

# 用对靶磁控溅射附加低温热氧化处理方法制备相变氧化钒薄膜

梁继然, 胡明, 刘志刚, 韩雷

(天津大学, 天津 300072)

**摘要:** 采用直流对靶磁控溅射低价态氧化钒( $\text{VO}_{2-x}$ )薄膜再附加热氧化处理的方式, 进行具有金属-半导体相变特性氧化钒薄膜的制备。采用 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)和原子力显微镜(AFM)对薄膜中钒的价态与组分、薄膜结晶结构和表面微观形貌进行分析, 利用热敏感系统对薄膜的电阻温度特性进行测量。结果表明: 新制备的低价态氧化钒薄膜以  $\text{V}_2\text{O}_3$  和  $\text{VO}$  为主, 经过  $300\text{ }^\circ\text{C}$  低温热氧化处理后, 薄膜中出现单斜金红石结构的  $\text{VO}_2$  相, 薄膜具有金属-半导体相变特性; 薄膜表面颗粒之间存在间隙, 利于氧的渗入; 在  $300\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$  进行热处理时, 薄膜中的  $\text{V}_2\text{O}_3$  和  $\text{VO}$  向单斜结构的  $\text{VO}_2$  转变,  $\text{VO}_2$  含量增加, 随着薄膜内  $\text{VO}_2$  含量的增加, 薄膜的金属-半导体相变幅度增大, 超过 2 个数量级, 相变性能变好, 但是此热处理温度区间对已获得的  $\text{VO}_2$  的结构没有影响。同时利用直流对靶磁控溅射方法还可以在低氧化温度下获得具有优异金属-半导体相变特性的氧化钒薄膜, 制备工艺与微机械电子系统(MEMS)工艺相兼容。

**关键词:** 相变氧化钒薄膜; 低温热氧化; 直流对靶磁控溅射

**中图分类号:** TN304.055

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)07-1203-06

$\text{VO}_2$  薄膜具有金属-半导体相变特性<sup>[1,2]</sup>, 相变温度接近室温, 在快速光电开关<sup>[3]</sup>、智能窗<sup>[4]</sup>、信息存储<sup>[5]</sup>以及非制冷红外探测器<sup>[6]</sup>等领域都有广泛的应用前景。将氧化钒薄膜成功地应用于上述领域, 氧化钒薄膜及其制备工艺应满足两个基本条件: 1)氧化钒薄膜具有优异的相变特性; 2)制备工艺与微机械电子系统(MEMS)工艺相兼容。

氧化钒薄膜的相变特性受制备工艺条件的影响很大<sup>[7]</sup>, 获得满足上述条件的氧化钒薄膜应该选择合适的制备方法和制备方式。目前用于制备具有相变特性氧化钒薄膜的方法有很多种, 按照物料的状态可以分为气相法和液相法。气相法主要包括蒸发法<sup>[8]</sup>、磁控溅射法<sup>[9]</sup>、脉冲激光法<sup>[10]</sup>和化学气相沉积法<sup>[11]</sup>等; 液相法主要包括溶胶-凝胶法<sup>[12]</sup>等。其中气相法应用较为广泛。在气相法中, 磁控溅射法是一种工业应用前景广阔的薄膜制备方法<sup>[13]</sup>。利用磁控溅射法获得相变特性氧化钒薄膜的方式有 3 种: 直接制备<sup>[14]</sup>、低价态氧化钒薄膜附加热氧化处理制备<sup>[15]</sup>和高价态氧化钒薄膜附加热还原处理制备<sup>[16]</sup>。钒与氧结合可以形成多种钒的氧化物(常见的有  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 各种氧化

钒的制备条件很接近<sup>[17]</sup>, 难以直接制备出具有相变性能的氧化钒薄膜; 随着氧化钒  $\text{VO}_x$  中钒价态的增加, 其稳定性逐渐增强, 氧化或还原所需的热处理温度也将随着价态的增加而逐渐增高。低价态氧化钒薄膜制备条件宽, 热稳定性差, 因此, 低价态氧化钒薄膜附加热氧化处理制备的方式可以有效地降低氧化钒薄膜的制取温度, 同时降低对制备工艺条件的要求, 使其制备工艺易于与 MEMS 工艺兼容。

