

磁控溅射氧化钒相变薄膜的电阻温度特性测量

乔亚^{1,2}, 俞红兵³, 齐博蕾⁴, 路远², 凌永顺²

(1. 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽合肥 230037; 2. 红外与低温等离子体安徽省重点实验室, 电子工程学院, 安徽合肥 230037; 3. 电子工程学院 403 教研室, 安徽合肥 230037; 4. 北京航天测控技术有限公司, 北京 100070)

摘要:利用 MS500-B 超高真空磁控溅射镀膜机, 分别采用氧化法和还原法在普通玻璃基底上制备了二氧化钒(VO_2)相变薄膜; 并在 20~80 °C 内往复变化时, 利用 XMT-100 数字精密温度计和 SX1934 数字四探针测试仪测量两类样品的电阻-温度特性曲线。结果表明, 两类样品均具有热敏相变特性; 氧化法制备薄膜的电阻为 9.96~0.06 k Ω , 相变温度约为 30 °C; 还原法制备薄膜的电阻为 80.3~7.4 k Ω , 相变温度约为 52 °C。

关键词:直流磁控溅射; 二氧化钒(VO_2)薄膜; 退火

中图分类号: O436

文献标识码: A

The Resistance-temperature Curve Measurement of Magnetron Sputtering Vanadium Dioxide Film Presenting a Phase Transition

QIAO Ya^{1,2}, YU Hongbing³, QI Bolei⁴, LU Yuan², LING Yongshun²

(1. State Key Lab. of Pulsed Power Laser Technology, Hefei 230037, China;

2. Key Lab. of Infrared and Low Temperature Plasma of Anhui Province, Electronic Engineering Institute, Hefei 230037, China;

3. NO. 403, Teaching and Research Section, Electronic Engineering Institute, Hefei 230037, China;

4. Beijing Aerospace Measurement & Control Technology Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: The vanadium dioxide films presenting phase transition were fabricated on ordinary glass substrates by using the oxidation and reduction methods respectively with MS500-B magnetron sputtering machine. The resistance-temperature (R - T) curves of the samples were measured by using XMT-100 digital thermometer and SX1934 digital four-probe tester with the reciprocal temperature change from 20 °C to 80 °C. The results show that both samples have the characteristics of phase transition; the resistance of sample fabricated by oxidation method changed from 9.96-0.06 k Ω , with a phase transition temperature of about 30 °C; and the resistance of sample fabricated by reduction method changed from 80.3-7.4 k Ω , with a phase transition temperature of about 52 °C.

Key words: DC magnetron sputtering; vanadium dioxide thin film; annealing

0 引言

二氧化钒(VO_2)薄膜具有在金属态与半导体态之间发生可逆热敏相变的性质^[1-2]。相变前、后薄膜的电导率、光吸收率、光反射率、光折射率、磁化率、导热率及比热容等物理性质, 会发生突变。利用这种突变, VO_2 薄膜可被应用于热敏开关、热敏电阻、光存储材料、红外遥感接收器、激光致盲防护材料、太阳能温控及可变反射镜等^[3-5]。因此, 氧化钒薄膜的制备及其相变特性就成为了国内外学者研究重点^[2]。

制备 VO_2 薄膜的常用方法有磁控溅射法、溶胶-凝胶(Sol-Gel)法、脉冲激光沉积工艺及蒸镀法等^[3-8]。与其他制备方法相比, 磁控溅射法具有成膜质量较高, 薄膜厚度相对均匀, 薄膜厚度控制精确, 薄膜致密性、膜层与基片附着力较好等优点, 因而本文使用磁控溅射镀膜机和金属钒靶, 通过直流反应溅射法制备氧化钒薄膜。

目前直流磁控溅射制备相变 VO_2 薄膜的途径主要:

1) 直接制备。通过选择合适的制备参数或改

收稿日期: 2013-05-22

基金项目: 红外与低温等离子体安徽省重点实验室基金资助项目(2010A001004D)

作者简介: 乔亚(1979-), 男, 安徽桐城人, 讲师, 博士后, 主要从事光学工程和光电功能材料方面的研究。E-mail: dyqiaoya@163.com

