

氧化法结合快速热处理制备  $\text{VO}_x$  薄膜及其性质研究\*高旺 胡明<sup>†</sup> 后顺保 吕志军 武斌

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

(2012年7月3日收到; 2012年7月17日收到修改稿)

采用磁控溅射法在单晶 Si (100) 基底上沉积金属钒 (V) 薄膜, 在高纯氧环境下快速热处理制备具有相变特性的氧化钒 ( $\text{VO}_x$ ) 薄膜. 利用 X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱和扫描电子显微镜对薄膜结晶结构、薄膜中 V 的价态与组分及表面微观形貌进行分析, 应用四探针测试方法和太赫兹时域频谱技术对样品的电学和光学特性进行测试. 结果表明: 在一定范围的快速热处理保温温度和保温时间下, 都可以制备出具有热致相变特性的氧化钒薄膜, 相变前后薄膜的方块电阻变化超过两个数量级, 薄膜成分主要由  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{VO}_2$  混合组成, 薄膜中 V 整体价态不因热处理条件改变而不同. 在快速热处理条件范围内,  $500^\circ\text{C}$  25 s 左右条件下 (中温区) 制备出的氧化钒薄膜相变特性最佳, 并且对 THz 波有一定的调制作用.

**关键词:** 氧化钒薄膜, 相变特性, 快速热处理, THz 调制

**PACS:** 81.40.Gh, 81.05.Hd, 81.40.Rs, 81.40.Tv

**DOI:** 10.7498/aps.62.018104

## 1 引言

二氧化钒 ( $\text{VO}_2$ ) 是一种具有相变性质的金属氧化物, 在接近室温  $T_c = 68^\circ\text{C}$  左右,  $\text{VO}_2$  能发生从半导体相到金属相的可逆转变<sup>[1]</sup>. 这种转变体现在宏观上是其电学、光学、磁学性质的突变, 而微观上则体现其晶体结构发生变化: 低温下  $\text{VO}_2$  是具有单斜金红石结构的半导体相; 高温时变为具有四方金红石结构的金属相<sup>[2]</sup>. 由于优良的相变特性和热敏电阻特性使其在微测辐射热计<sup>[3]</sup>、智能窗<sup>[4]</sup>、光开关<sup>[5]</sup>、光存储<sup>[6]</sup>等领域有广泛的应用前景. 近些年来, 学者们越来越重视太赫兹 (THz) 波段的相关研究<sup>[7]</sup>, 由于  $\text{VO}_2$  材料对 THz 波幅度有明显调制作用, 使  $\text{VO}_2$  薄膜制备、性能研究以及在 THz 波段应用开发受到普遍关注.

由于钒的氧化物有多种物相, 各种物相微观结构和宏观性能上又有很大差异, 因此想制备纯  $\text{VO}_2$  薄膜难度非常大. 目前制备  $\text{VO}_2$  薄膜常用的方法有蒸发法<sup>[8]</sup>、磁控溅射法<sup>[9]</sup>、脉冲激光沉积

法 (PLD)<sup>[10]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[11]</sup>等. 不同方法制备的  $\text{VO}_2$  薄膜从性质和微观结构上都不尽相同, 而且为了达到更好的相变效果, 一般情况下都要经过热处理.

对于比较常见的磁控溅射法来讲, 通常进行反应溅射, 也就是在通入 Ar 气的同时通入一定量比例的  $\text{O}_2$ , 通过调整 Ar 和  $\text{O}_2$  压强比从而制备不同成分、不同结构氧化钒薄膜. 本实验室对于氧化钒薄膜的研究在一段时间内采用反应溅射法<sup>[12,13]</sup>, 但由于此工艺 Ar 和  $\text{O}_2$  压强比不易控制, 导致实验稳定性和可重复性较差, 常规热处理工艺也使得薄膜制备周期较长. 随后, 通过引进快速热处理工艺, 其简洁、快速、可控性好等优势大大改进了工艺.

本研究是在本实验室的研究基础上, 采用磁控溅射法在本征 Si 基底上制备纯金属钒膜, 然后利用快速热处理工艺在纯氧气环境中制备出具有热致相变性质的  $\text{VO}_x$  薄膜. 这种工艺的优点在于把热氧化和热处理工艺合二为一, 并且由于快速热处理工艺的加入, 大大缩短了研究周期, 提高了实验重复性和可控性, 所以具有很高的研究价值.

\* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 61101055) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20100032120029) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: huming@tju.edu.cn

## 2 实验

### 2.1 VO<sub>2</sub> 薄膜制备

利用 DPS-III 型超高真空对靶磁控溅射镀膜机, 以金属 V (纯度 99.95%) 作为靶材, 选用本征 Si(100) 作为基底. 用标准半导体清洗工艺将衬底表面洗干净, 烘干后放入镀膜机旋转基架上. 首先将真空室抽真空至  $2.5 \times 10^{-4}$  Pa, 然后通入纯度为 99.99% 的 Ar 气作为工作气体, 流量控制在 50 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 调节压强至 2 Pa, 溅射功率控制在 150 W, 制备金属 V 薄膜. 经测定, 沉积速率约为 5 nm/min.

氧化热处理实验采用的是美国 Allwin21 公司生产的 AG610 快速退火炉, 升温速率 50 °C/s 和降温时间 100 s 保持不变. 升温及保温时, 气体流量为 3 slpm, 降温时流量为 10 slpm, 对溅射时间为 20 min 的金属 V (100 nm) 膜通入纯度为 99.99% 的氧气, 通过改变快速热处理保温温度和保温时间, 寻找出可以发生热致相变的条件范围. 利用台阶仪测得, 快速热处理后薄膜厚度增加至 200 nm. 由于保温温度本身有 3 °C 左右的误差, 所以在 450 °C—550 °C 范围内以 10 °C 作为间隔, 时间范围确定在 10—100 s 之间.

### 2.2 VO<sub>2</sub> 薄膜性能测试

微观分析采用 X 射线衍射仪 (XRD) (D/MAX 2500) 分析薄膜结晶状况, X 射线光电子能谱仪 (XPS) (PHI-1600) 分析薄膜中 V 的价态和组分, 超高分辨率场发射扫描电子显微镜 (NanoSEM) 观察 VO<sub>2</sub> 薄膜的表面微观结构.

薄膜电学特性分析是利用 RTS-8 型四探针表面电阻测试仪结合精度为 0.1 °C 的温控加热器, 测量薄膜样品方块电阻随温度变化特征, 借助 THz 时域频谱系统 (THz-TDS) 测试样品对 THz 波的透射率.

## 3 实验结果与讨论

通过实验发现, 溅射 20 min 金属 V 的薄膜发生热致相变的快速热处理条件窗口较窄, 在保温温度 470 °C—530 °C 范围内控制好保温时间, 都可以

制备出具有一定相变性能的氧化钒薄膜. 为了更合理更准确地描述相变条件, 把整个相变条件范围划分成三个区域, 即低温区、中温区和高温区. 可以发现, 随着热处理温度的升高, 温区范围在缩小, 也就是说为了获得相变特性氧化钒薄膜, 控制保温温度越高, 相对要缩短保温时间.

### 3.1 热制相变性能对比

为了更进一步了解保温温度和保温时间对于薄膜热制相变性能的影响, 分别选取三个温区中的代表性条件 (480 °C 50 s, 500 °C 25 s, 520 °C 15 s, 分别标记为 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>), 利用 RTS-8 型四探针表面电阻测试仪和加热装置, 测得薄膜方块电阻随温度变化曲线并得到高斯拟合曲线, 如图 1 所示.

从图 1(a) 可以看出, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> 都表现出了一定的热致相变特性, 具体表现在: 在室温 23 °C 下薄膜方块电阻分别为 238.5 kΩ/□, 257.8 kΩ/□, 408.4 kΩ/□, 随着测试温度的升高, 方块电阻逐渐减小, 呈现负电阻温度特性. 到达相变点附近, 变化幅度加剧, 60 °C 之后变化均趋于平缓, 到达 80 °C 后薄膜方块电阻分别为 2.61 kΩ/□, 0.56 kΩ/□, 6.62 kΩ/□, 变化幅度分别为 100, 500, 60 倍. 降温过程中, 薄膜方块电阻的变化存在一定的滞后性, 使得曲线呈现出回线的特性, 整个过程都体现出了薄膜由半导体相向金属相转变的特性.

