

## 直流 / 射频反应磁控溅射法制备 W 掺杂 VO<sub>x</sub> 薄膜 的工艺和性能\*

聂竹华<sup>1</sup>, 李合琴<sup>1</sup>, 都 智<sup>1</sup>, 储汉奇<sup>1</sup>, 宋泽润<sup>2</sup>

(1. 合肥工业大学, 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中国电子科技集团公司第 43 研究所, 安徽 合肥 230022)

**摘 要:** 用直流 / 射频反应磁控共溅射法分别在玻璃和单晶硅片基底上制备 VO<sub>x</sub> 薄膜和 W 掺杂 VO<sub>x</sub> 薄膜, 经退火后, 对薄膜进行电阻 - 温度特性、XRD、表面形貌等测试。结果表明: 当溅射气压为 1.5 Pa、氧氩比为 0.8:25 sccm、V 靶采用 100 W 直流电源、W 靶 10 W 射频电源共溅射制备的 W 掺杂 VO<sub>x</sub> 薄膜, 经 Ar 气氛中 450 °C 退火 2 h 后, 薄膜相变温度由未掺杂时的 68 °C 降低到 40 °C 左右。XRD 衍射结果表明部分 W 原子进入了 VO<sub>x</sub> 晶格; 另外单晶硅片上制备的 VO<sub>x</sub> 薄膜的电阻温度系数和电阻值均大于玻璃基片上制备的薄膜。

**关键词:** 直流 / 射频磁控共溅射; VO<sub>x</sub> 薄膜; W 掺杂; 相变温度; 基底

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2011)04-0065-04

### Process and performance of W-doped VO<sub>x</sub> thin film prepared by DC/RF magnetron co-sputtering

NIE Zhu-hua<sup>1</sup>, LI He-qin<sup>1</sup>, DU Zhi<sup>1</sup>, CHU Han-qi<sup>1</sup>, SONG Ze-run<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;  
2. China Electronics Technology Group Corporation No.43 Research Institute, Hefei 230022, China)

**Abstract:** VO<sub>x</sub> and W-doped VO<sub>x</sub> thin films were deposited on glass and Si (100) substrates by DC/RF reactive magnetron co-sputtering and then annealed. The test results of resistance-temperature characteristics, XRD patterns, SEM and AFM images showed that: with the gas pressure of 1.5 Pa, O<sub>2</sub>/Ar ratio of 0.8:25 sccm, V target power of DC 100W and W target power of RF 10W, W-doped VO<sub>x</sub> thin films were prepared and then annealed for 2h in argon atmosphere at 450 °C, thus the phase transition temperature reduces from 68 °C to about 40 °C after doping. The XRD patterns showed that a few W atoms have infiltrated into the VO<sub>x</sub> lattice. The temperature coefficient of resistance (TCR) and resistance of VO<sub>x</sub> thin film which grows on Si(100) substrate are both higher than that on glass.

**Key words:** DC/RF magnetron co-sputtering; VO<sub>x</sub> thin films; W-doped; phase transition temperature; substrate

VO<sub>2</sub> 晶体在 68 °C 左右处相变<sup>[1]</sup>, 在 0.1 °C 的温度范围内电阻的变化可达到 5 个数量级, 并伴随光学、磁学、力学等变化, 使其在非制冷红外成像、红外探测、智能窗、光电开关等方面应用前景广阔<sup>[2-6]</sup>。由于 VO<sub>2</sub> 晶体的半导体 - 金属相变为一级相变, 相变时晶体中原子的位移导致体积膨胀系数很大(约为 0.044%)<sup>[7]</sup>, 所以相变时的体积变化严重束缚了 VO<sub>2</sub> 晶体的应用。而薄膜材料在厚度上属于纳米量级, 相变时体积的变化相对较小, VO<sub>x</sub> 薄膜在相变时没有发生剥落; 另外 VO<sub>2</sub>

多晶薄膜的电阻变化最大也可达到 4 个数量级, 因此制备高性能的 VO<sub>2</sub> 薄膜便显得至关重要。

虽然 VO<sub>2</sub> 的相变温度在钒化合物中最接近室温, 但仍然高于室温 40 °C 左右, 妨碍了 VO<sub>2</sub> 的应用<sup>[8]</sup>。VO<sub>2</sub> 薄膜的相变温度可通过掺杂少量金属元素的方法来改变<sup>[9-11]</sup>。掺杂的方式主要有两种: 一种是阳离子掺杂, 即钒位掺杂; 另一种是阴离子掺杂, 即氧位掺杂。目前主要研究的是关于阳离子掺杂, 阴离子掺杂研究很少, 仅有 F 离子掺杂的报道。对于阳离子掺杂, 通常在 VO<sub>2</sub> 中

