

利用同步测量研究二氧化钒薄膜的 电学与光学相变特性

杨伟¹, 梁继然^{1,2}, 姬扬^{1*}, 刘剑¹

(1. 中国科学院半导体研究所, 北京 100083;

2. 天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

摘要:利用射频磁控溅射方法在蓝宝石衬底上制备了氧化钒薄膜, X 射线衍射的测量结果表明薄膜的主要成分是多晶二氧化钒. 实现了二氧化钒薄膜半导体-金属相变过程的电阻和五个不同波长下薄膜反射率的同步测量. 实验结果表明, 电学和光学测量都在相变过程中出现回滞曲线, 但是二者的表现形式有明显差别. 当用光学方法探测时, 同一次相变过程中不同区域的反射率曲线几乎完全重合, 证明了薄膜样品的均匀性.

关键词:二氧化钒薄膜; 电学方法; 光学方法; 同步测量; 反射率

中图分类号: O484; O472 **文献标识码:** A

Electrical and optical properties of vanadium dioxide thin film at phase transition

YANG Wei¹, LIANG Ji-Ran^{1,2}, JI Yang^{1*}, LIU Jian¹

(1. Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083;

2. School of electronic and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: Vanadium oxide thin film was deposited on sapphire by RF magnetron sputtering. The XRD measurement result shows that the thin film is mainly composed of polycrystalline vanadium dioxide. The resistance of the thin film and its optical reflectivity at five different wavelengths were measured simultaneously during the semiconductor-metal phase transition. While both resistance and reflectivity measurements show reproducible hysteresis loops, they have quite different appearance. The optical phase transitions of VO₂ at different points are almost the same, thus proving that the sample is uniform.

Key words: vanadium oxide film, electrical method, optical method, simultaneous measurement, reflectivity

PACS: 71.30.+h, 68.60.-p, 78.20.-e

引言

二氧化钒(VO₂)薄膜在 68 °C 附近发生半导体相到金属相的可逆突变^[1]. 在相变过程中, VO₂ 的晶体结构从低温时的单斜金红石结构变为高温时的四方金红石结构, 同时材料的电学、光学、固体比热、磁导率等物理性质也发生可逆性的突变^[2]. VO₂ 的相变温度接近室温, 同时可以通过掺杂等工艺来调节其相变温度. 这些优异的特性, 使得 VO₂ 材料在快速光开关、光存储器、智能窗口等领域有广阔的应用

前景^[3].

VO₂ 的上述应用前景是建立在 VO₂ 的半导体-金属相变特性上的, 所以对 VO₂ 的相变特性进行表征非常必要, 也是相当重要的. 当前对 VO₂ 相变过程进行表征最常用的方法是电学方法, 即测量相变过程中样品的电阻值随温度的变化. 有时也会用光学方法进行表征^[4-5]. 当前对 VO₂ 光学性质的研究主要采用的是傅里叶变换红外光谱技术^[5-8], 研究的波段主要集中在红外-远红外波段, 主要研究的是相变过程中样品的透射率变化^[5-6,8], 对可见光与近红

收稿日期: 2013-02-25, 修回日期: 2014-05-18

Received date: 2013-02-25, revised date: 2014-05-18

基金项目: 国家基础研究项目(2013CB922304); 自然科学基金项目(91021022)

Foundation items: Supported by National Basic Research Program of China(2013CB922304), National Natural Science Foundation of China (91021022)

作者简介 (Biography): 杨伟 (1986-), 男, 山东青州人, 博士研究生, 主要从事氧化钒薄膜材料物理性能的研究. E-mail: mseyang@semi.ac.cn

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: jiyang@semi.ac.cn

外波段的光谱反射率的研究很少. 常规方法中, 同时使用电学和光学方法进行表征时, 电学参数与光学参数是相互独立测量得到的^[5], 即两者无法在同一相变过程中测量得到.