本研究采用低价态氧化钒薄膜附加热氧化处理的方式进行相变特性氧化钒薄膜的制备。首先采用直流对靶磁控溅射方法在  $\text{SiO}_2$  基底上制备价态低于+4 的低价态氧化钒薄膜, 然后在有氧的气氛下进行热处理, 研究热处理对低价态氧化钒薄膜的组分、结构和相变特性的影响。

## 1 实验

采用(001)单晶硅作为基底, 首先在其表面制备  $\text{SiO}_2$  层, 然后再制备氧化钒薄膜, 最后进行热氧化处理。为了便于研究, 将硅片分割成  $10\text{ mm}\times 20\text{ mm}$  的小片。

收到初稿日期: 2008-06-27; 收到修改稿日期: 2008-07-20

基金项目: 天津市自然科学基金面上项目(043600811); 天津市应用基础及前沿技术研究计划重点项目(08JJCZDJ17500)

作者简介: 梁继然, 男, 1978 年生, 博士, 讲师, 天津大学电子信息工程学院, 天津 300072, 电话: 022-27402372,

E-mail: ljiiranbo@yahoo.com.cn

### 1.1 SiO<sub>2</sub> 的制备

采用标准半导体清洗工艺对单晶硅衬底进行清洗，去除表面覆盖的灰尘、颗粒、有机物等沾污物，以增强薄膜与基片之间的附着力，便于形成均匀连续的薄膜。采用 PECVD-1B 型等离子体淀积台进行 SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备。SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备条件：本体真空度为 4.5×10<sup>-1</sup>Pa，工作气体为 N<sub>2</sub>O 和 SiH<sub>4</sub>，气体流量分别为 12 和 38 mL/min，工作气压为 4.3 Pa，基片温度为 100 °C，淀积时间为 12 min，SiO<sub>2</sub> 层厚度约为 80 nm。

### 1.2 低价态氧化钒薄膜的制备

以 SiO<sub>2</sub>/Si 作为基底，在 DPS-III 型超高真空对靶磁控溅射镀膜设备中制备试样。利用高纯金属钒靶 (99.9%) 作为溅射源，两个靶垂直对向分布，靶间距离为 57 mm，靶材直径 60 mm，溅射过程中，靶通水冷却；基片置于对靶侧面的旋转片架上，对靶向基片溅射成膜，基底到溅射源的距离为 60 mm；溅射镀膜前预抽真空至 2.4×10<sup>-4</sup>Pa，然后向真空室内通入纯度为 99.9% 的氧气和 99.9% 氩气作为反应气体和工作气体。根据大量实验的结果，低价态氧化钒薄膜的制备条件选为：溅射压强为 1.0 Pa，氧分压为 0.02 Pa，溅射功率为 210 W，基底温度为室温，溅射时间为 5 min。得到薄膜的厚度约为 60 nm。溅射薄膜前在只通氩气条件下进行预溅射，清洗靶面，到辉光颜色由粉红色变为紫色为止，约 5~10 min。成膜后分别在温度为 300 和 320 °C 的氮氧气氛下，进行氧化热处理，保持时间为 1~3 h。

利用 PHI-1600 型 X 射线光电子能谱(XPS)对热处理前后氧化钒薄膜中钒的价态进行测量和分析；利用 Rigaku D/max 2500v/pc 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析薄膜的结晶状况，其入射 X 射线选用铜靶(Cu Kα, 0.154 06 nm)；利用 MMAFM/STM+D3100 型原子力显微镜(AFM)观察氧化钒薄膜的表面微观形貌。利用自制的电阻-温度热敏测试系统测量薄膜的电阻-温度特性。

## 2 结果与讨论

利用 XPS 对新制备氧化钒薄膜的成分和离子状态进行精确分析，图 1 为溅射得到的氧化钒薄膜的 XPS 高分辨率图，插图钒的 V2p3/2 特征峰的拟合曲线。从中可以得知，新制备的氧化钒薄膜的 V(2p3/2) 峰值中心处电子结合能为 515.4 eV，与文献报道的 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 V(2p3/2) 电子结合能 515.2~515.7 eV 相一致<sup>[18]</sup>，可以认为薄膜以 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主。通常情况下，氧化钒薄膜中钒以混合价态存在，为了得到薄膜中钒更详细的价态信息，对 V(2p3/2) 进行 Voigt lines 拟合，如

