

# 离子束增强沉积 $\text{VO}_2$ 多晶薄膜的温度系数<sup>\*</sup>

李金华 袁宁一

(江苏工业学院信息科学系, 常州 213016)

(2003 年 11 月 5 日收到, 2004 年 4 月 15 日收到修改稿)

用改进的离子束增强沉积方法和恰当的退火从  $\text{V}_2\text{O}_5$  粉末直接制备了  $\text{VO}_2$  多晶薄膜. 实验测试表明, 薄膜的取向单一、相变特性显著、结构致密、界面结合牢固、工艺性能良好, 薄膜的电阻温度系数 (TCR) 最高可达  $4.23\%/K$ . 从成膜机理出发, 较详细地讨论了离子束增强沉积  $\text{VO}_2$  多晶薄膜的 TCR 高于  $\text{VO}_x$  薄膜的 TCR 的原因. 分析认为, 单一取向的  $\text{VO}_2$  结构使薄膜晶粒具有较高的电导激活能, 致密的薄膜结构减少了氧空位和晶界宽度, 使离子束增强沉积  $\text{VO}_2$  多晶薄膜结构比其他方法制备的  $\text{VO}_x$  薄膜更接近于单晶  $\text{VO}_2$ , 是其具有高 TCR 的原因.

关键词:  $\text{VO}_2$  多晶薄膜, 离子束增强沉积, 热电阻温度系数

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

## 1. 引言

进入 21 世纪以来, 室温红外成像器件在军事和民用方面的需求越来越迫切. 用氧化钒热敏薄膜研制的微测辐射热计非制冷焦平面阵列 (UFPA) 具有不需要调制器、不需要极化、容易实现阻抗匹配、低温工艺和宽广的红外波段, 使得氧化钒薄膜作为主要的室温红外成像敏感薄膜受到了越来越多的重视<sup>[1-3]</sup>.

氧化钒是一个复杂的化合物体系, 存在十多种不同的状态, 其晶格结构和空间排列各不相同, 各种晶体结构的电学性能差异也很大. 在众多的氧化钒状态中,  $\text{VO}_2$  结构的半导体相具有较高的激活能, 从而具有较高的热电阻温度系数, 是制备高性能 UFPA 的理想材料. 但是实验证明, 要制备单一结构的  $\text{VO}_2$  薄膜的难度较大, 或许这也是目前通常用  $\text{VO}_x$  ( $x \approx 2$ ) 的氧化钒薄膜作为 UFPA 热敏薄膜的原因.

离子束增强沉积通常用作金属材料 and 工件的表面改性. 通过溅射沉积和离子束轰击的办法, 在金属材料表面沉积一层性能优于基体材料并与基体结合牢固的薄膜, 以提高工件的耐磨性、抗蚀性、抗氧化性. 我们利用改进的离子束增强沉积方法, 从  $\text{V}_2\text{O}_5$  粉末直接制备出单一取向的  $\text{VO}_2$  多晶薄膜<sup>[4]</sup>, 且具

有优良的物理性能. 它在室温 ( $22^\circ\text{C}$ ) 的电阻温度系数 (TCR) 最高可达  $4.23\%/K$ , 远高于目前国外用于 UFPA 的  $\text{VO}_x$  薄膜的  $(2-3)\%/K$ <sup>[5]</sup>. 本文将讨论离子束增强沉积  $\text{VO}_2$  多晶薄膜具有较高 TCR 的原因.

## 2. 实 验

### 2.1. 成 膜

纯度为 99.7% 的  $\text{V}_2\text{O}_5$  粉末被压成溅射靶,  $1.7\text{ keV}$ ,  $100\text{ mA}$  的 Ar 离子束以  $45^\circ$  角入射  $\text{V}_2\text{O}_5$  靶, 对安装在样品台上的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底片作  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜沉积. 样品台以  $3\text{ r/min}$  的速率旋转, 衬底片在样品台上以约  $24\text{ r/min}$  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  $10\text{ mA}$  的不同束流强度、不同能量垂直注入到沉积有  $\text{V}_2\text{O}_5$  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 8 片  $75\text{ mm}$ 、独立旋转的样品作薄膜沉积. 沉积膜的厚度可以通过调节沉积时间和工艺条件来改变.