利用射频磁控溅射方法在蓝宝石衬底上制备氧化钒薄膜, 利用 X 射线衍射 (XRD) 测试了薄膜的结晶结构. 使用自己搭建的白光光源分光系统, 实现了 VO₂ 薄膜材料的电阻和可见光-近红外波段不同波长下反射率的同步测量, 通过分析相变过程中 VO₂ 薄膜样品的电阻和不同波长下的反射率随温度的变化, 来研究 VO₂ 薄膜相变过程中的电学和光学相变特性.

1 实验

1.1 VO₂ 薄膜的制备

使用 Alcatel 射频磁控溅射镀膜装置制备氧化钒薄膜, 以高纯金属钒靶 (纯度为 99.99%) 为溅射源, 以双面抛光的蓝宝石 Al₂O₃ 作为基底, 基底置于样品台上, 样品台生长过程中保持旋转状态, 以提高氧化钒薄膜的均匀性. 溅射镀膜前, 抽真空至 2×10^{-5} Pa, 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; 溅射过程中, 溅射压强保持为 6×10^{-2} Pa, 氧分压保持为 2%, 基底温度为室温, 溅射时间为 5 min. 成膜后, 在 450 °C 氮气氛围下进行慢退火热处理. 最终得到厚度为 100 nm 左右的氧化钒薄膜.

1.2 VO₂ 薄膜的性能测试

利用 Rigaku D/max 2500v/pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜样品的晶体结构, 入射 X 射线选用铜线.

利用 Linkam 公司生产的 TMS94-600 温控仪, 实现对 VO₂ 样品的精准控温变化 (精确到 0.1 °C). 样品的电阻测量通过 Keithley 公司的 2400 Sourcemeter, 用四端法测量得到.

使用的光源是 Fianium 公司的 White laser SC450-4 白光光源激光器, 它能够产生波长范围在 450 ~ 1 800 nm 的复合白光. 为了得到单一波长的激光, 搭建了如图 1 所示的分光系统. 将白光通过一个三棱镜进行小角度的分光后, 打到一个电控反射振镜上, 让反射光通过远处的一个狭缝, 以此来获得单一波长的激光. 当对振镜加不同的电压时, 振镜的偏转角度不同, 通过狭缝的激光的波长会发生变化. 通过改变对电控反射振镜所加的直流电压, 即可得到不同波长的单色激光.

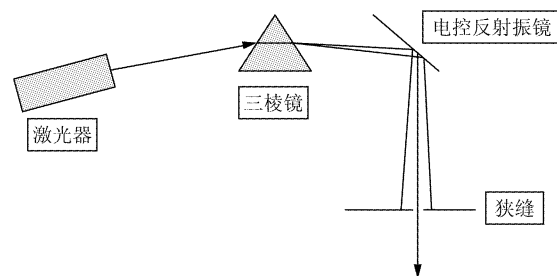


图1 白光光源分光系统

Fig. 1 The system to get monochromatic light from white laser

利用 Labview 编程软件, 可以实现在一次相变过程中样品的电阻和不同波长下样品反射率的同步测量. 实验选取了可见光与近红外波段的 5 个波长 (652 nm、692 nm、735 nm、783 nm、850 nm) 进行反射率的测量.

2 实验结果与讨论

图 2 是氧化钒薄膜样品室温下的 XRD 测试结果, 从图 2 可以看出, 除了蓝宝石衬底的衍射峰, 其余几个主要的衍射峰都对应着单斜 VO₂ 的不同晶向, 这表明制备得到的氧化钒是多晶的, 其成分主要是 VO₂, 其他价态的钒所占的比例很少.