插图所示。峰值为 515.66 eV 的拟和谱线对应 V<sup>+3</sup> 离子，在薄膜中其所占的比例为 73.52%，峰值为 513.67 eV 的拟和谱线对应 V<sup>+2</sup> 离子，在薄膜中其所占的比例为 26.48%。

通过 XPS 的分析可以得知，在 0.02 Pa 氧分压下制备得到的氧化钒薄膜中含有 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 VO 相，薄膜的总价态低于 +4。薄膜制备过程中，衬底温度为室温，溅射粒子到达基底表面的迁移动能较低，不利于形成具有良好结晶性能的氧化钒薄膜。利用 XRD 对新制备的氧化钒薄膜进行结晶结构测试时，没有发现明显的结晶取向，表明薄膜呈非晶态。

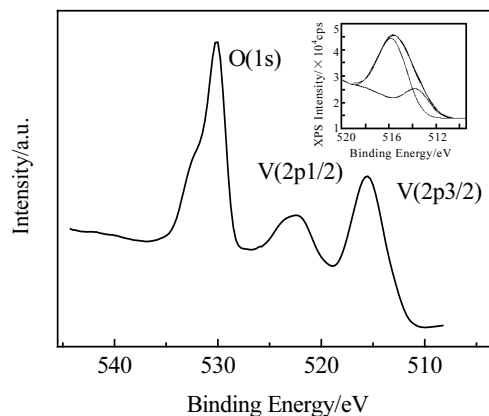


图 1 氧化钒薄膜的 XPS 高分辨率谱图和拟合曲线  
Fig.1 XPS spectra of as-deposited VO<sub>x</sub> and fit curves

图 2 为新制备的氧化钒薄膜的电阻-温度特性曲线。可见，在所测量的温度范围内，电阻值随温度的增加而逐渐减小，具有负的温度系数，不存在相变特性。主要是由于新制备的氧化钒薄膜成分以非晶态结构的 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 VO 为主，这两种氧化钒在测量的温度范围内不存在相变特性。

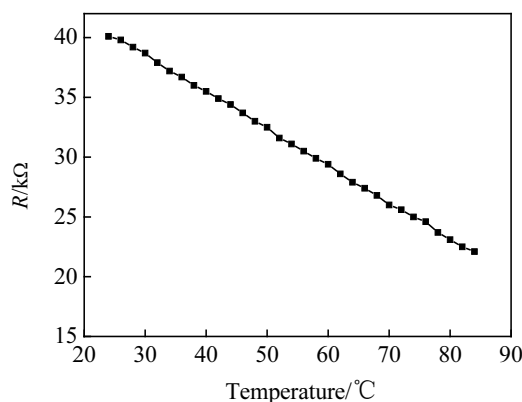
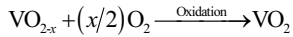


图 2 新制备的氧化钒薄膜的电阻-温度曲线  
Fig.2 Resistance-temperature curve of as-deposited VO<sub>x</sub>

氧化钒薄膜的金属-半导体相变特性受薄膜成分和结晶结构的影响很大，当薄膜中含有结晶态单斜金红石结构 VO<sub>2</sub>，并且所占比例较大时，才具有相变特性。要提高新制备氧化钒薄膜的性能，可以通过热氧化处理的方式来调节薄膜的结晶状态和单斜金红石结构 VO<sub>2</sub> 组分所占的比例。在有氧参与的情况下，进行热处理可以使氧化钒薄膜中钒的价态升高，达到+4 价，即：



热处理温度和时间是影响氧化钒薄膜价态和结晶结构的重要因素。选择合适的热处理温度和时间使薄膜中单斜金红石结构 VO<sub>2</sub> 所占比例增大，并具有较好的结晶状态。

陈四海<sup>[19]</sup>等人在实验中发现，薄膜成分以 VO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时，低于 350 °C 的退火条件下，不能使薄膜中出现单斜金红石结构的 VO<sub>2</sub> 成分；然而，高的热处理温度和时间可能会使薄膜的价态变为+5，使薄膜也不具有相变特性，因此，根据以往的经验和其他人研究成果，本研究选热处理温度为 300, 320 °C，热处理时间为 1~3 h。

