2010年3月18日收到; 2010年9月6日收到修改稿)

采用射频磁控溅射法在氮化硅衬底上沉积纳米 VO_x 薄膜, 利用 X 射线衍射、原子力显微镜分别对薄膜的结晶形态及表面形貌进行表征. 研究了纳米 VO_x 薄膜在空气中长时间暴露后的方块电阻、热滞回线等电学特性的变化情况, 并分析这些变化给器件带来的影响. 利用 X 射线光电子能谱仪、傅里叶变换红外光谱仪分析对比新制与久置薄膜的组分及分子结构差异. 研究表明, 暴露在空气中的纳米 VO_x 薄膜方块电阻增大是因为低价钒离子被吸附氧原子氧化成 5 价钒的缘故, 热滞回线形状发生变化的原因是由于薄膜原子与吸附原子、官能团成键后影响了纳米 VO_x 薄膜的分子结构.

关键词: 纳米 VO_x 薄膜, 磁控溅射, 电学特性, 退化

PACS: 73. 61. Jc, 73. 50. - h, 68. 35. Dv, 68. 35. bg

1. 引言

钒氧化物体系很复杂, 存在 VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 9$) 和 $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ ($3 \leq n \leq 6$) 等十几种物相, 而且氧含量的微小差别会给 VO_x 材料在物理性质上带来很大的差异. 例如, 在常温下, VO 和 V_2O_3 为金属相, VO_2 和 V_2O_5 为半导体相.

在光开关^[1]、红外探测器^[2,3]、温度传感器^[4]、强激光保护等技术应用中, 为了满足良好的器件性能要求, 一般要对 VO_x 薄膜组分进行严格的控制, 这给材料的制备带来了很大的技术困难. 然而, 即使 VO_x 薄膜的组分得到了有效的控制, 由于 V_2O_5 在钒氧化物体系中是组分最稳定的, 价态低于 5 价的钒离子很容易被外界环境中的氧原子氧化, 改变薄膜组分, 这就会影响 VO_x 薄膜的物理特性及器件性能. 因此, 研究外界环境对 VO_x 薄膜物理特性的影响有着重要的参考和现实意义.

纳米氧化钒薄膜由于纳米晶粒的尺寸效应而具有一些特异或优良的性质. 例如, 纳米 VO_2 薄膜在金属相时具有显著的等离子体响应^[5]. 在没有进行掺杂的情况下, 纳米 VO_2 在 34 °C 就能发生半导体-金属相变^[6], 可以直接作为光开关优良的功能材

料^[7]. 在红外探测器的应用中, 以纳米 VO_x 薄膜作为热敏层的微测辐射热计具有良好的性能^[8]. 因此, 纳米 VO_x 薄膜在光学和光电子学领域具有很高的应用价值. 在以前的研究中, 虽然有关于 VO_x 薄膜材料暴露空气后组分或光学性质发生改变的报道^[9,10], 但在这方面纳米 VO_x 薄膜组分变化与相应电学特性改变之间的联系仍然缺乏研究. 本文采用射频磁控溅射及后续退火的方法制备纳米 VO_x 薄膜. 研究薄膜在空气中长时间暴露后组分、电阻、热滞回线等随时间的变化情况, 并阐述薄膜分子结构改变对电学特性产生影响的机理.

2. 实验

2.1. 样品制备

在沈阳超高真空应用技术研究所生产的 CK-3 型磁控溅射设备上采用射频磁控溅射法制备 VO_x 薄膜. 基片采用表面沉积有非晶态氮化硅薄膜的方形单晶硅(100)切片及 KBr 粉末压制薄片, 以便用于红外透过率测试. 硅片尺寸为 22 mm × 22 mm, 氮化硅膜的厚度约为 500 nm. 靶材为高纯(99.99%)金属钒靶, 以纯度为 99.999% 的氩气及纯度为 99.995% 的氧气分别作为工作气体及反应气体. 在

[†] 通讯联系人. E-mail: zhfluo@yahoo.com.cn

[‡] 通讯联系人. E-mail: zmwu@uestc.edu.cn

沉积薄膜之前首先将溅射腔室用分子泵抽至 5.0×10^{-4} Pa 的背景真空,并设定基片温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$.待基片温度稳定后通入高纯氩气至压强为 1.0 Pa ,打开溅射功率为 260 W 的射频溅射电源,在挡板遮住基片的情况下对钒靶表面进行预溅射清洗,随后通入氧气并打开挡板沉积 VO_x 薄膜,沉积时间为 90 min .沉积完毕后在 $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下通入空气至 6 Pa 压强进行 60 min 的原位退火.退火完毕后自然冷却至室温后取出样品.