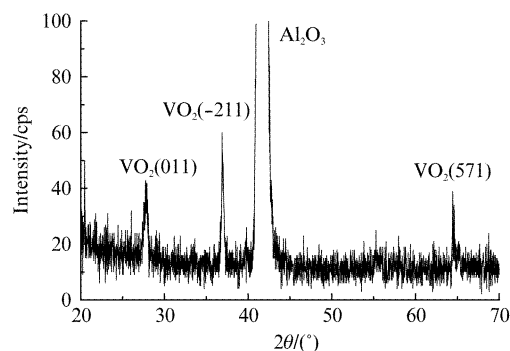


图2 氧化钒薄膜样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectra of vanadium oxide thin film

图 3 是 VO₂ 薄膜的电阻随温度的变化曲线. 样品的电阻相变幅度有将近 3 个数量级的变化, 这表明制备得到的 VO₂ 薄膜样品具有非常明显的半导体-金属相变特性. 同时从图 3 可以看到, VO₂ 薄膜电学相变区间主要在 50 ~ 85 °C, 在此温度区间内, 升温过程跟降温过程中的电阻曲线有明显的回滞.

图 4 是相变过程中 VO₂ 薄膜样品在不同波长下的反射率随温度的变化曲线. 从图 4 可以看出, VO₂ 薄膜在不同波长下的反射率随温度的变化趋势基本是一致的. 在升温过程中, 当温度低于 50 °C 时,

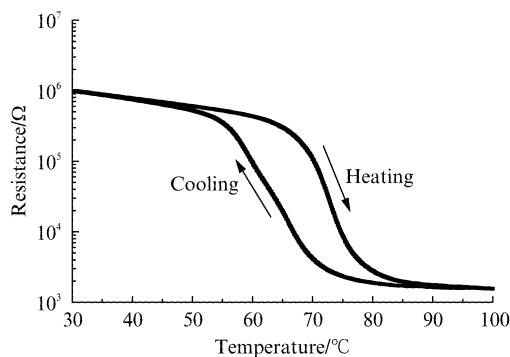


图3 VO₂ 薄膜样品的电阻—温度曲线
Fig. 3 Temperature dependence of the resistance of VO₂ thin film

样品的反射率基本保持不变;温度超过 50 °C 以后,样品的反射率随温度的升高逐渐减小;温度达到 85 °C 以后,薄膜的反射率又基本保持不变. VO₂ 薄膜的光学相变主要发生在 50 ~ 85 °C 之间,与电学相变的温度区间相同,这表明薄膜的光学相变与电学相变发生在同一过程中.

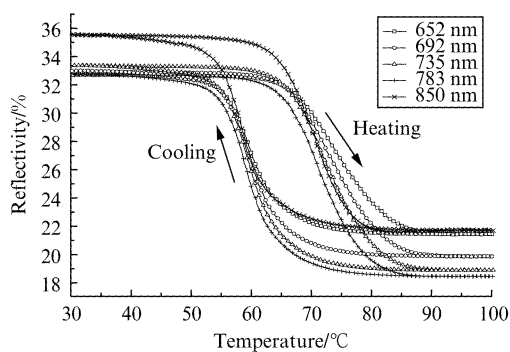


图4 VO₂ 薄膜样品的反射率—温度曲线
Fig. 4 Temperature dependence of the reflectivity of VO₂ thin film

参照 D. Brassard 所采用的方法^[9],对相变过程中的电学参数进行分析.将电阻的对数值对温度求一阶导数,对得到的曲线进行高斯拟合,如图 5 所示,拟合得到的高斯曲线的顶点即为 VO₂ 薄膜样品的相变温度点,高斯曲线的半高宽表征相变持续温度宽度.由图 5 可以看出,升温过程中的相变点 $T_c^H = 72.8\text{ }^\circ\text{C}$,相变持续温度宽度为 $7\text{ }^\circ\text{C}$;而降温过程中的相变点 $T_c^C = 63.3\text{ }^\circ\text{C}$,相变持续温度宽度为 $12\text{ }^\circ\text{C}$.样品在升温过程与降温过程的相变宽度 $\Delta T = T_c^H - T_c^C = 9.5\text{ }^\circ\text{C}$.同时,升温过程中的相变持续温度宽度小于降温过程中的相变持续温度宽度.

