

共溅射氧化法制备掺钼 VO₂ 及其相变特性

朱慧群, 陈 飞, 王启汶, 杜尚昆, 李笏康

(五邑大学, 广东 江门 529020)

摘 要: 采用共溅射氧化法, 在普通玻璃衬底上室温直流溅射沉积钒钼金属薄膜, 再在大气环境下经热氧化处理获得掺钼 VO₂ 薄膜。通过 XRD、SEM、热致相变电学特性等分析, 研究制备工艺及掺杂改性对掺钼 VO₂ 薄膜的微结构、形貌、热滞回线和相变温度的影响。实验与分析结果表明, 与相同厚度的纯 VO₂ 薄膜相比, 钼掺杂显著改变了 VO₂ 薄膜的表面形貌特征, 掺钼 VO₂ 薄膜呈多晶态且沿 VO₂(002)择优取向生长, 结晶性和取向性明显提高, 薄膜的相变温度降低至 38 °C, 热滞回线宽度收窄约至 8 °C。低温共溅射氧化法制备的掺钼 VO₂ 薄膜的热阻效应明显, 薄膜的金属-半导体相变特性良好。

关键词: VO₂ 薄膜; 共溅射; 钼掺杂; 相变

中图分类号: TB43; TN213

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1513-04

二氧化钒(VO₂)薄膜在68 °C附近具有金属-半导体可逆热致相变特性^[1], 相变时由低温单斜晶结构的半导体态转变为高温金红石四方晶结构的金属态, 薄膜的红外光透过率和电阻率等发生突变^[2-4], 速度达到皮秒量级^[5,6], 是未来极具潜力和实用价值的智能窗材料^[7,8]。由于钒氧化物非常活泼, 价态多, 物相复杂, VO₂薄膜生长的条件范围很窄, 合成过程中的氧含量、温度等参数变化会造成薄膜的结构和性质的很大不同。目前, 常规VO₂薄膜68 °C的相变温度仍远高于室温, 较大的相变滞后现象影响了薄膜相变的可逆性和可靠性, 这些问题限制了VO₂薄膜在光电领域特别是在智能窗材料方面的应用^[9,10]。最近实验研究表明, 在VO₂中掺入杂质离子W⁶⁺、Mo⁶⁺、Ta⁵⁺、Nb⁵⁺、Ru⁴⁺、F等可以降低VO₂薄膜的相变温度^[11-16], 使其更接近室温, 其中W和Mo是较有效的金属掺杂元素, 如每掺杂1at%的Mo离子, 相变温度下降约15 °C^[13]。但杂质离子的掺入, 通常会导致低温相VO₂薄膜载流子密度升高, 使掺杂后VO₂薄膜相变时的光电特性变化减小, 从而影响了薄膜的调制性能^[16]。因此, 掺杂VO₂薄膜质量对薄膜开关特性起关键作用。为了有效降低相变温度而保持VO₂薄膜光电调制幅度, 本实验采用钒钼共溅射氧化法, 控制沉积温度和热氧化温度, 设法提高热氧化过程中掺钼VO₂薄膜的质量, 以获得相变温度降低而调制性能良好的热致相变薄膜, 分析比较掺

钼VO₂与纯VO₂热致相变薄膜的结构与形貌, 研究低温共溅射氧化法对掺钼VO₂薄膜的热致相变特性的影响。

1 实 验

本实验采用FJL450E型磁控溅射与离子束复合溅射设备, 分别使用高纯金属钒靶和掺钼2.75%的高纯钒钼金属复合靶, 在普通玻璃衬底上室温直流溅射沉积钒和钒钼金属薄膜, 再经热氧化合成纯VO₂与掺钼VO₂相变薄膜。具体的制备过程如下: 将衬底依次放入丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗后, 用氮气吹干送进真空室内样品架上, 抽真空至10⁻⁴ Pa后通入高纯氩气, 氩气流量为40 mL/min, 工作气压为5×10⁻¹ Pa。薄膜沉积前, 先对金属靶材进行预溅射, 去掉其表面杂质。沉积钒或钒钼金属薄膜时, 不加衬底温度, 溅射温度为室温; 溅射气氛为纯氩, 不另通入氧气; 直流溅射电压和电流分别为410~450 V和0.05 A。沉积结束后将钒或钒钼金属薄膜取出放入马弗炉中, 在大气环境中进行不同温度的热氧化处理, 获得纯VO₂与掺钼VO₂薄膜。