2.2. 测试方法

新制备的 VO_x 薄膜在氮化硅衬底上呈现出蓝紫色.由型号为 Ambios XP-2 的台阶仪测量得到薄膜厚度为 220 nm .采用以 $\text{CuK}\alpha$ 为射线源的 Philip Analytical X pert-MPD 型 X 射线衍射 (XRD) 仪及 SPA400 SER 型原子力显微镜 (AFM) 分别对薄膜的物相及表面形貌进行表征.利用型号为 XSAM800 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪对新制备及暴露在空气中 8 个月的 VO_x 薄膜 (以下简称作久置或退化 VO_x 薄膜) 进行组分分析对比. E_b 测量误差为 0.1 eV .利用型号为 BRUKER TENSOR 27 的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪测量 VO_x 薄膜 (KBr 衬底) 的红外透过率. FTIR 的透过率精度优于 0.1% ,分辨率为 0.5 cm^{-1} .采用型号 D41-11C/ZM 数字式四探针测试仪对薄膜方块电阻及电阻-温度曲线 (温度测量精度为 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$) 进行不同时间段的测试,该测试误差绝对值不大于 3% .

3. 结果与讨论

3.1. VO_x 薄膜晶体结构及表面形貌表征

图 1 为新制样品的 XRD 谱.从图 1 可以看出,除了尖锐的衬底单晶硅衍射峰外,还可以观察到对应于 $\text{VO}_2(110)$, $\text{V}_2\text{O}_5(021)$ 和 $\text{VO}_2(220)$ 的衍射峰.根据 Scherrer 公式,通过测量 $\text{VO}_2(110)$ 衍射峰的峰位及半高全宽可以估算 VO_2 晶粒平均尺寸如下^[11]:

$$t = 0.9\lambda / (B \cos\theta_B), \quad (1)$$

其中 t 为晶粒平均粒径, $\lambda = 0.1542\text{ nm}$ 为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线波长, B 为半高宽, θ_B 为布拉格衍射角.由此得出 VO_x 薄膜中 VO_2 晶粒平均晶粒尺寸约为 18 nm ,这表明 VO_x 薄膜中的 VO_2 晶粒为纳米晶.

从图 2 中的 VO_x 薄膜 AFM 照片可以看出,薄膜颗粒呈椭球形状随机排列,颗粒尺寸约为 50 nm .经

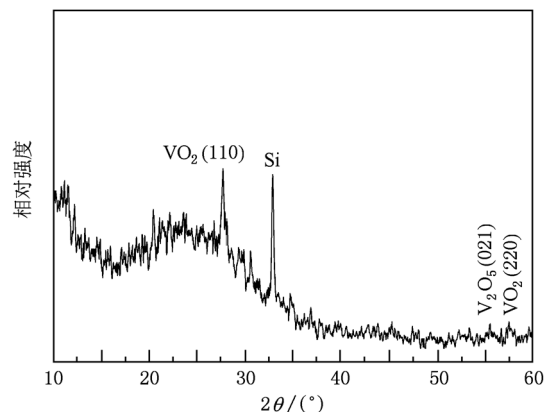


图 1 新制样品的 XRD 谱

AFM 进一步分析表明,薄膜的均方根粗糙度为 2.0 nm ,与薄膜厚度之比小于 1% ,这表明薄膜表面很光滑平整.值得注意的是,AFM 照片中得到的颗粒尺寸要比由 XRD 分析计算得出的 VO_2 晶粒尺寸要大得多,由此可以推断 VO_2 纳米晶粒以嵌入的形式存在于薄膜当中.

