

掺钨二氧化钒薄膜的制备与分析

刘 向, 崔敬忠, 梁耀廷, 李 智
(兰州物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 通过调研国内外的各种制备方法, 比较它们的优缺点后, 选用磁控溅射法。在硅片上得到了电阻变化 2 个数量级的二氧化钒(VO_2)薄膜。对薄膜进行电学性能的测试, 结果表明: 掺钨后二氧化钒薄膜的相变温度比纯的二氧化钒薄膜相变温度有所降低, 掺钨后薄膜的近红外透射率也随之减小。通过 X 射线衍射和 X 射线光电子谱对薄膜的微观结构和组分进行了分析。

关键词: 磁控溅射; 相变; 二氧化钒; 薄膜

中图分类号: O484. :TB43

文献标识码: A

文章编号: 1006-7086(2004)02-0085-04

PREPARATION AND ANALYSIS ON W-DOPED VANADIUM DIOXIDE THIN FILMS

LIU Xiang, CUI Jing-zhong, LIANG Yao-ting, LI Zhi
(Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The magnetron sputtering method was used for preparation of the W doped VO_2 thin films. VO_2 thin films exhibit an abrupt resistivity change of two order of magnitude on silicon substrate. Thin films electric property have been studied. The results indicate that the phase transition temperature of $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ depressed compared with VO_2 . Its IR transmittance decreased too. The micro structures and compositions of the films are studied by XRD and XPS.

Key words: magnetron sputtering; phase transition; Vanadium dioxide; thin film

1 引 言^[1,2]

二氧化钒(VO_2)热致相变材料在由低温半导体态向高温金属态相变过程中伴有明显的电学和光学性能的变化, 由于变化具有可逆性, 在卫星表面防护方面具有积极的作用。 VO_2 的相变温度在 68°C 附近, 这一温度距室温较近, 如果用一定数量的金属钨(W)来替代钒(V), 可以降低转变温度, 使它的相变温度降到室温附近, 实现对相变温度的有效控制。利用二氧化钒的相变特性可以用于光学系统的防护。当二氧化钒的温度逐渐升高, 从低于相变温度升到高于相变温度的过程中, 二氧化钒也从低温半导体态变为高温金属态, 电阻降低 2 个数量级以上。

掺钨二氧化钒薄膜的制备是在二氧化钒薄膜制备的基础上进行的。综合对比了国外一些制备方法后, 发现主要是合金靶反应溅射、双靶反应共溅射、溶胶-凝胶、离子注入等方法比较有效。这些方法中尤以磁控溅射类应用的最多。通过调研国内外的各种制备方法, 比较它们的优缺点, 故实验选用双靶反应共溅射法。

2 实验及结果分析

掺钨二氧化钒($\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$)薄膜的制备使用全自动控制磁控溅射镀膜机。设备示意图如图 1 所示。3 个磁控溅射靶枪是采用汇聚型放置, 用低温泵作为主泵, 极限真空为 6.6×10^{-6} Pa。

收稿日期: 2004-01-13.

作者简介: 刘向(1979-), 男, 山东省淄博市人, 硕士研究生, 从事新型功能薄膜研究。

真空室中的3个溅射靶枪:1个是直流,2个是射频。真空室中还有一套加热装置,对基底样品进行加热,最高温度可达 800 °C,完全满足制备掺钨二氧化钒薄膜所需的温度。基底能够转动,从而使基片上的薄膜沉积比较均匀。

