

纳米二氧化钒薄膜的电学与光学相变特性

梁继然^{1,4}, 胡明¹, 王晓东², 李贵柯³, 阚强⁴,
季安², 杨富华², 刘剑³, 吴南健³, 陈弘达⁴

1. 天津大学电子信息工程学院, 天津 300072
2. 中国科学院半导体研究所, 半导体集成技术工程研究中心, 北京 100083
3. 中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083
4. 中国科学院半导体研究所, 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083

摘要 采用双离子束溅射氧化钒薄膜附加热处理的方式制备了纳米二氧化钒薄膜。在热驱动方式下, 分别利用四探针测试技术和傅里叶变换红外光谱技术对纳米二氧化钒薄膜的电学与光学半导体-金属相变特性进行了测试与分析。实验结果表明, 电学相变特性与光学相变特性之间存在明显的偏差, 电学相变温度为 63 K, 高于光学相变温度, 60 K; 电学相变持续的温度宽度较光学相变持续温度宽度宽; 在红外光波段, 随着波长的增加, 纳米二氧化钒薄膜的光学相变温度逐渐增大, 由半导体相向金属相转变的初始温度逐渐升高, 相变持续的温度宽度变窄。在红外光波段, 纳米二氧化钒薄膜的光学相变特性可以通过光波波长进行调控, 电学相变特性更适合表征纳米 VO₂ 薄膜的半导体-金属相变特性。

关键词 纳米二氧化钒薄膜; 光学相变; 电学相变

中图分类号: O484; O434 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)04-1002-06

引言

室温附近二氧化钒 (VO₂) 薄膜在热驱动下可以由半导体相转变为金属相^[1,2], 伴随着相的转变, VO₂ 薄膜的电学和光学性能发生可逆性突变, 使得 VO₂ 薄膜成为微测辐射热计^[3]、存储器^[4]、智能窗^[5]和光开关^[6,7]等电学、光学器件的理想功能材料。

半导体-金属相变特性是 VO₂ 薄膜在上述电学与光学器件领域进行应用的前提和基础, 是 VO₂ 薄膜性能研究中的重要内容^[8,9]。VO₂ 薄膜由半导体相转变为金属相, 薄膜内载流子浓度发生突变而引起光学与电学性能突变, 因此, 通常通过电学^[9]或光学方法对 VO₂ 薄膜的相变特性进行表征, 以获得其相应的半导体金属相变特性特征参数。

多晶 VO₂ 薄膜, 尤其是晶粒尺寸达到纳米量级以后, 其相变过程与块体材料之间存在着明显的区别, 薄膜内各晶粒有自己独特的相变特性^[10], VO₂ 薄膜的相变过程是薄膜内所有晶粒相变过程的合过程。Qazilbash^[11]在研究薄膜相变过程中发现, 相变开始时, 部分 VO₂ 颗粒由半导体相转变为

金属相, 各金属相颗粒呈孤立状态, 随着温度的升高, 转变为金属相的颗粒逐渐增多, 金属颗粒之间互相连接, 逐渐长大, 最后连接成片, 薄膜完成相变。这一相变过程将使纳米多晶 VO₂ 薄膜的电学和光学性能随温度的变化过程存在明显区别, 进而也会影响到对 VO₂ 薄膜相变特性的表征。John^[12]等同时测量了 VO₂ 薄膜的电学和光学特性, 并分别表征了 VO₂ 薄膜的相变特性, 发现这 2 种方法表征出的 VO₂ 薄膜相变性能存在明显偏差。这种偏差现象引起了人们对不同物理量下 VO₂ 薄膜相变特性的广泛关注^[13]。

本文首先采用双离子束溅射方法制备氧化钒薄膜, 然后再对氧化钒薄膜进行热处理来获得纳米 VO₂ 薄膜。分别利用四探针测试技术和傅里叶变换红外光谱技术对热驱动下薄膜的方块电阻-温度特性与红外透射-温度性能进行测试, 并从中获得 VO₂ 薄膜的相变特性参数, 以此研究 VO₂ 薄膜相变过程的电学和光学相变特性。