3.2. VO_x 薄膜的电学特性

图 3 为 VO_x 薄膜在空气中暴露后室温下测量的相对方块电阻随时间的变化曲线.从图 3 可以看到,方块电阻先线性地增大到初始阻值的 2.3 倍,然后趋于稳定,此后阻值不再有明显的变化.由于 VO_x 电阻在红外探测器、温度测量仪等器件应用中是一个关键参量,其大小反映了被测物体温度的高低.若阻值在环境中不稳定,就会直接影响器件的标定及测量精度.

热滞回线是 VO_x 材料的一个重要电学特征,不同氧含量 (即 x 的取值不同) 的热滞回线所处的温度区间也不一样. VO_2 薄膜的相变温度在 $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,其热滞回线主要在室温到 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内.在红外探测、红外测温技术应用中只能使用热滞回线室温附近的区域,因为这个区域的电阻-温度曲线具有良好的半导体特性,电阻温度系数 (TCR) 高而稳定,并且热滞回线的升温 and 降温曲线靠近甚至重合,有利于对变温物体温度进行准确的测量.分析图 4(a) 可知,与新制 VO_x 薄膜相比,久置薄膜的半导体-金属相变幅度减小了约 6% ,热滞回线整体往阻值高的方向移动.从 4(b) 还可以更清楚地看到,久置薄膜在室温附近区域的升、降温曲线间距拉大 (在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处间距增大为新制样品的 7.3 倍),并出

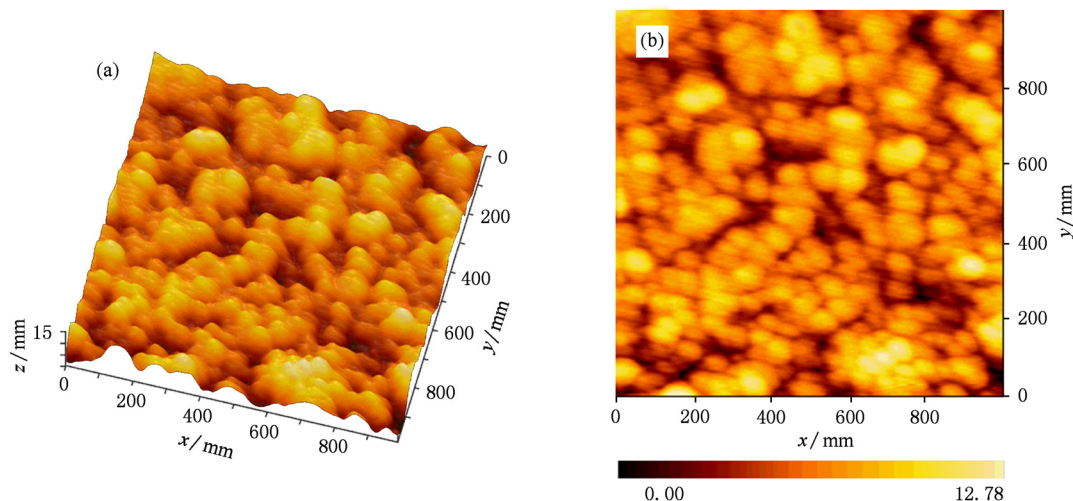


图2 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 面积上的 VO_x 薄膜表面形貌 (a)3 维模式;(b)2 维模式

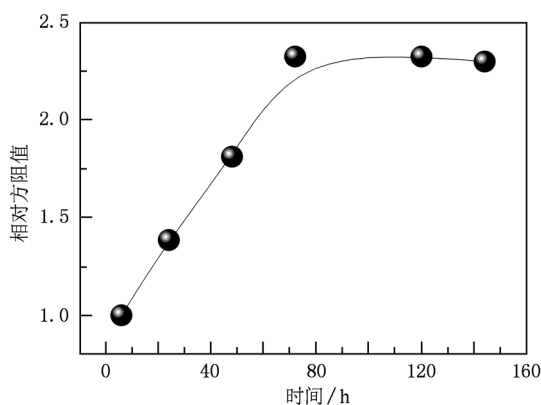


图3 VO_x 薄膜暴露在空气后的相对初始方块电阻随时间的变化曲线

现起伏现象,对 TCR 值造成较明显的波动. 经计算室温附近 TCR 的平均值发现,久置 VO_x 薄膜的 TCR 为 $-0.058/^\circ\text{C}$,比新制薄膜的 TCR ($-0.044/^\circ\text{C}$) 要

高很多. 但由于曲线起伏,TCR 值的升高反而会放大信号处理的非线性度,给器件上的应用带来负面的影响. 由此可见,在空气中长时间暴露后的薄膜电学特性发生了退化.

