

Doi:10.3969/j.issn.1003-5060.2014.06.007

$V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜的制备及其光电性能研究

颜毓雷, 李合琴, 乔 恺, 张学科, 周 鑫, 陶 磊

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要:文章采用直流磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜,通过改变中间层钒的溅射时间,制备了 3 组薄膜。所有薄膜均在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中退火 60 min。用四探针测试仪测试了薄膜的电学性能,用 X 射线衍射仪对薄膜的结构组分进行分析。实验结果表明,当 V 层溅射时间为 25 min 时,经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的薄膜方块电阻为 $38.5\text{ k}\Omega$,电阻温度系数为 -0.0218 K^{-1} ,在 $700\sim 1400\text{ nm}$ 波段红外吸光度均在 0.6 以上,符合非致冷微测辐射热计的应用要求。

关键词: $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜;直流磁控溅射;光电性能

中图分类号:TB43;TG174.444

文献标识码:A

文章编号:1003-5060(2014)06-0670-05

Preparation of $V_2O_5/V/V_2O_5$ trilayer thin film and its photoelectric performance

YAN Yu-lei, LI He-qin, QIAO Kai, ZHANG Xue-ke, ZHOU Chu, TAO Lei

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: $V_2O_5/V/V_2O_5$ trilayer thin film with different deposition time of V layer was prepared on glass substrates by DC magnetron sputtering at room temperature. Then all of the as-deposited $V_2O_5/V/V_2O_5$ trilayer thin film were annealed at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min under air atmosphere. The photoelectric performance of the $V_2O_5/V/V_2O_5$ trilayer thin film was studied by four-point probe measurement. The structure of the $V_2O_5/V/V_2O_5$ three-layer thin film was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The results show that the annealed $V_2O_5/V/V_2O_5$ trilayer thin film with 25 min of V layer deposition possesses a square resistance of $38.5\text{ k}\Omega$, a temperature coefficient of resistance (TCR) of -0.0218 K^{-1} and an infrared absorption of above 0.6 at the band between 700 nm and 1400 nm, so it is suitable for the application of uncooled micro-bolometer.

Key words: $V_2O_5/V/V_2O_5$ trilayer thin film; DC magnetron sputtering; photoelectric performance

0 引 言

微测辐射热计的工作原理是利用热敏材料的电阻对温度的敏感特性进行红外探测。以氧化钒和非晶硅为代表的半导体材料的电阻温度系数 (TCR) 高,是目前最常用的热敏材料^[1]。混合相 VO_x (以 VO_2 为主,含有少量的 V_2O_5 及 V_2O_3) 薄膜因具有较高的电阻温度系数 (temperature coefficient of resistance, 简称 TCR) 及合适的电

阻值,被认为是最适合的微测辐射热计用热敏电阻材料^[2]。但制备纯相 VO_2 存在很大的困难,因为 V-O 体系在很窄的氧分压范围内,可以发生从 0 价 V 到 5 价 V_2O_5 的变化,氧分压较低生成 TCR 较低的 3 价 V_2O_3 ,氧分压较高则生成 TCR 较高的 VO_2 和 V_2O_5 ,因此很难控制 VO_x 的相,工艺重复性差。另外,由于 VO_2 在 $68\text{ }^\circ\text{C}$ 左右存在相变^[3],引起电学、光学性能在该温度突变,并且在加热和冷却时存在热滞现象,这些都会影响

收稿日期:2013-08-06;修回日期:2013-10-09

作者简介:颜毓雷(1988-),男,浙江平阳人,合肥工业大学硕士生;

李合琴(1956-),女,山东陵县人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

微测辐射热计的精度。

V_2O_5 在常温下具有较高的 TCR 值^[4], 由于它是钒的最高价化合物, 因此性能稳定, 工艺重复性好。 V_2O_5 在 257 °C 以下不具有相变特性, 即没有电光性能的突变, 不会导致热滞现象, 这对于提高微测辐射热计的精确性很有利。另外 V_2O_5 的制备工艺与大规模集成电路兼容^[5]。 V_2O_5 相的电阻值很高, 退火后约为 1 M Ω ^[6], 而微测辐射热计要求薄膜的方块电阻在 100 k Ω 左右, 这限制了 V_2O_5 在微测辐射热计上的应用。单质 V 很稳定, 同时具有低的电阻值及正的温度系数。

