

氧化钒薄膜的电学性质研究

陈学荣 胡军志 韩文政

(装甲兵工程学院 装备再制造工程系, 北京 100072)

摘要: 采用离子束溅射和退火工艺, 在 K9 玻璃基体上制备了氧化钒薄膜, 并对其微观形貌及组成进行了研究。SEM 结果表明, 所制备的氧化钒薄膜均匀致密, 晶粒尺寸达纳米量级, 平均约 50nm。由 XPS 分析可知, 薄膜中钒的价态为+4 价和+5 价, 薄膜由 VO₂ 和 V₂O₅ 组成。自行研制了一套实时测量、动态显示测量结果的电阻—温度关系测试系统。应用该测试系统测量了薄膜电阻随温度变化的关系曲线, 发现所制备的氧化钒薄膜具有显著的电阻突变特性, 其低温段的激活能为 0.3106eV, 25℃时的电阻温度系数为-0.0406K⁻¹。

关键词: 氧化钒; 薄膜; 电学性质

中图分类号: TB43; TQ135.1

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05⁺-0241-03

Study on Electrical Properties of Vanadium Oxide Thin Film

Chen Xue-rong, Hu Jun-zhi, Han Wen-zheng

(Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

Abstract: Vanadium oxide thin film has been prepared by ion-sputtering and annealing. The substrate material was K9 glass. Its surface topography and composition were studied. Scanning electron microscope (SEM) micrograph shows that the thin film is homogeneous and compact. The grain size is about 50nm. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis indicates that valence state of element vanadium in this thin film contains +4 and +5, and So the thin film is composed of VO₂ and V₂O₅. In order to know the relation between resistance and temperature of the vanadium oxide thin film, a testing system was developed which has the function of real-time collecting data and displaying testing result dynamically. Using this testing system, the curve of a relation between resistance and temperature was obtained. From the curve, it is found that this film has a distinct resistance switching characteristic. The activation energy of vanadium oxide thin film is 0.3106eV at a low temperature range. The temperature coefficient of resistance is about -0.0406K⁻¹ at 25℃.

Key words: vanadium oxide; thin film; electrical property

0 引言

1958 年, Morin^[1]在贝尔实验室发现了钒的氧化物具有半导体—金属相变特性。随着对氧化钒性质研究的不断深入, 发现氧化钒具有 V₂O₅、VO₂、V₂O₃ 等 13 种不同的相^[2, 3]。一些氧化钒在特定的温度下会发生相变, 伴随着这些相变过程材料的光电性质会发生急剧的变化, 尤其是 VO₂, 因其相变温度最接近室温而备受关注。VO₂ 在常温下, 呈半导体态, 为单斜晶格结构, 具有较高的电阻率和红外光波透过率。当温度升高到 68℃ 以上时, 它由单斜晶格结构转变为四方晶格结构, 呈现金属态,

其电阻率迅速降低, 对红外光波具有较高的反射能力, 而且相变可逆。VO₂ 的这一特性, 使其在光学存储器件、光学开关元件、人眼和光学窗口的激光防护以及灵巧窗等方面具有很好的应用前景^[4-7]。目前, 还很难获得具有严格化学计量比的氧化钒薄膜, 人们只是根据实际需要, 通过制备工艺参数的调整, 制备出以某种钒氧化物为主的氧化钒薄膜。

文中在采用离子束溅射的方法制备了氧化钒薄膜, 考察了其微观形貌和组织组成。自行研制了一套实时测量、动态显示测量结果的电阻—温度关系测试系统。应用该测试系统测量了氧化钒薄膜电阻随温度变化的关系曲线, 对该曲线进行了深入分析研究。

1 样品制备与电学性质测试方法

1.1 样品制备及微观分析

采用离子束反应溅射方法,首先在在 K9 玻璃基体上镀一层氮化硅过渡层,然后镀制氧化钒薄膜,最后将其置于石英热处理炉中在 Ar 气气氛下进行退火处理。镀膜时基体温度 200 °C,退火温度 450 °C。

用 XL30 S-FEG 场发射扫描电镜观察薄膜样品的显微组织形貌。用 VG Scientific ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪分析对薄膜样品进行价态分析。

1.2 电阻—温度关系测试系统

为了测试氧化钒薄膜的电阻温度特性,自行设计了一套电阻—温度关系测试系统。系统结构图如图 1 所示。该测试系统由控温系统、测温系统和电阻测试系统构成。不但实现了数据采集及数据处理,并动态、实时地在屏幕上显示数据处理的结果及数据曲线,还可在数据采集结束后,把处理的数据和图像分别存入数据文本文件和 bmp 文件,供以后分析处理。