3.3. VO_x 薄膜的表面成分分析

图 5 及表 1 给出了新制、退化 VO_x 薄膜(氮化硅衬底)的 XPS 分析结果,其中 $\text{V } 2p_{1/2}$, $\text{V } 2p_{3/2}$ 峰是由于自旋-轨道分裂造成的. 从图 5 可以看出,与新制 VO_x 薄膜的钒、氧分谱的 E_b 位置及峰宽相比,退化 VO_x 薄膜钒、氧分谱的 E_b 位置变化不大,但 $\text{V } 2p_{3/2}$ 峰变窄, $\text{O } 1s$ 峰变宽. 利用 XPS 分峰软件 XPSpeak4.1 用洛伦兹-高斯混合函数进行分峰拟合后,可以更清楚地看到对应不同 E_b 的离子含量的变化. 对比图 5(a)和(c)可知,新制 VO_x 薄膜主要由 VO_2 与 V_2O_5 组成,并且两者的钒离子比例相

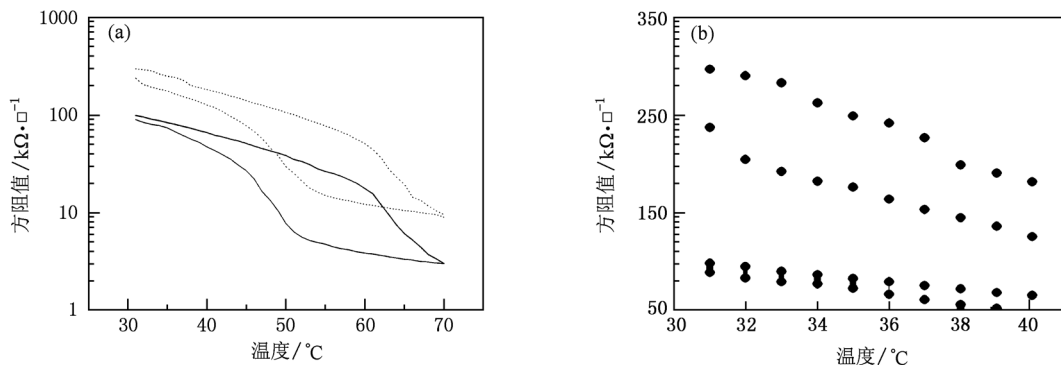


图4 新制、退化 VO_x 薄膜的热滞回线 (a)新制(实线)及久置(虚线)样品的热滞回线整体的对比;(b)新制、久置样品热滞回线在室温附近部分的细节对比

当;而暴露空气 8 个月后, V^{4+} 的含量明显降低, 此时的钒离子主要以 V^{5+} 为主. 由图 5 (b) 和 (d) 可知, O 1s 峰可以分解为两个 E_b 不同的 O 1s A 峰 ($E_b = 530.4 \text{ eV}$) 及 O 1s B 峰 ($E_b = 532.2 \text{ eV}$), 其中 O 1s A 峰对应于 VO_x 晶格当中的氧原子, 而强度相对较弱的 O 1s B 峰是由于薄膜吸附了具有羟基的水分子所致. 退化 VO_x 薄膜的 O 1s B 峰相对于 O 1s A 峰的强度明显要比新制样品的要高, 这说明薄膜对空气中的水分子吸附量有所增加. 值得注意的是, VO_x 薄膜与空气中的气体分子 (O_2 , H_2O) 发生化学反应后所生成的产物并不相同. 薄膜表面吸附的 O_2 会将低价钒离子氧化成 V^{5+} , 使

