

磁控溅射法制备二氧化钒薄膜及其性能表征

韩 宾, 赵青南, 杨晓东, 赵修建

(武汉理工大学 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 采用射频反应磁控溅射法在镀有 SiO₂ 膜的钠钙硅玻璃基片上沉积了二氧化钒 (VO₂) 薄膜。研究了在 300 °C 沉积温度下, 不同溅射时间(5~35 min)对 VO₂ 薄膜结构和性能的影响。用 X 射线衍射、扫描电镜、自制电阻测量装置、紫外-可见光谱仪、双光束红外分光光度计对薄膜结构、形貌、电学及光学性能进行了表征。结果表明: 薄膜在低温半导体相主要以四方相畸变金红石结构存在, 在 (011) 方向出现明显择优取向生长, 随着溅射时间的延长, 晶粒生长趋于完整, 晶粒尺寸增大; 对溅射时间为 35 min 的薄膜热处理, 发现从室温到 90 °C 范围内, 薄膜方块电阻的变化接近 3 个数量级; 由于本征吸收, 薄膜在可见光范围透过率较低, 且随膜厚的增加而逐渐降低; 在 1500~4000 cm⁻¹ 波数范围内, 原位测量薄膜样品加热前后 (20 和 80 °C) 的红外反射率, 发现反射率的变化幅度随着膜厚增加而提高, 最高可达 59%。

关键词: 二氧化钒薄膜; 磁控溅射; 溅射时间; 晶粒尺寸; 膜厚

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0717-05

1958 年, 科学家 Morin 在贝尔实验室发现了氧化钒的相变特性及电阻开关特性^[1], 从此拉开了大规模研究钒-氧体系的序幕。钒与氧能形成 20 多种氧化物, 具有 13 种不同的相, 至少 8 种在 -147~68 °C 能发生半导体-金属相变^[2]。其中二氧化钒 (VO₂) 的相变温度为 68 °C。在该温度附近, VO₂ 的晶格结构由低温态的单斜结构转变为四方的正金红石结构。伴随着该一级相变的发生, 材料的电阻率发生 4~5 个数量级的突变, 同时还伴随着明显的光学透过率的突变, 特别是红外波段的透过率将由高变低, 甚至不透过。其中由于 VO₂ 多晶薄膜能克服单晶 VO₂ 多次温度循环后容易开裂的缺点, 因此成为了一种理想的光电材料, 并广泛应用于建筑物及汽车的智能窗(热致变色玻璃)^[3]、红外光电开关及非制冷性红外测辐射热计^[4]等。特别是通过掺入 W 和 F 等物质还能进一步降低 VO₂ 的相变温度^[5,6], 使其更接近室温, 这使得智能窗的应用更趋于现实。智能窗的应用主要是通过较大面积玻璃上沉积 VO₂ 薄膜来实现的。制备 VO₂ 薄膜的工艺方法有很多种, 主要分为: 磁控溅射^[7], 脉冲激光沉积^[8], 真空蒸镀^[9]及溶胶-凝胶^[10]等。其中磁控溅射技术因溅射效率高、成膜均匀、适合大面积玻璃镀膜且无污染等优点而被广泛采用。近年来, 国内外的众多研究人员

利用磁控溅射制备 VO₂ 薄膜、并做了大量的研究工作, 但多数研究者为了追求较好的结晶状态以及相变前后较大的电阻率变化, 往往选择 Si/SiO₂、Si₃N₄ 或者 α -Al₂O₃ 作为衬底材料^[11~14], 同时要求较高的沉积温度 (通常 500 °C 左右)^[15], 并且对不同厚度下 VO₂ 薄膜的结构和性能变化的研究报道相对较少。

本研究利用射频反应磁控溅射法, 先在普通钠钙硅玻璃上沉积一层 SiO₂ 膜作为玻璃中 Na⁺扩散阻挡层, 然后再在上面沉积 VO₂ 薄膜。在相对较低的沉积温度下 (300 °C 左右), 比较了不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜的结构和性能, 对得到的结果进行了讨论。

1 实 验

使用国产 JGC-40 单靶磁控溅射镀膜设备, 先在普通载玻片 (38 mm×25 mm) 上制备一层 SiO₂ 薄膜, 然后在 SiO₂ 膜上射频反应溅射沉积 VO₂ 薄膜。