热处理后氧化钒薄膜的电阻-温度(ln(R)-T)特性曲线如图 3 所示。显然，经过热处理后的氧化钒薄膜具有明显的金属-半导体相变特性，这表明在氧气氛下，300 °C 的热处理温度能够使薄膜中的 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 VO 向 VO<sub>2</sub> 转变，并且形成的 VO<sub>2</sub> 具有单斜金红石结构；经 320 °C, 3 h 热处理后得到的氧化钒薄膜的相变幅度明显大于 300 °C, 1 h 热处理后得到的氧化钒薄膜的相变幅度。采用与 D.Brassard<sup>[20]</sup>相类似的方法对薄膜的相变参数进行详细分析，结果如图 4 所示。其中，d(lnR)/dt-T 的最大值表示相变温度 T<sub>c</sub>，升温时的相变温度与降温相变温度之差为热滞宽度，d(lnR)/dt-T 曲线的半高宽表示相变持续的温度宽度 ΔT<sub>c</sub>。300 °C, 1 h 热处理薄膜的相变温度为 54 °C，相变前后电阻值之比为 12.65，热致宽度为 12 °C，相变持续的温度宽度 30 °C；320 °C, 3 h 热处理薄膜的相变温度为 56 °C，相变前后电阻值之比为 101.21，超过 2 个数量级，热致宽度为 18 °C，相变持续的温度宽度 25 °C。

相变特性的出现与薄膜的成分和结晶结构密切相关，首先对薄膜的成分进行分析。图 5 给出了 300 和 320 °C 热处理后薄膜的 XPS 谱图。从中可以看出，与热处理前相比，V2p3/2 特征峰的结合能向高结合能方向移动，由 515.4 eV 逐渐升高到 516.42 eV，表明随着热处理温度和时间增加，薄膜中钒被氧化的程度增强，薄膜中钒的总体价态升高。

图 6 给出了氧化钒薄膜中各成分随热处理条件

的变化过程。300 °C, 1 h 热处理后，V2p3/2 特征峰的结合能为 515.92 eV，与二氧化钒的 V2p3/2 特征峰的结合能区间<sup>[18]</sup>相吻合，表明薄膜中已含有 VO<sub>2</sub>，并且其含量达到 40.16%，V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 VO 的含量则减少为 39.68%和 20.16%；当经过 320 °C, 3 h 热处理后，V2p3/2 特征峰继续向高结合能方向移动，为 516.42 eV，VO<sub>2</sub> 的含量增加为 59.24%，V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 VO 的含量则继续减少。薄膜中 VO<sub>2</sub> 含量的增加是 320 °C, 3 h 热处理后得到的氧化钒薄膜的相变性能明显优于 300 °C, 1 h 热处理后得到的氧化钒薄膜的相变性能的重要原因。

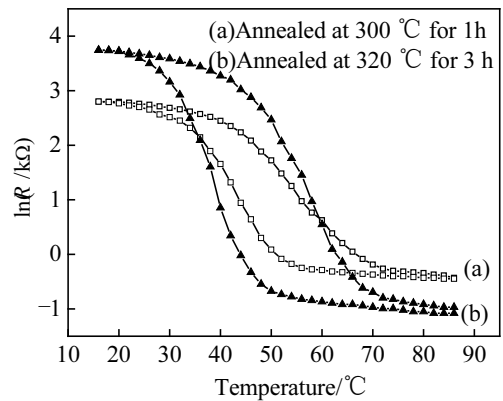


图 3 热处理后薄膜的电阻-温度曲线

Fig.3 Resistance-temperature curves of heat-treated VO<sub>x</sub>

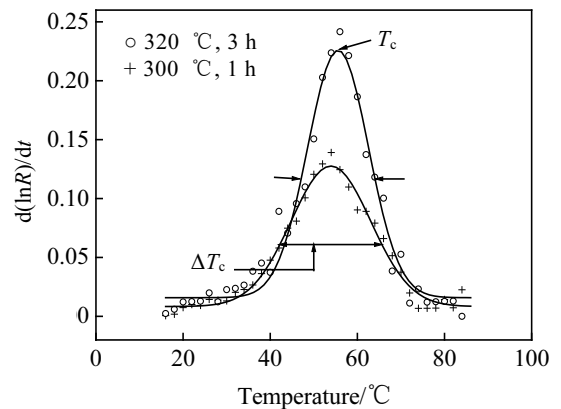


图 4 薄膜相变特性分析曲线

Fig.4 Phase transition analysis of heat-treated VO<sub>x</sub>

F.C.Case<sup>[8]</sup>等人采用室温离子束蒸发制备氧化钒薄膜，然后进行热氧化处理，其获得相变特性氧化钒薄膜的热处理温度为 520 °C；熊笔锋<sup>[21]</sup>等人采用反应离子束沉积金属钒薄膜，然后进行热氧化处理，其热处理温度为 390 °C；Choong-Rae Cho<sup>[22]</sup>采用热氧化射