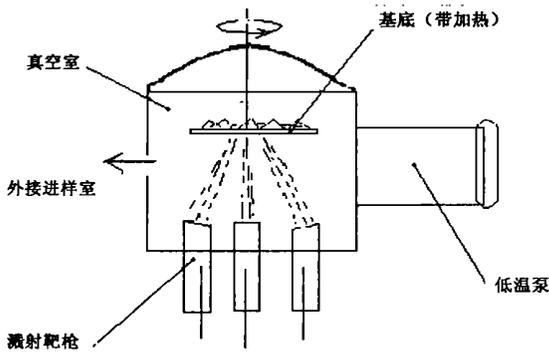


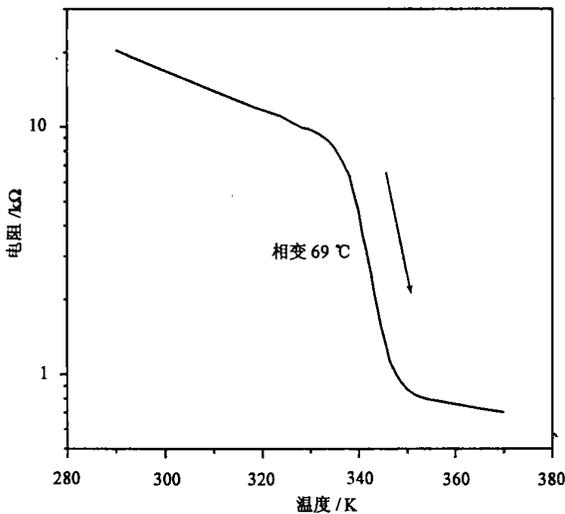
图1 磁控溅射镀膜设备示意图

2.1 二氧化钒薄膜的制备与薄膜分析^[3]

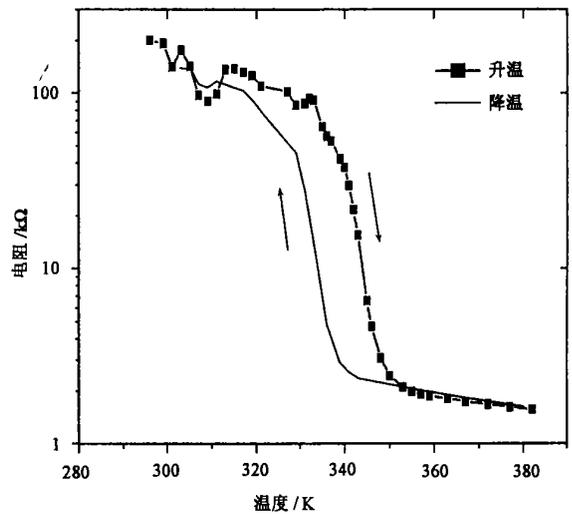
在硅片基底上制备纯二氧化钒薄膜的条件:靶枪溅射功率设为 200 W,氩(Ar)和氧气(O₂)的总流量约为 22.0 sccm (1sccm ≈ 1.7 × 10⁻³ Pa · m³/s),必须设置合适的 O₂/Ar 比、基底加热温度和沉积时间。

在具体实验中,考虑到硅片内含有一定量的杂质,当加热到一定温度后杂质会析出到硅片表面上来,从而导致硅片电阻变小,影响了薄膜电阻的测量。针对此情况,可以在硅片表面先镀上一层氮化硅薄膜(氮化硅电阻阻值高),然后再沉积二氧化钒薄膜。对制备的薄膜进行电学性能测试,测试电阻随温度的变化。图2是二氧

化钒薄膜的电阻随温度变化的曲线图。其中图2(a)是二氧化钒薄膜电阻的升温曲线,硅片基底上未镀氮化硅薄膜层;图2(b)是二氧化钒薄膜电阻的升温降温曲线,硅片基底上镀了一层氮化硅薄膜层。可以看出,薄膜在 62~72 °C (335~345 K)的范围内电阻变化了几十倍,显示出明显的热致相变性能。相变温度 69 °C。