但不难发现, 三个样片相变性能还是有着很大差别: S<sub>2</sub> 发生幅度达 500 倍的相变, 有三个数量级之多, 而 S<sub>1</sub> 和 S<sub>3</sub> 相变幅度只有两个数量级. 比较 S<sub>1</sub> 和 S<sub>2</sub>, 发现室温 23 °C 时薄膜方块电阻相近, 而到达 80 °C 时薄膜方块电阻相差 5 倍, 这说明从低温区到中温区, 温度升高换来的结果则是高温下薄膜方块电阻绝对值的大幅减小. 比较 S<sub>2</sub> 和 S<sub>3</sub>, 室温 23 °C 下薄膜方块电阻则相差 1.5 倍, 80 °C 时薄膜方块电阻相差 10 倍以上, 这说明从中温区到高温区, 温度的升高使得薄膜相变性能整体大幅减弱. 所以可以推断, 500 °C 25 s 左右条件范围 (也就是中温区范围内) 是制备相变氧化钒薄膜的最佳快速热处理条件.

为了更精确地分析薄膜相变特性, 下面采用与 Brassard 等<sup>[14]</sup> 类似的方法对数据进行分析: 对温度点附近的方块电阻变化率进行高斯拟合, 拟合曲线最低点为阻值变化最大处, 即相变点  $T_c$ , 拟合曲

线的半高宽 (full width at half maximum, FWHM) 表示相变持续的温度宽度  $\Delta T$ , 而升温降温  $T_c$  的差值则表示热滞宽度, 如图 1(b)—(d) 所示. 为了更清晰直观地观察, 将结果列于表 1.

从表 1 中可以看出,  $S_1, S_2$  参数十分接近, 升温相变点在  $50^\circ\text{C}$  附近, 降温相变点在  $45^\circ\text{C}$  附近, 相

变持续的温度宽度  $\Delta T$  约为  $6^\circ\text{C}$ , 热滞宽度为  $6^\circ\text{C}$ . 而相比较于  $S_3$ , 相变点  $T_c$  和相变持续的温度宽度  $\Delta T$  都大幅提高, 升温相变点为  $55^\circ\text{C}$ , 降温相变点为  $50^\circ\text{C}$ , 相变持续的温度宽度  $\Delta T$  约为  $9^\circ\text{C}$ , 热滞宽度略有缩小, 为  $5^\circ\text{C}$  左右.