频反应溅射纯金属钒的方式来获得相变特性的氧化钒薄膜，热处理温度为 500 °C；王利霞<sup>[23]</sup>等人采用射频反应溅射沉积低价态氧化钒薄膜，然后进行热氧化处理，其获得相变特性的热处理温度为 400 °C。与其他的研究者相比，本研究获得具有相变特性氧化钒薄膜的热处理温度较低，仅为 300 °C，这主要是由于所制备的低价态氧化钒薄膜以 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 VO 为主，VO 的热激活能低，比较活跃，易于和氧反应生成高价态的氧化钒薄膜。

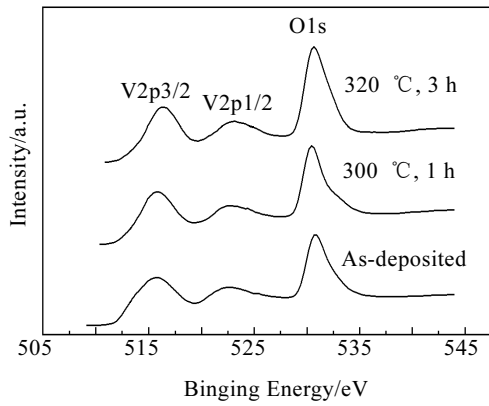


图 5 热处理前后氧化钒薄膜的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of the as-deposited and heat-treated VO<sub>x</sub>

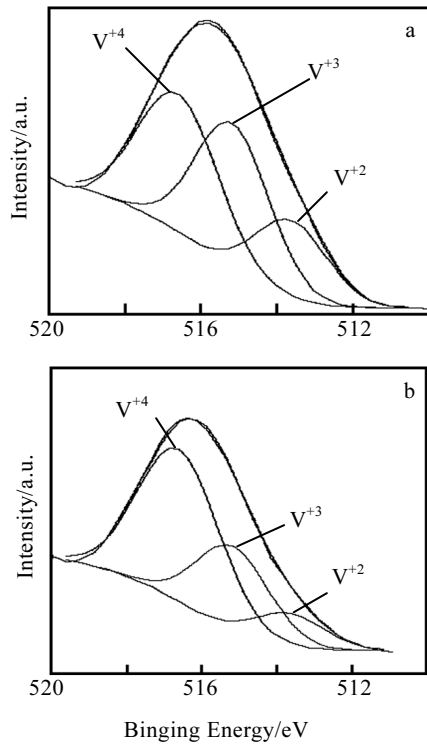


图 6 氧化钒薄膜中钒的价态随热处理条件的变化

Fig.6 XPS spectra of the VO<sub>x</sub> thin film annealed at (a) 300 °C, 1 h and (b) 320 °C, 3 h

热氧化处理的温度除了与薄膜的成分有关外，还与薄膜的表面结构有关。图 7 给出了热处理前后氧化钒薄膜的表面结构。从中可以看出，新制备的氧化钒薄膜表面平整，颗粒分布均匀，颗粒之间存在明显的界限，薄膜表面不致密，颗粒大小均匀，约为 20 nm。这主要是制备过程中，没有加基底温度，溅射粒子在基底表面的扩散迁移距离短，粒子之间碰撞较少引起的。这样的表面结构，有利于氧向薄膜内部扩散，增大氧和氧化钒的接触面积，使氧化钒容易被氧化至 +4。经过 300 °C, 1 h 热处理后，薄膜表面颗粒增大，约为 50 nm，薄膜表面变得不平整，边界变得模糊，颗粒之间出现汇聚现象。