SiO₂ 薄膜制备: 以单晶硅为靶材, Ar(99.999%) 和 O₂(99.999%) 分别作为溅射气体和反应气体, Ar 流量为 30 mL/min, O₂ 流量为 6 mL/min。本底真空小于 1×10⁻³ Pa, 溅射功率 100 W, 工作气压 0.5 Pa, 溅射过程中基片不加热。

VO₂ 薄膜制备: 以金属钒 (99.96%) 为靶材,

收到初稿日期: 2008-03-26; 收到修改稿日期: 2008-05-09

基金项目: 教育部长江学者创新团队资助项目 (IRT0547)

作者简介: 韩 宾, 男, 1982 年生, 硕士生, 武汉理工大学 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070, 电话: 027-87669729, E-mail: hudsonhan@163.com

Ar(99.999%)和 O₂(99.999%)分别作为溅射气体和反应气体, Ar 流量为 80 mL/min, O₂ 流量为 2.1 mL/min。本底真空小于 1×10^{-3} Pa, 溅射功率 200 W, 工作压强 1.0 Pa, 基片沉积温度 300 °C, 溅射时间 5~35 min。

其中, Si 靶和 V 靶的尺寸均为 $\phi 56 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 靶材与基片距离为 50 mm。

SiO₂ 薄膜的厚度用英国 Aquila 公司 NKD-700W 薄膜分析仪进行测试, 厚度控制在 350 nm 左右。用日本理学 D/Max-RA 型转靶 X 射线衍射仪表征薄膜的物相结构。用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察薄膜的表面形貌。薄膜的电学性能通过一个自制的平台装置测量, 把万用表的两根探针固定在同一平面并间隔 2 cm, 两探针能与薄膜表面紧密接触。将薄膜与测试台一同置于烘箱内, 烘箱温度范围在 20~90 °C 连续可调。用日本岛津 UV-1601 型紫外-可见分光光谱计测量镀膜样品的透过光谱。用 WGH-30A 型双光束红外分光光度计原位测量薄膜样品加热前后的红外反射率。

2 结果与分析

2.1 薄膜的结构分析

图 1 是沉积温度为 300 °C 时, 不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜样品的 XRD 谱。由图 1 可以看出: 薄膜的物相为单斜的类似 MoO₂ 的构型——畸变金红石型, 空间群为 P2₁/c; 样品 1 没有明显衍射峰出现, 这可能是溅射时间较短 (5 min), 薄膜厚度较小, 还未形成完整晶体结构的缘故。样品 2、3 和 4 在 27.8° 出现衍射峰, 对应 VO₂ 的 (011) 晶面; 样品 3 和 4 在 57.3° 还出现微弱的衍射峰, 对应其 (022) 晶面。图 1 中没有观察到其它衍射峰, 说明制备的 VO₂ 薄膜组分较纯, 且沿 (011) 晶面方向有明显的择优取向。

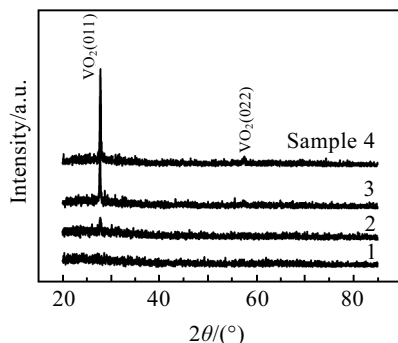


图 1 300 °C 下不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of the VO₂ films deposited on SiO₂-coated glass substrates at 300 °C for (1) 5 min, (2) 15 min, (3) 25 min, and (4) 35 min

从图 1 中还可见, 随着溅射时间的延长, 晶面衍射峰形趋向尖锐, 强度也明显增大。根据衍射峰的半高宽数据及 scherrer 公式计算可得: 当溅射沉积时间为 15 min 时 (样品 2), 薄膜的晶粒尺寸为 10.1 nm; 25 min 时 (样品 3) 为 38.7 nm; 35 min 时 (样品 4) 为 46.9 nm; 当溅射时间为 5 min 时 (样品 1), 薄膜厚度太小, 尚未析晶。XRD 分析结果表明: 在镀有 SiO₂ 薄膜的玻璃基片上, VO₂ 薄膜沿 (011) 晶面择优取向生长; 又因为溅射时间反映了薄膜厚度, 故薄膜厚度增加, 晶粒尺寸变大, 结晶度提高。