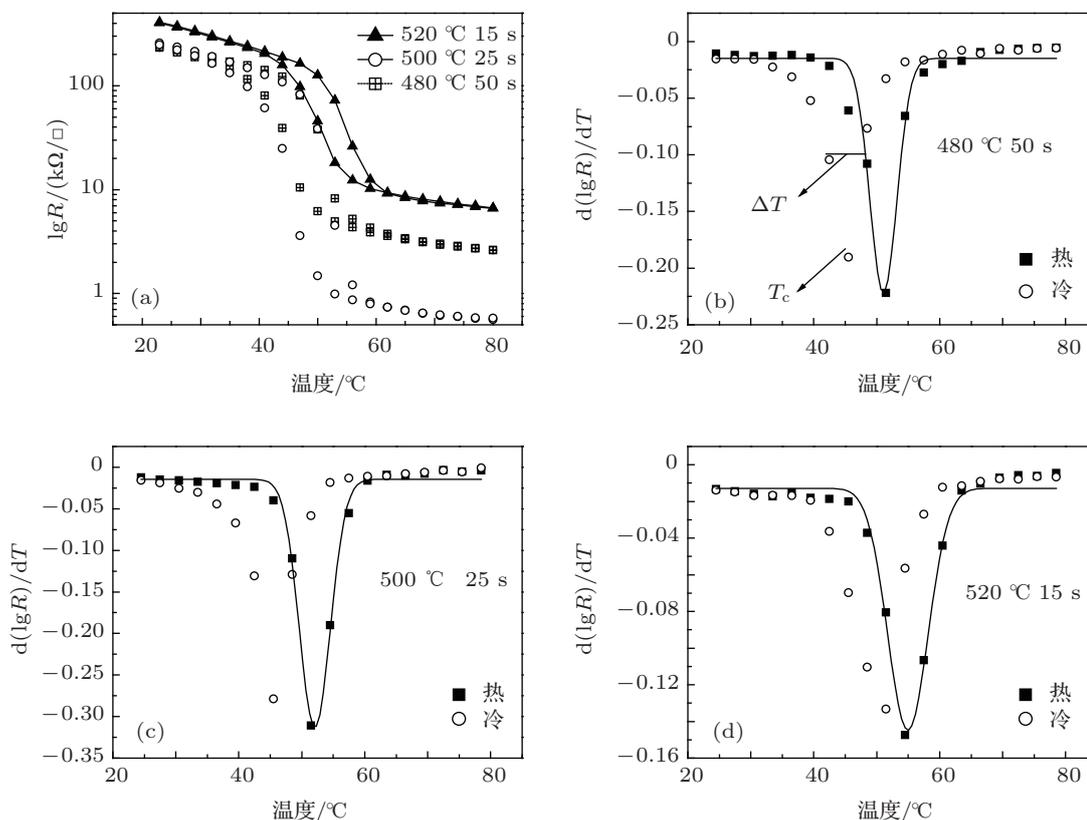


图 1 电阻 - 温度曲线及相变分析曲线 (a) 薄膜方块电阻随温度变化特性曲线; (b), (c), (d) 曲线变化率高斯拟合图

表 1 相变参数分析

热处理条件	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	热滞宽度 / $^\circ\text{C}$
480 $^\circ\text{C}$ 50 s	升温	51	6
	降温	45	
500 $^\circ\text{C}$ 25 s	升温	52	6
	降温	46	
520 $^\circ\text{C}$ 15 s	升温	55	5
	降温	50	

### 3.2 薄膜结晶状况

为了研究薄膜结晶状态, 采用 XRD 分析法, 图 2 给出了样品 XRD 图谱.

从图 2 中可以看出, 对制备出来的金属钒膜,

经过纯氧环境快速热处理后, 形成了多晶的氧化钒薄膜. 与标准 XRD 卡片对照, 发现出现在  $20.4^\circ$  的最强峰是  $\text{V}_2\text{O}_5(001)$  峰, 并且随着热处理温度的上升向左偏移, 可见薄膜在  $\text{V}_2\text{O}_5$  晶向上的选择性较好, 且单一性好. 同时可以发现, 三个样片都存在很多晶向的  $\text{VO}_2$ , 说明薄膜中含有大量的多晶  $\text{VO}_2$ . 可以推断, 这种工艺下制备出的  $\text{VO}_x$  薄膜是一种  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{VO}_2$  混合型薄膜.

观察  $S_1$  和  $S_3$  发现所呈现的晶向较多, 并且  $\text{VO}_2$  表现出来的晶向不明显. 这就从微观上很好地解释了为什么  $S_1$  和  $S_3$  在宏观上能够表现出一定的热制相变特性, 但相变幅度不够大, 也就是电学性能不够良好.

观察  $S_2$  发现,  $V_2O_5(001)$  峰略有减弱,  $VO_2$  峰大大加强, 以  $VO_2(110)$  峰加强最为明显, 而其他价态峰被抑制. 说明在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  25 s 快速热处理条件下, 薄膜的  $VO_2$  结晶状况最为良好, 对于  $VO_2$  晶向选择性尤为突出, 大量的单斜  $VO_2$  使得薄膜表现出来良好的相变特性.