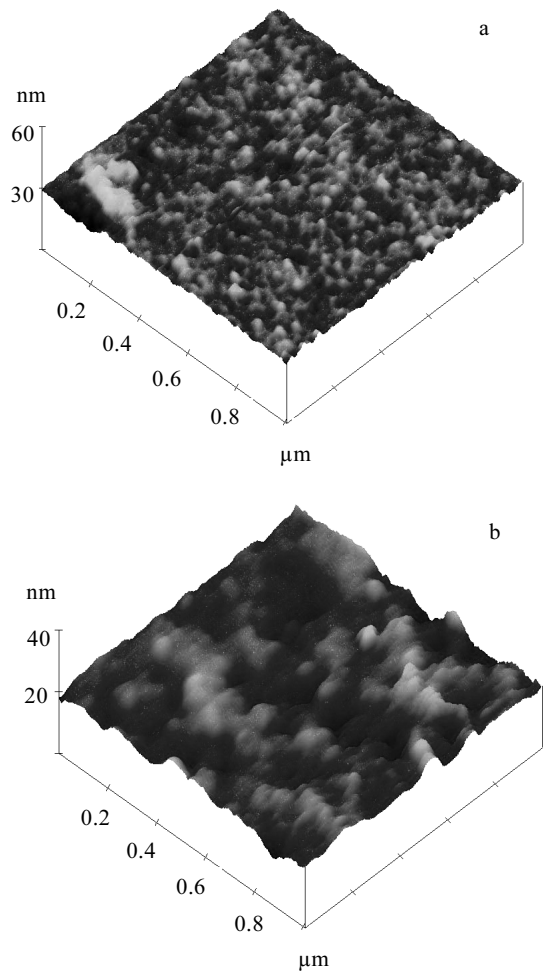


图 7 氧化钒薄膜表面 AFM 图

Fig.7 AFM images of the VO<sub>x</sub> thin films: (a)as-deposited and (b) annealed at 300 °C for 1 h

图 8 为热处理后氧化钒薄膜的 XRD 图谱。低价态氧化钒薄膜在 300 °C 热处理 1 h 后，在 2θ=27.79°，37.12°和 55.50°处出现明显的衍射峰，这些峰分别是由

单斜结构  $\text{VO}_2(M)$  的(011)<sub>M</sub>、(-211)和(220)衍射峰引起的, 表明薄膜中已经形成了单斜结构的  $\text{VO}_2$ ; 增加热处理温度和时间, 320 °C, 3 h 条件下, 薄膜的衍射峰没有发生明显的变化, 表明氧化钒薄膜的结晶结构没有明显的变化, 但是 320 °C, 3 h 条件下热处理后薄膜的结晶状态变好。

XPS 和 XRD 的结果表明, 在 300~320 °C 的低热处理温度区间范围内, 能够使薄膜中的  $\text{V}_2\text{O}_5$  和 VO 逐渐向  $\text{VO}_2$  转化, 使  $\text{VO}_2$  的含量逐渐增多, 颗粒变大, 结晶性能变好, 但是此温度区间对于已形成的  $\text{VO}_2$  单斜金红石结构没有影响。

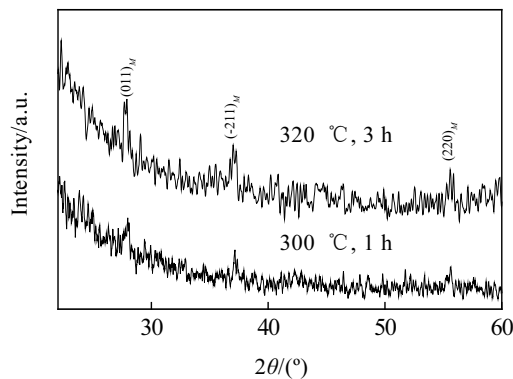


图8 热处理后氧化钒薄膜的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of  $\text{VO}_2$  after annealing

### 3 结 论

1) 采用直流对靶磁控溅射低价态氧化钒( $\text{VO}_{2-x}$ )薄膜再附加热氧化处理的方式, 在 300~320 °C 的低热处理温度下可以制备出具有金属-半导体相变特性氧化钒薄膜。

2) 热氧化处理过程中, 薄膜中的  $\text{V}_2\text{O}_5$  和 VO 向单斜结构的  $\text{VO}_2$  转变,  $\text{VO}_2$  含量增加, 获得薄膜的相变温度为 56 °C, 相变幅度超过 2 个数量级, 但是此热处理温度区间对已获得的  $\text{VO}_2$  的结构没有明显影响。