1 实验

1.1 氧化钒薄膜的制备

收稿日期: 2009-04-20, 修订日期: 2009-07-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60771019), 国家 (863 计划) 项目 (2008AA031401) 和天津市应用基础及前沿技术研究重点项目 (08JCZDJ1C17500) 资助

作者简介: 梁继然, 1978 年生, 天津大学电子信息工程学院电子科学与技术系讲师 e-mail: liang_jiran@tju.edu.cn

采用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 方法在清洗干净的单晶 Si(100) 基底表面沉积 SiO_2 和 Si_3N_4 缓冲层, 厚度分别为 100 和 300 nm; 然后将沉积有 SiO_2 和 Si_3N_4 缓冲层的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基片放入 Oxford Optolab 3000 型双离子束溅射镀膜装置中, 在其表面沉积氧化钒薄膜。高纯度金属钒靶 (99.99%) 作为溅射源, 直径为 200 mm, 靶与基片之间的距离为 160 mm; 溅射镀膜前抽真空至 1×10^{-5} Pa, 然后向真空室内通入纯度为 99.99% 的氧气和 99.99% 的氩气分别作为反应气体和工作气体, 气体流量通过质量流量计分别单独精确控制, 在进行反应溅射沉积氧化钒薄膜前, 向真空室内只通入氩气进行预溅射, 以清洗金属钒靶表面, 预溅射时间约 5~10 min; 氧化钒薄膜沉积过程中, 溅射压强保持为 6×10^{-2} Pa, 氧气所占氧气和氩气总流量的比例保持为 16.88%, 基底温度为室温, 溅射功率为 88 W, 溅射时间为 20 min, 得到的氧化钒薄膜的厚度约为 180 nm。成膜后, 在 400 氮气氛下进行热处理, 热处理时间为 2 h, 热处理完成后自然降温。

1.2 结构分析与相变特性测试

利用 PHF1600 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 对氧化钒薄膜中钒的价态进行测量和分析; 利用 Rigaku D/max 2500v/pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的结晶结构, 入射 X 射线选用铜线 ($\text{Cu K}\alpha$ $\lambda = 0.15406$ nm); 采用 RTS-8 型四探针测试仪测量薄膜的方块电阻随温度的变化情况; 透射率的测量在 Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 上进行, 采用自制的样品加热系统对薄膜样品进行加热, 样品温度由数字型精密温度计进行测量, 最小精度为 0.1, 通过变温测量的透过率曲线可以得到特定波长透过率随温度变化的情况。

2 结果与讨论

2.1 纳米 VO_2 薄膜的热处理制备

采用 XPS 对新制备氧化钒薄膜的组分和离子状态进行分析, 如图 1 所示。从图中可以得知, 新制备的氧化钒薄膜的 $\text{V}(2p_{3/2})$ 峰中心处电子结合能为 517.16 eV [如图 1(a)], 介于 V_2O_5 和 VO_2 的 $\text{V}(2p_{3/2})$ 电子结合能之间^[14], 且靠近 V_2O_5 , 可以认为薄膜成分以 V_2O_5 为主; 为进一步确定薄膜内的其他组分, 对 $\text{V}(2p_{3/2})$ 峰采用洛伦兹-高斯方法进行拟合 [如图 1(b) 所示], 其中峰值在 517.2 eV 处的曲线表示 V^{+5} , 峰值在 516.15 eV 处的曲线表示 V^{+4} , 峰值在 514.4 eV 处的曲线表示 V^{+3} 。从图中可以看出, 薄膜中 V_2O_5 所占比例为 63.96%, 除此之外, 还有 VO_2 和少量的 V_2O_3 , 其所占的比例分别为 32.78% 和 3.25%。由此可以判断出新制备的氧化钒薄膜是以高价态 V_2O_5 为主的混合态氧化钒薄膜 (VO_x)。

利用 XRD 对所制备的混合态氧化钒薄膜进行了晶体结构测试, 如图 2 所示。从图中可以看出, 新制备的氧化钒薄膜在 $2\theta = 44.50^\circ$ 处存在衍射峰, 由标准 XRD 数据卡片可知这一衍射峰是由四方结构 VO_2 (210) 引起的, 其衍射强度很小, 表明薄膜内 VO_2 的结晶性能较差; 对于薄膜内含量较多的 V_2O_5 无衍射峰出现, 认为薄膜内的 V_2O_5 呈非晶态存在。