本文通过在 2 层 V_2O_5 之间嵌入 1 层低电阻 V 层的方法来降低 V_2O_5 的电阻。但 V 的电阻温度系数为正值, 因此会降低 V_2O_5 薄膜的负电阻温度系数。本文通过调整 V 层薄膜的溅射时间, 实现对 3 层膜 TCR 及电阻值的调整, 最终得到满足微测辐射热计性能要求的薄膜材料。目前这方面的相关报道不多, 文献[7]用射频溅射法制备了 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜, 并研究了原位退火工艺对该复合膜的影响; 文献[8]利用 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜结构来制备成分稳定的 VO_x 薄膜。

磁控溅射法可以溅射各种固体材料, 具有很高的薄膜沉积速率且薄膜的附着性好, 各种参数易于控制, 因而得到了广泛的应用^[9]。本文利用直流磁控溅射法制备 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜, 并在空气中进行退火处理, 对 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜的结构、光电特性及其微观形貌进行了研究。

1 实 验

实验采用 FJL560B1 型超高真空磁控溅射与离子束联合溅射设备, 靶材为高纯度金属 V 靶, 玻璃基体, 工作气体和反应气体采用纯度为 99.999% 的 Ar 和 O_2 。镀膜前, 先对玻璃基片用丙酮、无水乙醇超声清洗 10 min, 再用去离子水清洗, 最后烘干。实验本底真空度为 10^{-4} Pa, 薄膜沉积前先进行 15 min 的预溅射, 溅射功率为 100 W, 溅射气压为 1.5 Pa; 然后在室温下沉积 3 种不同厚度 V 层的 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜, 直流磁控溅射工艺参数见表 1 所列。

将制备好的薄膜样品放入 GSL-1400X 型管式炉, 在空气气氛中加热至 450 °C 保温 1 h 退火; 用 D41-11D/ZM 型微控四探针仪测量薄膜的方块电阻; 用 D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪对薄膜的结构组分进行分析; 用 HIOKI3522-50LCR 测试仪测量薄膜电阻温度系数; 利用

CSPM4000 型原子力显微镜及 SU8020 型冷场发射扫描电子显微镜进行形貌观察; 运用 UV3600 紫外可见红外分光光度计测量薄膜的近红外吸收性能。

表 1 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合薄膜的直流磁控溅射工艺参数

层 序	流量比	溅射时间/min
第 1 层 V_2O_5	1.5 : 25	60
		5
第 2 层 V	0 : 25	15
		25
第 3 层 V_2O_5	1.5 : 25	30

2 实验结果和讨论

2.1 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 及 V_2O_5 薄膜的方块电阻

方块电阻是衡量作为非致冷微测辐射热计热敏电阻材料的重要指标之一。方块电阻过大会带来较大的 $1/f$ 噪音, 降低非致冷微测辐射热计的精度。方块电阻过低则不利于与大规模集成电路兼容, 方块电阻在 100 k Ω 左右能满足微测辐射热计的应用要求。

本文将 V 层溅射时间为 0、5、15、25 min 的 4 组薄膜经 450 °C 空气中退火, 其电阻分别为 1 000、551.9、227.5、38.5 k Ω 。V 层溅射时间为 0 min 时得到的单层 V_2O_5 薄膜电阻很高, 而 3 层膜的电阻显著下降, 说明嵌入 V 层可降低电阻。当 V 层溅射时间为 25 min 时, 退火后得到的 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜的方块电阻为 38.5 k Ω , 较低的电阻值符合微测辐射热计的要求。而 V 层溅射时间为 5 min 和 15 min 的薄膜退火后方块电阻较大, 不符合微测辐射热计的要求。因为当 V 层溅射时间较短时, 生成的 V 层较薄, 对 V_2O_5 电阻的降低效果较弱。因此, V 层溅射时间为 25 min 较合适。