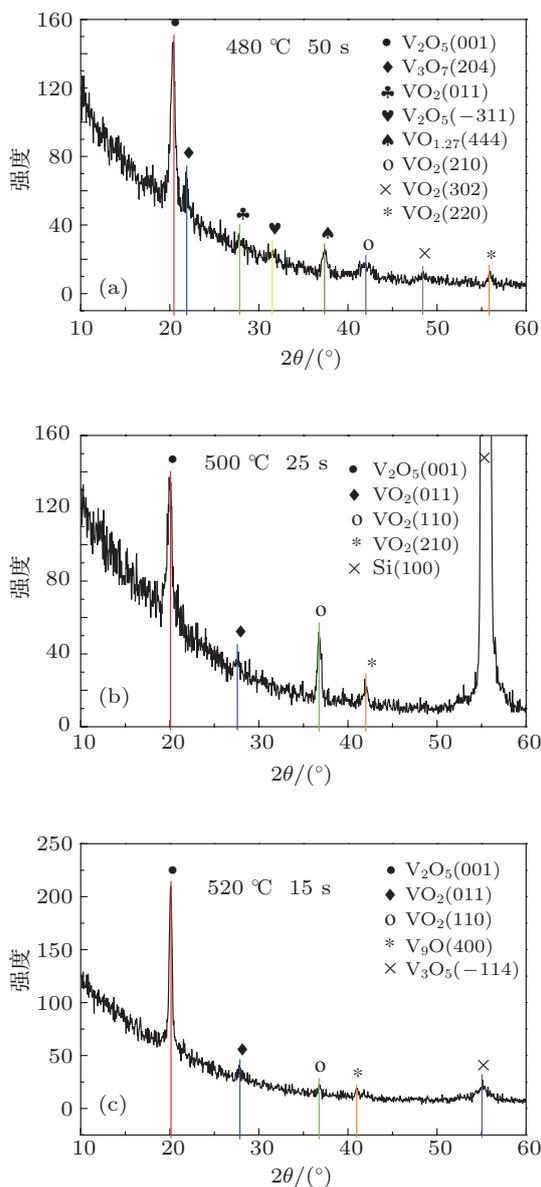


图2 XRD 衍射图谱

### 3.3 薄膜表面形貌

利用 SEM 观察薄膜表面的微观形貌, 如图 3 所示.

观察 SEM 图, 对比  $S_2$  与  $S_1$ ,  $S_3$  可以发现,  $S_1$ ,  $S_3$  表面粗糙且孔隙明显,  $S_2$  表面相对平整且致密.

结合前文分析, 说明保温温度过低或过高的条件下, 虽然都可以制备出一定相变特性的氧化钒薄膜, 但是性能较为一般, 所表现出来表面形貌呈现粗糙大颗粒状, 并且颗粒间边界模糊, 存在大量孔洞, 颗粒尺寸大约在  $200\text{ nm}$  左右. 控制保温温度适中的条件下, 制备出的氧化钒薄膜性能较好, 所表现出来的表面形貌颗粒度小且平整, 颗粒间边界明显致密, 不存在明显孔洞, 颗粒尺寸大约在  $100\text{ nm}$  左右.

