

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.04.008

功率对直流磁控溅射氧化钒薄膜电学性能的影响

李兆营*

(安徽光智科技有限公司, 安徽 滁州 239000)

摘要: 采用直流磁控溅射方法在长有 300 nm 厚的 Si_3N_4 薄膜的 Si(100) 晶圆上制备了氧化钒薄膜, 利用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)和探针法分析了不同功率对薄膜结晶结构、成分、表面形貌和电学性能的影响。结果表明: 不同功率沉积的氧化钒薄膜均为非晶结构, 薄膜主要成分为 VO_2 和 V_2O_5 ; 随着功率的提高, 薄膜的平均粗糙度降低, V_2O_5 的含量升高, 进而导致电阻温度系数绝对值也随之增大。

关键词: 氧化钒薄膜; 功率; 直流磁控溅射; 电阻温度系数

中图分类号: TN305.92

文献标识码: A

Effect of power on electrical properties of vanadium oxide thin films prepared by direct current magnetron sputtering

Li Zhaoying*

(Vital Optics Technology Co., Ltd., Chuzhou 239000, China)

Abstract: Vanadium oxide thin films were prepared on Si(100) wafers with 300 nm thick Si_3N_4 films by direct current magnetron sputtering. The effects of different power on the crystal structure, composition, surface morphology and electrical properties of the films were analyzed by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) and probe method. The results show that the vanadium oxide films deposited at different power are amorphous, and the main components of the films are VO_2 and V_2O_5 . With the increase of power, the average roughness of the film decreases, and the content of V_2O_5 increases, which leads to the increase of the absolute value of the temperature coefficient of resistance.

Keywords: vanadium oxide thin film; power; direct current magnetron sputtering; temperature coefficient of resistance

钒与氧可形成不同价态的氧化物^[1-3], 且有多种氧化钒具有从金属相到半导体相的转换特性, 其转换温度也有所不同, 比如 V_2O_3 的相变温度为 $-123\text{ }^\circ\text{C}$, VO_2 为 $68\text{ }^\circ\text{C}$, V_2O_5 为 $257\text{ }^\circ\text{C}$ 。在发生相转变时, 氧化钒的电阻会随温度变化发生突变。利用这一特性, 可将氧化钒用于非制冷红外测热辐射计领域^[4-5]。目前, 制备氧化钒薄膜的方法虽然有脉冲激光沉积法^[6]、化学气相沉积法^[7]、溶胶-凝胶

法^[8]等, 但是用磁控溅射法^[9-10]制备的氧化钒薄膜具有质量较高、参数容易控制、适合大面积连续生产等优点, 且其制备工艺可与现有工艺兼容, 不需要额外增加设备, 因而磁控溅射法被广泛应用于氧化钒薄膜的量产中。

通过改变直流磁控溅射功率, 制备了不同成分的氧化钒薄膜, 利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)测试了薄膜的

收稿日期: 2022-11-15

修回日期: 2023-01-16

*通信作者: 李兆营(1989—), 男, 硕士, 工程师, email: lzy11189@126.com

成分与形貌,并利用探针台测试了薄膜的电阻随温度变化的性能。

1 实验部分

1.1 氧化钒薄膜的制备

采用直流磁控溅射法制备氧化钒薄膜,其主要工艺参数为:本底真空度为 1.0×10^{-7} Pa,衬底温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,靶基距离为 5.0 cm ,直流电源功率分别为 300 W 、 600 W 、 900 W ,氩气流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,氧气流量为 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,溅射时间为 500 s 。靶材为纯度大于 99.9% 的钒靶。衬底为直径 200 mm 的长有 300 nm 厚 Si_3N_4 薄膜的 $\text{Si}(100)$ 晶圆。

1.2 氧化钒薄膜的测试与表征

采用德国布鲁克(Bruker)公司D8 DISCOVER型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析,铜靶, $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\text{ }056\text{ nm}$),步进扫描步长 0.02 ° ,停留时间 0.05 s 。采用英国KRATOS公司的XSAM800型X射线光电子能谱仪进行薄膜成分及价态分析。采用德国布鲁克(Bruker)公司Dimension Edge型原子力显微镜(AFM)测试薄膜的表面形貌,测试模式为

