

文章编号: 1001-3806(2002)01-0058-03

调整 VO₂ 薄膜相变特性和 TCR 的制备及辐照方法

卢勇 林理彬 何捷

(四川大学物理系辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都, 610064)

摘要: 采用不同的真空还原时间、真空退火温度和衬底制备出了 VO₂ 薄膜, 并对制备出的薄膜进行电子辐照。通过测试辐照前后的 VO₂ 薄膜相变电学性能及低温半导体相电阻-温度系数(TCR), 表明不同的制备工艺和不同注量的电子辐照可明显改变 VO₂ 薄膜相变过程中电学性能, 提高薄膜的电阻-温度系数。对影响 VO₂ 热致相变薄膜电学性能及电阻温度系数的因素进行了讨论。

关键词: VO₂ 薄膜; 电阻温度系数; 电学性能; 电子辐照

中图分类号: O484.5; TQ135.1 **文献标识码:** A

Innovation for preparation condition and electron irradiation for phase transition properties and TCR in VO₂ thin film

Lu Yong, Lin Libin, He Jie

(Department of Physics, Sichuan University, Irradiation Physics and Technology Key Laboratory of National Education Department, Chengdu, 610064)

Abstract: VO₂ thin films are prepared under different conditions and irradiated by electron beam with fluence of 10¹³/cm²~10¹⁷/cm². The phase transition properties and temperature coefficient of resistance are measured with or without electron irradiation. The results show that different preparation conditions and electron irradiation can change the phase transition properties and TCR in VO₂ thin films. Other factors that affect the electrical properties and TCR in VO₂ thin films have also been discussed.

Key words: VO₂ thin film; temperature coefficient of resistance; electrical property; electron irradiation

引言

VO₂ 是一种典型的过渡金属氧化物, 它在相变温度点 $T_c = 68^\circ\text{C}$ 左右发生低温半导体态到高温金属态的一级相变, 同时伴随有电导和光透过率的突变。由于 VO₂ 具有的特殊的相变性能, 因此, VO₂ 可广泛应用于光信息存储材料、非致冷红外焦平面阵列、红外调制器等方面^[1~3]。

由于过渡金属离子多价的特性, 使得制备严格化学配比的 VO₂ 比较困难, 研究人员在制备方法、制备工艺等方面对它进行了深入的研究^[4,5]。研究结果表明, 由于 VO₂ 的相变特性和低温半导体相的电阻率受到杂质(氧空位和钒填隙原子)及晶格缺陷的影响, 因此, 薄膜的组分不同、价态不同以及出现缺陷, 都会引起 VO₂ 热致相变性能和电阻温度系数

的变化^[6~8]。我们利用真空还原退火的方法制备出具有优良热致相变性能的 VO₂ 薄膜, 对不同条件下制备的 VO₂ 薄膜的热致相变电学特性和电阻温度系数进行研究, 发现不同制备工艺对所制备 VO₂ 薄膜的热致相变性能和电阻温度系数有显著影响; 同时, 对所制备 VO₂ 薄膜进行了电子辐照, 辐照后薄膜的热致相变电学特性有了明显改变, 并提高了薄膜的电阻温度系数。

1 实验

VO₂ 薄膜利用真空蒸发 V₂O₅, 然后在管式石英退火炉进行真空退火的方法制备, 衬底选用 0.8mm × 25mm × 75mm 规格的载玻片和 Si(100)。蒸发真空度约为 10⁻³Pa, 退火真空度低于 1Pa。真空退火温度为 400~500℃, 退火恒温时间为 1~14h。对 5h, 450℃退火制备的薄膜进行电子辐照, 辐照在本校 J-2 范格拉夫静电加速器上进行, 辐照能量为 1.7MeV, 辐照注量为 10¹³/cm²~10¹⁷/cm²。对不同参数制备和辐照后的薄膜进行了电学特性测试。

作者简介: 卢勇, 男, 1972 年 9 月出生。博士研究生。主要从事激光晶体材料和功能薄膜材料的制备、特性研究及辐照效应方面的工作。

收稿日期: 2000-11-01; 收到修改稿日期: 2000-12-11

2 结果和讨论

2.1 薄膜的 XRD 分析

对所制备薄膜进行 XRD 测试, 测试结果如图 1 所示。由图可见, 制备出的 VO₂ 薄膜存在较强的 X 射线衍射峰, 其中以 Si(100) 为衬底的薄膜结晶状态优于以载玻片为衬底的薄膜。并且由于玻璃衬底中的 Na 元素产生的扩散效应, 在以载玻片为衬底的薄膜中出现 Na_xV₂O₅ 的衍射峰。

