

氧化热处理对 VO₂ 薄膜特性的影响研究

徐凯^{1,2}, 路远^{1,2}, 凌永顺^{1,2}, 乔亚^{1,2}

- (1. 电子工程学院 红外研究所, 安徽 合肥 230037;
2. 红外与低温等离子体安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230037)

摘要: 采用直流磁控溅射法, 结合氧化法热处理在硅基底上制备 VO₂ 薄膜, 通过 SEM、XRD、XPS、FTIR 红外透射率等测试, 从多角度分析了氧化热处理对 VO₂ 薄膜截面结构、晶相成分、成分价态、红外透射率相变特性的影响。实验分析表明, 采用直流磁控溅射与氧化热处理相结合的方法, 可获得主要成分为具有明显择优取向单斜金红石结构 VO₂(011)晶体的氧化钒薄膜, 氧化热处理有利于 VO₂ 晶粒生长并增加薄膜致密性, 同时其红外透射率具有明显相变特性, 相变温度为 60.5 °C, 3~5 μm、8~12 μm 波段的红外透射率对比值达到 99.5%, 实现了对红外波段辐射的开关功能, 适合应用于红外探测器的激光防护研究, 同时可为深入研究对薄膜的氧化热处理提供参考依据。

关键词: 二氧化钒薄膜; 直流磁控溅射; 氧化热处理; 薄膜特性

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)12-3723-06

Effects of oxidational annealing on properties of VO₂ thin films

Xu Kai^{1,2}, Lu Yuan^{1,2}, Ling Yongshun^{1,2}, Qiao Ya^{1,2}

- (1. Infrared Research Institution, Electronic Engineering Institute, Hefei 230037, China;
2. Infrared and Low Temperature Plasma Key Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China)

Abstract: VO₂ thin films were prepared by DC magnetron sputtering combined with oxidational annealing on Si substrate. SEM, XRD and XPS were employed to study the section, crystal composition, and valence of VO₂ thin films from various aspects, and the infrared transmission properties were analyzed by FTIR. The results of analysis show that, a better crystal orientation of monoclinic rutile structure VO₂ (011) crystal can be prepared through the method of DC magnetron sputtering combined with oxidational annealing, and the oxidational annealing is beneficial to the growing of VO₂ grain and compactness of thin films. The VO₂ thin films possess obvious phase transition properties, the transition temperature is 60.5 °C, and the range of the change of infrared transmission rate at 3~5 μm and 8~12 μm has reached to 99.5%. The VO₂ thin films have achieved the function of switch in infrared transmission, which can be an ideal material for the research in protecting infrared detector of laser attacking, and provides references for further in-depth study on oxidational annealing.

Key words: VO₂ thin films; DC magnetron sputtering; oxidational annealing; properties of thin films

收稿日期: 2015-04-17; 修订日期: 2015-05-15

基金项目: 脉冲功率激光技术国家重点实验室主任基金(SKL2013ZR03)

作者简介: 徐凯(1990-), 男, 硕士生, 主要从事红外光学与材料等方面的研究。Email: xukai0110@foxmail.com

导师简介: 凌永顺(1937-), 男, 教授, 主要从事电子对抗、光学工程等方面的研究。Email: lingysmail@163.com

0 引言

二氧化钒(VO_2)可在 68°C 左右发生半导体相与金属相之间的可逆相变,该相变具有多种激励方式如热致相变^[1]、光致相变^[2]、电致相变^[3],且相变温度最接近室温。 VO_2 的相变伴随着杂化价带中的禁带宽度的变化^[4],其多种物理性质发生突变,因此氧化钒薄膜被广泛应用于红外探测、光电开关、激光防护等领域。 VO_2 薄膜的制备方法包括射频/直流磁控溅射沉积法^[5]、Sol-Gel法(溶胶凝胶法)^[6]、IBED(离子束增强沉积法)^[7]、PLD(脉冲激光沉积法)^[8]、水解法^[9]等多种方法。

目前对磁控溅射法制备 VO_2 薄膜的研究较多,然而采用该方法制备薄膜容易混合其他非+4价钒的氧化物,因此对薄膜采取适当条件热处理可改善薄膜的相变特性。同时在现有的研究中,从多方面对 VO_2 薄膜采用氧化法热处理产生的具体变化研究还较少,因此文中采用直流磁控溅射方法在 Si 基底上沉积氧化钒薄膜,并对薄膜进行氧化法热处理,通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线电子能谱(XPS),从多个角度分析了氧化热处理对 VO_2 薄膜微观结构、晶体组分、成分价态的影响,并采用红外光谱透射率(FTIR)测试方法,分析了薄膜在红外波段($2.5\sim 25\ \mu\text{m}$)透射率相变特性。