轻敲模式,扫描范围为 $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ 。采用深圳森美协尔科技有限公司生产的E8型探针台进行电阻温度特性测试。

氧化钒薄膜的电阻温度系数(TCR)表示温度变化 1 K 时电阻的变化率,可用以下公式计算:

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

式中:TCR为氧化钒薄膜的电阻温度系数,单位为 K^{-1} ; R_1 为测试温度为 T_1 (单位为 K)时氧化钒薄膜的电阻值,单位为 $\text{k}\Omega$; R_2 为测试温度为 T_2 (单位为 K)时氧化钒薄膜的电阻值,单位为 $\text{k}\Omega$ 。

2 实验结果与分析

2.1 氧化钒薄膜物相分析

图1是不同功率下沉积的氧化钒薄膜的XRD图谱。从图中可以看出,所有薄膜样品均没有出现明显的衍射峰,说明当前条件下沉积的氧化钒薄膜均为非晶结构,且功率的增加对薄膜的结晶状态没有明显的影响。这是因为薄膜沉积温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,低于氧化钒结晶的最低温度 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[11-12]。

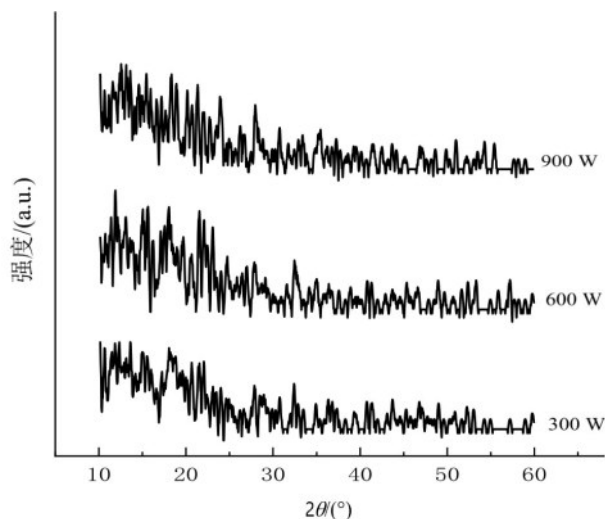


图1 不同功率下沉积的氧化钒薄膜的XRD图谱

Fig.1 X-ray diffraction results of vanadium oxide films deposited at different power

2.2 氧化钒薄膜成分分析

利用XPS对所制备氧化钒薄膜的成分进行了分析,并对钒的 $\text{V } 2\text{p}_{3/2}$ 特征峰进行拟合,如图2~4所示。

根据图2~4中 $\text{V } 2\text{p}_{3/2}$ 的拟合结果可知,不同功率所沉积的氧化钒薄膜中钒的价态均为 V^{4+} 和

V^{5+} ^[13-14],具体结果见表1。

随着功率的提高,薄膜中 V^{4+} 占比逐渐减小, V^{5+} 占比逐渐增大,即有利于生成高价态的氧化钒。这是由于提高功率时,溅射电压和溅射电流也同时升高,此时溅射出的钒原子与氧原子具有更高的反应活性。