2.2 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 及 V_2O_5 薄膜的 XRD

薄膜退火后的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可看出, 只有 (200)、(033) 晶面的衍射峰, 说明退火后的单层 V_2O_5 薄膜的组分为单一 V_2O_5 。当 V 层溅射时间为 25 min 时, 退火后的薄膜含有 V_2O_5 、 VO_2 及 V_6O_{11} 3 种组分。其中 2θ 为 12.4° 的最强峰对应 V_2O_5 的 (200) 晶面, 2θ 为 26.3° 的次强峰对应 VO_2 的 (120) 晶面。对比 2 条曲线可知, 3 层膜经过退火后组分发生了改变, 除了 V_2O_5 , 还生成了中间价态的 VO_2 和 V_6O_{11} , 而且图中没有中间层 V 层的衍射峰, 说明退火后

中间层 V 全部被氧化。在退火过程中,中间层 V 与上下 2 层 V_2O_5 发生了氧化还原反应,使得 V 层被氧化, V_2O_5 被部分还原成了中间价态的 VO_2 及 V_6O_{11} 。钒氧化物的价态越低,其电阻值也越小。所以退火后 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 的电阻相比于单层的 V_2O_5 电阻(1.05 M Ω)要小,这与方块电阻的测试结果一致。由图 1 还可以看出, V_2O_5 (200)晶面具有明显的择优取向,各个峰的半高宽都比较窄,说明结晶状况良好。

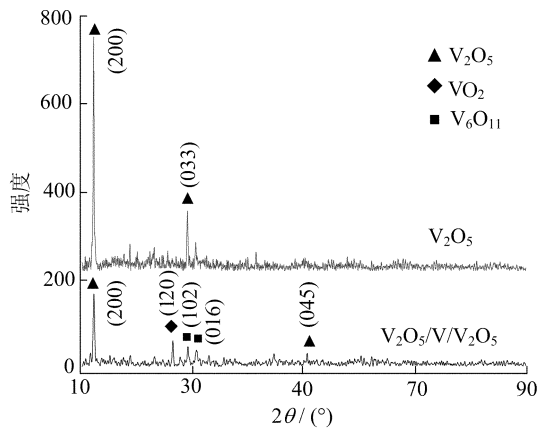


图 1 薄膜退火后的 XRD 图谱

2.3 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 及 V_2O_5 薄膜电阻温度曲线
薄膜的电阻-温度曲线如图 2 所示,从图 2 可以看出,电阻随温度的升高呈线性下降趋势,不存在热滞现象,并且在每个测试温度下 V_2O_5 单层膜的电阻均高于复合膜。

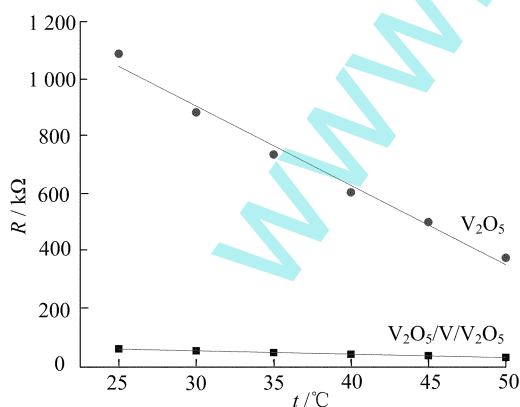


图 2 退火后薄膜的电阻-温度曲线

TCR 是衡量作为非致冷微测辐射热计热敏电阻材料的重要指标之一。TCR 值越大,则材料的电阻对温度的敏感性越高,当微测辐射热计升温一定时,探测器的输出信号越大,微测辐射热计反馈越灵敏。电阻温度系数是指薄膜的电阻率随

温度的变化率,计算公式为:

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial R}{\partial T} \quad (1)$$