进制备工艺直接制备相变 VO_2 薄膜。

2) 还原法。先制备高价的 V_2O_5 , 再通过在还原性气体氛围退火处理得到相变 VO_2 薄膜。

3) 氧化法。先制备低价的金属钒薄膜、 VO 薄膜或 V_2O_3 薄膜, 然后在通氧环境中进行热氧化处理, 从而得到相变氧化钒薄膜。

由于钒有多种价态的氧化物, 而我们希望得到的 VO_2 处于中间价态, 直接制备得到 VO_2 薄膜的难度较大, 因此, 本文分别通过还原法和氧化法来制备相变 VO_2 薄膜。

氧化钒薄膜相变性能的表征方法很多, 较常用的有光学性能的表征与电学性能表征。与采用光学性能表征薄膜相变特性相比, 电学性能表征法具有方法简单、测试设备成本低等优点, 考虑到自身的条件限制, 我们选择通过测量薄膜电阻温度特性曲线的方法来观察和表征薄膜的相变。

1 实验材料及方法

1.1 用到的实验设备与材料

本文实验中用到的主要设备与材料如表 1、2 所示。

表 1 实验设备列表

仪器设备	生产厂家	设备用途
JK100B 清洗仪	合肥金尼克	超声清洗
普通吹风机	—	样品烘干
MS500B 镀膜机	沈阳科友	溅射镀膜
XMT-100 温度计	上海创新	样品测温
SX1934 四探针仪	苏州电讯	电阻测试

表 2 实验材料列表

材 料	规格	生产厂家
金属钒靶	76.2 mm×5 mm, 纯度 99.9%	北京合众天瑞
氩气	纯度 99.999%	—
氧气	纯度 99.999%	—
去离子水	—	自制
丙酮	AR, 密度 0.790 g/mol	上海博河
无水乙醇	AR, 密度 0.789 g/mol	天津富宇
普通玻璃	厚 1.0~1.2 mm	—

1.2 镀膜与后续热处理

氧化钒薄膜在 15 mm×15 mm 的普通玻璃基底上沉积。基底分别用丙酮、去离子水、乙醇超声波清洗后吹风烘干, 放入真空室的样品台, 靶基距设定为 70 mm。实验本底真空为 5×10^{-4} Pa。为使薄膜沉积均匀, 样品台以 15 r/min 的速度旋转。溅射前

先只通入 Ar 气进行预溅射, 以清洗靶材表面杂质, 待辉光变为紫色后(约 10 min)通入氧气开始溅射。溅射完成后, 样品留在真空室进行真空热处理。热处理过程利用磁控溅射镀膜机的基底加热系统完成, 以 50 °C/min 速度调节温度, 待温度达到 300 °C 时向真空室通入氩气或氧氩混合气, 真空室压强设定为 2 Pa, 待气压稳定后, 继续升高温度, 待温度达到 450 °C 后保持 2 h。热处理完成后停止通入气体, 样品自然冷却至室温后方可取出。

分别用氧化和还原法制备相变 VO_2 薄膜, 所得样品分别记为样品 A、B。溅射沉积参数与后续热处理工作气体构成如表 3、4 所示。

表 3 溅射实验参数

溅射参数	样品 A	样品 B
工作气压/Pa	1	2, 3
氧氩流量比	1/25	2/25
基底温度/°C	280	基底不加热
直流溅射功率/W	160	128
沉积时间/min	60	100

表 4 热处理气体氛围

工作气体流量	样品 A	样品 B
氧气流量/(cm ³ /min)	1	0
氩气流量/(cm ³ /min)	25	20

1.3 电阻温度曲线测量

薄膜制备完成后, 利用自制的加热系统将样品由室温(20 °C)加热到 80 °C, 随后自然冷却至室温。用 XMT-100 数字精密温度计和 SX1934 数字四探针测试仪记录这一过程中的实时温度和相应薄膜方阻, 从而绘制出薄膜的电阻温度变化曲线, 包括升温过程的电阻温度曲线和降温过程的电阻温度曲线。