得 V^{5+} 比例增大. 相反, 吸附 H_2O 会将 V^{5+} 还原成低价态离子 V^{4+} [12]. 但由图 3 (c) 可以看到, 不是所有的 4 价钒离子都会被氧化成 V^{5+} , 因为 H_2O 与 V^{5+} 生成的 $V^{4+}-H^+$, $V^{4+}-OH$ 会阻碍氧原子和 V^{4+} 结合, 所以 VO_x 薄膜中的 V^{4+} , V^{5+} 浓度就不再发生改变. 由于 V^{4+} 与 V^{5+} 浓度之比会直接影响 VO_x 材料的导电特性, 而且比值越小电导率越小[13,14]. 所以, 将 VO_x 薄膜在暴露空气的过程中, 阻值增大是因为氧化反应占优势造成的 V^{4+} 与 V^{5+} 浓度比值减小, 而最终阻值稳定不变则归因于离子浓度的恒定.

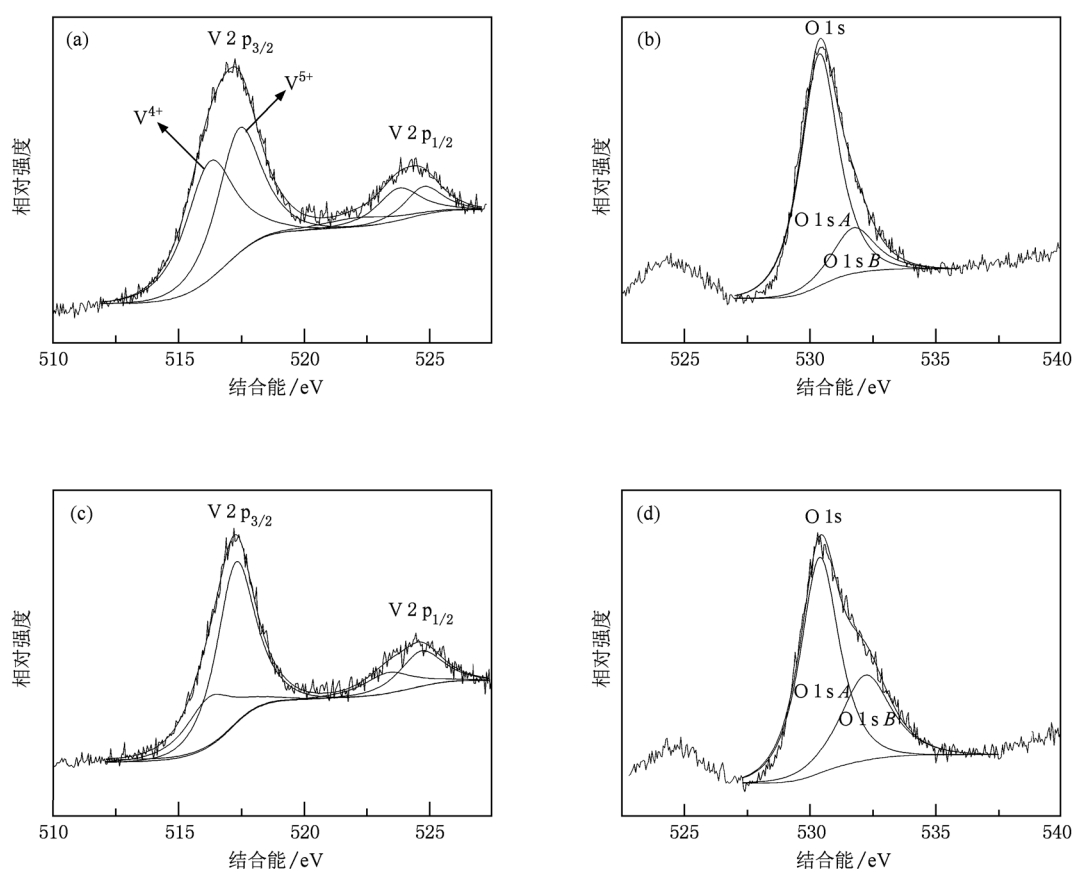


图 5 分峰拟合后的 XPS (a) 和 (b) 分别为新制 VO_x 薄膜的 V, O 分谱; (c) 和 (d) 分别为退化 VO_x 薄膜的 V, O 分谱