对光学参数进行分析的方法与电学分析方法类

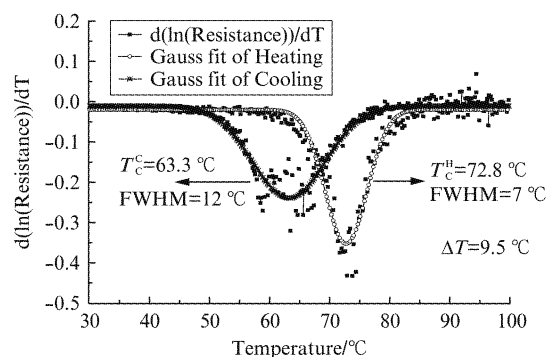


图5 VO₂ 薄膜样品的电学相变特性分析曲线
Fig. 5 The electrical properties of VO₂ at phase transition

似.将反射率对温度的一阶导数曲线进行高斯拟合,如图 6 所示.图 6 是对以 735 nm 激光的反射率为处理对象得到的结果.由图 6 可以看出,当用 735 nm 激光进行表征时,VO₂ 薄膜样品的升温相变点 $T_c^H = 72.7\text{ }^\circ\text{C}$,相变持续温度宽度为 $11.5\text{ }^\circ\text{C}$;而降温过程中的相变点 $T_c^C = 59.5\text{ }^\circ\text{C}$,相变持续温度宽度为 $6.8\text{ }^\circ\text{C}$.升温过程与降温过程的相变宽度 $\Delta T = T_c^H - T_c^C = 13.2\text{ }^\circ\text{C}$.

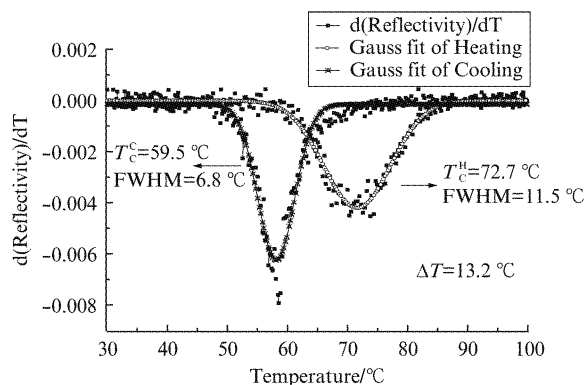


图6 VO₂ 薄膜样品在 735 nm 处的相变特性分析曲线
Fig. 6 The optical properties of VO₂ thin film at 735 nm at phase transition

当用电学方法对样品进行探测时,探测的是电极范围内整块薄膜材料的电学性质;而当用光学方法探测时,探测的是激光照射的光斑范围内样品的光学性质.为了研究同一块样品不同区域的反射率的变化性质,将探测激光波长固定在 735 nm,在样品的加热过程中,用电控平移台控制样品移动,实现同一次相变过程中三个不同点处的反射率测量.实验结果如图 7 所示,三个不同点处的反射率曲线在相变区间几乎完全重合,这表明同一块样品不同区域处的光学反射率的变化是一致的,这从侧面证明

了制备得到的样品具有比较好的均匀性. 三条反射率曲线的些许差异是由于不同点处的反射率的细微差别导致的.

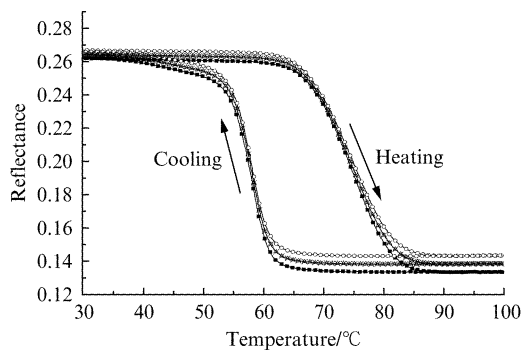


图7 VO₂ 薄膜样品不同点处的反射率—温度曲线
Fig. 7 Reflectivity versus temperature of VO₂ at different positions