薄膜制备过程中, 衬底温度为室温, 溅射粒子到达基底表面的迁移能较低, 不利于形成具有良好结晶性能的氧化钒薄膜。

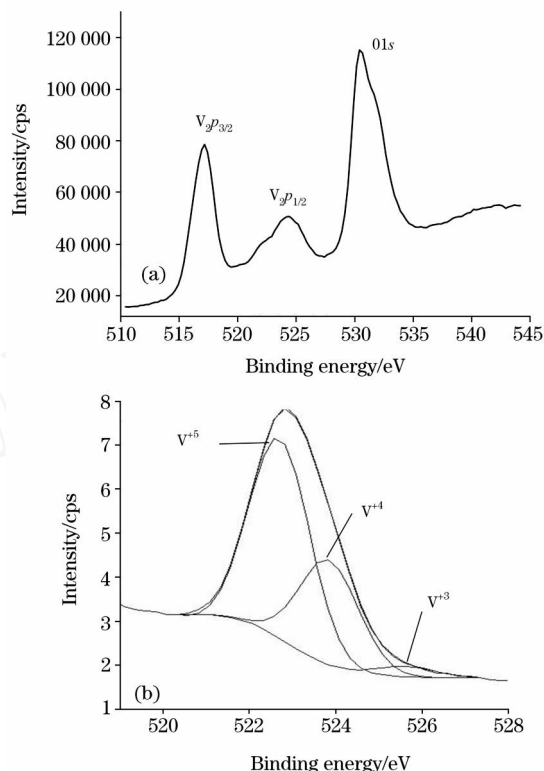


Fig 1 XPS spectra of (a) as-deposited VO_x and (b) fitted curves of $\text{V}(2p_{3/2})$

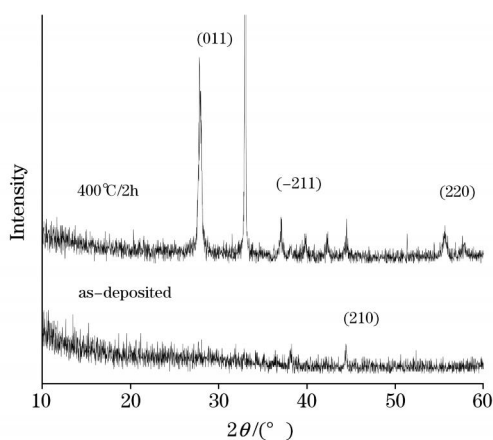


Fig 2 XRD spectrum of as-deposited VO_x and annealed at 400 °C / 2 h

为了增强薄膜的结晶性能、改变薄膜的结晶结构和成分, 对氧化钒薄膜进行了热处理, 热处理条件为: 400 °C 保持 2 h。热处理后氧化钒薄膜的 XRD 图谱如图 2 所示。从图中可以看出, 400 °C 热处理后, 在 $2\theta = 27.84^\circ$ 处出现了单斜金红石结构 VO_2 的 (011) 衍射峰^[15], 并且具有明显的择优取向, 同时, 在 $2\theta = 37.12^\circ$ 和 55.66° 处也出现了单斜金红石结

构的衍射峰,分别为(-211)和(220),这表明400 的热处理温度使薄膜内VO₂的晶体结构和成分发生了变化,由四方结构转变为单斜结构;薄膜的结晶性能变好,薄膜成分以VO₂为主。

热处理后的氧化钒薄膜表面形貌如图3所示。从图中可以看出,薄膜表面部分颗粒呈长条状,长度小于100 nm,宽约50 nm,部分颗粒长度较短,长宽均为50 nm左右,颗粒排列致密。基于XRD和SEM测试结果可知,热处理后获得了纳米多晶VO₂薄膜。