#### 参考文献 References

- [1] Morin F J. *Phys Rev Lett*[J], 1959, 3(1): 34
- [2] Chain E E. *Appl Opt*[J], 1991, 30(19): 2782
- [3] Lysenko S, Rua A J, Vikhnin V *et al. Applied Surface Science*[J], 2006, 252(15): 5512
- [4] Troy D M, Ivan P P, Martyn E P *et al. J Mater Chem*[J], 2004,

- 16(4): 744
- [5] Lee J S, Ortolani M, Schade U *et al. Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(13): 133 509
- [6] Cheng Changhong(陈长虹), Yi Xinjian(易新建), Zhang Jing(张 静) *et al. J Infrared Millim Waves*(红外与毫米波学报)[J], 2001, 20(2): 136
- [7] Jin P, Tanemura S. *Jpn J Appl Phys*[J], 1994, 33(3): 1478
- [8] Case F C. *Journal of Vacuum Science Technology A*[J], 1987, 5(4): 1762
- [9] Wang Yinling(王银玲), Li Meicheng(李美成), Zhao Liancheng(赵连城). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(7): 1077
- [10] Kim D H, Kwok H S. *Applied Physics Letters*[J], 1994, 65(25): 3188
- [11] Vernardou D, Pemble M E, Sheel D W. *Thin Solid Films*[J], 2007, 515(24): 8768
- [12] Yuan Ningyi(袁宁一), Li Jinhua(李金华), Lin Chenglu(林成鲁). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2002, 51(4): 852
- [13] Miyazaki H, Yasui I. *Applied Surface Science*[J], 2006, 252(23): 8367
- [14] Yusuke N, Yusuke S, Kunio O. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(11): 3572
- [15] Suh J Y, Lopez R, Feldman L C *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2004, 96(3): 1209
- [16] Wang Y L, Li M C, Zhao L C. *Surface & Coating Technology*[J], 2007, 201(15): 6772
- [17] Miyazaki H, Shigeasto Y, Utsuno F *et al. Thin Solid Films*[J], 1996, 281/282(1~2): 436
- [18] Alov N, Kutsko D, Spirovova I *et al. Surface Science*[J], 2006, 600(8): 1628
- [19] Chen S H, Ma H, Dai J *et al. Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(10): 101 117
- [20] Brassard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(5): 051 910
- [21] Xiong B F, Yi X J, Li Y *et al. In: Shenggang Liu, Xuechu Shen eds. 2000 25th International Conference on Infrared and Millimeter Waves Conference Digest*[C]. Beijing: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2000: 363
- [22] Cho C R, Cho S, Vadim S *et al. Thin Solid Films*[J], 2006, 495(1~2): 375
- [23] Wang Lixia(王利霞), Li Jianping(李建平), He Xiuli(何秀丽) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2006, 55(6): 2846

## Phase Transition Vanadium Oxide Thin Films Fabricated by Facing Targets Magnetron Sputtering with Low Temperature Thermal Oxidation

Liang Jiran, Hu Ming, Liu Zhigang, Han Lei  
(Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Vanadium oxide thin films were deposited by reactive direct current facing targets magnetron sputtering, and then processed in oxygen ambience to fabricate phase transition vanadium oxide thin films. X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS), X-Ray Diffraction(XRD) technique and Atom Force Microscope(AFM) were employed to study and analyze the phase composition, structure of crystalline units of the thin films and surface morphology. The resistance-temperature property was also measured. The results show that the phase composition of as-deposited thin film changed from  $V_2O_3$  and VO to  $VO_2$  when annealing at 300 °C; the grains on surface are incompact and it is useful for oxygen infiltration to oxidate  $VO_x$  thin films. The structure of  $VO_2$  oxidated from  $V_2O_3$  and VO is monoclinic rutile structure processed between 300~320 °C, the magnitude of metal-semiconductor transition increases to 2 with increasing of  $VO_2$  in thin films. All the results reveal that metal-semiconductor transition vanadium oxide thin films can be obtained by reactive direct current facing targets magnetron sputtering at low thermal processed temperature.

**Key words:** phase transition vanadium oxide thin films; low temperature thermal oxidation; direct current facing targets magnetron sputtering

---

Biography: Liang Jiran, Ph. D., Lecturer, School of Electronic and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China, Tel: 0086-22-27402372, E-mail: ljiranbo@yahoo.com.cn