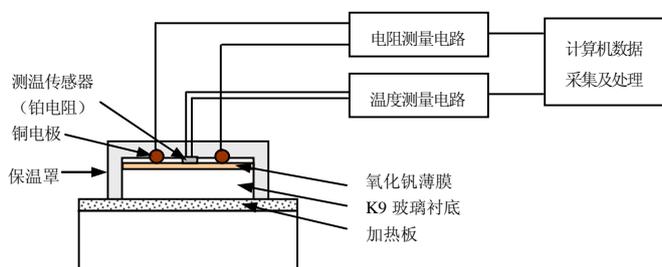


图 1 电阻—温度关系测试系统原理图

Fig.1 Diagrammatic sketch of testing system for resistance-temperature curve

2 氧化钒薄膜微观分析

2.1 SEM 分析

为了观察氧化钒薄膜的显微组织形貌,对所制备的薄膜样品进行了 SEM 分析,如图 2 所示。从显微组织图可以看到,薄膜均匀致密。薄膜颗粒很小,达纳米量级,测量得到颗粒大小约为 50 nm。

2.2 XPS 分析

为了研究氧化钒薄膜中钒的键合状态,对薄膜进行了 XPS 分析。图 3 所示为 505eV~545eV 结合能之间的氧化钒薄膜 XPS 图。经分峰处理可知,薄膜

中钒的价态为+4 价和+5 价,因此,氧化钒薄膜主要由 VO₂ 和 V₂O₅ 组成。

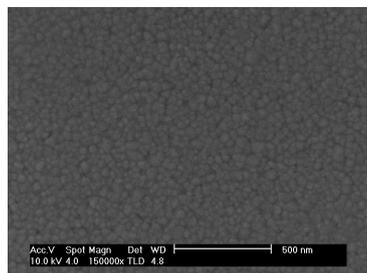


图 2 氧化钒薄膜 SEM 显微组织图

Fig.2 SEM micrograph of vanadium oxide thin film

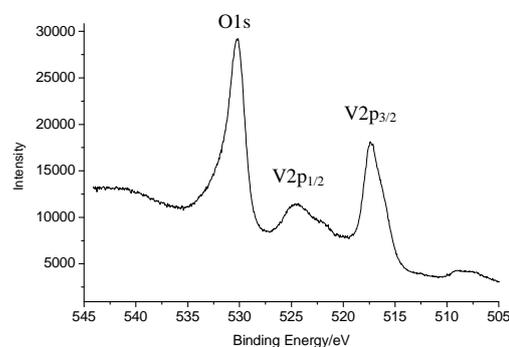


图 3 氧化钒薄膜 XPS 图

Fig.3 XPS spectrum graph of vanadium oxide thin film

3 氧化钒薄膜电阻—温度特性研究

3.1 氧化钒薄膜的电阻随温度变化曲线

应用电阻—温度关系测试系统,得到氧化钒薄膜电阻随温度的变化曲线,如图 4 所示。可以看出,在低温状态下,氧化钒薄膜的电阻随温度的升高而降低,当温度继续升高到相变温度附近时,薄膜的电阻迅速降低。在室温~100°C 温度范围的升温降温过程中,氧化钒薄膜存在着明显的电阻突变现象,发生电阻突变的温度在 60°C 附近。这主要是由于氧化钒的微观结构由四方晶格半导体相转变为单斜金属相所致。从图 4 中还可看到,升温曲线和降温曲线并不重合,即存在热滞现象。这是由于氧化钒薄膜发生相变时,必然伴随着新相形成时所增加的表面能量、扩散所需要的能量以及固态相变时应变能和界面迁移能量等。因此,热滞现象就是偿付薄膜相变所需的能量。