薄膜的生长是一个连续的过程, 对于溅射法制备的薄膜而言, 气态粒子到达衬底表面, 相互吸附、结合和聚集形成核, 核相互吸附形成岛, 岛与岛相互结合并持续长大, 最终形成整体的连续膜。对于 VO₂ 薄膜来说, 在溅射初期, 即溅射沉积时间比较短的情况下, 衬底表面形成的是不连续的岛状结构, 没有形成完整的晶体结构, 故 XRD 谱上无明显衍射峰 (见图 1 中样品 1), 随着溅射时间的延长, 薄膜达到某一特定厚度便形成连续的晶粒生长^[16], 并且随着膜厚的增加, 晶体发生柱状生长, 结构趋于完整。J Y Suh, R Lopez 等人, 利用脉冲激光沉积在 Si 衬底上制备 VO₂ 薄膜时, 也发现了类似的生长过程^[17]。这也解释了图 1 中所示的结果, 即随着溅射时间的延长, 晶粒尺寸变大、结晶度提高。

2.2 薄膜的形貌分析

图 2 是不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜的 SEM 照片。图 2a~图 2c 分别对应样品 1、3 和 4, 即溅射时间分别为 5, 25, 35 min 的 SEM 照片。由图 2a 可见, 当溅射沉积时间为 5 min 时, 薄膜表面并未观察到明显的晶粒形成, 这与样品 1 的 XRD 谱中无明显衍射峰的结果相对应, 其原因是溅射时间太短, 晶粒来不及生长, 使其形成不连续的非晶结构; 随着溅射时间的延长, 薄膜厚度增加, 薄膜结晶度趋于完好。当溅射时间为 25 min 时, 膜面上有明显的颗粒出现 (见图 2b), 且晶粒大小均匀, 呈四方型, 这与 VO₂ 在常温下呈现的单斜四方畸变金红石结构相对应。随着溅射时间的继续延长, 薄膜厚度继续增加, 从图 2c 中反而无法观察到明显的晶粒形貌, 造成这种现象的原因可能是薄膜厚度过大, 薄膜致密, 无法观测到细小的颗粒。

2.3 薄膜的电学性能

图 3 是不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜的方块电阻随温度变化的热滞回线。由图 3 可以看出: 薄膜的方块电阻随温度的改变而变化, 薄膜的厚度对其相变温度 (T_c)、回线宽度 (ΔT_c) 以及相变前后电阻的变化

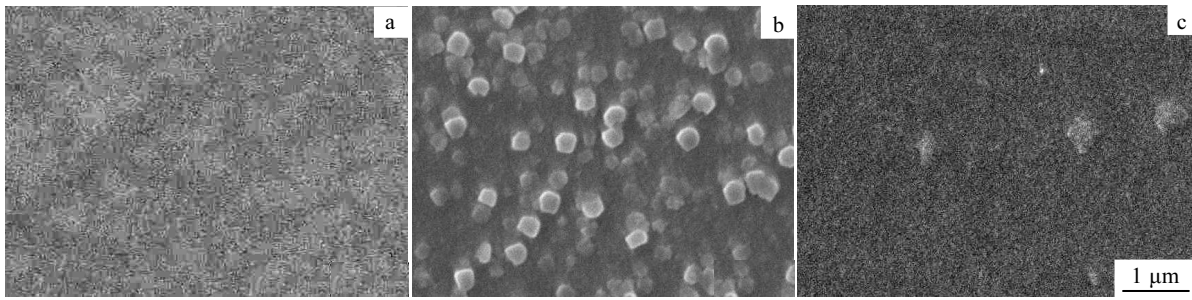


图 2 300 °C 下不同溅射时间的 VO₂ 薄膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of VO₂ films deposited on SiO₂-coated glass substrates at 300 °C for: (a) 5 min, (b) 25 min, and (c) 35 min

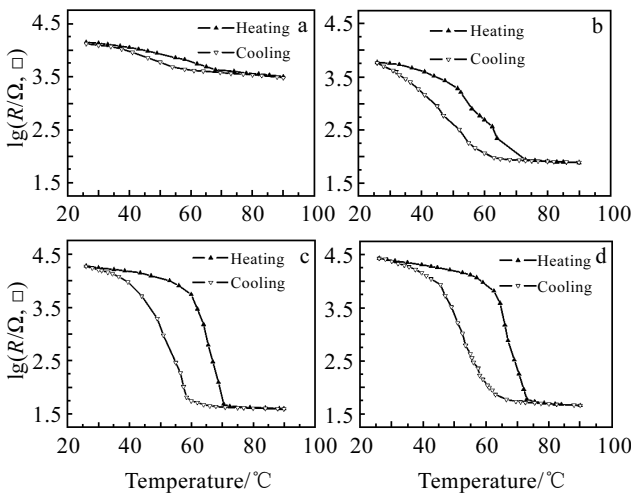


图 3 300 °C 时不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜方块电阻的热滞回线

Fig.3 Sheet resistance versus temperature for VO₂ films deposited on SiO₂-coated glass substrates at 300 °C for: (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 25 min, and (d) 35 min