根据(1)式,由图 2 可分别求出单层 V_2O_5 薄膜和 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜在 30 °C 时的电阻温度系数分别为 -0.0312 K^{-1} 和 -0.0218 K^{-1} 。半导体材料在热作用下,价带上的电子受热激发产生跃迁而形成电荷载流子,随着材料温度的升高,材料内电荷载流子密度和迁移率增大,因而半导体材料电阻率随着材料温度升高而减小,表现为负的 TCR 值。

由 XRD 图谱可知,退火后的 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜的组元为 V_2O_5 、 VO_2 及 V_6O_{11} ,均为半导体材料,单层 V_2O_5 薄膜也为半导体材料,所以退火后复合膜及单层膜的 TCR 均为负值。且发现膜的 TCR 值较小,这是因为复合 3 层膜退火后,含有低价的钒的氧化物,而钒的氧化物随着 V 的价态降低,其 TCR 值也变小。虽然单层 V_2O_5 薄膜的 TCR 值较高,但电阻值过大,不能用于微测辐射热计, $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜的 TCR 值虽然较低,但电阻值也较低,且其绝对值仍大于 0.02 K^{-1} ,满足微测辐射热计应用的要求。

2.4 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 及 V_2O_5 薄膜红外吸收图谱
薄膜的红外吸收图谱如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着波长增加,薄膜的红外吸收效果降低。波长为 700~2500 nm 波段内,复合膜的红外吸光度高于单层 V_2O_5 薄膜。复合膜在波长为 700~1400 nm 内时,红外吸光度在 0.6 以上,在 1400~2500 nm 时,薄膜的红外吸收效果较差。所以本文制备的 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 复合膜适用于波段为 700~1400 nm 红外光线。

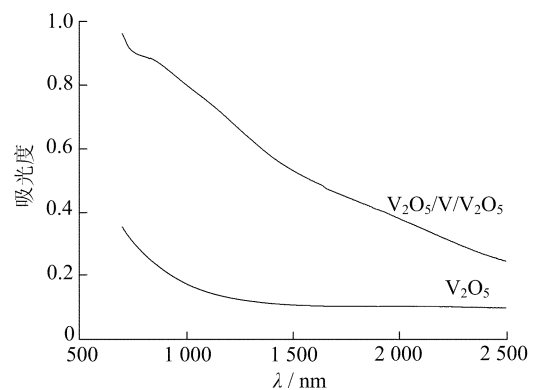


图 3 退火后薄膜的红外吸收图谱

2.5 $V_2O_5/V/V_2O_5$ 及 V_2O_5 薄膜的 AFM 图
10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 范围下退火后薄膜的 AFM

图如图 4 所示。从图 4 可以看出,生成的薄膜致密,颗粒大小均匀,呈明显的柱状生长。复合膜的颗粒较大,粗糙度较小,单层 V₂O₅ 薄膜的颗粒较细小,粗糙度较大。复合膜的平均颗粒大小为 80.6 nm,薄膜平均粗糙度为 20.3 nm。单层 V₂O₅ 薄膜的平均颗粒大小为 50.8 nm,平均粗糙度为 24.37 nm。薄膜的晶粒尺寸越大,粗糙度越小,则薄膜的方块电阻值越小,但晶粒尺寸过大会影响薄膜的质量。本文制备的 V₂O₅/V/V₂O₅ 复合膜的颗粒较大,粗糙度适中,有利于方块电阻的降低。