1 实验

1.1 直流磁控溅射法制备

实验采用沈阳科友 MS500B 型超高真空磁控溅射镀膜机在 Si 基底沉积氧化钒薄膜,制备参数是通过 4 因素 4 水平正交试验得到的优选参数。尺寸为 $2\times 2\ \text{cm}$ 的 Si 片经过清洗后放入转台,溅射源为高纯金属钒靶(纯度 99.99%),溅射镀膜前预抽真空至 $5\times 10^{-4}\ \text{Pa}$,通 Ar(纯度 99.99%)预溅射清洗靶材表面杂质约 10 min 后,再通入 O_2 (纯度 99.99%)作为反应气体和工作气体,控制氧钒流量比为 0.8:25,工作气压控制为 0.8 Pa,基底温度为 280°C ,直流溅射功率为 160 W,样品台以 15 r/min 的速度旋转使薄膜沉积均匀,溅射时间为 60 min。

1.2 氧化法热处理

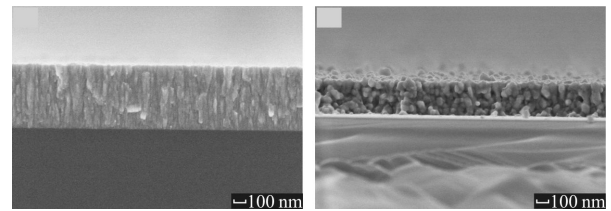
对冷却后的样品进行氧化法热处理,处理过程

直接利用镀膜机的基底加热系统完成。热处理时,以 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度调节温度,待温度达到 300°C 时按照氧钒比例 1:25 向真空室通入氧钒混合气体,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,采用自然冷却方法至室温后取出。

2 实验结果与分析

2.1 薄膜的微观形貌分析

采用场发射扫描电子显微镜(SEM)对薄膜的截面进行观察,得到截面的微观形貌如图 1 所示。



(a) 热处理前 (b) 热处理后
(a) Before annealing (b) After annealing

图 1 薄膜截面 SEM 图

Fig.1 SEM patterns of thin films section

对比图 1(a)、(b)可以看出,热处理前的薄膜截面呈片状结构,经氧化热处理后,薄膜中钒的氧化物聚集为颗粒尺寸约为 $50\sim 100\ \text{nm}$ 的晶粒,而薄膜厚度由约 $450\ \text{nm}$ 减小为约 $350\ \text{nm}$,表明热处理可促进晶粒聚集,使薄膜内部的晶体结构发生改变,从而使薄膜的致密性得到提高。

2.2 薄膜的晶相组分分析

采用 X 射线衍射法(XRD)对薄膜进行晶相组分分析,得到的 XRD 图谱如图 2 所示。

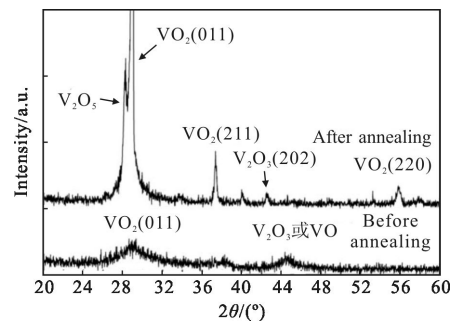


图 2 薄膜 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of thin films

通过正交试验得到的优选参数直接制备的氧化钒薄膜,在以 $2\theta=28.5^\circ$ 为中心出现较明显的衍射峰,同时在 $2\theta=44.6^\circ$ 出现微弱衍射峰,可推断薄膜中存在一定含量的单斜金红石结构 VO₂(011),然而衍射峰较宽又表明其结晶程度较差,另外还存在含量较少的 V₂O₃ 或 VO。经过氧化热处理后,VO₂(011)衍射峰强度明显提高,且 $2\theta=44.6^\circ$ 处衍射峰消退,表明其他非+4 价钒的氧化物含量减少,同时 $2\theta=37.1^\circ$ 、 $2\theta=55.7^\circ$ 出现明显衍射峰,表明还存在少量的单斜金红石结构 VO₂(211)和(220),而在 $2\theta=28^\circ$ 出现的较强衍射峰,表明薄膜中还可能存在一定含量的 V₂O₅。结果表明,氧化热处理可促使薄膜中的低价钒(+3 价)向高价钒(+4 价、+5 价)转变,且该温度条件有利于 VO₂ 晶体发生非晶态向晶态的转变,其结晶程度得到提高,获得具有明显择优取向的 VO₂(011)晶体。

