

# 溅射时间对氧化钒薄膜性能的影响

张 鹏<sup>1,2</sup>, 路 远<sup>1,2</sup>, 乔 亚<sup>1,2</sup>

(1. 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037; 2. 安徽省红外与低温等离子体研究所, 安徽 合肥 230037)

**摘 要:**采用直流磁控溅射法在普通玻璃上制备了氧化钒薄膜,并对薄膜采取了 450 °C 真空退火处理,分别测量了退火前后薄膜 XRD 图谱及电阻,比较了不同溅射时间(120 min、100 min、60 min)对薄膜性能的影响。结果表明,溅射时间增长,薄膜的结晶度也增强,经过退火处理,薄膜的电阻明显减小,且溅射时间越长,薄膜的阻值越小,3 块薄膜的电阻分别达到 16.0 MΩ、65.0 MΩ、71.5 MΩ,其随温度变化的幅度也越小。

**关键词:**氧化钒;薄膜;退火;电学性能;溅射时间

**中图分类号:**O436

**文献标识码:**A

## Effects of Sputtering Time on the Electric Properties of Vanadium Oxide Films

ZHANG Peng<sup>1,2</sup>, LU Yuan<sup>1,2</sup>, QIAO Ya<sup>1,2</sup>

(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)

**Abstract:** The vanadium oxide thin films are prepared by DC magnetron sputtering on normal glass. Then the samples are annealed at 450 °C in vacuum. The XRD pattern and the resistors of thin films are measured before and after annealing. And the effects of different sputtering time(120 min, 100 min, 60 min) on the properties of vanadium oxide films are compared. The results show that the degree of crystallinity of the films enhanced with the time extends. And the resistors of thin films are significantly reduced after annealing. The resistors of three thin films are 16.0 MΩ, 65.0 MΩ, 71.5 MΩ respectively. The sputtering time is longer; the resistance is smaller, while the temperature change in amplitude is smaller.

**Key words:** vanadium oxide; thin film; annealing; electric properties; sputtering time

### 0 引言

氧化钒薄膜是一种相变材料,常见钒的价态有+2、+3、+4、+5价,由于不同价态钒的物相晶格结构不同,钒的几种氧化物的性能差异较大。目前,有关氧化钒薄膜的研究主要是针对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、VO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。不同价态的氧化钒发生相变的温度也不同,VO<sub>2</sub> 的相变温度为 68 °C, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 -123 °C, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为 257 °C<sup>[1]</sup>,当温度升高至薄膜的相变温度点时,氧化钒薄膜可发生可逆相变,相变前、后薄膜的电导率、磁化率、光吸收、折射率及比热等性质均发生突变<sup>[2-4]</sup>,利用这些性质的突变,氧化钒薄膜可被应用于太阳能温控、光电开关、热敏电阻、光存储材料、红外遥感接收器、激光致盲防护及可变反射镜等<sup>[5-7]</sup>。

制备氧化钒薄膜的常用方法有溅射法、溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积工艺及蒸发法等<sup>[2-7]</sup>。与其他方

法相比,利用溅射法制备的氧化钒薄膜具有质量较高,膜厚分布均匀,膜厚控制方便,薄膜的致密性、膜层与基片的附着较好等优点,因而溅射法被广泛应用于薄膜的制备中。

### 1 实验

本实验采用直流磁控溅射法制备氧化钒薄膜,所用仪器为沈阳科友真空技术有限公司生产的 MS500B 型超高真空多靶磁控溅射镀膜机,镀膜机内置 2 个射频靶及 1 个直流靶,可单靶工作、轮流工作或双靶共溅,其极限真空优于  $6.0 \times 10^{-6}$  Pa。

本实验所用靶材为纯度 99.9% 的金属钒靶,靶材直径为  $\varnothing 76.2$  mm,厚为 5 mm,基底采用普通玻璃,分别用丙酮、去离子水、乙醇超声波清洗后使用吹风机吹干,放入真空室的样品台,靶基距设定为 10 cm。实验本底真空为  $1.5 \times 10^{-8}$  Pa, O<sub>2</sub>/(Ar+

收稿日期:2012-09-21

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

作者简介:张鹏(1988-),男,河北张家口人,硕士生,主要从事光电对抗方面的研究。E-mail:zp1988132@126.com

O<sub>2</sub>)流量比为7.41%,工作气压控制为0.6 Pa,基底不加热,直流溅射功率为108 W,为使薄膜沉积均匀,样品台以10 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,分别沉积60 min,100 min,120 min。