2 结果及分析

图 1、2 分别为样品 A、B 的电阻温度曲线。由图可看出, 薄膜的电阻随温度的升高发生明显的突变。样品 A 的电阻由室温时的 9.96 kΩ 降低为高温时的 0.06 kΩ, 电阻突变幅度达到 2 个数量级, 相变温度约为 30 °C。样品 B 的电阻由室温时的 80.3 kΩ 降低为高温时的 7.4 kΩ, 电阻突变幅度达 1 个数量级, 相变温度约为 52 °C。20 °C 时, VO_2 处于半导体相, 薄膜中大部分电子被限制在原子周围, 薄膜中载流子浓度很低, 此时薄膜电阻值较大, 在温度逐渐升高的过程中, 薄膜中载流子浓度增加, 薄膜电阻减小; 当温度达到薄膜的相变温度时, 薄膜内部

分 VO_2 颗粒由半导体相转变为金属相,载流子浓度的增加速率开始增大,薄膜电阻迅速下降,继续增加温度,薄膜中发生半导体-金属相转变的颗粒数量急剧增加,导致薄膜内载流子浓度急剧增加,薄膜电阻急剧减小;当温度达 65°C 时,薄膜内 VO_2 颗粒均转变为金属态,薄膜完成相变过程,载流子浓度不再增加,薄膜电阻基本保持不变。

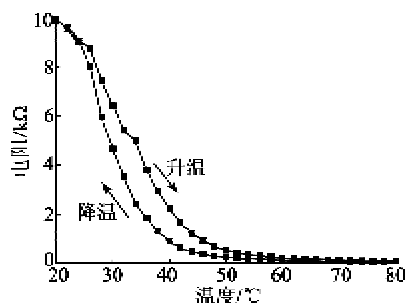


图1 样品A的阻温特性曲线

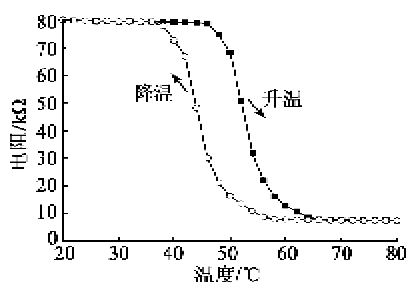


图2 样品B的阻温特性曲线

3 结束语

本文利用磁控溅射成膜设备和钽金属靶,分别采用氧化法和还原法,制备了氧化钒薄膜,并通过测量薄膜样品电阻温度曲线的方式观察与表征该薄膜的相变特性。结果表明,两种方法制备的薄膜均具有相变特性。其中氧化法制备的薄膜相变温度约为 30°C ,接近室温。文中直接给出的溅射参数和热处理条件是在一系列实验后摸索出的相对优化组合。本文后续研究的重点将是制备工艺、热处理方法等对薄膜相变特性的影响。

参考文献:

- [1] MORIN F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. Phys Rev Lett, 1959, 3(1):34-36.
- [2] 张鹏,路远. VO_2 薄膜研究进展与发展趋势[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(4):109-112.
- [3] 陈长琦,朱武,干蜀毅,等. 二氧化钒薄膜制备及其相变机理研究分析[J]. 真空科学与技术, 2001, 21(6):452-456.
- [4] 许旻,邱家稳,何延孝,等. 二氧化钒薄膜的结构制备与应用[J]. 真空与低温, 2001, 7(3):136-138.
- [5] 宁永刚,孙晓泉. 二氧化钒薄膜在激光防护上的应用研究[J]. 红外与激光工程, 2005, 34(5):530-534.
- [6] 陈勇,李晖,许洪斌,等. 氮气含量对反应射频磁控溅射制备 CrN_x 薄膜组织与性能的影响[J]. 重庆理工大学学报:自然科学版, 2012, 26(12):21-25.
- [7] 袁宁一,李金华,林成鲁. 氧化钒薄膜的结构、性能及制备技术的相关性[J]. 功能材料, 2001, 32(6):572-575.
- [8] 梁继然,胡明,王晓东,等. 纳米二氧化钒薄膜的制备及红外光学性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(8):1523-1529.