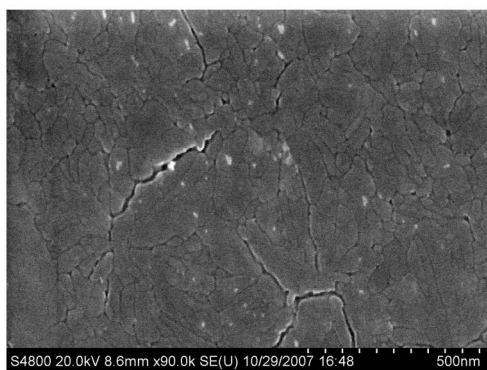


Fig 3 SEM image of annealed VO₂

2.2 纳米VO₂薄膜的电学性能

利用四探针测试仪测量了纳米VO₂薄膜的电学性能。图4为纳米VO₂薄膜方块电阻随温度的变化曲线。

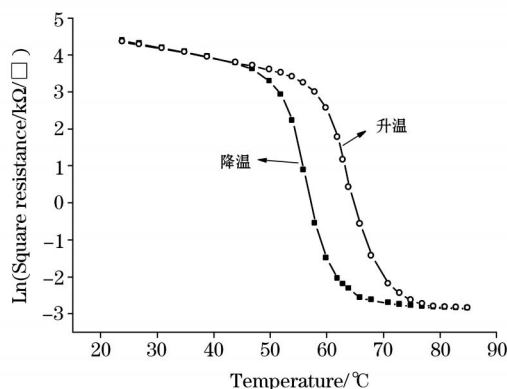


Fig 4 Sheet resistance temperature curves of nano VO₂ thin film

从图中可以看出,在所测量的温度范围20~90 内,VO₂薄膜的方块电阻随温度的升高存在明显的跃变特性:方块电阻由室温时的70 k / 降低为高温时的0.07 k / ,这表明热处理后获得的VO₂薄膜具有半导体-金属相变特性。当薄膜处于低温态20 时,VO₂处于半导体相,大部分电子被限制在原子周围,薄膜内载流子浓度很低,此时方块电阻值较大,在逐渐升高温度的过程中,载流子浓度增加,方块电阻逐渐减小,当薄膜温度达到60 左右时,薄膜内部分VO₂颗粒由半导体相转变为金属相^[10],载流子浓度的增加速度开始增大,方块电阻迅速下降,继续增加薄膜温度,发生半导体-金属相转变的颗粒急剧增加,导致薄膜内载

流子浓度急剧增加,薄膜方块电阻急剧减小,当温度达到80 左右时,薄膜内VO₂颗粒均转变为金属态,载流子浓度不再增加,薄膜的方块电阻基本保持不变。

采用与Brassard^[16]相类似的方法对薄膜的相变参数进行了详细分析,首先将ln(R)对温度求导,获得d(ln(R))/dT曲线,并对曲线进行高斯拟合,如图6所示,其中,d(ln(R))/dT的最大值表示相变温度T_c,曲线的半高宽(FWHM)表示相变持续的温度宽度ΔT_c。从图上可知,VO₂薄膜的相变温度为63 ,相变持续的温度宽度为8.14

2.3 纳米VO₂薄膜的光学性能

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对纳米VO₂薄膜的光学性能进行了测试。图5为(a)红外波段变温透射率曲线(部分升温温度,t=20,50,62,65,68,80)和(b)5 μm波长处光透射率随温度的变化曲线。从图5(a)中可以看出,室温状态下VO₂薄膜在5~8 μm附近透射率最高,超过60%,其他波段的光透射率相对较低,大约为30%左右;在样品由20 升温到50 的过程中,VO₂薄膜的透射率变化很小,超过50 后,VO₂薄膜的透射率变化率逐渐增大。80 后VO₂薄膜的透射率很低,仅为1%左右,最低处接近0。这表明,在50~80 的升温过程中,VO₂薄膜的透射率存在突变,具有光学相变特性。这与Jiang^[10]、Wang^[17]等观察到的相变特性在傅里叶变换红外光谱图上表现为透射率随温度的升高而急剧降低的结果是一致的。