### 2.2. 退 火

由于经离子束增强沉积的薄膜具有非晶结构, 必须作适当的退火才能完成薄膜的结晶. 另外, 结晶

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10175027, 60277019) 资助的课题.

过程还可为薄膜中剩余的氩和氢提供外析的机会. 经上述离子束增强沉积后得到的氧化钒薄膜在 400—800℃ 的  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $O_2$  等不同气氛中, 作 2—45 min 的快速退火. 实验证明, 只要沉积条件和退火条件合适, 即可获得组分单一的  $VO_2$  多晶薄膜. 而不合适的气氛和退火条件将获得  $VO_x$  ( $x \approx 2$ ) 薄膜.

2.3. 测 试

对离子束增强沉积  $VO_2$  多晶薄膜样品做 x 射线衍射 (XRD) 以测定其结晶取向. 对薄膜作扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜观测分析以确定多晶薄膜的形貌. 测量薄膜样品的电阻-温度变化曲线观察  $VO_2$  多晶薄膜从半导体相向金属相转变的相变特性, 并从电阻-温度曲线的斜率测定该薄膜在室温 (22℃) 附近的热电阻温度系数. 对  $VO_2$  多晶薄膜样品用 Raman 扫描测试, 确认  $VO_2$  结构的纯净度.

3. 实验结果

图 1 是经不同温度退火的离子束增强沉积薄膜样品的 XRD 产额谱. 波长为 0.154 nm 的  $CuK\alpha$  射线用作 XRD 分析. 从图 1 可见, 刚沉积的氧化钒薄膜具有晶粒大小约 8 nm 左右的微晶结构, 在不断的升温过程中薄膜的晶粒尺寸增大, 衍射峰向  $VO_2$  的衍射峰靠近. 对一定的离子束增强沉积条件, 只有达到某一温度后薄膜才能结晶为  $VO_2$  结构, 出现在 39.8° 附近的单峰, 对应于  $VO_2$  M2 结构的 (002) 相. 其合适的退火温度在 500—600℃ 之间, 温度低, 对应的退火时间长, 反之则短. 在 500℃ 时, 1 h 的退火也不会改变薄膜的  $VO_2$  结构, 而到 650℃, 2 min 氮气退火即可改变样品的单相结构. 实验表明, 本实验条件下, 在 480℃ 退火, 即使 2 h 也不能出现离子束增强沉积薄膜的  $VO_2$  相. 相反, 在形成  $VO_2$  相后, 过长时间或过高温度的烘烤都会导致薄膜电阻率不断升高. 从图 1 中 650℃, 2 min 退火样品的 XRD 谱出现的  $V_3O_5$ ,  $V_4O_7$ ,  $V_5O_9$  和  $V_6O_{11}$  等低于 4 价的氧化钒谱峰说明, 离子束增强沉积薄膜在形成  $VO_2$  结构后的过度退火将造成  $VO_2$  的分解降价.

图 2 是在  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$  等不同气氛下退火后测得的离子束增强沉积薄膜的电阻-温度曲线. 从图 2 可见, 对同样的离子束增强沉积条件薄膜样品,  $O_2$  气氛下不能形成具有相变特性的  $VO_2$  结构.  $N_2$  或  $Ar$

是获得离子束增强沉积  $VO_2$  多晶薄膜的合适退火气氛. 对不同的退火条件, 在室温附近的温度-电阻曲线的斜率也不同. 但退火后薄膜样品的曲线斜率都高于离子束增强沉积未退火样品的斜率.