为了研究掺钼VO₂薄膜和纯VO₂薄膜的晶体结构和电学性质变化, 薄膜的相结构和结晶状态采用Empyrean型X射线衍射(XRD)仪进行分析; 形貌分析采用NoVa™ Nano SEM 430型超高分辨率热场发射扫

收稿日期: 2014-09-21

基金项目: 广东省自然科学基金(10152902001000025); 广东省教育厅高校特色创新项目(2014KTSCX129); 广东省大学生创新创业训练计划项目(2012-2014); 江门市科技项目(江财工[2012]156, 江科[2014]145)

作者简介: 朱慧群, 女, 1965年生, 博士, 副教授, 五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门 529020, 电话: 0750-3296433, E-mail: huiqunzhu@163.com

描电子显微镜(SEM)完成;相变电学特性测试采用SX1934型数字式四探针测试仪和温控装置等搭建的变温电学测试平台进行。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

为了分析比较热氧化处理对掺钼VO₂薄膜的热致相变特性的影响,本实验将相同的钒钼金属薄膜样品分别在不同的热氧化温度下进行处理,热氧化时间为2 h。实验结果显示,由于钼的掺入,Mo-O原子配位与V-O不同,因而钒钼金属薄膜在热氧化过程中对温度和氧的要求十分敏感,过低的热氧化温度会使薄膜出现晶化度不高和氧化不足的现象;相反,过高的热氧化温度会使薄膜出现高价态钒氧化物,这2种情况将导致掺钼VO₂薄膜纯度和质量的下降,从而影响薄膜的热致相变特性。表1比较了不同热氧化温度下掺钼VO₂薄膜的热致相变特性,从表1中可以看到,热氧化温度决定掺钼VO₂薄膜的质量和相变特性,经390 °C热氧化处理后获得的掺钼VO₂薄膜金属-半导体相变特性较佳。

图1比较了掺钼VO₂薄膜与纯VO₂薄膜的X射线衍射谱。由图中可以看出,掺钼VO₂薄膜出现4个主要衍射峰,衍射峰位角2θ分别位于27°, 29°, 30°, 41°附近,分别表征为VO₂(110), VO₂(002), VO₂(111)和VO₂(210)晶面的衍射,薄膜的相结构为单斜VO₂。衍射谱中未见钼氧化物的衍射峰,说明Mo元素已掺入VO₂薄膜中。

对比图中的多晶态纯VO₂薄膜的衍射峰,可以看出,掺钼VO₂薄膜有3个衍射峰VO₂(011)、VO₂(200)和VO₂(220)消失,取向减少;其最强峰对应于VO₂(002)晶面,其相对强度明显比纯VO₂薄膜增加,结晶性提高,说明Mo取代V与O原子配位,引起晶格重构并沿VO₂(002)晶面择优取向生长。

观察VO₂(002)衍射峰位置,发现掺钼VO₂薄膜和纯VO₂薄膜在该衍射峰对应的2θ值分别为28.97°和29.07°,根据布拉格公式可得,掺钼VO₂薄膜和纯VO₂薄膜的VO₂(002)晶面间距分别为0.30796和0.30692 nm,显然,掺钼VO₂薄膜的晶面间距较大,说明Mo掺入薄膜后,由于Mo元素的离子半径大于V元素的离子半径,当Mo元素代替了VO₂晶体中的V元素,衍射峰的晶面间距就会变大,而峰位VO₂(002)对应的2θ值就会变小,内部结构变化导致切向压应力增加。此外,掺杂后薄膜的4个衍射主峰对应的半峰全宽都变少,说明掺杂薄膜的晶粒尺寸增大。XRD结果表明,采用钒钼共溅射氧化法获得的掺钼VO₂热致相变薄膜,呈多晶态M相VO₂结构,晶相数目明显减小,取向性和结晶性提高,沿VO₂(002)择优取向生长,低温共溅射氧