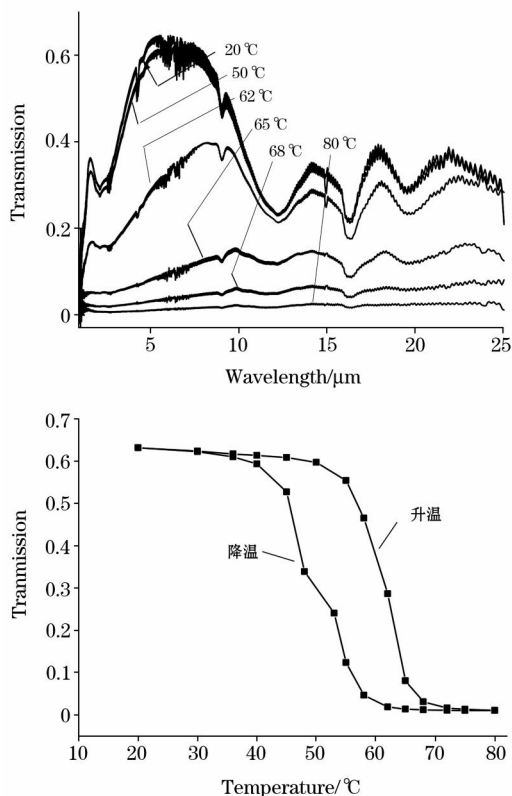


Fig 5 FTIR spectrum of nano VO₂ thin film

为了更直观地观察由相转变而引起透射率的变化,由全

波段透射率随温度变化的曲线可以得到固定波长下氧化钒薄膜的透射率随温度变化的曲线。以 $5\ \mu\text{m}$ 波长为例,进行了透射率随温度的变化分析,如图 5(b) 所示。从图中可以看出,在 60°C 附近, VO_2 薄膜的透射率存在可逆突变现象,这与方块电阻随温度变化得到的结论是一致的。降温过程中,热滞回线的对称性不好,这主要是由薄膜颗粒尺寸分布的范围较宽引起的^[12]。

从图 4 和图 5 表示的结果可知,电学方法和光学方法都可以表征 VO_2 薄膜的相变特性,但是这 2 条曲线也存在明显的区别。为了精确了解电学相变特性和光学相变特性参数以及它们之间的区别,采用与电学表征方法相类似的 $d(\ln R)/dT$ 光学方法对薄膜的相变特性进行表征,如图 6 所示。从图 6 中可以看出, VO_2 薄膜的光学相变温度为 60°C ,相变持续的温度宽度为 7.25°C 。

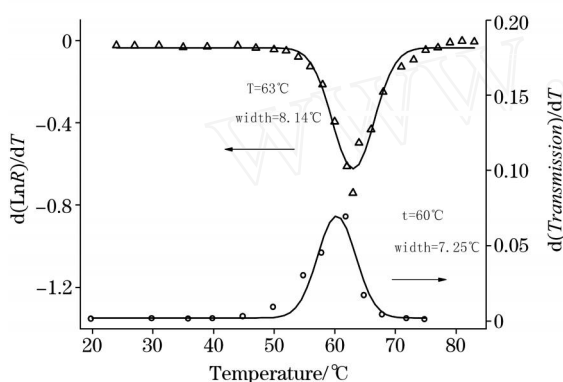


Fig 6 Electronic and optical phase transition properties of nano VO_2 thin film

对比图 6 中的两种相变特性表征,可以发现电学和光学方法表征的半导体-金属相变特性存在明显的偏差。电学相变温度点较光学相变温度点高,相变持续的温度宽度也较光学相变持续的温度宽度宽。研究中发现,电学、光学性能表征的相变温度点的偏差主要有以下 2 种因素引起,首先在测试过程中,温度的读取会存在一定的误差,但是这种误差通常不会超过 2°C ^[18];其次,纳米 VO_2 薄膜中不同晶粒发生相变的过程不同,对电学和光学性能的影响也不同,电学性能与其内部连续逾渗通路的形成过程有关,而光学性能则与相变过程中半导体相所占的比例有关^[12]。

从发生相变的过程来看,当薄膜的晶粒尺寸和分布确定以后电学性能基本保持不变,多次测量结果相一致;而对于光学性能则不同,整个红外波段,不同波长的红外波与相变过程中的 VO_2 薄膜相互作用时,表现出的结果也不同,文献 [19] 中 1.5 和 $5\ \mu\text{m}$ 处的相变特性曲线便出现了明显的区别,但作者并未对此种区别进行讨论。