(a) 未镀氮化硅层



(b) 镀氮化硅层

图2 二氧化钒薄膜电阻-温度曲线

化钒薄膜的电阻随温度变化的曲线图。其中图2(a)是二氧化钒薄膜电阻的升温曲线,硅片基底上未镀氮化硅薄膜层;图2(b)是二氧化钒薄膜电阻的升温降温曲线,硅片基底上镀了一层氮化硅薄膜层。可以看出,薄膜在 62~72 °C (335~345 K)的范围内电阻变化了几十倍,显示出明显的热致相变性能。相变温度 69 °C。

通过 Daktak8 台阶仪对制得的薄膜厚度进行测试发现其均匀性较好。对制备的薄膜进行 X 射线衍射(XRD)分析,图3给出了 X 射线衍射谱。薄膜是在基底温度为 500 °C,主靶功率为 200 W, O₂/Ar 为 8.1% 的条件下制得,图中的最高峰为 VO₂的(0 1 1)晶面衍射峰。

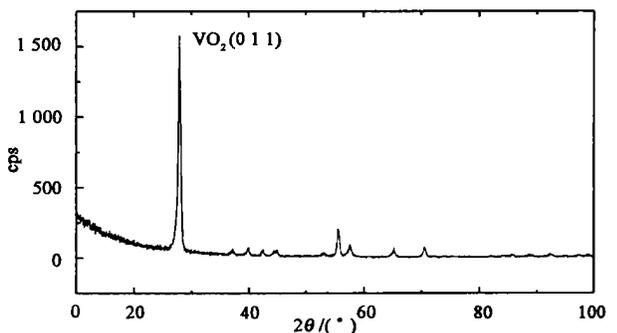


图3 二氧化钒薄膜的 X 射线衍射谱

2.2 掺钨二氧化钒薄膜的制备及膜分析

制备掺钨二氧化钒薄膜时,将钒靶做主靶,钨靶作为掺杂源。将主靶功率设定为 200 W,钨靶功率设定

为4~12 W下进行一系列实验,氩(Ar)和氧气(O₂)的总流量为22.0 sccm,设置合适的O₂/Ar比、基底加热温度和沉积时间。

对制备的薄膜进行电学性能测试。图4、图5是掺钨二氧化钒薄膜的电阻随温度变化曲线图。从图4

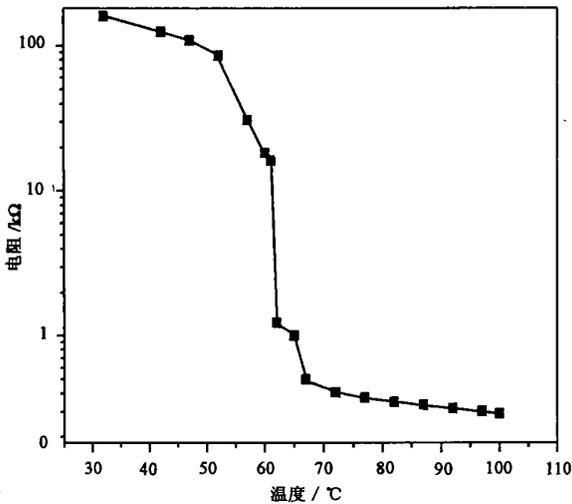


图4 掺钨VO₂薄膜电阻-温度曲线(升温)

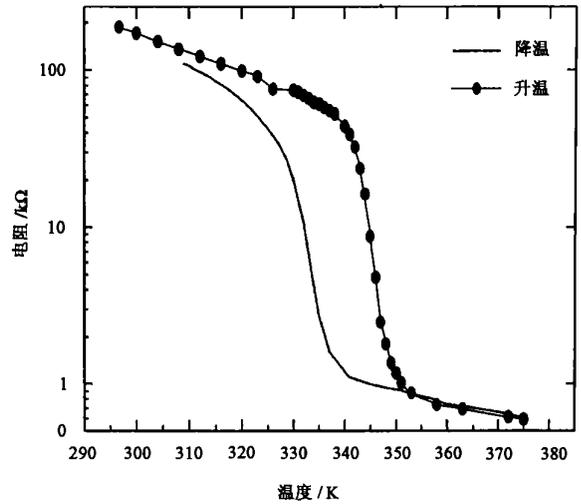


图5 掺钨VO₂薄膜电阻-温度曲线(镀氮化硅层)