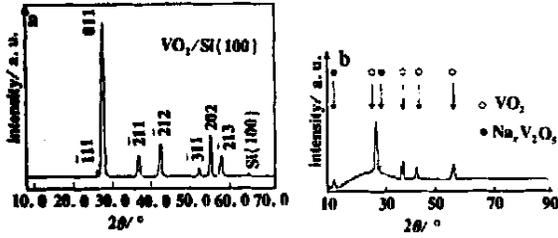


Fig. 1 XRD patterns of VO₂ thin films

a—VO₂ thin film on Si(100) b—VO₂ thin film on solid glass

2.2 薄膜热致相变过程中的电学性能

在 VO₂ 薄膜发生相变的过程中, 由于自由载流子浓度的急剧增加, 薄膜的电学、光学特性会出现明显变化。图 2 为利用不同制备参数所得样品的热致相变电学特性曲线, 其中图 2a、图 2b 为 450 °C、不同真空还原时间制得样品的热滞回线, 图 2c、图 2d 为 400 °C~ 500 °C、5h 退火得到样品的热滞回线。由图

可见, 对应不同的退火时间, 其相变温度点有一定程度的变化, 5h 退火得到的样品的相变温度点是最低的, 而 4h 及 8~ 14h 退火样品的相变温度点都较 5h 退火样品的相变温度点高。图中还显示不同的退火温度对样品的热滞回线的宽度和热滞回线形状有明显的影响, 热滞回线宽度随退火温度增加而变窄。400 °C~ 430 °C 退火样品的升温、降温曲线的斜率较大与 450 °C 退火样品相似, 但其回线宽度较宽; 480 °C~ 500 °C 退火得到的样品其升温 and 降温曲线斜率较小, 但热滞回线宽度较窄。Razai 等的研究表明^[8], 薄膜制备过程中采用不同的温度, 会对薄膜的表面形貌和相变光学特性产生显著影响。因此, 我们利用不同的制备时间和时间, 可在一定程度上调节薄膜的结晶状态, 由此得到具有不同相变性能的薄膜。

为了研究电子辐照对薄膜相变特性的影响, 对不同剂量电子辐照后的样品进行电阻-温度关系测试, 结果如图 3 所示。由图可见, 经过 10¹³/cm²~ 10¹⁷/cm² 不同剂量电子辐照后, VO₂ 薄膜的相变电学特性出现显著变化。由于电子束与材料相互作用, 在材料中引入了缺陷^[9], 因此辐照会引起 VO₂ 薄膜低温半导体相的电阻率增加, 而辐照对薄膜金属相的电阻率没有显著影响, 由此造成相变前后薄膜的电阻变化率增大; 同时, 辐照引入的缺陷改变了薄膜的载流子输运特性, 这导致了 VO₂ 薄膜的相变温度点升高, 相变热滞回线宽度变宽。

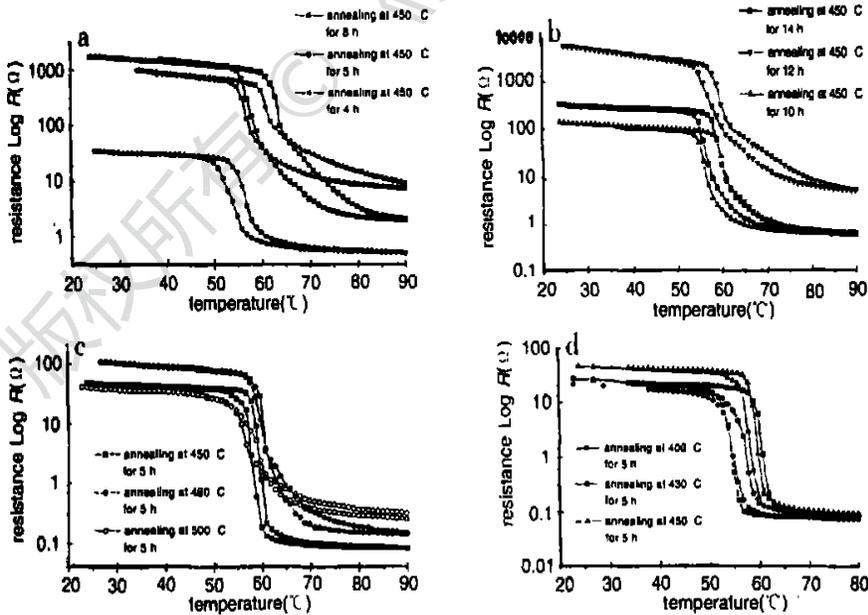


Fig. 2 Resistance-temperature hystereses of VO₂ thin films prepared under different preparation conditions

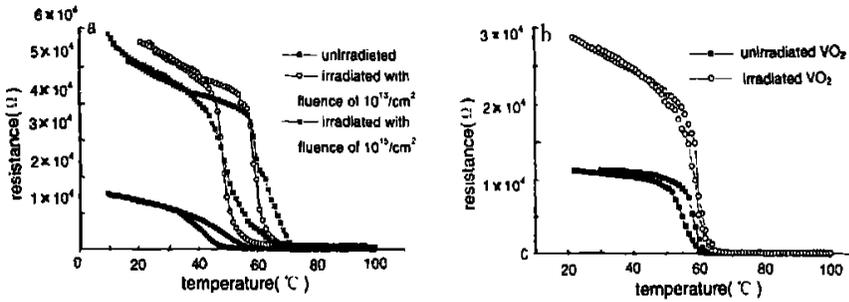


Fig. 3 Resistance-temperature hystereses of VO₂ thin films irradiated by electron with different fluence
a—electron with fluence from 10¹⁷/cm² to 10¹⁹/cm² b—electron with fluence of 10¹⁷/cm²