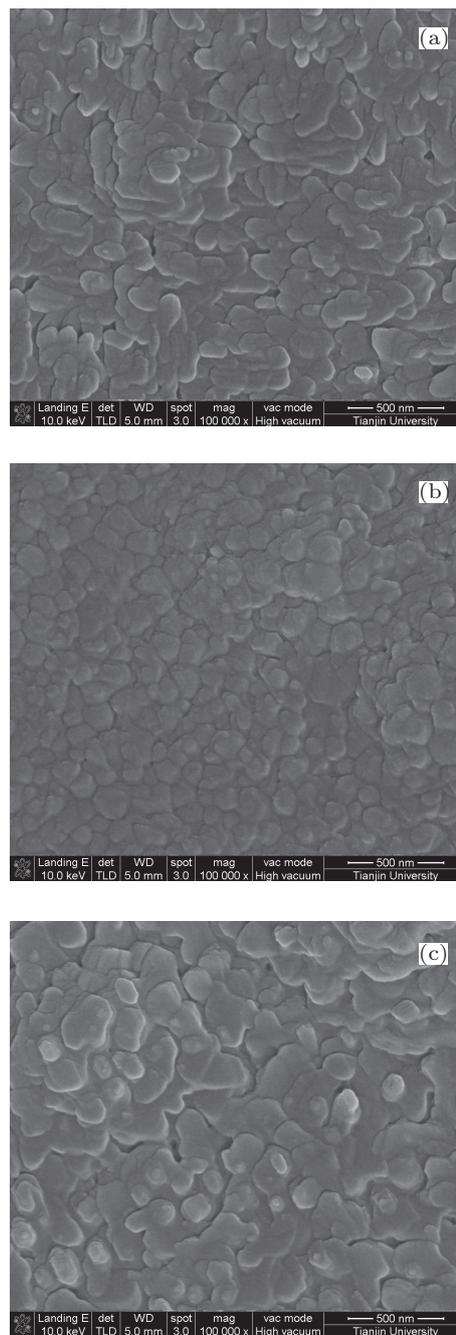


图3 SEM 表面形貌图 (a)  $480\text{ }^\circ\text{C}$  50 s; (b)  $500\text{ }^\circ\text{C}$  25 s; (c)  $520\text{ }^\circ\text{C}$  15 s

### 3.4 薄膜成分组成

利用 XPS 对薄膜组分和化学价态进行分析, 图 4 给出了样品的 XPS 能谱.

V 原子的 V 2p 电子层由于自旋作用, 分裂成 V(2p<sub>3/2</sub>) 和 V(2p<sub>1/2</sub>) 两个电子层, 其中 V(2p<sub>3/2</sub>) 电子层的结合能可以反映出 V 元素的价态信息. 从图 4 可以看出, 纯金属钒膜在纯氧气环境下, 通过不同条件快速热处理后, 所得到的氧化钒薄膜的 V(2p<sub>3/2</sub>) 特征峰结合能均在 516.8 eV 附近, 而据报道 VO<sub>2</sub> 的 V(2p<sub>3/2</sub>) 特征峰的电子结合能在 515.7—516.2 eV<sup>[15]</sup> 附近, 以此也可以推断薄膜是一种 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 VO<sub>2</sub> 共同组成的混合型薄膜. 综合上述结果, 说明改变快速热处理条件, 得到了不同相变特性的氧化钒薄膜, 主要是薄膜结晶状况、晶向和颗粒度等因素不同导致的, 而对于薄膜总体价态并没有因为热处理条件的不同而改变.

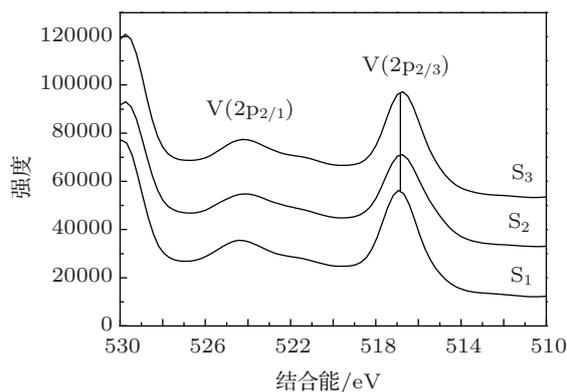


图 4 XPS 高分辨谱图

### 3.5 薄膜光学相变特性

为了进一步测试薄膜的光学相变特性, 我们利用 THz 时域频谱系统 (THz-TDS) 测量薄膜对 THz 波的透射率. THz-TDS 系统原理是利用飞秒时间分辨光探测抽运技术, 将飞秒激光分成抽运光和探测光, 抽运光经过平面镜改变光路照射到样品表面, 探测光经过光学延迟, 将两路光汇总, 利用相干光技术对 THz 波进行采样测量. 经过试验发现, 只有在 500 °C 25 s 快速热处理条件下制备的薄膜对 THz 有调制作用. 图 5 给出了样品在不同温度下对 THz 波透过率变化曲线.

从图 5(a) 可以看出, 随着温度的升高, 薄膜对 THz 波振幅有微弱削减作用. 有研究表明, 薄膜

中载流子浓度的高低直接决定了 THz 波的透过率<sup>[7,16]</sup>, 所以对于 500 °C 25 s 条件制备出的薄膜在 80 °C 时方块电阻可以达到 500 Ω/□, 此时载流子浓度已经可以使薄膜对 THz 调制, 而 480 °C 50 s 和 520 °C 15 s 条件下制备的薄膜, 由于 80 °C 时方块电阻太大 (2.61 kΩ/□ 和 6.62 kΩ/□) 导致薄膜载流子浓度不够低, 所以不能对 THz 波有削减作用.