## 2 结果与分析

### 2.1 退火前样品的XRD分析

样品制备完成后,在玻璃上可看到生成的橙黄色薄膜,说明薄膜的主要成分为V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,对薄膜进行XRD测试,得到的衍射图谱如图1所示。由图可看出,在衍射角2θ为15°~40°时,存在一个大的“馒头峰”,这是由于玻璃的非晶衍射造成的,沉积时间较短时,图谱中无明显衍射峰存在,说明薄膜为典型的非晶态;随着沉积时间的增加,逐渐开始出现微弱的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>衍射峰,表明薄膜开始产生微弱的结晶。

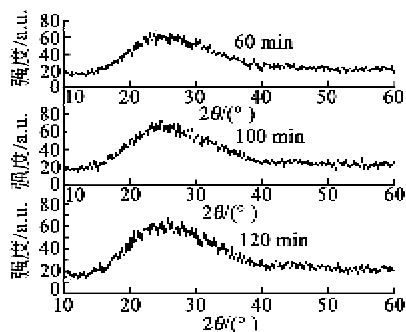


图1 薄膜的XRD图谱

### 2.2 结晶度变化机理

在形成薄膜时,实际上是形成非晶和晶体相互竞争的过程,在最初阶段优先形成非晶,但仍有一定几率可形成晶态。薄膜中晶态与非晶态的形成主要与成核过程中的激活能及自由能的变化有关<sup>[8]</sup>。

根据成核理论中成核速率与激活能的关系,可给出薄膜中形成晶相与非晶相数量的比值为

$$\frac{N_0}{N_1} = \exp \left[ -\frac{\Delta H_0 - \Delta H_1}{kT} \right] \quad (1)$$

式中: $N_0$ 、 $N_1$ 分别为薄膜中晶相与非晶相的成核数; $\Delta H_0$ 、 $\Delta H_1$ 分别为晶相与非晶相的成核激活能; $k$ 为玻尔兹曼常数; $T$ 为温度。

由于制备过程中温度保持一固定值不变,因而 $kT$ 为常数,而薄膜在成核过程中,有 $\Delta H_0 > \Delta H_1$ ,因而 $N_1 > N_0$ ,可见,薄膜在沉积过程中,非晶态更易形成。

自由能的变化速率是非晶相和晶相形成中相互

竞争的关键因素,自由能的变化及自由能的变化速率为

$$-\Delta G = \int_0^{t_0} -\frac{d\Delta G}{dt} dt \quad (2)$$

$$-\frac{d\Delta G}{dt} = -\frac{d\Delta G}{dx} \frac{dx}{dt} = Fv \quad (3)$$

式中: $F$ 为反应驱动力; $v$ 为反应速率; $t$ 为时间; $t_0$ 为沉积时间。

当形成结晶相和亚稳相的驱动力可比,若亚稳相能成核并快速生长,将引起大的自由能的变化——使其保持在亚稳相,非晶生长有利,即 $-\left(\frac{d\Delta G}{dt}\right)_1 \gg -\left(\frac{d\Delta G}{dt}\right)_0$ , $v_1 \gg v_0$ ,可见,在薄膜生长的初始阶段,非晶相的快速生成使晶相难以形成。

随着溅射时间的加长,薄膜逐渐变厚,继续形成非晶相的过程受到组元扩散的限制,非晶相的形成速率逐渐减慢,薄膜中形成的晶态比例增加,当膜厚达到某一临界值时,有 $-\left(\frac{d\Delta G}{dt}\right)_1 = -\left(\frac{d\Delta G}{dt}\right)_0$ , $v_1 = v_0$ ,此时,薄膜无法全部形成厚的非晶相,膜中部分晶粒向晶相转变。

### 2.3 退火前样品的电阻

采用两点法测量样品的电阻,测量间距设定为10 mm,采用自制的加热系统对样品进行升温处理,测量温度范围为25~100℃。退火前,3块样品的测量电阻均超过了欧姆表的量程范围( $2 \times 10^8 \Omega$ ),且在升温过程中,电阻未能看到明显变化。

### 2.4 退火后样品的性能分析

对制备的样品采取退火处理,退火条件为真空退火,真空度小于1 mPa,考虑到玻璃的熔点,样品退火温度设为450℃,退火时间均为2 h。退火后样品的XRD图谱如图2所示。

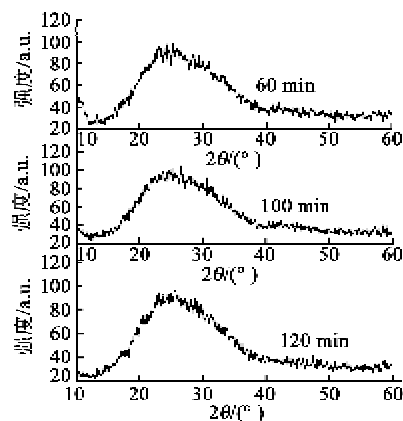


图2 退火后薄膜的XRD图谱

由图2可看出,经过退火处理后,样品中的衍射峰强并未发生大的变化,但在溅射时间为100 min和60 min时,XRD图谱中出现了微弱的衍射峰,说明氧化钒薄膜的结晶度得到一定程度的提高。测量薄膜的电阻可发现,经过退火处理的薄膜电阻减小,在升温处理过程中,薄膜的电阻均发生改变,电阻随温度的变化曲线如图3所示。由图可看出,经退火处理后,薄膜的电阻与溅射时间成反比关系,且在升温过程中,随着溅射时间的增加,电阻的变化幅度也越趋于平缓。