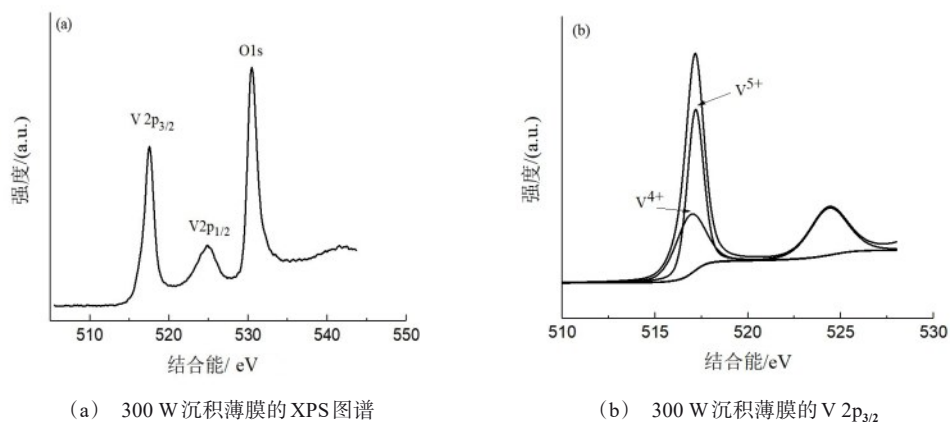
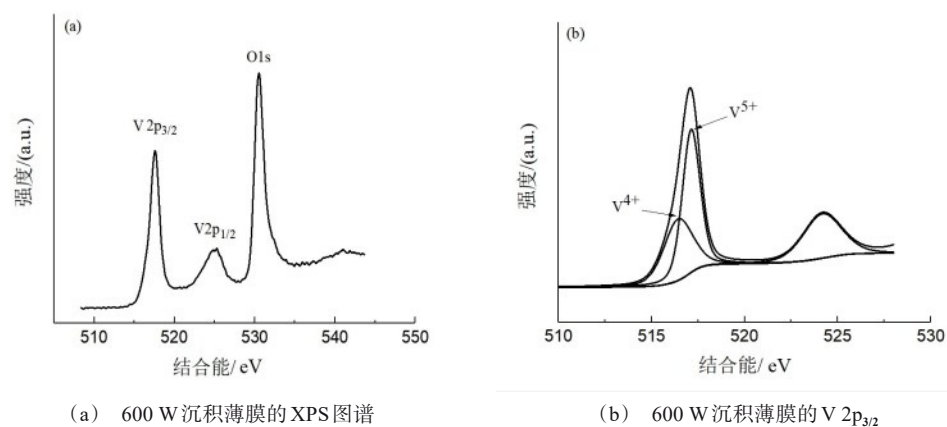
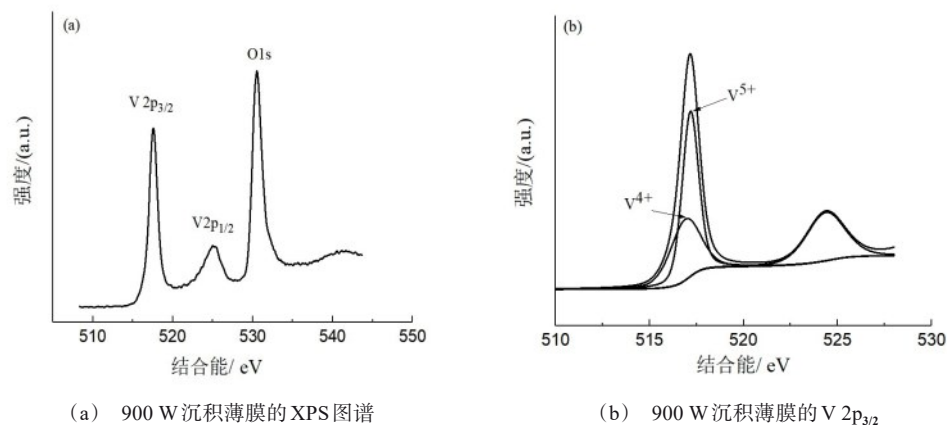
图 2 300 W 沉积的氧化钒薄膜的 XPS 图谱(a)及 V 2p_{3/2}的拟合曲线(b)Fig.2 XPS spectrum of vanadium oxide film deposited at 300 W(a) and fitting curve of V 2p_{3/2}(b)图 3 600 W 沉积的氧化钒薄膜的 XPS 图谱(a)及 V 2p_{3/2}的拟合曲线(b)Fig.3 XPS spectrum of vanadium oxide film deposited at 600 W(a) and fitting curve of V 2p_{3/2}(b)图 4 900 W 沉积的氧化钒薄膜的 XPS 图谱(a)及 V 2p_{3/2}的拟合曲线(b)Fig.4 XPS spectrum of vanadium oxide film deposited at 900 W(a) and fitting curve of V 2p_{3/2}(b)