表 1 新制、退化 VO_x 薄膜 XPS 的 V 2p_{3/2} 和 O 1s 参数

	V 2p _{3/2}		O 1s	
	E_b /eV	峰宽/eV	E_b /eV	峰宽/eV
新制样品	517.2	2.8	530.4	2.1
退化样品	517.3	2.2	530.4	3.0

3.4. VO_x 薄膜的分子结构分析

图 6 为新制、退化 VO_x 薄膜 (KBr 基片) 的 FTIR

透射谱. 从图 6 可以看到, 新制 VO_x 薄膜的透过率随着波数的增大而逐渐减小, 其中位于 964 和 504 cm^{-1} 的吸收峰分别是对应于 $V=O$ 的伸缩模和 VO_2 中八面体的角度弯曲振动模[15]. 相比之下, 退化 VO_x 薄膜在 400—4000 cm^{-1} 范围内透过率明显减小, 吸收峰可分辨性降低; 在近红外区域透过率接近于 0%, 这是由于 $-OH$, H_2O , H_3O^+ 的吸收峰主要在大于 1400 cm^{-1} 区域内[16], 薄膜表面吸附的

水分增强了对红外辐射的吸收;对应 $V=O$ 的吸收峰出现蓝移,峰位向短波段方向偏移约 13 cm^{-1} ,表明 $V=O$ 键长有所减小,这是钒离子被氧化成高价态所导致的结果. $V-O-V$ 与 V_3O 的伸缩模主要在 $450-830\text{ cm}^{-1}$ 范围内^[17],退化 VO_x 薄膜在这个波数范围的吸收峰要比新制样品宽得多,这说明 $V-O$ 单键键长的分布发生了明显的展宽. 由以上 FTIR 结果可知, VO_x 薄膜暴露空气之后,原子之间各种键合情况发生了很大的改变.

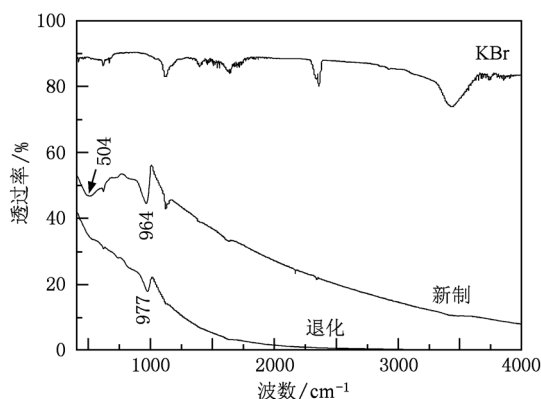


图6 新制、退化 VO_x 薄膜的 FTIR 透射谱

热滞回线的形状与 VO_x 材料内部的化学键分布情况联系紧密. 例如,非晶态 VO_2 由于原子排列

短程有序、 $V-O$ 键长分布的范围较大,热滞回线在室温处不能闭合,升、降温曲线间距与晶态 VO_2 相比要大得多^[18]. 从样品热滞回线的变化及 FTIR 结果可以推断,升、降温曲线间距拉大原因是由于 VO_x 薄膜中的钒离子与吸附的 O_2 , H_2O 分子发生化学反应产生新的键合,薄膜分子结构发生了改变,影响了钒氧化学键长度的分布. 值得一提的是,将退化样品放到真空度为 $6.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 、温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的腔室内烘烤 2 h 后,其阻值、热滞回线也没有发现明显变化.

4. 结 论

采用射频磁控溅射法在氮化硅衬底上沉积了纳米 VO_x 薄膜. 研究了薄膜在空气中长时间暴露后电学特性的变化情况. 分析测试结果表明, VO_x 薄膜会与空气中的 O_2 与 H_2O 发生化学反应,并且氧化反应要占优势,导致 5 价钒离子增加,薄膜电阻增大. 吸附过程所生成的键合改变了薄膜的分子结构,导致热滞回线在室温附近的升、降温分支间距变宽,半导体性能变差.