2.3 薄膜的成分价态分析

采用 X 射线光电子能谱法(XPS)分析薄膜成分

价态,XPS 窄程扫描结果如图 3 所示。

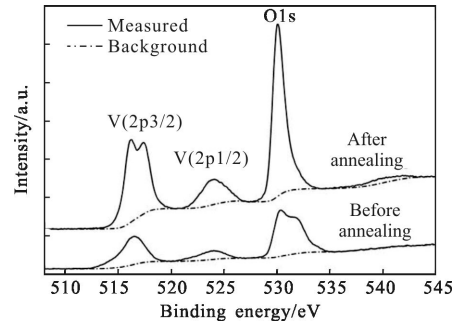


图 3 薄膜 XPS 窄程图谱

Fig.3 XPS peaks of O_{1s} and V_{2p} of thin films

由于 V 原子的 V2p 电子层具有自旋作用,该层分裂为 V2p(3/2)与 V2p(1/2)两个电子层,与其他峰相比,V2p(3/2)峰位置的移动随 V 元素价态的变化最敏感^[10],因此在氧化钒中 V 的价态可通过 V2p(3/2)的峰位来确定。根据 XPS 测试数据,可得扫描谱中 O1s 与 V2p(3/2、1/2)峰的结合能强度,如表 1 所示。

表 1 元素结合能

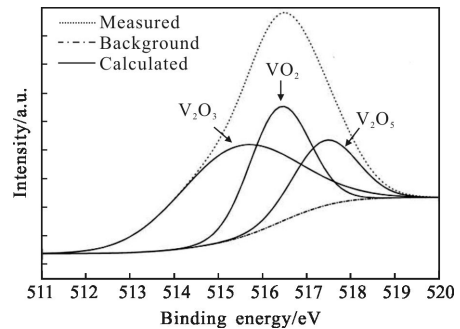
Tab.1 Binding energy of element

Sample	O1s Binding energy/eV				V2p Binding energy/eV				
	Start	Peak	End	FWHM	Start	2p3/2 Peak	2p1/2 Peak	End	FWHM
Before annealing	527.28	530.67	545.18	3	507.28	516.42	524.41	527.58	2.54
After annealing	526.68	530.06	545.38	1.3	507.68	516.46	524.44	526.78	2.63

由图 3 可以看出,热处理前后的 VO₂ 薄膜 XPS 图谱都在 516.4 eV 与 524.4 eV 处出现 V2p 峰,且 V2p(3/2)与 V2p(1/2)峰强度接近 2:1。研究表明^[11],该位置与强度比例符合+4 价 V 元素的电子能谱特征,证明热处理前后的薄膜样品主要成分为 VO₂。然而对比图 3 中的 V2p 峰形状与强度可以看出,热处理后的薄膜样品的 V2p(3/2)、V2p(1/2)、O1s 峰强度较热处理前有明显增大,同时 V2p(3/2)峰出现明显的分裂现象,证明 V 元素出现明显的价态变化,进而表明薄膜的成分发生改变。为进一步确定成分价态,利用 Origin 对热处理前后薄膜样品 XPS 窄程扫描谱中的 V2p(3/2)峰进行分峰拟合,根据 XRD 分析结果,薄膜中的 V 只含+3、+4、+5 三种价态,因此按该三种价态对 V2p(3/2)进行分峰拟合,拟合结果如图 4 所示。

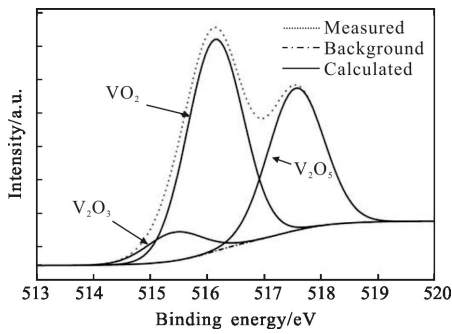
对拟合得到的曲线进行积分可得薄膜中不同价态钒的含量,其结果如表 2 所示。

结合图 4 与表 2 可以看出,薄膜成分中的大部分+3 价钒在氧化热处理中被氧化成高价钒,其所占比例由 48.80%大幅降低至 10.85%。然而由于热处理过程中氧分压含量不易精确控制,因此尽管+4 价钒所占的比例由 32.08 %升高至 57.36%,+5 价钒所占比例也由 19.12%升高至 35.17%,表明薄膜中的钒在热处理中发生了过度氧化。