表1 不同功率沉积的氧化钒薄膜中钒元素价态及占比表

Tab.1 Valence and proportion of vanadium in vanadium oxide films deposited at different power

功率/W	元素价态	占比/%
300	V^{4+}	51.56
	V^{5+}	48.44
600	V^{4+}	40.74
	V^{5+}	59.26
900	V^{4+}	39.72
	V^{5+}	60.28

2.3 氧化钒薄膜形貌分析

图5为不同功率沉积的氧化钒薄膜AFM显微图像。300 W、600 W、900 W沉积的薄膜平均粗糙度分别为0.428 nm、0.238 nm、0.163 nm。随着功率的提高,薄膜的表面平均粗糙度逐渐降低。这是因为随着功率的提高,溅射粒子的能量和溅射产额都随之提高^[15],薄膜在衬底表面各个位置均能快速生长,薄膜表面更加均匀,平均粗糙度降低^[16]。

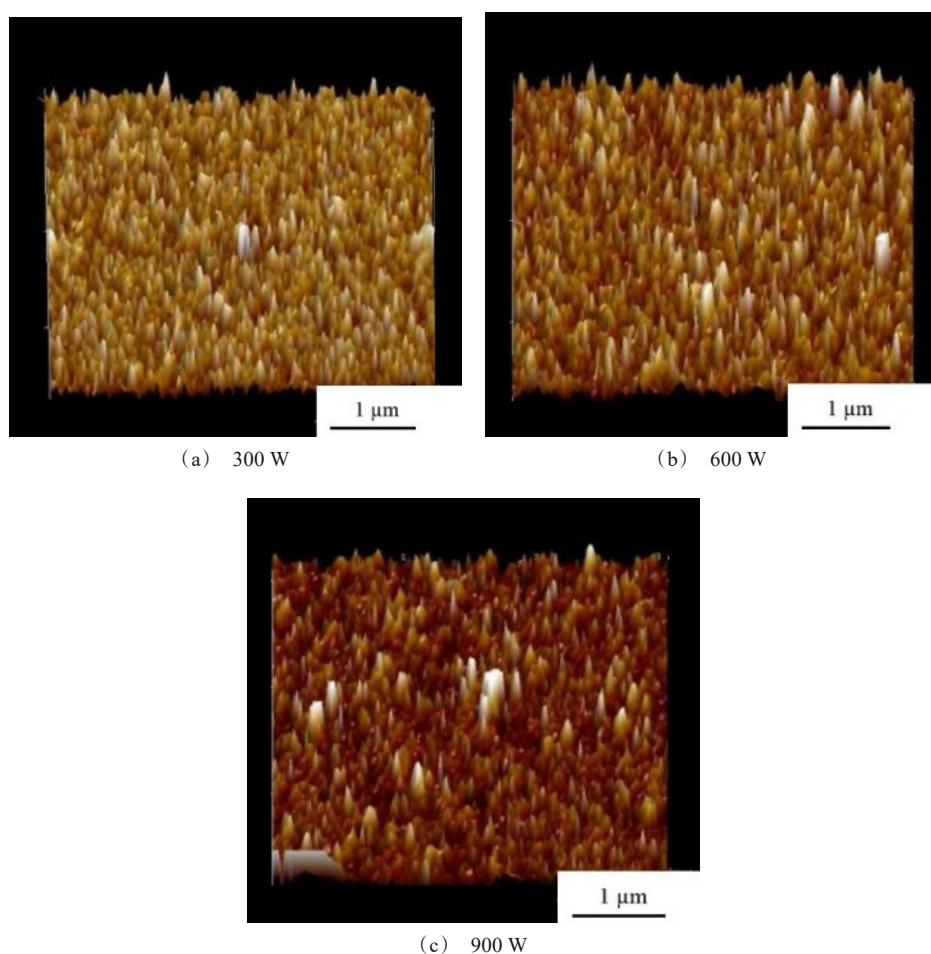


图5 不同功率沉积的氧化钒薄膜的AFM表面形貌

Fig. 5 AFM morphologies of vanadium oxide films deposited at different power

2.4 氧化钒薄膜的电阻温度特性

图6(a)为不同功率沉积的氧化钒薄膜方块电阻随温度变化的曲线图。从图中可以看出,电阻随温度的升高逐渐减小,薄膜电阻温度系数为负值且没有出现突变。根据公式(1)计算出氧化钒薄膜的TCR,见图6(b),可见TCR的绝对值随着功率的升

高整体呈增大趋势。

在众多钒的氧化物相中,只有 VO_2 电阻值在室温附近会随温度变化出现突变^[17],而其他物相的电阻值会随温度的升高而逐渐降低^[18]。从XRD和XPS结果来看,不同功率下沉积的氧化钒薄膜均为非晶结构且成分均含有 VO_2 和 V_2O_5 ,这也导致了薄

膜温度变化时电阻未发生突变。

同时,氧化钒薄膜的 TCR 也和其激活能有关,其关系如下式^[12]:

$$\text{TCR} = -\frac{E_a}{kE^2} \quad (2)$$

式中, E_a 为氧化钒薄膜的激活能,单位为 J; k 为玻尔

兹曼常数,单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为测试温度,单位为 K。

根据以上关系可以得知,激活能越高,TCR 绝对值越大。对于不同价态的氧化钒, V_2O_5 的激活能高于 VO_2 ^[19]。结合 XPS 结果可知,随着功率的升高,薄膜中 V_2O_5 的含量从 48.44% 增加到 60.28%, V_2O_5 含量的升高使薄膜拥有了更高的 TCR^[20]。

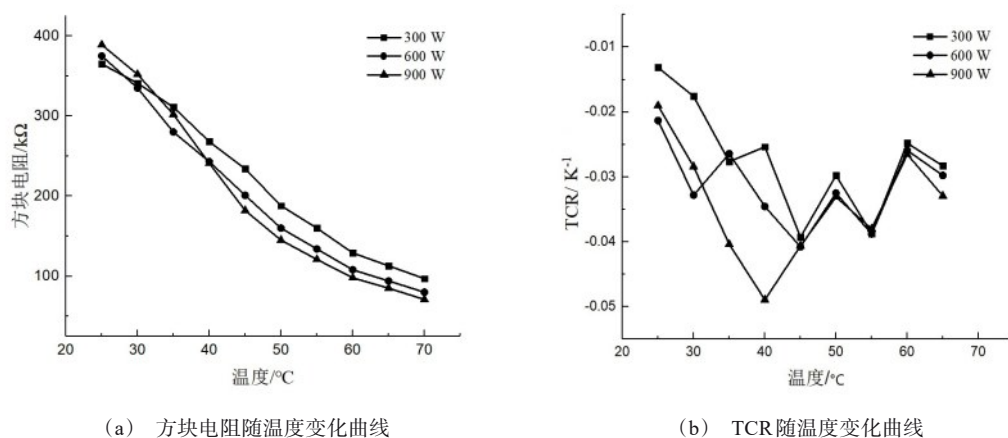


图 6 不同功率沉积的氧化钒薄膜方块电阻和 TCR 随温度的变化曲线

Fig. 6 Temperature dependence curves of square resistance and TCR of vanadium oxide films deposited at different power

3 结论

采用直流磁控溅射方法在长有 300 nm 厚 Si_3N_4 薄膜的 Si(100) 晶圆上制备了氧化钒薄膜,分别验证了不同功率对氧化钒薄膜成分与性能的影响,结果表明:

- (1) 不同功率沉积的氧化钒薄膜均为非晶结构;
- (2) 氧化钒薄膜的主要成分为 VO_2 和 V_2O_5 , 且随着功率的提高, V_2O_5 的含量升高;
- (3) 氧化钒薄膜的平均粗糙度随着功率的升高而降低;
- (4) 氧化钒薄膜的 TCR 绝对值随着功率的升高而增大。

参考文献

- [1] 马紫腾, 刘哲, 莫敏静, 等. SnO_2 缓冲层对 VO_2 薄膜微观结构与相变性能的影响[J]. 半导体光电, 2022, 43(1): 132-136.
- [2] 高振雨, 刘哲, 马紫腾, 等. 氩氧比与退火温度对磁控溅射 VO_2 薄膜结构与电学性能的影响[J]. 半导体光电,

2021, 42(3): 353-357, 363.