收稿日期: 2010-12-31

作者简介: 聂竹华, 男, 安徽省安庆市人, 硕士生。

通讯作者: 李合琴, 教授, 博导。

\* 基金项目: 国家“973”项目(2008CB717802); 安徽省自然科学基金(090414182); 安徽省高校自然科学基金(KJ2009A091)。

掺入  $W^{6+}$ 、 $Mo^{6+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Cr^{3+}$  等<sup>[12]</sup>,其中 W 是降低相变温度最有效的掺杂元素<sup>[13,14]</sup>。

$VO_2$  薄膜的制备方法主要有:磁控溅射法、溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积法、微波等离子体增强掺杂法、水热合成法等。其中最常用的有:溅射法、离子注入法和溶胶凝胶法<sup>[14,15]</sup>。本文采用钨、钨双靶对靶反应磁控共溅射制备 W 掺杂  $VO_x$  薄膜。

### 1 实验

试验采用 FJL560B1 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备,基片为载玻片和单晶硅片,靶材为纯度 99.99% 的金属钨、99.99% 钨,所用气体  $O_2$  和 Ar 纯度均为 99.99%。沉积薄膜前,将基片依次经过丙酮、酒精、和去离子水各超声清洗 15 min。本底真空  $9.9 \times 10^{-5}$  Pa,溅射镀膜前先通入一定量的 Ar 对靶面进行预溅射清洗。薄膜沉积时的溅射室气压为 1.5 Pa,氧氩比为 0.8:25 sccm,溅射时间为 1 h,样品的其他工艺参数在表 1 中列出。薄膜沉积后经过 450 °C 于 Ar 中退火 2 h。

表 1 样品的制备工艺参数

Table 1 The process parameters of samples

编号	V 靶功率 /W	W 靶功率 /W	基底
1	100	0	玻璃
2	100	0	硅片
3	100	10	玻璃
4	100	10	硅片

利用 LCR 测试仪、D/Max- $\gamma$  B 型 X-ray 衍射仪、Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜及 CSPM400 扫描探针显微镜等对薄膜分别进行变温电阻测试、结构分析和形貌观察。并根据公式:

$$TCR = \frac{(R_2 - R_1)}{R_1(T_2 - T_1)} \quad (1)$$

由测得的薄膜电阻值计算其电阻温度系数。电阻温度系数是指在一定温度范围内,物体温度改变 1 °C 时,其电阻值的相对变化量<sup>[16]</sup>。式(1)中,TCR 为温度  $T_1$  时的电阻温度系数, $R_1$  和  $R_2$  分别为温度  $T_1$  和  $T_2$  时所对应的电阻值。对样品进行结构和形貌表征,综合分析 W 掺杂和基底对  $VO_x$  薄膜的影响。

### 2 试验结果分析

#### 2.1 电阻-温度曲线

薄膜的电阻-温度曲线如图 1 所示。其中样品 1 和 2 是未掺杂  $VO_x$  薄膜,样品 3、4 为 W 掺

杂  $VO_x$  薄膜;样品 1、3 为玻璃基底,样品 2、4 为单晶硅基底。样品 1 和 2 在升温过程中电阻突变明显,相变温度在 68 °C 左右;进行 W 掺杂后,样品 3、4 的相变温度降低,在 40 °C 处电阻突降,表明 W 元素已经成功掺入了  $VO_x$  薄膜中,使相变温度降低了近 30 °C。分析相变前后  $VO_x$  薄膜的电阻值,不论是玻璃基底还是单晶硅基底,掺入 W 元素之后,薄膜的电阻均有所提高,尤其在玻璃基底上,掺入 W 后,薄膜的室温电阻较掺入前增加了一倍,且相变之后的电阻值也有所提高。所以掺入 W 元素降低了薄膜的相变温度,同时也降低了薄膜的导电性能。