率 ($\lg \Delta R_{(26\text{ }^\circ\text{C}/90\text{ }^\circ\text{C})}$) 有重要影响。表 1 列出了相变温度, 回线宽度及相变前后电阻变化率随溅射时间的变化情况。由表 1 可知, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的相变温度逐渐升高, 但均低于单晶 VO₂ 的相变温度。造成这种现象的原因是, 当薄膜厚度较小时, 薄膜的表面/界面比率较大, 大量的原子随机分布在晶界中, 破坏了低温半导体相 VO₂ 中 V-V 键的结构, 降低了 VO₂ 在低温半导体相的稳定性, 因而降低了相变温度^[14]; 随着溅射时间的延长, 薄膜厚度增加, 晶体结构趋于完整, VO₂ 在半导体相的稳定性提高, 相变温度上升, 逐渐趋近于 VO₂ 单晶的相变温度。

由图 3 和表 1 还可看出, 当薄膜厚度较小时 (样品 1), 相变前后电阻的变化率小于 1 个数量级, 回线平缓; 随着溅射时间的延长, 薄膜厚度增加, 相变前后电阻变化率增大, 回线趋于陡峭。由前述的 XRD

表 1 不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜的电学性能
Table 1 Electrical properties of VO₂ films as a function of sputtering time

Samples	Deposition time/min	T _c /°C	ΔT _c (transition width)/°C	lgΔR _(26 °C/90 °C)
1	5	52	12	0.65
2	15	53	14	1.89
3	25	58	14.5	2.69
4	35	60	14	2.78

结果可知: 当溅射时间较短时, 薄膜中晶粒的尺寸较小。因此在单位体积内含有较多晶粒, 晶粒间形成的晶界数量较多。由于晶界上结构疏松, 在多晶薄膜中, 晶界是原子 (离子) 快速扩散的通道, 容易引起杂质原子 (离子) 偏聚, 因此晶界上原子排列混乱, 存在许多缺陷, 缺陷在禁带中引入能级, 对半导体的性质产生重要影响。因此, 在低温半导体相中, 由于 VO₂ 中的氧缺位的作用, 在禁带中引入杂质能级, 导带中电子增多, 使薄膜在低温半导体相的电阻率降低; 在高温金属相中, 由于晶界处其原子结构和成分与晶粒内部有差异, 因此, 在晶界存在电荷和势垒, 阻碍了电子的运动, 使薄膜在高温金属相的电阻率升高^[16]。因此, 非晶 VO₂ 薄膜相变前后, 薄膜电阻变化率较小, 回线平缓。随着晶粒长大, 晶体结构趋于完整, 晶界密度及相应的缺陷减小, 相变前后薄膜电阻变化率增大, 回线陡峭。由以上分析可以推论, 晶界对 VO₂ 薄膜的电学性能有重要影响。正是由于消除晶界的阻碍作用, VO₂ 单晶薄膜相变前后电阻变化率高达 5 个数量级, 回线非常陡峭。

2.4 薄膜的光学性能

VO₂ 薄膜在常温下为半导体相, 在可见光波段范围内透过率较低, 且呈现一定的颜色。这主要是由于可见光区域波长较短、光子能量较大, 引起 VO₂ 材料本征吸收的缘故。与王利霞^[18]等人制备的蓝黑色 VO₂ 薄膜颜色有所不同, 本研究制备的 VO₂ 薄膜颜色呈红棕色, 这与日本研究人员 R. T. Kivaisi 和 M. Samiji^[7]

制备的薄膜颜色一致。图 4 是不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜样品的紫外-可见透过光谱。由图 4 可见，由于材料本征吸收作用，薄膜的透过率均较低，随着溅射时间的延长，薄膜厚度增加，透过率依次降低，样品 1~样品 4 的可见光透过率依次为 37%，20%，12%，3%。图 4 中，样品 1~样品 4 的吸收边发生了红移。由于光吸收系数在吸收边附近可较好地满足 $ah\nu \propto (h\nu - E_g)^2$ ，通过 $(ah\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的线性拟合，可得到样品 1~样品 4 的禁带宽度分别为 2.4, 1.94, 1.76, 1.65 eV。由此可见，随着溅射时间的延长，结晶趋于完善，薄膜样品的禁带宽度逐渐减小，趋向于完整 VO₂ 晶体在半导体相的禁带宽度 ($E_g \approx 0.7$ eV)，样品的吸收边也随之发生红移。