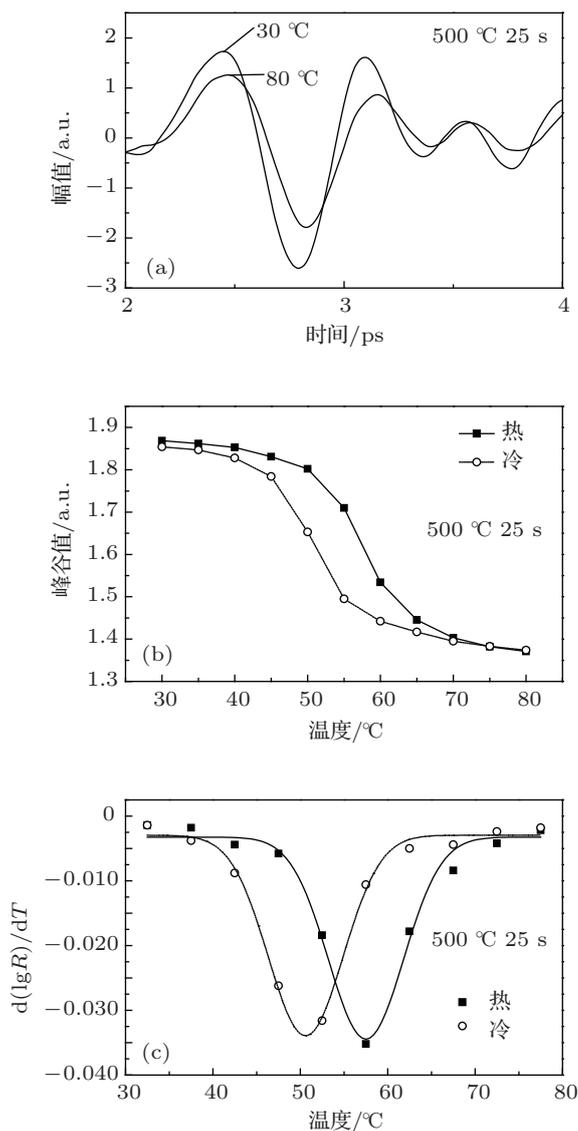


图 5 THz 波透射时域曲线和透射强度 - 温度曲线 (a) 不同温度下 THz 波透射时域曲线; (b) THz 波透射强度随温度变化曲线; (c) 曲线变化率高斯拟合图

为了进一步研究薄膜对 THz 波的调制作用, 图 5(b) 给出了不同温度下透射率变化曲线, 图 5(c) 给出了高斯拟合曲线<sup>[14]</sup>. 从图中可以看出, 整个过程与电学特性十分相似, 都是在低温时变化缓慢, 达到相变点附近时变化加剧, 到达一定温度后趋于平缓, 降温过程中存在一定的滞后性, 从而得到了很

好的回线特性. 光学特性所体现的热制相变点  $T_c$ , 升温时为  $58^\circ\text{C}$ , 降温时为  $51^\circ\text{C}$ ; 相变持续的温度宽度  $\Delta T$ , 升温时为  $10^\circ\text{C}$ , 降温时为  $10^\circ\text{C}$ ; 热滞宽度为  $7^\circ\text{C}$ . 与电学特性相比有明显差异, 这很可能是由于电学相变和光学相变形成过程不同所导致的. 据报道<sup>[17]</sup>,  $\text{VO}_2$  薄膜相变过程开始时只少部分颗粒发生相变, 然后相变颗粒逐渐增多, 最后大多数颗粒都发生相变. 在这里体现在低温下  $\text{VO}_2$  是半导相, 呈单斜金红石结构, 对 THz 波不起到反射作用, 而随着温度升高到相变温度后,  $\text{VO}_2$  转变为金属相, 呈四方金红石结构, 对 THz 波反射作用明显.

整个过程 THz 透射率降低了约 30%, 体现了一定的调制作用.

## 4 结论

利用磁控溅射法制备纯金属钒膜, 在一定快速热处理条件范围内热氧化, 可以得到具有一定热致相变特性的氧化钒薄膜. 相变幅度最大可以达到 3 个数量级 (500 倍), 相变特性的差异是由薄膜结晶状况与晶向不同导致的, 与薄膜整体价态无关, 成分由  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{VO}_2$  混合构成. 最佳条件下的氧化钒薄膜加热到  $80^\circ\text{C}$  后, 对 THz 波有一定的调制作用.