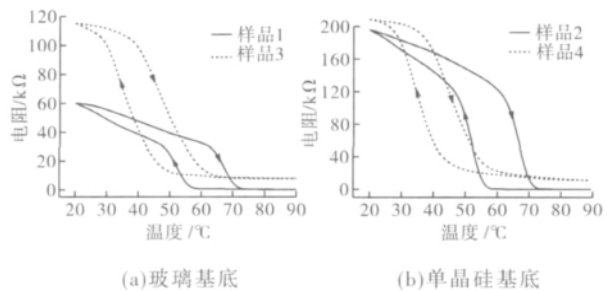


图 1 样品的电阻-温度曲线

Fig.1 Resistance-temperature curves of samples

对比图 1(a)和图 1(b)的电阻变化范围,样品 1 室温电阻为 60 k $\Omega$ ,随着温度升高,薄膜中  $VO_2$  发生相变,到 70 °C 时电阻降至 0.4 k $\Omega$ ,电阻值变化超过 2 个数量级;样品 2 电阻变化趋势与样品 1 基本相同,但样品 2 的电阻从室温时的 200 k $\Omega$  降到相变后的 200  $\Omega$ ,电阻变化突破 3 个数量级;同样,样品 4 在升温过程中,电阻变化的范围也大于样品 3。无论掺杂和未掺杂  $VO_x$  薄膜,从电阻值随温度变化的跨度上看,硅片上要优于玻璃基底。 $VO_x$  薄膜的电阻温度系数在相变时发生突变,其中样品 1 和样品 2 在相变温度 68 °C 处的 TCR 分别为 -0.197/°C 和 -0.199/°C,掺 W 样品 3 和样品 4 在 40 °C 处的 TCR 分别为 -0.049/°C 和 -0.065/°C,因此,样品 2 的工艺制备得到的  $VO_x$  薄膜 TCR 值最高,电阻突变特性最好,但由于样品 2 的室温电阻很高(200 k $\Omega$  /20 °C),影响其实际应用。而样品 1 的 TCR 值略低于样品 2,电阻突变特性也较好,并且样品 1 的室温电阻较低(60 k $\Omega$  /20 °C),其实际应用价值高,因此综合电阻温度系数和室温电阻因素,认为样品 1 的制备工艺最佳。下面着重研究未掺杂 W 的  $VO_x$  薄膜样品 1 和同样工艺进行 W 掺杂的  $VO_x$  薄膜样品 3 的结构和形貌。

#### 2.2 XRD 结构

图 2 为样品 1 与样品 3 的 XRD 衍射图。图

中显示,薄膜中主要存在相为VO<sub>2</sub>,这就说明图1中电阻的突变是因为薄膜中VO<sub>2</sub>发生相变所致。掺入W元素后样品3中薄膜的两个主峰(011)和(101)较样品1的位置均向左偏移,其中(011)峰左移0.24°、(101)峰左移0.10°,两处晶面的d值分别为:d<sub>(011)</sub>=0.3229 nm、d<sub>(101)</sub>=0.2426 nm,而掺杂前样品1的两处晶面的d值为d<sub>(011)</sub>=0.3202 nm、d<sub>(101)</sub>=0.2420 nm,所以样品3中(011)和(101)晶面d值较之掺杂前分别增大了0.85%和0.25%,这是因为掺入W元素之后,部分W元素以W<sup>6+</sup>的形式替换了薄膜中V<sup>4+</sup>,从而占据V<sup>4+</sup>点阵,由于W<sup>6+</sup>半径0.60 nm大于V<sup>4+</sup>的半径0.58 nm,使得VO<sub>2</sub>的晶体结构在掺入W后出现膨胀而增大了晶面d值。样品3中同样出现了W氧化物WO<sub>3</sub>的特征峰,说明掺杂的W元素中有部分生成了WO<sub>3</sub>夹杂在薄膜中间。

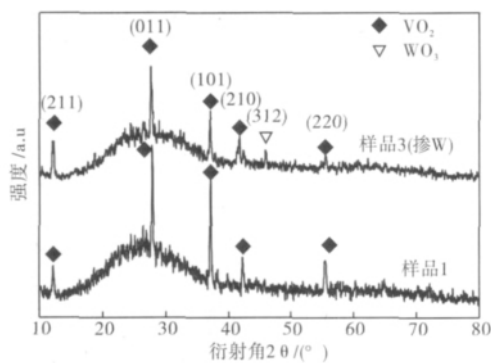


图2 玻璃基底上VO<sub>x</sub>薄膜与W掺杂VO<sub>x</sub>薄膜的XRD

Fig.2 XRD patterns of VO<sub>x</sub> and W-doped VO<sub>x</sub> thin films on glass substrate

### 2.3 形貌

图3为样品1和样品3的截面SEM形貌图。照片显示,薄膜得到了较好的连续生长;从图中玻璃基片与薄膜的界面处观察,无论是掺W与否,界面处并未出现很大的界面空隙,说明薄膜对基片的融合附着良好,这更有助于薄膜的连续生长。样品1的薄膜厚度为500 nm,掺W后样品3的膜厚降低至300 nm,这是由于W靶采用射频电源引起,W靶采用射频电源后,在直流与射频电场交汇处特别是靠近基片处产生复合电场,对先前单一直流电场产生有一定的削弱作用,降低了薄膜沉积速率,从而掺杂之后膜厚减小。