(a) 热处理前

(a) Before annealing



(b) 热处理后

(b) After annealing

图 4 XPS 窄程图谱中 V2p(3/2) 峰的拟合

Fig.4 XPS peaks fitting for peak of V2p(3/2)

表 2 薄膜中各组分拟合结果

Tab.2 Fitting of film composition peak

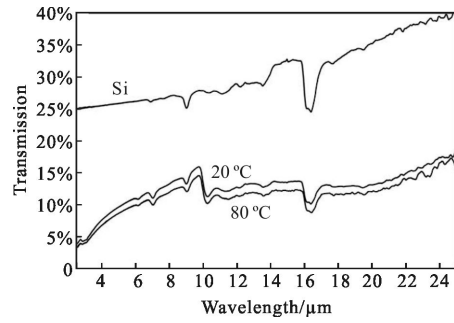
Sample	Material	Peak center /eV	FWHM/eV	Ratio of total area
Before annealing	V ₂ O ₃	515.42	3.05	48.80%
	VO ₂	516.37	1.60	32.08%
	V ₂ O ₅	517.41	1.69	19.12%
After annealing	V ₂ O ₃	515.44	2.21	10.85%
	VO ₂	516.20	1.18	57.36%
	V ₂ O ₅	517.43	1.43	35.17%

结合薄膜样品的 XRD 扫描分析结果,可看出虽然在热处理过程中薄膜出现轻微过度氧化,但仍然得到了预期的热处理效果,分析原因可能为热处理不仅能通过氧化作用提高+4 价钒的比例,同时该热处理温度条件更容易促使 VO₂ 生成结晶态,因此含量同样较多的 V₂O₅ 在 XRD 图谱中衍射峰强度弱于 VO₂。因此可判断,热处理温度与气体比例都是影响热处理效果的重要因素,对下一步改进热处理工艺具有参考意义。

2.4 薄膜的红外透射性能分析

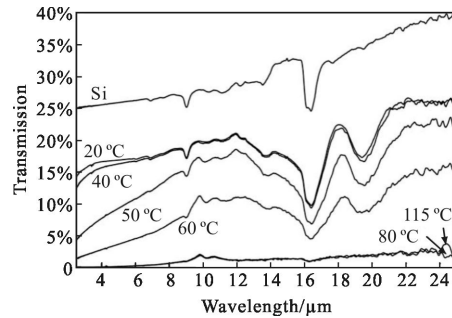
采用傅里叶变换红外光谱分析(FTIR),测试热处理前后镀膜 Si 片在不同温度的红外透射率,如图 5 所示。

对比图 5(a)、(b)可以看出,随着温度由 20℃ 升高至 80℃,未经热处理的薄膜红外透射率变化幅度很小,经氧化热处理后,薄膜光谱红外透射率的变化十分明显,表明 VO₂ 薄膜具有明显的红外光学相变特性,当后者的温度继续升至 115℃,发现其透射率保持不变,表明薄膜在 80℃ 时已完成相变。



(a) 热处理前

(a) Before annealing



(b) 热处理后

(b) After annealing

图 5 薄膜不同温度的红外光谱透射率

Fig.5 Infrared transmission curves of thin films at different temperatures

为进一步对比热处理前后 VO₂ 薄膜的红外透射率的变化特性,Guinneton^[12]、何琛娟^[13]等引入透射率对比值 α 。

$$\alpha = \frac{T_L - T_H}{T_L} \quad (1)$$

式中: T_L 为低温 (20℃) 相变前的透射率; T_H 为高温 (80℃) 相变后的透射率,由该公式可得到如图 6 所示薄膜相变前后透射率相对变化幅度。

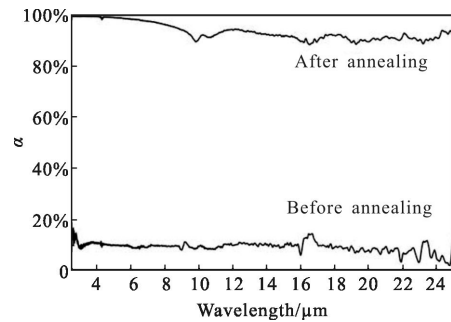


图 6 薄膜的红外透射率相对变化曲线

Fig.6 Relative change ration curves of infrared transmission of thin films

由图 6 可以看出,热处理前 α 平均约为 10%,表明未出现明显的红外光学相变特性,而热处理后 α 均在 88%以上,且 3~5 μm 波段的红外透射率相对变化高达 99.5%,红外光学相变特性十分明显。