- [3] 白睿, 武英桐, 李晓敏, 等. 真空退火温度对磁控溅射氧化钒薄膜结构和光学性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(11): 25-28.
- [4] Wang H C, Yi X J, Huang G, et al. IR microbolometer with self-supporting structure operating at room temperature[J]. Infrared Physics & Technology, 2004, 45: 53-57.
- [5] Heungsoo K, Nicholas S, Nicholas A, et al. Strain effect in epitaxial VO_2 thin films grown on sapphire substrates using SnO_2 buffer layers[J]. AIP Advances, 2017, 7(10): 1-7.
- [6] Kumar R, Karunakaran B, Mangalaraj D, et al. Study of a pulsed laser deposited vanadium oxide based microbolometer array[J]. Smart Materials & Structures, 2003, 12: 188-192.
- [7] Watanabe H, Itoh K I, Matsumoto O. Properties of V_2O_5 thin films deposited by means of plasma MOCVD[J]. Thin Solid Films, 2001, 386: 281-285.
- [8] Dong W X, Zhao G L, Shi M Y, et al. Low temperature synthesis of vanadium pentoxide nanocrystallines by Sol-Gel method[J]. Rare Metal Materials and Engineering,

- 2012, 41(23): 92-94.
- [9] 何长安, 王庆国, 曲兆明, 等. 基于磁控溅射法的二氧化钒薄膜制备技术优化及应用[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(4): 629-632, 589.
- [10] 何长安, 王庆国, 曲兆明, 等. 磁控溅射工艺对二氧化钒薄膜生长及场致相变性能的影响[J]. 功能材料, 2018, 49(12): 12179-12183.
- [11] 董翔, 吴志明, 王涛, 等. 溅射工艺条件对氧化钒欧姆接触特性的影响[J]. 半导体光电, 2009, 30(2): 236-241.
- [12] 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.
- [13] 马占锋, 王颖, 汪超, 等. 一种高性能氧化钒热敏薄膜的制备和应用[J]. 红外与激光工程, 2021, 50(2): 62-67.
- [14] 吕志军, 胡明, 陈涛, 等. 磁控溅射结合快速热处理制备相变氧化钒薄膜[J]. 微纳电子技术, 2012, 49(1): 27-32, 55.
- [15] 张建鹏, 黄美东, 李园, 等. 磁控溅射功率对光学氧化钒薄膜结构和性能的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 242-248.
- [16] 董翔, 吴志明, 许向东, 等. 脉冲反应磁控溅射氧化钒薄膜的电学性能研究[J]. 半导体光电, 2015, 36(1): 66-70.
- [17] Haverkort M W, Hu Z, Tanaka A, et al. Orbital-assisted metal-insulator transition in VO_2 [J]. Physical Review Letters, 2005, 95(19): 196404.1-196404.4.
- [18] 梁继然, 胡明, 阚强, 等. 晶粒尺寸对氧化钒薄膜电学与光学相变特性的影响[J]. 材料工程, 2011(4): 58-62, 74.
- [19] 何琼, 许向东, 温粤江, 等. 溶胶凝胶制备氧化钒薄膜的生长机理及光电特性[J]. 物理学报, 2013, 62(5): 337-343.
- [20] Han Y H, Choi I H, Kang H K, et al. Fabrication of vanadium oxide thin film with high-temperature coefficient of resistance using $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{V}_2\text{O}_5$ multi-layers for uncooled microbolometers[J]. Thin Solid Films, 2003, 425(1/2): 260-264.