图4分别为四个样品的60000倍SEM形貌照片。SEM照片显示,图4(a)样品1薄膜表面晶体颗粒较细小,达到了纳米量级,测量得到颗粒大小为120 nm左右,且大小均匀,结构致密,未发现微裂纹和较大的颗粒间空隙;掺W之后,图

4(c)样品3中有部分颗粒发生聚集,且聚集之后形成的较大颗粒表面较掺杂之前要平整光滑,通过对比样品4与样品2的表面形貌也为类似情形。

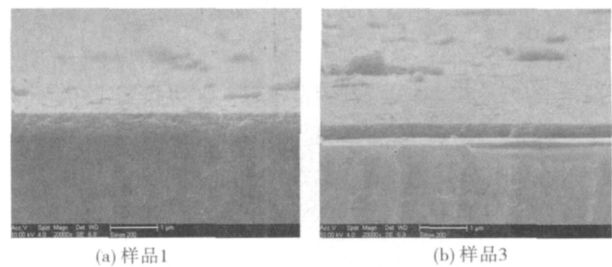


图3 样品1和3的截面SEM

Fig.3 SEM images of cross-section of sample 1 and sample 3

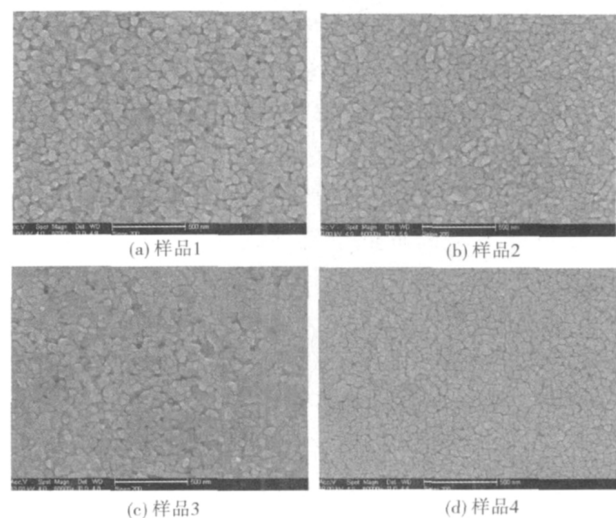


图4 各个样品的表面SEM

Fig.4 Surface SEM images of samples

对于薄膜材料,所选择的衬底材料及其表面处理方式不同,薄膜的原子或分子与基底的结合和粘着性能会有很大差异,直接影响着薄膜中原子的聚集形核及长大过程,最终影响到薄膜的性能和表面形貌。图4中的(b)和(d)的衬底为Si(100),与玻璃基底的(a)和(c)相比,单晶硅片上制备的VO<sub>x</sub>薄膜的晶体颗粒的分布更均匀,颗粒尺寸细小。一般的,颗粒尺寸越小,颗粒相互之间的孔隙也会相应降低,其致密度升高。分析它们之间电学性能上的差异,可能与薄膜晶粒尺寸有关。晶粒细小,晶界越多,界面面积增大,而界面处原子排列不规则,且存在空位、杂质等缺陷,对相邻晶粒间电子的移动造成阻碍,使薄膜电阻增大,所以硅片上的电阻大于玻璃上的;而晶粒越大,不同晶粒之间尺寸如体积、比表面积差异也越大,各个晶粒相变所需的激活能和相变温度差别也相应增大,相变时的不同步性更明显,在同一时间相变的晶粒数目越少,电阻



下降越缓慢,TCR 值就越小,因此玻璃上制备的薄膜晶粒较大,所以其 TCR 值小于硅片。单晶硅片较玻璃上的  $\text{VO}_x$  薄膜有更高的致密度、更细小的晶粒尺寸、更低的表面粗糙度和较高的 TCR 值,若能使其室温电阻降低一个数量级,则其电学性能会更好。

图 5 为样品 1 和样品 3 的  $2000 \times 2000 \text{ nm}$  的 AFM 照片,照片的粗糙度报告显示,样品 1 的均方根粗糙度为  $6.24 \text{ nm}$ ,掺入 W 之后,样品 3 的均方根粗糙度为  $6.06 \text{ nm}$ ,掺 W 之后薄膜表面粗糙度下降。样品 1 表面颗粒高度可达到  $66.96 \text{ nm}$ ,掺杂之后的样品 3 表面颗粒高度只有  $34.99 \text{ nm}$ ,降低了接近一半。AFM 照片显示薄膜在掺杂之后表面颗粒的顶部尖端有被削平的趋势,使得样品 3 的颗粒表面较平整光滑,从而降低了薄膜表面粗糙度;另一方面,除进入  $\text{VO}_2$  晶体点阵中的 W 原子,还有部分 W 以氧化物的形式存在于  $\text{VO}_2$  晶体颗粒间隙处,填补了部分孔隙,使  $\text{VO}_2$  晶体颗粒之间过渡更佳平缓而降低了表面的粗糙度。