化法改善了掺钼VO₂薄膜的质量。

2.2 表面形貌分析

图2是掺钼VO₂薄膜与纯VO₂薄膜的表面形貌扫描电子显微镜照片。从图2a可以看到,纯VO₂薄膜表面的晶体颗粒大小为80~120 nm,呈扁形粒状结构。图2b显示的是以相同衬底和相同工艺制备的掺钼VO₂薄膜,由于钼原子的作用,掺钼VO₂薄膜的表面形貌发生了变化,晶团明显增大,呈规则的棒状结构,长度为1~3 μm,排列致密,大小分布较为均匀。由于Mo原子在形核过程中改变了薄膜相和衬底相的界面能^[17],从而改变掺钼VO₂薄膜在玻璃衬底生长的结构,导致这种棒状结构的晶团尺寸较大。扫描电镜分析结果表明,钼元素的掺杂显著改变了掺钼VO₂薄膜的表面形貌特征。

2.3 掺钼VO₂薄膜电学特性分析

采用温度梯度四探针法,对VO₂薄膜和掺钼VO₂薄膜的热致相变周期中方块电阻随温度变化的特性曲线进行测试比较,薄膜表面的测试温度的最小精度为0.1 °C,如图3所示。从图中可以看出,由25 °C开始,薄膜升温的过程其电阻急剧下降,到85 °C后,下降的幅度不大,曲线变得较为平缓,说明VO₂薄膜和掺钼VO₂薄膜出现了由半导体相到金属相的转变。在降温过程中,薄膜的电阻均发生相变滞后现象,从而形成升降温可逆热滞回线。图3中a显示,VO₂薄膜

表1 不同温度热氧化处理的掺钼VO₂薄膜的相变特性比较

Table 1 Phase transition properties of Mo-doped VO₂ films oxidized at different temperatures

Oxidation temperature/°C	Phase transition temperature (heating)/°C	Phase transition temperature (cooling)/°C	ΔT/°C
370	54	41	13
380	43	35	8
390	42	34	8
400	45	36	9
410	51	39	12

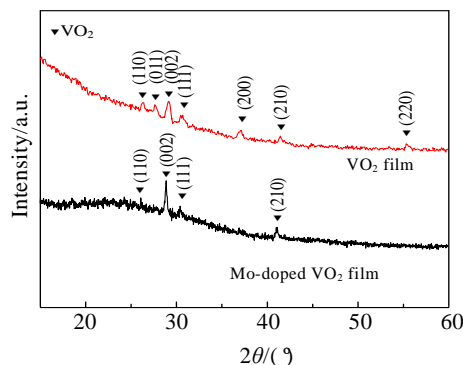


图1 VO₂薄膜和掺钼VO₂薄膜的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of VO₂ and Mo-doped VO₂ thin films

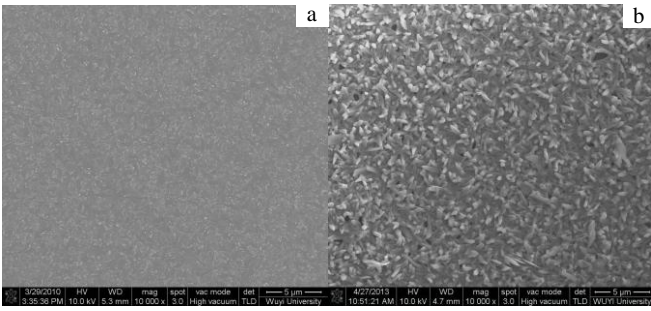


图 2 VO₂ 薄膜和掺钼 VO₂ 薄膜的表面形貌扫描电镜照片
Fig.2 SEM images of VO₂ (a) and Mo-doped VO₂ (b) thin films

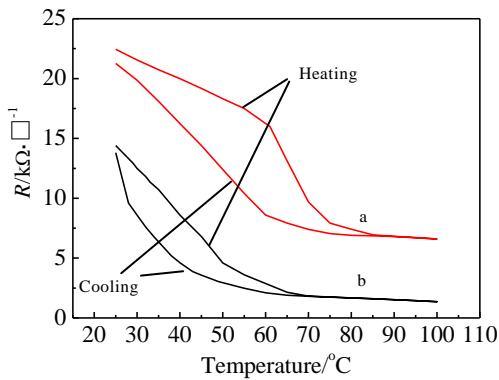


图 3 VO₂和掺钼VO₂薄膜的电阻随温度变化曲线
Fig.3 Resistance-temperature curves of VO₂ (a) and Mo-doped VO₂ (b) thin films