为表征热处理后的 VO₂ 层红外透射率 T_{VO_2} ,对测得的镀膜 Si 片红外光谱透射率 T_0 进行如下式处理:

$$T_{\text{VO}_2} = \frac{T_0}{T_{\text{Si}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: T_{Si} 为未镀膜 Si 片透射率。计算结果表明相变前 VO₂ 层在 3~5 μm 、8~12 μm 波段的红外透射率平均达到 65%、70%,而相变后仅有 0.5%、5%。

为确定薄膜的相变温度,如图 7 所示为 $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ 处红外透射率随温度变化曲线。

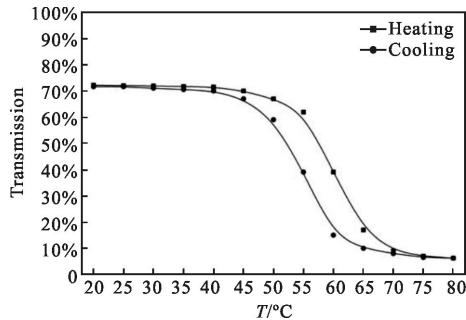


图 7 VO₂ 薄膜的红外透射率-温度曲线

Fig.7 Infrared transmission-temperature curves of VO₂ thin films

由图 7 可以看出,随着温度由 20 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 80 $^{\circ}\text{C}$, 10.6 μm 透射率在 45~70 $^{\circ}\text{C}$ 范围内由 72% 迅速降低为 6%,表现出明显的相变特性,同时薄膜的升温与降温相变曲线不相吻合,表明还存在相变迟滞效应。通过分析透射率的变化率曲线,可确定薄膜的相变温度及迟滞宽度,定义红外透射率-温度变化率为:

$$\beta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 dT} \quad (3)$$

式中: T_1 、 T_2 分别为低温与高温时红外透射率; dT 为低温与高温间温差,结果如图 8 所示。

由图 8 拟合曲线可以看出,温度为 60.5 $^{\circ}\text{C}$ 时,薄膜的红外透射率变化率达到最大,因此可判断 VO₂ 薄膜的相变温度为 60.5 $^{\circ}\text{C}$,同样可知降温时的相变温度约为 55 $^{\circ}\text{C}$,相变温度低于一般研究报道的 68 $^{\circ}\text{C}$,分析其原因可能为薄膜中含量较多的 V₂O₅ 对相变温度造成了一定影响。曲线的半高宽可 (FWHM) 表示相变持续的温度宽度,可知薄膜的相变温度宽度

约为 13 $^{\circ}\text{C}$,而升温与降温的相变迟滞温度宽约为 5 $^{\circ}\text{C}$ 。结果表明,采用直流磁控溅射法并结合氧化热处理的方法,有利于获得具有明显红外光学相变特性的 VO₂ 薄膜,未发生相变时的红外窗口波段透射率保持较高的状态,对透射红外的强度影响较小,相变后 VO₂ 层的红外透射率出现大幅度降低,实现对入射红外的开关作用。