感谢中国科学院成都分院分析测试中心辛川在 XPS 分析方面给予的帮助.

- [1] 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]
- [2] Wang L X, Li J P, He X L, Gao X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2846 (in Chinese) [王利霞、李建平、何秀丽、高晓光 2006 物理学报 **55** 2846]
- [3] Chen C H, Huang D X, Zhu P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5221 (in Chinese) [陈长虹、黄德修、朱 鹏 2007 物理学报 **56** 5221]
- [4] Verkelis J, Bliznikas Z, Breive K, Dikinis V, Sarmatis R 1998 *Sens. Actuators A* **68** 338
- [5] Gentle A, Maarof A I, Smith G B 2007 *Nanotechnology* **18** 025202-1
- [6] Wang H C, Yi X J, Lai J J, Li Y 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1746
- [7] Wang H C, Yi X J, Li Y 2005 *Opt. Commun.* **256** 305
- [8] Fieldhouse N, Pursel S M, Carey R, Horn M W, Bharadwaja S S N 2009 *J. Vac. Sci. Technol. A* **27** 951
- [9] Wang X J, Liang C J, Guan K P, Li D H, Nie Y X, Zhu S Q, Huang F, Zhang W W, Cheng Z W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3512
- [10] Gurvitch M, Luryi S, Polyakov A, Shabalov A, Dudley M, Wang G, Ge S, Yakovlev V 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 033504
- [11] Ruzmetov D, Senanayake S D, Ramanathan S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195102
- [12] Moshfegh A Z, Ignatiev A 1992 *Surf. Sci. Lett.* **275** L650
- [13] Bondarenka V, Grebinskij S, Kaciulis S, Mattogno G, Mickevicius S, Tvardauskas H, Volkov V, Zakharova G 2001 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **120** 131
- [14] Bullot J, Cordier P, Gallais O, Gauthier M 1984 *J. Non-crystal. Sol.* **68** 123
- [15] Pan M X, Cao X Z, Li Y X, Wang B Y, Xue D S, Ma C X, Zhou C L, Wei L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1956 (in Chinese) [潘梦霄、曹兴忠、李养贤、王宝义、薛德胜、马创新、周春兰、魏 龙 2004 物理学报 **53** 1956]
- [16] Bahgat A, Al-Hajry A, El-Desoky M M 2006 *Phys. Status Solidi A* **203** 1999
- [17] Abello L, Husson E, Repelin Y, Lucazeau G 1983 *Spectrochim. Acta A* **39** 641
- [18] Klimov V A, Timofeeva I O, Khanin S D, Shadrin E B, Il'inskii A V, Silva-Andrade F 2003 *Semiconductors* **37** 370

Aging in the electrical properties of nanostructured vanadium oxide thin film exposed to air

Luo Zhen-Fei[†] Wu Zhi-Ming[‡] Xu Xiang-Dong Wang Tao Jiang Ya-Dong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information,

University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(Received 18 March 2010; revised manuscript received 6 September 2010)

Abstract

Radio frequency magnetron sputtering method is used to grow nanostructured VO_x thin film on silicon nitride layer. X-ray diffraction and atomic force microscope are used to characterize the crystal structure and surface morphology, respectively. The variations of square resistance and thermal hysteresis loop are studied when the film is exposed to air for a long period of time, and the effects of these variations on the performance of device are analyzed. X-ray photoelectron spectrometer and Fourier transform infrared spectroscopy are employed to investigate the differences in composition and molecular structure between the fresh and aged films. The results indicate that the increase of square resistance is due to the oxidation of vanadium ions with low oxidation states. The reason to cause the change of thermal hysteresis loop is that the molecular structure of nanostructured VO_x thin film is affected by the adsorbed atoms and functional groups.

Keywords: nanostructured VO_x thin films, magnetron sputtering, electrical properties, aging

PACS: 73.61.Jc, 73.50.-h, 68.35.Dv, 68.35.bg

[†] Corresponding author. E-mail: zhfluo@yahoo.com.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zmwu@uestc.edu.cn