2.3 VO₂ 低温半导体相的热激活特性

VO₂ 在温度低于 68℃左右时为半导体,而在高于 68℃为金属相,两相的鉴别可用薄膜的电阻率随温度的变化关系来确定,高温金属相具有正的温度系数,而低温的半导体相则具有明显的热激活特性,表现出负的温度系数,其电导激活能为: $\ln \rho = \ln \rho_0 + E_a/kT$, 式中, k 为 Boltzmann 常数, ρ 是温度 T 下的电阻率, ρ_0 是 0℃时电阻率。电导激活能是一个非常重要的材料参数,它和 VO₂ 的晶体质量有密切的关系^[7]。根据电阻-温度变化曲线的斜率(电阻温度系数),可以大致判断出电导激活能 E_a 的大小,电阻-温度变化曲线斜率越大,其相应的 E_a 值也越大。

数也出现较大提高,由图 3 可知,辐照前后 VO₂ 薄膜半导体相的电阻温度系数变化为 2~ 3 倍。可见,通过改变制备过程中的工艺参数及采用电子辐照的方法,可在一定范围调整 VO₂ 薄膜的电阻温度系数,从而提高其红外灵敏度。

3 结 论

我们利用真空还原 V₂O₅ 的方法制备出具有优良热致相变性能的 VO₂ 薄膜,薄膜相变前后电阻变化显著,电阻随温度的变化表现出优良的热滞现象。通过控制真空还原时间和退火温度,改变了薄膜结晶状态,从而显著改变了薄膜热致相变过程中的电学性能,并改善了薄膜的电阻温度系数。利用电子辐照手段对样品进行处理,观察到电子辐照后薄膜仍具有优良的热致相变性能,并且由于电子辐照引起的缺陷的影响,通过辐照可改变 VO₂ 薄膜的热致相变电学特性,提高其电阻温度系数。由此,应用中可以通过选用不同的制备工艺参数和采用电子辐照方法来改变 VO₂ 薄膜的热致相变性能和改善 VO₂ 低温半导体相的红外敏感性。

参 考 文 献

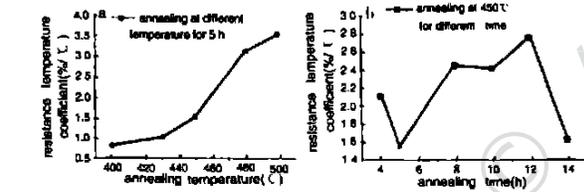


Fig. 4 Resistance change ratio to temperature of VO₂ thin films at semiconductor phase
a—different annealing temperature for 5h b—different annealing time at 450℃

图 4 为不同制备工艺得到的薄膜低温半导体相的电阻温度系数测量结果。在不同的制备工艺条件下,得到的薄膜具有不同的电阻温度系数,其变化范围从 0.7%/℃~ 3.8%/℃。为了对 Si 衬底上制备所得薄膜的电阻-温度变化情况进行了解,对 5h, 450℃退火所得薄膜进行 0℃~ 1℃附近的电阻-温度测试。测试结果表明所制备薄膜电阻温度系数为 2.87%/℃,大于同一工艺条件在载玻片上制备得到的薄膜的电阻温度系数。由 XRD 测试可见(如图 1),不同衬底上薄膜的 XRD 谱有显著差别,故衬底条件与制备工艺一样,都会影响薄膜的结晶性能,从而引起薄膜电阻温度系数的变化。经过不同注量的电子辐照,薄膜的电阻温度系

- [1] Richardson M A, Coath J A. Opt & Laser Technol, 1998, 30(2): 137 ~ 140.
- [2] Fukuma M, Zembutsu S, Miyazawa S. Appl Opt, 1983, 22(2): 265 ~ 268.
- [3] 李尚俊. 半导体光电, 2000, 21(2): 73~ 76.
- [4] Yin D Ch, Xu N K, Zhang J Y et al. Materials Research Bulletin, 1996, 31(3): 335~ 340.
- [5] Nagashima M, Wada H. J Materials Research, 1997, 12(2): 416~ 422.
- [6] Begishev A R, Galiev G B, Ignat'ev A S et al. Soviet Physics, Solid State, 1978, 20(6): 951~ 955.
- [7] Nagashima M, Wada H, Tanikawa K et al. Japan J A P, 1998, 37: 4433 ~ 4438.
- [8] Razai A, Hughes T, Antinovich J et al. J Vacuum Sci & Technol, 1989, A7(3): 1310~ 1313.
- [9] Gittus J. Irradiation Effects in Crystalline Solids. London: Applied Science Publishers LTD, 1978.