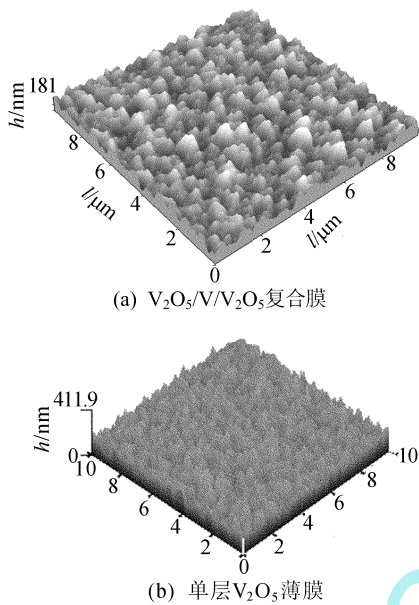


图 4 退火后薄膜的 AFM 图

2.6 V₂O₅/V/V₂O₅ 复合膜的 SEM 图

为了进一步研究 V₂O₅/V/V₂O₅ 复合膜退火后各层之间的反应变化,本文运用扫描电子显微镜对试样的截面进行了分析。层溅射 25 min 的 V₂O₅/V/V₂O₅ 复合膜 SEM 的截面图如图 5 所示。

从图 5a 可以看出,薄膜分为 3 个区域,双箭头下方为底层 V₂O₅,厚度约为 150 nm,中间 V 层,厚度约为 300 nm,双箭头上为顶层 V₂O₅,厚度约为 100 nm。从图 5b 可以看出,退火后薄膜仍分为 3 层,对比两图中间层发现,退火后的中间层向上下两层扩展。这是因为在退火过程中,中间低价态的 V 层分别与顶层和底层的 V₂O₅ 发生了反应,V 层被氧化,顶层和底层的 V₂O₅ 部分被还原,在两层的交界处生成了低价态的 V-O 氧化物,形成了中间混合价态区。这

与 XRD 图谱相一致,在 XRD 图谱中没有发现 V 单质的结晶峰,而是出现 VO₂ 及 V₆O₁₁ 中间价态的钒的氧化物。而钒的氧化物价态越低,其电阻值越小,所以 V₂O₅ 转变为低价的钒的氧化物导致了薄膜电阻值的降低。

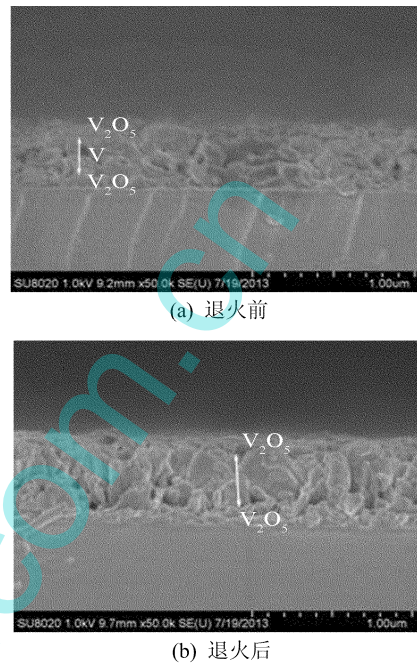


图 5 V₂O₅/V/V₂O₅ 复合膜退火前后的截面 SEM 图

V₂O₅/V/V₂O₅ 复合膜 TCR 及电阻值变化的机理为:退火过程中低价的 V 层与高价 V₂O₅ 层发生了氧化还原反应,V 层被氧化,V₂O₅ 层部分被还原,生成了低价态(+3,+4)的钒的氧化物,V-O 氧化物的价态越低,其电阻值也越低,因此薄膜的电阻值降低,同时还保持了较高的 TCR 值。

3 结 论

在 V 层溅射时间为 25 min 的溅射工艺下,经 450 °C 空气中退火,本文得到了 TCR 值为 -0.021 8 K⁻¹,方块电阻为 38.5 kΩ 的满足微测辐射热计性能要求的复合膜。

退火后薄膜的组成成分主要相为 V₂O₅,还有少量 VO₂ 及 V₆O₁₁,薄膜致密,颗粒均匀,成膜质量较好,在 700~1 400 nm 波段红外吸收效果较好。

由于 V₂O₅ 及 V 都很稳定,所以本文中 V₂O₅/V/V₂O₅ 复合膜的结构具有很好的工艺重复性,在实际生产中有很好的应用前景。

(下转第 709 页)