可以看出,薄膜在57~63 °C范围内电阻变化了几十倍,显示出明显的相变。对比图2可知,与纯二氧化钒薄膜相变温度相比,其相变温度有了明显的下降。

光透射率和反射率是用lamerder900太阳光谱仪对在玻璃片上沉积的二氧化钒薄膜和掺钨二氧化钒薄膜进行测试的。图6是用直流溅射法制备的2个样品:一个是未掺钨的氧化钒薄膜,另一个掺入了一定数

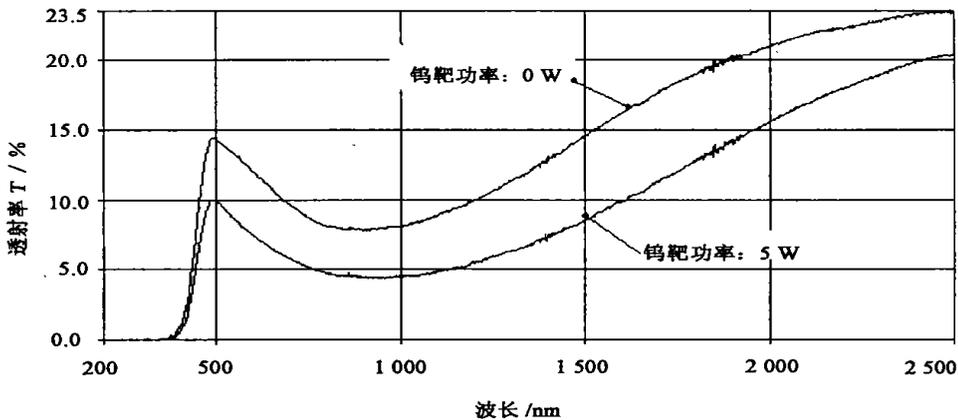


图6 氧化钒和掺钨氧化钒薄膜的红外透射率随波长变化曲线

量的钨元素(钨靶沉积功率为5 W),其他的制备条件完全相同,测试是在室温环境(20 °C)下进行。对比2个样品的曲线可以看出,从波长500~2 500 nm,掺钨以后降低了氧化钒薄膜的透射率。氧化钒薄膜样品在2 500 nm处的红外光透射率低于30%,说明生成物里除了二氧化钒以外,其他价态钒的氧化物相也有一定的数量。

图7是用射频法制备的2个掺钨二氧化钒薄膜样品:一个样品的钨靶沉积功率在5 W,另一个钨靶沉积功率在10 W,其他的制备条件完全相同。测试的环境还是在室温(20 °C)。对比2个样品的曲线可以看出,从波长500~2 500 nm,随着掺钨量的增加,薄膜的近红外透射率减小。