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Zylbersztein A, Mott N F 1975 *Phys. Rev. B* **11** 4383
- [3] Chen C H, Yi X J, Zhao X R, Xiong B F 2001 *Sens. Actuators. A* **90** 212
- [4] Chen Z, Gao Y F, Kang L T, Jing D, Zhang Z T, Luo H J, Miao H Y, Tan G Q 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 2677
- [5] Ben-Messaoud T, Landry G, Garipey J P, Ramamoorthy B, Ashrit P V, Hache A 2008 *Opt. Commun.* **281** 6024
- [6] Lee J S, Ortolani M, Schade U 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 133509
- [7] Jepsen P U, Fischer B M, Thoman A, Helm H, Suh J Y, Lopez R, Haglund R F 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205103
- [8] Aikuhaili M F, Khawaja E E, Ingram D C, Durrani S M A 2004 *Thin Solid Films* **460** 30
- [9] Lü Y Q, Hu M, Wu M, Liu Z G 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 4969
- [10] Kumar R T R, Karunakaran B, Mangalaraj D, Narayandass S K, Manoravi P, Joseph M, Gopal V 2003 *Sens. Actuators. A* **107** 62
- [11] Yin D C, Xu N K, Zhang J Y, Zheng X L 1996 *Mater. Res. Bull.* **31** 335
- [12] Hou S B, Hu M, Lü Z J, Liang J R, Chen T 2012 *Chin. J. Lasers* **39** 0107002 (in Chinese) [后顺保, 胡明, 吕志军, 梁继然, 陈涛 2012 中国激光 **39** 0107002]
- [13] Lü Z J, Hu M, Chen T, Hou S B, Liang J R 2012 *Micronanoelectron. Technol.* **49** 27 (in Chinese) [吕志军, 胡明, 陈涛, 后顺保, 梁继然 2012 微纳电子技术 **49** 27]
- [14] Brassard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M, Kieffer J C, El Khakani M A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 051910
- [15] Alov N, Kutsko D, Spirova I, Bastl Z 2006 *Surf. Sci.* **600** 1628
- [16] Liang J R, Hu M, Wang X D, Li G K, Ji A, Yang F H, Liu J, Wu N J, Chen H D 2009 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **25** 1523 (in Chinese) [梁继然, 胡明, 王晓东, 李贵柯, 季安, 杨富华, 刘剑, 吴南健, 陈弘达 2009 物理化学学报 **25** 1523]
- [17] Rozen J, Lopez R, Haglund R F, Feldman L C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 081902

# Preparation of vanadium oxide thin films by oxidation with rapid thermal processing\*

Gao Wang Hu Ming<sup>†</sup> Hou Shun-Bao Lü Zhi-Jun Wu Bin

(School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 3 July 2012; revised manuscript received 17 July 2012)

## Abstract

Vanadium thin films are deposited by magnetron sputter. Then  $\text{VO}_x$  thin films are fabricated by a series of rapid thermal processes (RTPs) in pure oxygen environment. X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscope are employed to analyze crystalline structure of the thin film, phase composition and surface morphology. Electrical and optical properties of  $\text{VO}_x$  thin film are measured by the four-point probe method and THz time-domain spectroscopy technology, respectively. The results reveal that the  $\text{VO}_x$  thin film which is composed mainly of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{VO}_2$  has the properties of phase transition to a certain extent within the RTP condition of heat preservation temperature and time, and the overall valence of vanadium remains unchanged, no matter whether the RTP condition is the same. The best performance  $\text{VO}_x$  thin film can be obtained under the moderate RTP condition, such as  $500\text{ }^\circ\text{C}$  25 s, and this film can also modulate the THz wave.

**Keywords:** vanadium oxide thin films, phase transition, rapid thermal process, THz modulation

**PACS:** 81.40.Gh, 81.05.Hd, 81.40.Rs, 81.40.Tv

**DOI:** 10.7498/aps.62.018104

---

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61101055) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20100032120029).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: huming@tju.edu.cn