完成一个相变所对应的温度区间较宽 (25~85 °C)，热滞回线宽度约为15 °C，相变温度约55 °C，相变前后方块电阻的变化量约为16 kΩ/□。而掺钼VO₂的电阻-温度曲线 (图3中b) 在相变温度附近较为陡峭，电阻可逆热滞回线对应的温度区间明显收窄 (25~70 °C) 且偏向低温区，热滞回线宽度约为8 °C，回线宽度中心显示相变温度约为38 °C，显著低于块材的相变温度 (68 °C)，可见，钼是有效降低相变温度的掺杂元素之一，掺钼VO₂薄膜在相变前后方块电阻变化量约为13 kΩ/□，说明通过低温共溅射氧化法实施钼掺杂，能够大幅降低掺钼VO₂薄膜相变温度，而电学调制幅度影响较少。

VO₂的相变是一种马氏体相变，是一种结构上由单斜金红石结构向四方金红石结构变化的过程，从上述晶体结构XRD分析结果可知，钼掺杂使薄膜切向压应力增大，这与Mo离子比V离子尺寸大有关，因此，用原子尺度较大的钼作为掺杂元素，使掺杂薄膜切向压应力增加，压应力有助于促使VO₂从单斜结构到四方金红石结构的转变^[18]，从而导致相变温度下降，这也是过去大多数大尺寸原子的杂质掺杂能够使

相变温度下降的主要原因。这表明，相变温度随应力的增加而下降，合适的杂质掺杂可以有效引入这种压应力。本实验中选择的掺钼量均为2.75%，实验结果显示掺钼VO₂薄膜的相变温度下降至低于38 °C，热致相变效应明显，受掺杂影响不大。

从图3中还可以看到，与VO₂薄膜相比，掺钼VO₂薄膜的热滞回线宽度由15 °C明显收窄至8 °C。热滞回线宽度的改变，受到VO₂薄膜生长过程形成的内部结构、晶界、应力、取向和质量等因素的影响^[5]。结合上述XRD、SEM分析可知，钼掺杂机制在VO₂薄膜的生长中起作用，钼离子改变了薄膜相和衬底相的界面能^[17]，使薄膜晶格重构，取向性和结晶度提高，从而减少能量消耗，使得相变可以在更低的能量下发生，热滞回线宽度下降^[5,19,20]。

为了更精确地分析样品的相变温度，本研究采取拟合方法^[21]，对图3中的方块电阻-温度变化曲线进行了高斯拟合，所得的结果如图4所示。图4中拟合曲线的最低点为半导体-金属相变温度点，则升降温过程电阻拟合曲线对应的相变温度之差为热滞回线宽度。从拟合曲线中可以看到，经390 °C热氧化2 h的掺钼VO₂薄膜，其升温过程对应的相变温度约为42 °C，而其降温过程对应的相变温度约为34 °C，热滞回线宽度约为8 °C，回线宽度中心约为38 °C，表示整个可逆相变过程的相变温度，这些均与图3的结果一致。同理，可得到不同温度热氧化处理的样品升温 and 降温过程的相变温度，计算出热滞回线宽度，具体数据如表1所示。

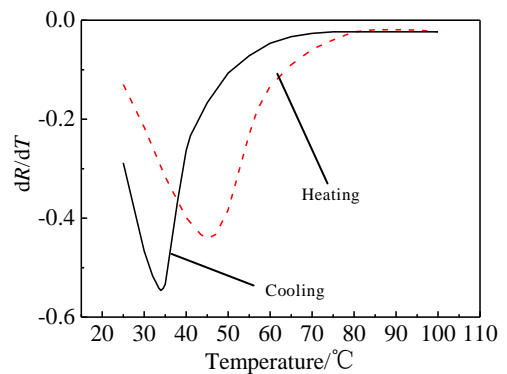


图 4 掺钼VO₂薄膜的电阻高斯拟合曲线
Fig.4 Resistance curve of Gaussian fitting of the Mo-doped VO₂ thin film

3 结 论

1) 采用共溅射氧化法，利用高纯钒钼金属复合靶为钼掺杂源，在普通玻璃片上以不通氧和室温等低成

膜条件, 成功制备出相变温度较低和热滞回线宽度较窄的掺钼 VO₂ 薄膜, 找到了最佳工艺参数。

2) 微结构分析表明, 钼元素掺入 VO₂ 薄膜后, 掺钼 VO₂ 薄膜保持沿 VO₂(002)择优取向生长, 但取向性和结晶性明显提高, 表面形貌显著改变, 呈棒状结构。