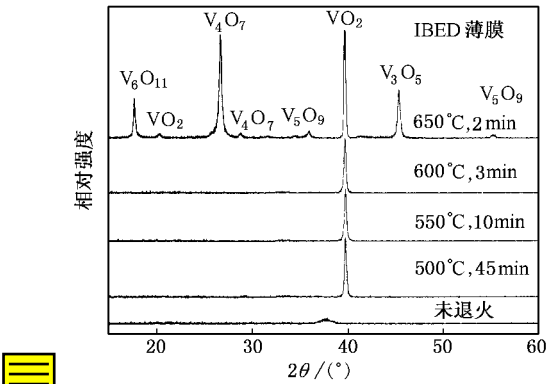


图 1 不同退火条件的离子束增强沉积薄膜的 XRD 谱

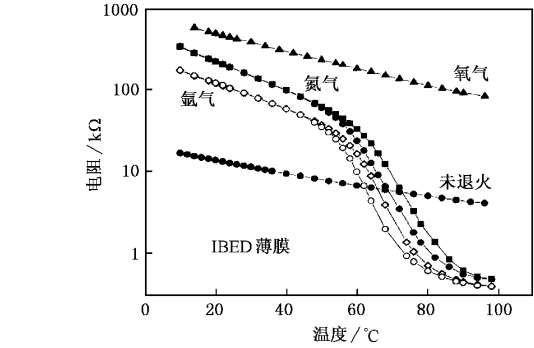


图 2 不同气氛退火的离子束增强沉积薄膜的电阻-温度曲线

离子束增强沉积薄膜的退火行为如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 在某一温度下退火 (图中为 550℃), 薄膜的电阻很快降低, 随后的相当长一段时间内电阻没有明显升高. 这段时间的长短由退火温度决定. 退火温度高维持时间短, 反之则长. 当退火温度低于薄膜的结晶温度时, 时间再长也不能使薄膜的电阻上升, 相应的薄膜结构也不能转换成  $VO_2$ . 当薄膜的退火时间继续加长, 其电阻将较快上升, XRD 测试显示, 薄膜向  $VO_2$  结构转变. 此后, 薄膜电阻维持短时间的稳定, 最后电阻很快上升,  $VO_2$  结构分解. 在 550℃ 退火时, 形成  $VO_2$  结构的合适退火时间约在 13—16 min. 如果温度升高到 650℃, 则 2 min 的退火也会造成  $VO_2$  多晶薄膜的分解 (图 1). 图 4 是离子束增强沉积薄膜经 550℃, 14 min 氮气退火样品的电阻对数-温度倒数 ( $\ln R-1/T$ ) 曲线, 它表明

了离子束增强沉积 VO<sub>2</sub> 多晶薄膜的电导激活能和 TCR 的大小.

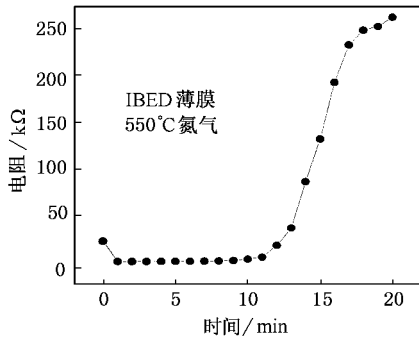


图3 离子束增强沉积薄膜电阻随退火时间的变化

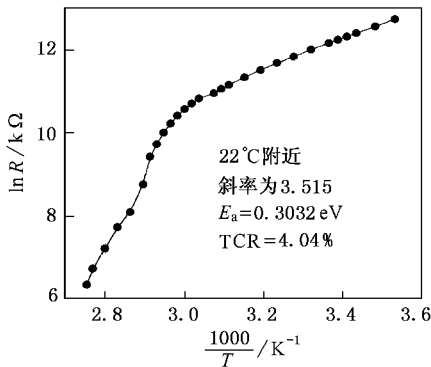


图4 离子束增强沉积薄膜的  $\ln R-1/T$  曲线

## 4. 讨 论

氧化钒薄膜在非制冷红外成像器件的应用中, 室温附近的热电阻温度系数是十分重要的参数. 根据 TCR 的定义:

$$\text{TCR} = \frac{1}{R} \frac{\text{d}R}{\text{d}T},$$

其中  $R$  取室温 (22℃) 的值. 对于 VO<sub>2</sub> 单晶, 电阻  $R$  的大小由晶体在半导体相时的本征载流子浓度和迁移率决定, 即<sup>[6]</sup>