为了分析不同波长下 VO_2 薄膜的相变特性,图 7 给出了 5 和 $12.3\ \mu\text{m}$ 下的相变过程曲线和相变特性分析曲线,图 7(a) 中点划线表示透射率变化率开始增大时的初始的温度。从图 7(a) 中可以看出, $12.3\ \mu\text{m}$ 波长下,相变开始的温度高于 $5\ \mu\text{m}$ 波长下的相变开始温度,图 7(b) 对相变特性进

行了具体分析。 $12.3\ \mu\text{m}$ 时,相变温度为 62.84°C 较 $5\ \mu\text{m}$ 时的相变温度有了明显增加,相变的起始温度也由 $5\ \mu\text{m}$ 时的 50°C 增加为 58°C ,相变持续的温度宽度降低为 5.65°C 。分析认为,这主要与 VO_2 薄膜的相变过程有关, 50°C 时 VO_2 薄膜处于相变的初始状态,薄膜内部分小晶粒发生相变转变为金属态,各金属态颗粒相互孤立,随着温度的升高,转变为金属态的颗粒逐渐增多,金属态小晶粒逐渐长大,但仍处于孤立状态,这使得短波长红外波容易在金属颗粒表面发生反射,因此透射率下降速度较快,而波长较长的红外波则容易绕过金属颗粒,发生衍射现象,从而导致透射率变化不明显。结合图 4 可以发现,当温度超过 55°C ,薄膜内大部分颗粒转变为金属态时,衍射作用变弱,透射率才出现明显下降;当温度超过 70°C ,薄膜内所有 VO_2 颗粒均呈金属态,整个红外波段的透射率最后趋于相同。因此 VO_2 薄膜发生相变过程中的光波的透射性能与薄膜内半导体态颗粒所占的比例有关。这与 John 等^[12] 的结论是一致的。

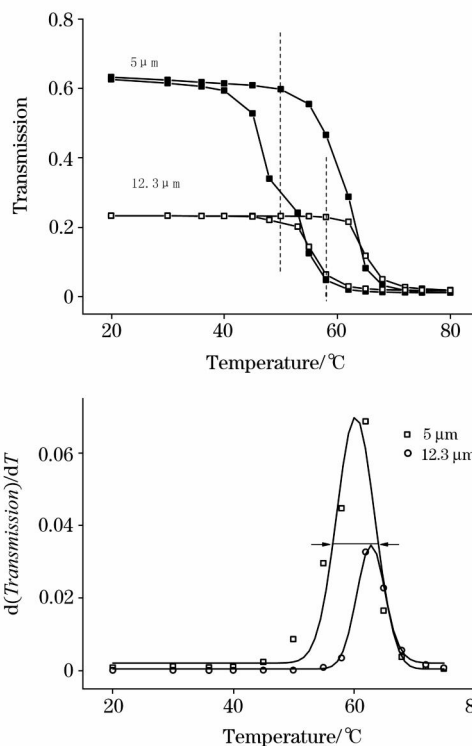


Fig 7 Optical phase transition properties of different wavelength

因此,从以上分析的结果可以得出,电学性能能够很好的表征纳米 VO_2 薄膜的半导体-金属相变特性,光学性能由于存在与光波长有关的衍射作用,其表征的相变特性受波长影响很大,红外波长对纳米 VO_2 薄膜的相变特性具有调控作用。

3 结论

采用热处理双离子束溅射氧化钒薄膜的方式成功获得了具有相变特性的纳米 VO_2 薄膜,电学与光学相变特性的表

征中发现, 两种方式的表征结果之间存在一定的偏差, 电学相变温度高于光学相变温度, 电学相变持续的温度宽度较光学相变持续温度宽度宽, 锐度较低; 随波长的增加, 光学相变特性的相变温度逐渐升高, 相变起始温度增加, 相变持续