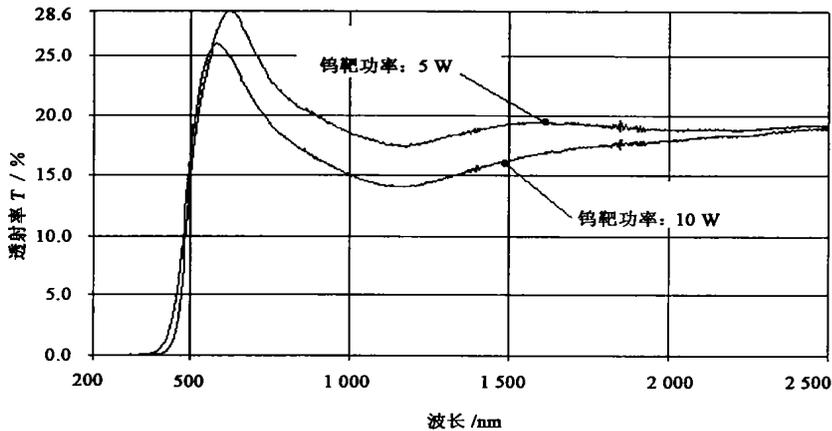


图 7 掺钨二氧化钒薄膜的红外透射率随波长变化曲线

X 射线衍射(XRD)测试中,通过衍射角度对比来检索相应的物质。检索的结果表明,薄膜中 VO_2 的成分比较明显,同时钨元素也有一定的含量。用 Daktak⁸ 膜厚分析仪对其进行测试(如图 8 所示),薄膜的均匀性较好,膜厚范围在 80~140 nm。对于此类薄膜,随着温度的升高,红外光谱反射率也明显增大^[4]。

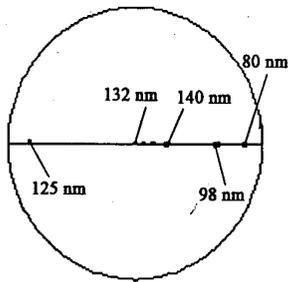


图 8 薄膜厚度分布图

图 9 是对制备的掺钨 VO_2 薄膜进行 XPS 测试。钒靶功率为 200 W,钨靶功率为 10 W。

图 9 中的 V_{2p} 峰值在 516.6 eV,对比 XPS 数据库发现薄膜样品中的钒主要是以 +4 价(VO_2)存在,还有少量的是以 +5 价(V_2O_5)存在。 W_{4f} 峰值在 35.5 eV 处,对比 XPS 数据库发现薄膜样品中的钨主要是以 +6 价(WO_3)存在。通过对各曲线积分强度的计算,再乘以敏感因子系数,经过相关数据处理后得到的 V、W、O 三者的元素含量为:23.79%、2.17%和 74.04%。由于样品暴露在空气中,导致测试结果中氧元素的含量比实际值高。

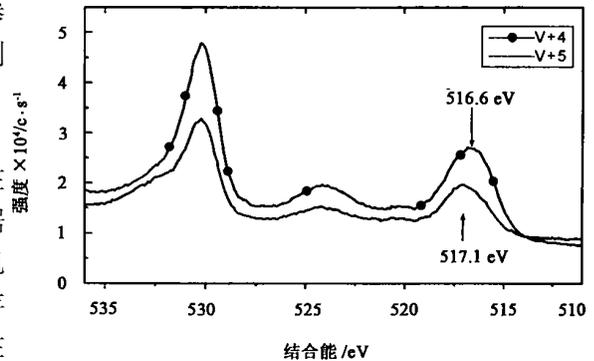


图 9 掺钨二氧化钒薄膜 XPS 测试曲线

3 结论

- (1) 制备的二氧化钒的相变温度在 69 °C 左右,相变前后电阻降低 2 个数量级以上。
- (2) 掺钨二氧化钒薄膜比纯二氧化钒薄膜相变温度有所降低。
- (3) 掺钨后薄膜的近红外透射率减小。

参考文献:

- [1] 崔敬忠,达道安,姜万顺. VO_2 热致变色薄膜的结构与光电性能研究[J]. 中国空间科学技术, 1998, 2: 18.
- [2] JIN P, TAZAWA M, YOSHIMURA K, *et al.* Epitaxial growth of W-doped $\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_3$ multilayer on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ by reactive magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2000, 375: 128~131.
- [3] SCHLAG H J, SCHERBER W. New sputter process for VO_2 thin films and examination with MIS-elements and C-V-measurements[J]. Thin Solid Films, 2000, 366: 28~31.
- [4] MASATO TAZAWA, PING JIN, TAKESHI MIKI, *et al.* IR properties of SiO_2 deposited on $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ thermochromic films by vacuum evaporation[J]. Thin Solid Films, 2000, 375: 100~103.