$$R = R_0 \exp(E_a/k_B T),$$

其中  $R_0$  是  $T \rightarrow \infty$  时的电阻值,  $E_a$  是激活能, 在半导体相时载流子的激活能为禁带宽度.  $k_B$  是玻尔兹曼常数. 从而,  $\text{TCR} = -E_a/k_B T^2$ . 即在确定的温度下 TCR 与 VO<sub>2</sub> 晶体半导体相的激活能成正比. 在  $\ln R-1/T$  图中, 直线的斜率表示了半导体相激活能  $E_a$

的大小.

对于离子束增强沉积 VO<sub>2</sub> 多晶薄膜, 与单晶有明显的差别, 其 TCR 显然不能仅由 VO<sub>2</sub> 单晶的激活能计算. 为了计算离子束增强沉积 VO<sub>2</sub> 多晶薄膜的电阻, 我们采用晶粒-晶界两相模型, 认为多晶薄膜的电阻应当由晶粒的单晶电阻和载流子在晶界的隧穿电阻共同决定. VO<sub>2</sub> 晶粒的电阻可由上述单晶的电阻表达式表示, 而晶界的隧穿电阻可用 MATLAB 软件计算载流子在势场中输运方程的数值解, 求得载流子对势垒的隧道穿透概率, 得到通过晶粒间界的电流密度, 并利用晶粒和晶界电阻的串联模型得出. 理论模拟得到的离子束增强沉积 VO<sub>2</sub> 多晶薄膜的电阻率-温度曲线与实验曲线十分相符.

文献 [7] 指出, 上述电阻随温度指数降低的关系, 不但对 VO<sub>2</sub> 单晶适用, 而且对非晶和多晶等多种材料也近似适用. 不过对多晶薄膜, 其中的  $E_a$  应为薄膜的电导激活能. 从图 4 可见, VO<sub>2</sub> 多晶薄膜在低于相变温度时, 半导体相的  $\ln R-1/T$  曲线是直线. 这说明多晶薄膜由晶粒和晶界串联决定的电阻与温度也符合指数关系,  $\ln R-1/T$  曲线的斜率决定了薄膜的电导激活能. 电导激活能的大小确定了离子束增强沉积 VO<sub>2</sub> 多晶薄膜的 TCR 值. 对图中的升温曲线, 在室温附近  $\ln R-1000/T$  直线的斜率为 3.515, 可以计算出薄膜的电导激活能  $E_a = 0.3032 \text{ eV}$ , 其 TCR 约为 4.04%/K. 可见离子束增强沉积 VO<sub>2</sub> 多晶薄膜的激活能比其他方法制备的 VO<sub>x</sub> 薄膜<sup>[8]</sup> 的激活能更接近于 VO<sub>2</sub> 单晶的激活能 0.5 eV<sup>[6]</sup>, 从而也有高于其他方法制备薄膜的 TCR.

通常认为, 晶粒的大小、薄膜中的氧空位、薄膜的杂质会影响其 TCR<sup>[6]</sup>. 晶粒越大, 载流子电阻的贡献越大, 薄膜的等效激活能越接近单晶的激活能, TCR 越高; 薄膜越致密, 晶界宽度越小, 晶界电阻的贡献越小, TCR 越高; 氧空位越少, 晶界陷阱越少, 温度升高时释放的电子越少, TCR 越高. 替位杂质在晶胞中的存在, 会引入杂质能级, 减小禁带宽度, 使 TCR 减小. 我们用同样成分的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉粒制备的 sol-gel VO<sub>2</sub> 薄膜, 其 TCR 小于 2%/K<sup>[9]</sup>, 说明原始纯度 99.7% 的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 靶中的杂质不是离子束增强沉积薄膜 TCR 升高的原因. 对我们的离子束增强沉积 VO<sub>2</sub> 多晶薄膜, 其密度达到 4.23 g/cm<sup>3</sup>, 十分接近 VO<sub>2</sub> 单晶的密度 4.34 g/cm<sup>3</sup>, 其晶界宽度很小. 根据离子束增强沉积技术的特点, 致密的沉积膜中出现氧空位