的温度宽度变窄; 波长对 VO_2 薄膜相变性能具有很好的调控作用; 电学相变特性能够较好的表征纳米 VO_2 薄膜的半导体-金属相变。

参 考 文 献

- [1] Morin F J. Phys. Rev. Lett. , 1959, 3(1) : 34.
- [2] Chain E E. Appl. Opt. , 1991, 30(19) : 2782.
- [3] CHEN Chang-hong, YI Xin-jian, ZHANG Jing, et al (陈长虹, 易新建, 张 静, 等). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2001, 20(2) : 136.
- [4] Lee J S, Ortolani M, Schade U, et al. Applied Physics Letters, 2007, 91(13) : 133509.
- [5] Manning Troy D, Parkin Ivan P, Pemble Martyn E, et al. Chemistry of Materials, 2004, 16(4) : 744.
- [6] Lysenko S, Rua A J, Vikhnin V, et al. Applied Surface Science, 2006, 252(15) : 5512.
- [7] Soltani M, Chaker M, Haddad E, et al. Measurement Science and Technology, 2006, 17(5) : 1052.
- [8] YUAN Hong-tao, FENG Ke-cheng, ZHANG Xian-hui(袁宏韬, 冯克成, 张先徽). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(10) : 1933.
- [9] Dmitry R, Kevin T Z, Venkatesh N, et al. Journal of Applied Physics, 2007, 102(11) : 113715.
- [10] Jiang L J, Carr W N. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2004, 14(7) : 833.
- [11] Qazilbash M M, Brehm M, Chae B G, et al. Science, 2007, 318 : 1750.
- [12] John R, Rene L, Richard F H, et al. Applied Physics Letters, 2006, 88(8) : 081902.
- [13] Gentle A, Maarooof A I, Smith G B. Nanotechnology, 2007, 18(2) : 025202.
- [14] Xu G, Jin P, Tazawa M, et al. Applied Surface Science, 2005, 244(1-4) : 449.
- [15] Yan J Z, Huang W X, Zhang Y, et al. Phys. Stat. Sol. (a), 2008, 205(10) : 2409.
- [16] Brassard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M, et al. Applied Physics Letters, 2005, 87(5) : 051910.
- [17] Wang H C, Yi X J, Li Y. Optics Communications, 2005, 256(4-6) : 305.
- [18] Ruzmetov D, Zawilski K T, Senanayake S D, et al. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(46) : 465204.
- [19] Saitzek S, Guinneton F, Guirleo G, et al. Thin Solid Films, 2007, 516(6) : 891.

Electrical and Optical Phase Transition Properties of Nano Vanadium Dioxide Thin Films

LIANG Ji-ran^{1,4}, HU Ming¹, WANG Xiao-dong², LI Gui-ke³, KAN Qiang⁴, JI An², YANG Fu-hua², LIU Jian³, WU Nan-jian³, CHEN Hong-da⁴

1. College of Electronic Science and Technology, School of Electronic and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China
2. Engineering Research Center for Semiconductor Integrated Technology, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China
3. State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China
4. State Key Lab on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

Abstract Nano-vanadium dioxide thin films were prepared through thermal annealing vanadium oxide thin films deposited by dual ion beam sputtering. The nano-vanadium dioxide thin films changed its state from semiconductor phase to metal phase through heating by homemade system. Four point probe method and Fourier transform infrared spectrum technology were employed to measure and analyze the electrical and optical semiconductor-to-metal phase transition properties of nano-vanadium dioxide thin films, respectively. The results show that there is an obvious discrepancy between the semiconductor-to-metal phase transition properties of electrical and optical phase transition. The nano-vanadium dioxide thin films' phase transition temperature defined by electrical phase transition property is 63 °C, higher than that defined by optical phase transition property at 5 μm , 60 °C; and

the temperature width of electrical phase transition duration is also wider than that of optical phase transition duration. The semiconductor-to-metal phase transition temperature defined by optical properties increases with increasing wavelength in the region of infrared wave band, and the occurring temperature of phase transition from semiconductor to metal also increases with wavelength increasing, but the duration temperature width of transition decreases with wavelength increasing. The phase transition properties of nano-vanadium dioxide thin film has obvious relationship with wavelength in infrared wave band. The phase transition properties can be tuned through wavelength in infrared wave band, and the semiconductor-to-metal phase transition properties of nano vanadium dioxide thin films can be better characterized by electrical property.

Keywords Nano VO₂ thin films; Optical phase transition; Electrical phase transition

(Received Apr. 20, 2009; accepted Jul. 18, 2009)

敬告读者——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2005 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

光谱学与光谱分析期刊社