对电学方法和光学方法的表征结果进行比较可以发现,两者存在明显的偏差. 相变是材料本身的性质,不会因探测方法的不同而改变,这两者的差别在于对光学方法和电学方法的相变参数的定义不同导致的. 制备得到的 VO₂ 薄膜是多晶的,多晶 VO₂ 薄膜内各晶粒的相变过程是相互独立的. 多晶 VO₂ 薄膜相变的开始阶段,部分 VO₂ 晶粒由半导体相转变为金属相,金属相的晶粒之间是相互孤立的,随着温度的继续升高,转变为金属相的 VO₂ 晶粒逐渐增加,金属相的晶粒之间互相连接,逐渐长大,最后连接成片,相变过程完成^[10]. 不同晶粒发生相变的过程不同,对样品的电学和光学性能的影响也不同:电学性能主要与样品内电荷传输通路的形成有关,而光学性能主要与材料中半导体相所占的比例有关^[4].

用光学方法进行表征,不会对样品有任何破坏,与电学方法相比,不需要制备电极等额外的工艺,光学方法是一种无损的测试方法,不会存在其他不利因素的影响.

3 结论

利用射频磁控溅射技术,制备得到了氧化钒薄膜样品,XRD 的测试结果表明薄膜的主要成分是多晶 VO₂. 利用搭建的白光光源分光系统,实现了 VO₂ 薄膜样品在半导体—金属相变过程中的电阻和不

同波长下的反射率的同步测量. 测量结果表明,相变过程中的电阻跟不同波长下的反射率均存在可逆性的突变,电学相变区间与光学相变区间基本相同,这表明材料的电学相变与光学相变是同一过程. 相变过程中的光学方法表征结果与电学方法的表征结果有比较明显地区别;当用光学方法探测时,不同区域的光学变化性质基本相同,从侧面证明了样品具有相当好的均匀性.

References

- [1] Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1): 34–36.
- [2] CHEN Chang-Qi, ZHU Wu, GAN Shu-Yi, *et al.* Growth and phase transition studies of VO₂ thin film[J]. *Vacuum Science and Technology* (陈长琦,朱武,干蜀毅,等,二氧化钒薄膜制备及其相变机理研究分析. *真空科学与技术*). 2001, **21**(6): 452–456.
- [3] PAN Meng-Xiao, CAO Xing-Zhong, LI Yang-Xian, *et al.* Microstructural features of DC sputtered Vanadium oxide thin film[J]. *Acta Physica Sinica* (潘梦霄,曹兴忠,李养贤,等,氧化钒薄膜微观结构的研究. *物理学报*). 2004, **53**(6): 1956–1959.
- [4] Rozen J, Lopez R, Haglund R F, *et al.* Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadium dioxide films[J]. *Applied Physics Letters*. , 2006, **88**(8): 081902.
- [5] LIANG Ji-Ran, HU Ming, WANG Xiao-Dong, *et al.* Electrical and optical phase transition properties of nano vanadium dioxide thin films[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (梁继然,胡明,王晓东,等,纳米二氧化钒薄膜的电学与光学相变特性. *光谱学与光谱分析*). 2010, **30**(4): 1002–1007.
- [6] LIANG Ji-Ran, HU Ming, WANG Xiao-Dong, *et al.* Phase transition of vanadium oxide films annealed with different methods[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (梁继然,胡明,王晓东,等,不同升温热处理方式二氧化钒薄膜的制备与光学相变特性. *红外与毫米波学报*). 2010, **29**(6): 457–460.
- [7] Li W W, Yu Q, Liang J R, *et al.* Intrinsic evolutions of optical functions, band gap, and higher-energy electronic transitions in VO₂ film near the metal-insulator transition region[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(24): 241903.
- [8] Lee K W, Kweon J J, Lee C E, *et al.* Infrared-wave number-dependent metal-insulator transition in vanadium dioxide nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters* 2010, **96**(24): 243111.
- [9] Brassard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M, *et al.* Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(5): 051910.
- [10] Qazilbash M M, Brehm M, Chae B G, *et al.* Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging[J]. *Science*, 2007, **318**(5857): 1750–1753.