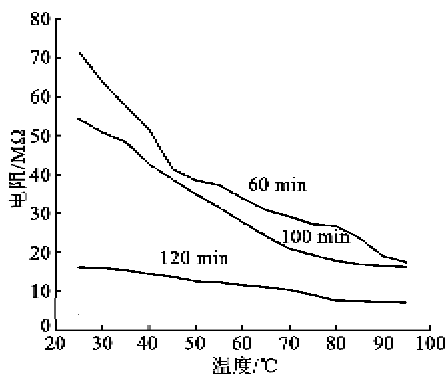


图3 电阻-温度变化曲线

## 2.5 氧化钒薄膜的电阻变化机理分析

研究认为,氧化钒薄膜导电的机理为氧空位导电<sup>[7]</sup>。实验制备的氧化钒薄膜是非晶态的,退火前,氧化钒薄膜中钒原子与氧原子的结合力较弱,经过退火处理,薄膜中结合力较弱的氧原子被释放出来,在薄膜中形成氧空位,从而使得薄膜的电阻明显降低。

研究表明,薄膜的成核、薄膜晶粒间界变化及氧化钒自身的稳定性角度均对薄膜的电性能有重要影响<sup>[8-11]</sup>。当薄膜较薄时,晶粒间V—V键的不连续性较强,当外加温度时,薄膜中载流子受热激发,但载流子的迁移率较低,因而其阻值较大,随着温度的升高,薄膜晶粒间界快速变小,从而使薄膜电阻降低幅度较大。随着溅射时间的增长,薄膜的厚度增加,薄膜的结晶度增强,晶粒尺寸变大,薄膜的致密性明显提高,薄膜的晶粒间界变小,因而薄膜的电阻较小,且温度升高时薄膜晶粒间界变化幅度也减小,导致电阻变化较小。

## 3 结论

采用直流磁控溅射法在普通玻璃上制备了氧化钒薄膜,并对样品采取了退火处理,分别比较了退火前后不同沉积时间对氧化钒薄膜电学性能的影响,

可得结论:

1) 利用薄膜成核理论分析了溅射时间对氧化钒薄膜中晶态与非晶态形成的影响,可见,溅射时间越长,越有利于晶态薄膜的形成。

2) 退火可降低薄膜的电阻,且溅射时间越长,薄膜的阻值越小。经退火处理前,溅射时间分别为120 min、100 min、60 min的氧化钒薄膜的电阻均大于200 MΩ,退火后,薄膜的电阻分别为16.0 MΩ、65.0 MΩ、71.5 MΩ。

3) 溅射时间越长,薄膜电阻随温度变化的幅度也越小。经过退火处理的薄膜在温度上升过程中,溅射时间分别为120 min、100 min、60 min的氧化钒薄膜,其电阻变化范围分别为16.0~8.3 MΩ、65.0~15.0 MΩ、71.5~17.3 MΩ。

实验结果说明,退火处理可有效改变薄膜的阻值,且薄膜的性能与溅射时间有关,通过控制溅射时间,可达到改变薄膜性能的目的。

## 参考文献:

- [1] 韩雷. 利用对靶磁控溅射在不同衬底上制备氧化钒薄膜的研究[D]. 天津:天津大学,2007.
- [2] 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. YUAN Ningyi, LI Jinhua, LIN Chenglu. Relativity among structures, properties and preparation of vanadium oxides thin films[J]. Journal of Functional Materials, 2001, 32(6):572-575.
- [3] 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. LIANG Jiran, HU Min, WANG Xiaodong, et al. Fabrication and infrared optical properties of nano vanadium dioxide thin films[J]. Acta Phys Chin Sin, 2009, 25(8):1523-1529.
- [4] 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. CHEN Changqi, ZHU Wu, GAN Shuyi, et al. Growth and phase transition studies of VO<sub>2</sub> thin film[J]. Vacuum Science and Technology, 2001, 21(6):452-456.
- [5] 许旻,邱家稳. 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. XU Min, QIU Jiawen. Structure and preparation and application for vanadium dioxide thin films[J]. Vacuum and Cryogenics, 2001, 7(3):136-138.

(下转第434页)