英、硬石膏、方解石、赤铁矿及游离氧化钙。

固硫灰和固硫渣均存在大量气孔,孔径为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$,另外也有些微气孔,孔径为几十纳米。颗粒形貌不规则,这主要与其形成温度有关。固硫灰和固硫渣的吸附等温线与脱附等温线不重合,脱附量大于吸附量,这与其孔隙结构有关。

固硫灰和固硫渣由于高硫高钙的特点,在资源化利用时,例如作为水泥或混凝土混合材料时,虽然有利于强度的生成,但会造成体积安定性不良,从而影响工程的安定性,因此建议用 CER-CHAR 水化法进行预处理^[10]。固硫灰渣的高孔隙率以及疏松的表面结构,使其在作为水泥或混凝土混合材料时,具有较大的需水量,因此建议用粉煤灰与固硫灰、固硫渣混掺使用,既能提高其工作性能,也能保证其使用强度需要^[11]。

[参 考 文 献]

- [1] 杨洪涛,章祥林,李勇龙,等. 淮北矿区煤矸石、煤泥、中煤复配煤热解特性与动力学研究[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版,2013,36(4):465-468.

- [2] 党辉,王洪升,黄红,等. 循环流化床脱硫灰渣的特性及应用初探[J]. 环保技术,2004,8(6):55-58.
- [3] 建筑材料科学研究院. 水泥化学分析[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1982:700-706.
- [4] 郭璞,赵晓乐. 我国的固硫灰资源特性分析[J]. 价值工程,2011(22):63-64.
- [5] 谭桂蓉,吴秀俊. CFB 脱硫灰渣的性能及应用研究[J]. 粉煤灰综合利用,2009(4):37-40.
- [6] 关键适. 煤炭灰渣的活性[J]. 硅酸盐学报,1980,8(4):425-429.
- [7] 荣鸿敏. 粉煤灰的理化特性与浸出特性试验[J]. 电力环境保护,1994,10(4):23-31.
- [8] 杨娟. 固硫灰渣特性及其作水泥掺和料研究[D]. 重庆:重庆大学,2006.
- [9] 孟宪明. 煤孔隙结构和煤对气体吸附特性研究[D]. 青岛:山东科技大学,2007.
- [10] Blondin J, Anthony E J. A selective hydration treatment to enhance the utilization of CFBC ash in concrete [C]// Int Conf on FBC, Vol 2, 1995:1123-1126.
- [11] Li Xiangguo. Utilization of modified CFBC desulfurization ash as an admixture in blended cements: physico-mechanical and hydration characteristics [J]. Fuel, 2012, 102(12): 674-680.

(责任编辑 闫杏丽)

(上接第 673 页)

[参 考 文 献]

- [1] 李世彬,吴志明,朱魁鹏. 气体压强对非晶硅薄膜光学特性的影响[J]. 光电子·激光,2008,19(3):352-356.
- [2] 王宏臣. 氧化钒薄膜及非致冷红外探测器阵列研究[D]. 武汉:华中科技大学,2005.
- [3] Morin F J. Oxide which show a metal-insulator transition at the neel temperature[J]. Phys Review Letter, 1959, 13(1): 34-36.
- [4] 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.
- [5] 刘兴明,韩琳,刘理天. 新型非致冷红外探测器[J]. 半导体光电,2005,26(5):374-384.

- [6] 许旻,邱家稳,贺德衍. V_2O_5 薄膜的结构和光电性能研究[J]. 真空科学与技术,2003,23(6):373-376.
- [7] 罗振飞,吴志敏,祝婕. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜退火条件对其的制备及特性的影响[J]. 光电子·激光,2010,21(3):392-395.
- [8] Kang H K, Han Y H, Shin H J, et al. Enhanced infrared detection characteristics of VO_x films prepared using alternating V_2O_5 and V layers [J]. J Vac Sci Technol B, 2003, 21(3): 1027-1031.
- [9] 吕晓庆,李合琴,周磊,等. TiO_2/VO_2 双层薄膜的制备及光电性能研究[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版,2012,35(12):1659-1661.

(责任编辑 闫杏丽)