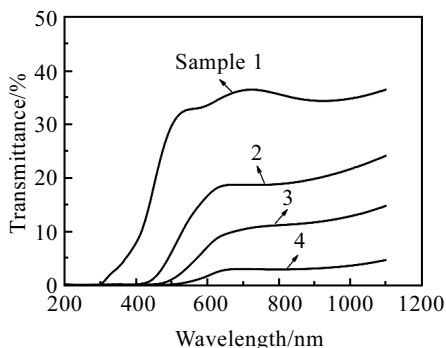


图 4 不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜的透过光谱

Fig.4 Transmittance of VO₂ thin films samples deposited on SiO₂-coated glass for different time

图 5 是不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜样品在低温 (20 °C) 和高温 (80 °C) 下的红外反射光谱。测试波段范围为 1500~4000 cm⁻¹。由图 5 可见，高、低温下，在红外波段光反射率发生了明显的变化。

表 2 列出了波数在 3350 cm⁻¹ 处，样品 1~样品 4 红外反射率的变化情况。从表 2 可以看出，随着溅射时间的延长，VO₂ 薄膜在高、低温下对红外光谱反射率的变化幅度依次增大。最高可达 59%。

由于 VO₂ 在低温下呈单斜的畸变金红石结构，在沿着氧八面体和相邻两个八面体共边连接成长链的方向形成 V-V 键，每个钒原子的 d 电子都定域于这些 V-V 键上，此时沿 c 轴方向上 VO₂ 不具有金属的导电性，因此低温态时样品电阻大，红外反射率低；高温下 VO₂ 薄膜晶体结构为正金红石结构，钒原子中的 d 电子可在 V-O 八面体中自由运动，自由电子密度增大，电磁波入射引起全部自由电子发生振荡。由于入射波的频率远远小于电子的振荡频率，电子在 1 个振荡周期内不能把所接受的所有辐射能量都传递给晶格，因此在

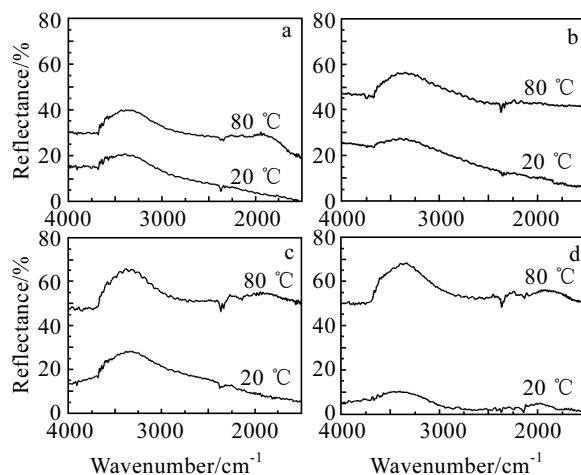


图 5 不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜的红外反射光谱

Fig.5 Infrared reflectance of VO₂ thin films samples deposited on SiO₂-coated glass substrates at 300 °C for: (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 25 min, and (d) 35 min

表 2 不同溅射时间沉积的 VO₂ 薄膜在 3350 cm⁻¹ 波数的红外反射性能

Table 2 Infrared reflectance of VO₂ films at wavelength of 3350 cm⁻¹ as a function of sputtering time

Samples	Reflectance/% (20 °C)	Reflectance/% (80 °C)	Δ Reflectance/%
1	20	40	20
2	27	56	29
3	28	66	38
4	9	68	59

红外线范围内吸收率降低，绝大部分红外线范围内的辐射都被反射回去^[19]，因此 VO₂ 薄膜在低温和高温下的红外反射率发生较大幅度变化。又因为随着溅射时间的延长，薄膜厚度逐渐增加，晶粒生长趋于完整，晶界密度及相应缺陷减少，因此在相变过程中，更多的电子能够不受晶界影响自由运动，因此高、低温下红外反射的变化率逐渐增大。