的概率很小.薄膜的原子力显微镜照片表明<sup>[4]</sup>,离子束增强沉积薄膜的晶粒均匀.XRD 和 Raman 分析的结果显示,多晶薄膜晶粒的成分单一.这就表明离子束增强沉积制备的  $\text{VO}_2$  多晶薄膜比其他方法制备的  $\text{VO}_x$  薄膜更接近于  $\text{VO}_2$  单晶的性能,其等效激活能达 0.3032 eV,热电阻温度系数高达 4%/K,也许这就是离子束增强沉积  $\text{VO}_2$  多晶薄膜具有较高热电阻温度系数的原因.但是,0.5 eV 单晶  $\text{VO}_2$  的激活能,对应的 TCR 约 6.7%/K,因为晶界的存在, $\text{VO}_2$  多晶薄膜的 TCR 不可能达到这个数值.

## 5. 结 论

改进的离子束增强沉积技术能制备致密、稳定、工艺性能好、TCR 高的  $\text{VO}_2$  多晶薄膜.薄膜致密、氧空位密度低、晶界宽度小、晶粒取向单一,使得离子束增强沉积  $\text{VO}_2$  多晶薄膜比其他方法制备的氧化钒薄膜更接近于  $\text{VO}_2$  单晶的性能.从而其等效激活能也更接近于  $\text{VO}_2$  单晶在半导体相时的激活能,具有高达 4%/K 的热电阻温度系数.

- [1] Rajendra K R T, Karunagaran B, Mangalarajaj D *et al* 2003 *Smart Mater. Struct.* **12** 188
- [2] Chen C H, Yi X J, Zhao X R *et al* 2001 *Sens. Actu. A* **90** 212
- [3] Schrechenbach J P, Strauch P 1999 *Appl. Sur. Sci.* **143** 6
- [4] Li J H, Yuan N Y, Chan H L W *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1788 (in Chinese) [李金华、袁宁一、陈王丽华等 2002 物理学报 **51** 1788]
- [5] Raymond S B 1999 *SPIE* **3698** 110

- [6] Goodenough J B 1971 *J. Solid State Chem.* **3** 490
- [7] Liddiard K C, Reinhold O, Ringh U *et al* 1998 *SPIE* **3379** 115
- [8] Zhou J, Ru G P, Li B Z *et al* 2001 *J. Infra. Millim. Wav.* **20** 291 (in Chinese) [周进、茹国平、李炳宗等 2001 红外与毫米波学报 **20** 291]
- [9] 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]

# Temperature coefficient of resistance of $\text{VO}_2$ polycrystalline film formed by ion beam enhanced deposition<sup>\*</sup>

Li Jin-Hua Yuan Ning-Yi

(Department of Information Science, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

(Received 5 November 2003; revised manuscript received 15 April 2004)

## Abstract

The polycrystalline  $\text{VO}_2$  film was directly prepared from  $\text{V}_2\text{O}_5$  powder using the modified ion beam enhanced deposition (IBED) method and a suitable annealing. Testing results show that the IBED polycrystalline  $\text{VO}_2$  film has a single orientation, an obvious phase transition, a compact structure, and favorable processing properties. The temperature coefficient of resistance (TCR) of the film was up to more 4% and adhered hard to the substrate. The mechanism of the IBED film with higher TCR was discussed in detail. The reason why the film has a high TCR could be as follows: the oxygen vacancy and crystalline boundary in the film was decreased due to the IBED technology; with single oriented and dense texture the activation energy of electrical conduction of the IBED polycrystalline  $\text{VO}_2$  film was closer to the activation energy of  $\text{VO}_2$  crystalline in semiconductor phase which is higher than that of the  $\text{VO}_x$  films prepared by other methods.

**Keywords:** polycrystalline  $\text{VO}_2$  film, ion beam enhanced deposition, temperature coefficient of resistance

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

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10175027, 60277019).