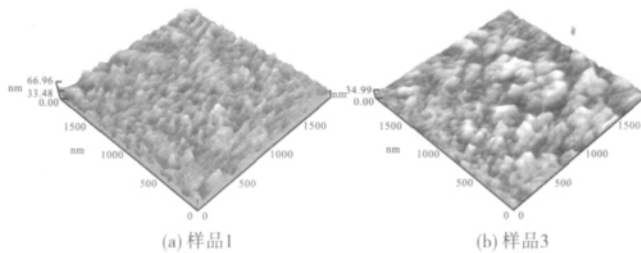


图 5 样品 1 和 3 的 AFM 照片  
Fig.5 AFM images of sample 1 and sample 3

### 3 结论

(1) 直流磁控溅射在玻璃基底上采用  $100 \text{ W}$  溅射  $1 \text{ h}$ 、气压  $1.5 \text{ Pa}$ 、 $\text{O}_2/\text{Ar}$  为  $0.8:25 \text{ sccm}$  和后续退火后,薄膜表现良好的电阻突变性能,TCR 接近  $-0.2/^\circ\text{C}$ ;

(2) 掺 W 后薄膜相变温度降低至  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,W 元素渗入到  $\text{VO}_2$  晶格中,薄膜表面均方根粗糙度由  $6.24 \text{ nm}$  降至  $6.06 \text{ nm}$ ;掺 W 后薄膜的生长速度降低。

(3) 单晶  $\text{Si}(100)$  基底沉积的掺杂和未掺杂  $\text{VO}_x$  薄膜的电阻温度系数高于在玻璃基片上沉积的薄膜,但电阻偏高。

### 参考文献

[1] MORIN F J. Oxide which show a metal-insulator transition at the neel temperature [J]. Phys Review Letter,

1959, 13(1):34-36.

- [2] 袁宁一,李金华,林成鲁. 氧化钒薄膜的结构、性能及制备技术相关性 [J]. 功能材料,2001,32(6):572-575.
- [3] Kivaisi R T, Samiji M. Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999, 57(2):141-152.
- [4] 王银玲,李美成,赵连城. 磁控溅射氧化钒薄膜的相成分及电阻-温度特性 [J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(7):1077-1080.
- [5] 卢安贤,谢佑卿,唐仁正,等. 智能玻璃窗研究的现状和展望[J].材料导报,1994,3:30-34.
- [6] Richardson M A, Coath J A. Infrared optical modulators for missile testing[J]. Optics and Laser Technology, 1998, 30(2):137-140.
- [7] Kucharczyk D, Niklewski T. Accurate X-ray determination of the lattice parameters and the thermal expansion coefficients of  $\text{VO}_2$  near the transition temperature [J]. Journal of Applied Crystallography, 1979, 12: 370-373.
- [8] 陈金民,黄志良,刘羽,等.微波等离子体制备氮掺杂二氧化钨钒薄膜[J].武汉工程大学学报,2008,30(1):44-47.
- [9] 范樵乔,黄维钢,涂铭旌.掺杂  $\text{VO}_2$  的特性、制备方法及应用[J].四川冶金,2006,28(3):13-16.
- [10] 尚东,林理彬,何捷,等.特型二氧化钒薄膜的制备及电阻温度系数的研究[J].四川大学学报(自然科学版),2005,42(3):523-527.
- [11] Nag J, Haglund R F. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles [J]. Journal of Physics, 2008, 20(26):1-14.
- [12] 徐时清,赵康,马红萍,等.掺杂  $\text{VO}_2$  薄膜的相变机理和光电特性研究 [J]. 人工晶体学报,2002,31(5):472-477.
- [13] Soltani M, Chaker M, Haddad E *et al.* Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition[J].Applied Physics Letters,2004,85(11):1958-1960.
- [14] Burkhardt W, Christmann T, Franke S *et al.* Tungsten and fluorine co-doping of  $\text{VO}_2$  films [J]. Thin Solid Films, 2002, 402:226-231.
- [15] Hanlon T J, Coath J A, Richardson M A. Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method [J].Thin Solid Films, 2003, 436: 269-272.
- [16] 包兴,胡明.电子器件导论[M].北京:北京理工大学出版社,2001:79-89.