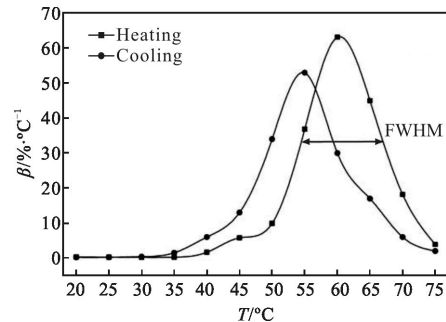


图 8 VO₂ 薄膜的红外透射率-温度变化率曲线

Fig.8 Rate of infrared transmission-temperature curves of VO₂ thin films

3 结论

采用直流磁控溅射法,并结合氧化法热处理,通过采用 SEM、XRD、XPS、FTIR 等多种测试方法,对薄膜的微观结构、晶相成分、组分价态、红外光学相变特性等方面进行分析,从多个角度证明了氧化法热处理对薄膜性质具有优化作用,并详细分析了多种性质的具体变化。实验结果表明,氧化法热处理有利于薄低价钒(+3 价)转化为高价钒(+4 价、+5 价),并有利于 VO₂ 而非 V₂O₅ 形成结晶态,获得具有择优取向的单斜金红石结构 VO₂(011) 晶体,同时薄膜厚度出现较小幅度减小,表明薄膜晶体结构发生改变,致密性得到提高,因此可为深入研究改进氧化热处理工艺提供参考依据。FTIR 分析表明,氧化热处理后的 VO₂ 薄膜高温与低温红外透射率相对变化平均可达 88%,具有明显的相变特性,相变温度约为 60.5 $^{\circ}\text{C}$,同时 VO₂ 层在 3~5 μm 与 8~12 μm 波段相变前的红外透射率平均达到 65%、70%,而相变后平均仅 0.5%、5%,其透射率对比值达到 99%,表明该 VO₂ 薄膜可实现对入射红外辐射的开关效应,如果采取合适的红外窗口材料作为基底,经过氧化热处理的 VO₂ 薄膜非常适合应用于红外探测器的激光自适应防护研究。

参考文献:

- [1] Wang Hongcheng, Yi Xinjian, Li Yi. Fabrication of VO₂ films with low transition temperature for optical switching applications [J]. *Optics Communications*, 2005, 256(4-6): 305-309.
- [2] Chen Sihai, Ma Hong, Yi Xinjian, et al. Optical switch based on vanadium dioxide thin films[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2004, 45(4): 234-242.
- [3] Lee L S, Ortolani M, Schade U, et al. Microspectroscopic detection of local conducting areas generated by electric-pulse-included phase transition in VO₂ films [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(13): 133509.
- [4] Goodenough J B. The two components of the crystallographic transition in VO₂[J]. *Solid State Chemistry*, 1971, 3: 490-500.
- [5] Ma Weihong, Cao Changlong. VO_x films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Journal of Applied Optics*, 2012, 33(1): 159-163. (in Chinese)
马卫红, 蔡长龙. 射频磁控溅射制备氧化钒薄膜的研究 [J]. *应用光学*, 2012, 33(1): 159-163.
- [6] He Qiong, Xu Xiangdong, Wen Yuejiang, et al. Study on structures and properties of vanadium oxide films prepared by Sol-Gel [J]. *Experimental Technology and Management*, 2013, 30(3): 35-38. (in Chinese)
何琼, 许向东, 温粤江, 等. 溶胶-凝胶法制备氧化钒薄膜的结构及特性研究 [J]. *实验技术与管理*, 2013, 30(3): 35-38.
- [7] Yuan Ningyi, Li Jinhua, Li Ge. Phase transition simulation of the VO₂ films prepared by ion beam enhanced deposition method [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2004, 10(3): 332-336. (in Chinese)
袁宁一, 李金华, 李格. 离子束增强沉积 VO₂ 多晶薄膜的相变模拟[J]. *功能材料与器件学报*, 2004, 10(3): 332-336.
- [8] Kim D H, Kwok H S. Pulsed laser deposition of VO₂ thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(25): 3188-3190.
- [9] Liu Ying, Wang Wei, Zhong Yi, et al. Study on infrared stealth performance of thermochromic emissivity fabrics with VO₂ coating [J]. *Laser & Infrared*, 2013, 43(6): 639-644. (in Chinese)
刘影, 王薇, 钟毅, 等. 热致变发射率 VO₂ 涂层织物的红外隐身性能研究[J]. *激光与红外*, 2013, 43(6): 639-644.
- [10] Yan Jiazhen, Huang Wanxia, Tu Mingjin, et al. Effect of Mo-W co-doping on semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium dioxide film [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(23): 8554-8558.
- [11] Wagner C D, Davis L E, Zeller M V, et al. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1981, 3(5): 211-225.
- [12] He Chenjuan, Li Dehua, Lu Zhenzhong, et al. Research on optical property of phase transition VO₂ films [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, 23(3): 417-420. (in Chinese)
何琛娟, 李德华, 卢振中, 等. 相变前后 VO₂ 薄膜光学性质的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, 23(3): 417-420.
- [13] Guinneton F, Sauques L, Valmalette J C, et al. Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂: electrical and infrared properties[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2001, 62(7): 1229.