3.2 氧化钒薄膜的电阻温度系数测定

根据氧化钒薄膜电阻随温度的变化曲线,可以分析计算出薄膜电阻变化的激活能 E_a 和电阻温度

系数 $C_{r,t}$ [8]。

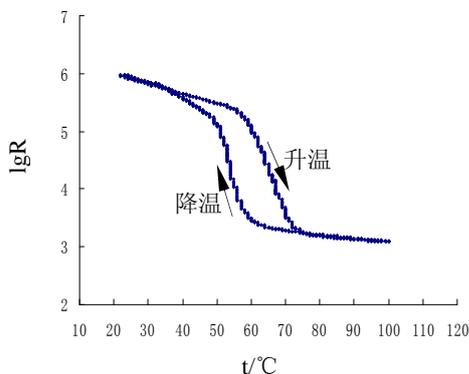


图 4 氧化钒薄膜电阻随温度变化曲线

Fig.4 Resistance-temperature curve for vanadium oxide thin film

$$C_{r,t} = 1/R(\Delta R/\Delta T) \quad (1)$$

$$R(T) = R_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

由式 (2) 可以得出 $\ln R \sim 1/T$ 关系, 即

$$\ln R(T) = \ln R_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (3)$$

式 (3) 的斜率恰好反应了电阻激活能的大小。

由 (1) 式和 (2) 式计算得到

$$C_{r,t} = -\frac{E_a}{k} \frac{1}{T^2} \quad (4)$$

以上公式中: R 是薄膜于某个确定温度下的电阻值; T 为温度; R_0 为 T 趋于无穷大时薄膜的电阻值; k 为玻尔兹曼常数。

将电阻-温度关系测试系统采集到的数据进行处理, 得到 $\ln R \sim 1/T$ 关系图。图 5 给出了氧化钒薄膜的 $\ln R \sim 1/T$ 变化曲线, 在低温段有较好的线性关系。

依据式 (3) 和式 (4) 进行计算, 得到氧化钒薄膜低温段的激活能 (E_a) 为 0.3106 eV, 电阻温度系数 ($C_{r,t}$) 在 25 °C 时达到 -0.0406 K^{-1} 。可见, 此氧化钒热敏薄膜有较高的室温热电阻温度系数。

4 结论

(1) 对采用离子束溅射和退火工艺制备的氧化钒薄膜的微观形貌及组成进行了研究。结果表明, 所制备的氧化钒薄膜均匀致密, 晶粒尺寸平均约 50nm。薄膜中钒的价态为 +4 价和 +5 价, 薄膜由 VO_2 和 V_2O_5 组成。

(2) 自行研制了一套实时测量、动态显示测量结果的电阻-温度关系测试系统。应用该测试系统

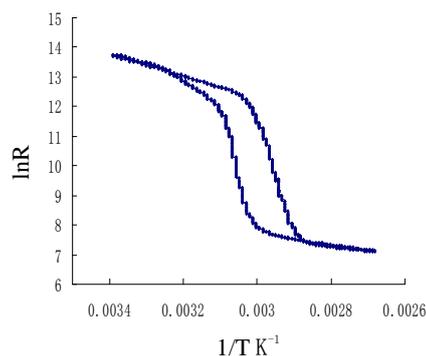


图 5 氧化钒薄膜 $\ln R \sim 1/T$ 变化曲线

Fig.5 $\ln R \sim 1/T$ curve for vanadium oxide thin film

测量了氧化钒薄膜电阻随温度变化的关系曲线, 发现所制备的氧化钒薄膜具有显著的电阻突变特性, 并存在热滞现象。

(3) 该氧化钒薄膜低温段的激活能为 0.3106 eV。具有较高的室温热电阻温度系数, 25 °C 时的电阻温度系数达到 -0.0406 K^{-1} 。

参考文献:

- [1] Morin F J. Oxide which show a metal-insulator transition at the neel temperature [J]. Phys Review Letter, 1959,3(1):34-36.
- [2] 罗裕基. 无机化学丛书 (第八卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1998, 224
- [3] Case F C. Improved VO_2 thin films for infrared switching [J]. Applied Optics, 1991, 30(28): 4119-4123.
- [4] Chen S, Yi X, Ma H, et al. A novel structural VO_2 micro-optical switch [J]. Optical and Quantum Electronics, 2003,35:1352-1355.
- [5] Greenberg C B. Optically switchable thin films:a review [J]. Thin Solid Films, 1994,251:81-93.
- [6] 周少波, 王双保, 陈四海, 等. 相变型 VO_2 薄膜的制备及其特性的研究 [J]. 红外与激光工程, 2003,34 (1):27-30.
- [7] 宁永刚, 孙晓泉. 二氧化钒薄膜在激光防护上的应用研究 [J]. 红外与激光工程, 2005,34(5):530-534.
- [8] 李华高, 扬子文, 刘爽. 非制冷红外探测器用 VO_x 薄膜的制备 [J]. 半导体光电, 2001,22(1):38-40.

作者地址: 北京丰台区杜家坎 21 号

100072

装甲兵工程学院 装备再制造工程系

Tel: 010-66718476

E-mail: xrch1226@126.com