3) 热致相变电学特性分析显示, 采用低温共溅射氧化法实施钼掺杂, 对薄膜的热阻开关效应影响不大, 但薄膜的相变温度却能够比块材大幅降低, 热滞回线宽度变窄, 有望在节能领域和光电领域发挥重要作用。

参考文献 References

- [1] Morin F J. *Phys Rev Lett*[J], 1959, 3(1): 34
- [2] Hiroshi Kakiuchida, Ping Jin, Masato Tazawa. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2008, 92(10): 1279
- [3] Joyeeta N, Haglund Jr R F. *J Phys Condens Matter*[J], 2008, 20(26): 264 016
- [4] Luo Zhenfei, Wu Zhiming, Xu Xiangdong *et al. Thin Solid Films*[J], 2011, 519: 6203
- [5] Gao Yanfeng, Luo Hongjie, Zhang Zongtao *et al. Nano Energy*[J], 2012, 1: 221
- [6] He Peng(何 鹏), Yan Jiazhen(颜家振), Huang Wanxia(黄婉霞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 867
- [7] Wang Xuejin, Liu Yuying, Li Dehua *et al. Chin Phys B*[J], 2013, 22: 066 803
- [8] Zhu Naiwei, Hu Ming, Xia Xiaoxu *et al. Chin Phys B*[J], 2014, 23: 048 108
- [9] Manfredi Saeli, Russell Binions, Clara Piccirillo *et al. Appl Surf Sci*[J], 2009, 255: 7291
- [10] Hiroshi Kakiuchida, Ping Jin, Masato Tazawa. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(14): 4563
- [11] Parkin, Ivan P, Maning *et al. J Chem Education*[J], 2006, 83(3): 393
- [12] Ye Junwei, Zhou Li, Liu Fengjuan *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 504(21): 503
- [13] Hanlon T J, Coath J A, Richardson M A. *Thin Solid Film*[J], 2003, 436: 269
- [14] Lin Hua(林 华), Huang Weigang(黄维刚), Tu Mingjin(涂铭旌) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2004, 35(z1): 188
- [15] Pragna Kiri, Michael E A, Warwick *et al. Thin Solid Films*[J], 2011, 520: 1363
- [16] Shi Jianqiu, Zhou Shuxue, You Bo *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2007, 91(19): 1856
- [17] Yan Jiazhen(颜家振), Zhang Yue(张 月), Liu Yangsi(刘阳思) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(9): 1648
- [18] Bowman R M, Gregg J M. *J Mater Sci: Mater in El*[J], 1998, 9(3): 187
- [19] Christopher S Blackman, Piccirillo C, Binions R *et al. Thin Solid Films*[J], 2009, 517(16): 4565
- [20] Pauli S A, Herger R, Willmott P R *et al. J Appl Phys*[J], 2007, 102(7): 3527
- [21] Gao Wang(高 旺), Hu Ming(胡 明), Hou Shunbao(后顺保) *et al. Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2013, 62(1): 018104

Preparation of Mo-doped VO₂ Thin Films via Cosputtering-Oxidation and Their Phase Transition Properties

Zhu Huiqun, Chen Fei, Wang Qiwen, Du Shangkun, Li Lekang
(Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: The V-Mo metal thin films were deposited on the glass substrates by magnetron co-sputtering at room temperature, and then the prepared metal thin films were sufficiently oxidized to the Mo-doped VO₂ thin films by thermal oxidation under the air condition. The effects of the preparation processing and Mo doping on the microstructure, the morphology, the thermal hysteresis loop and phase transition temperature of the VO₂ thin films were analyzed by XRD, SEM and resistance-temperature measurement. The results show that Mo doping significantly changes the surface morphologies of VO₂ thin films, and Mo-doped VO₂ thin films exhibit VO₂(002) preferred orientation growth with greatly improved crystallinity and orientation. Compared with VO₂, the phase transition temperature of Mo-doped VO₂ thin films drops to 38 °C, and the width of thermal hysteresis loop narrows to 8 °C. It is demonstrated that Mo-doped VO₂ thin films prepared by V-Mo cosputtered-oxidation at room temperature have an obvious thermal sensitive effect, and keep a good characteristic from metal to semiconductor phase transition.

Key words: VO₂ thin film; cosputtering; Mo-doped; phase transition

Corresponding author: Zhu Huiqun, Ph. D., Associate Professor, School of Applied Physics and Material, Wuyi University, Jiangmen 529020, P. R. China, Tel: 0086-750-3296433, E-mail: huiqunzhu@163.com