3 结 论

1) 利用射频反应磁控溅射，在沉积温度为 300 °C 时，可以制备出具有半导体-金属相变性质的 VO₂ 薄膜。除了沉积时间为 5 min 的样品为非晶态外，其它厚度下的样品均形成多晶薄膜，晶体结构在常温下为单斜畸变四方相金红石型。随着溅射时间的延长，薄膜厚度增加，薄膜致密，晶粒尺寸增大，结晶不断完善、并呈明显的四方型，并在 (011) 方向具有明显择优取向。

2) 随着溅射时间的延长，薄膜厚度增加，VO₂ 薄膜相变前后电阻变化率逐渐增加，热滞回线趋于陡峭，

相变温度逐渐升高; 随着结晶趋于完整, 晶界密度减小, 使得薄膜相变前后电学性能不断改善, 方块电阻的变化率($\lg \Delta R_{(26\text{ }^{\circ}\text{C}/90\text{ }^{\circ}\text{C})}$)由溅射沉积 5 min 时的 0.65 个数量级提高到 35 min 时的 2.78 个数量级。

3) 随着薄膜厚度的增加, 可见光透过率依次降低(由 37% 降低到 3%)。所有的样品均表现出较为明显的红外开关性能, 即在红外波段范围内, 薄膜在低温和高温下的红外反射率变化明显, 随着膜厚的增加, 变化幅度增大, 最高可达 59%。

参考文献 References

- [1] Morin F J. *Phys Review Letter*[J], 1959, 3: 34
- [2] Luo Yuji(罗裕基). *The Series of Inorganic Chemistry (Volume 8)(无机化学丛书(第八卷))*[M]. Beijing: Science Press, 1998: 224
- [3] Gang Xu *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2004, 83: 29
- [4] Hongchen Wang *et al.* *Infrared Physics & Technology*[J], 2006, 47: 273
- [5] Burkhardt W *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1999, 345: 229
- [6] Ma Hongping(马红萍). *Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*[J], 2003, 32(4): 366
- [7] Kivaisi R T *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 1999, 57: 141
- [8] Narayandass S K *et al.* *Smart Materials and Structures*[J], 2003, 12(2): 188
- [9] Jiang S J *et al.* *Appl Opt*[J], 1991, 30: 847
- [10] Yin Dachuan(尹大川) *et al.* *Funct Mater(功能材料)*[J], 1997, 29(1): 52
- [11] Lopez R *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2004, 85(8): 1410
- [12] Sihai Chen, Hong Ma, Shuangbao Wang *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2006, 497: 267
- [13] Wang Yinling(王银玲) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2005, 34(7): 1077
- [14] Gang Xu *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2005, 244: 449
- [15] Dillon R O *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2001, 398~399: 10
- [16] Brassard D *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2005, 87: 51 910
- [17] Suh J Y *et al.* *J Appl Phys*[J], 2004, 96: 1209
- [18] Wang Lixia(王利霞) *et al.* *Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2005, 55(6): 2846
- [19] Hans Joachim Glaser. Translated by Dong Qiang(董强译). *Large Area Glass Coating(大面积玻璃镀膜)*[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2006: 104

Preparation and Characterization of Vanadium Dioxide Films by Magnetron Sputtering

Han Bin, Zhao Qingnan, Yang Xiaodong, Zhao Xiujian

(Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Vanadium dioxide (VO_2) films were deposited on 300 °C SiO_2 coated soda-lime glass substrates by rf-reactive magnetron sputtering. The influences of sputtering time (from 5 to 35 min) on the microstructure, the morphology and electrical and optical performances of the films were investigated and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, resistance testing, ultraviolet-visible spectrometry and doubled beam infrared spectrometry. The obtained results show that the films present a distortion rutile structure and preferred orientation of (011), the crystalline growth trends to completion, and the grains size increase with the increase of sputtering time. Heat-treating the films from room temperature to 90 °C for 35 min, the change of the film sheet resistance is nearly 10^3 magnitudes. The films have low visible transmittance due to the intrinsic absorption, and the visible transmittance decreases with the increase of film thickness. In the range from 1500 to 4000 cm^{-1} , the infrared reflectance of the films heat-treated at 20 °C and 80 °C shows that the variation of reflectance increases with the increase of film thickness, and the maximum of which is as high as 59%.

Key words: vanadium dioxide films; magnetron sputtering; sputtering time; grain size; film thickness

Biography: Han Bin, Candidate for Master, Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, Tel: 0086-27-87669729, E-mail: hudsonhan@163.com