第 37 卷第 5 期
2018 年 10 月

红外与毫米波学报
J. Infrared Millim. Waves

Vol. 37, No. 5
October, 2018

文章编号: 1001 - 9014(2018)05 - 0595 - 05

DOI: 10.11972/j.issn.1001 - 9014.2018.05.012

利用噪声谱表征二氧化钒薄膜的光学相变特性

尚雅轩[1,2], 梁继然[3], 刘 剑[1,2], 赵一瑞[3], 姬 扬[1,2*]

(1. 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;
2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049;
3. 微电子学院, 天津大学, 天津 300072)

摘要: 利用自主搭建的实验系统, 同步实时地测量了热致相变材料二氧化钒(VO_2)薄膜在相变过程中的反射率及其涨落(噪声谱). 实时傅里叶变换采集卡测得的噪声谱不仅可以像反射率测量一样给出样品的相变温度(55℃), 还在样品的高温区金属相里发现了一个明显的噪声峰(位于 15 ~ 20 MHz), 而低温区半导体相的噪声谱几乎是平坦的. 这种噪声峰也反映了薄膜样品中低温半导体相和高温金属相的晶体结构差异. 噪声谱测量可以广泛地应用于相变材料的研究.

关 键 词: 二氧化钒薄膜; 噪声谱; 同步测量; 半导体-金属相变; 反射率

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Optical phase transition properties of vanadium dioxide thin film characterized by noise spectra

SHANG Ya-Xuan[1,2], LIANG Ji-Ran[3], LIU Jian[1,2], ZHAO Yi-Rui[3], JI Yang[1,2*]

(1. State Key Laboratory for Supperlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;
2. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. School of Microelectronics, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The reflectance of thermochromatic material vanadium dioxide (VO_2) and its fluctuation (noise spectrum) were measured simultaneously during the semiconductor-metal phase transition via self-built experimental system. The noise spectra were measured by a Data-Acquisition Card with real time fast Fourier transforms (FFTs-DAC), showing the same phase-transition temperature (55℃) of the sample as that measured via reflectance measurement. A significant noise peak (around 15 ~ 20 MHz) was found in high temperature regime (the metal phase), while being almost flat in low temperature regime (the semiconductor phase). Such a noise peak also reflects that the low-temperature semiconductor phase and the high-temperature metallic phase have different crystal structures. Noise spectroscopy may be widely used to study phase-transtion materials.

Key words: vanadium dioxide thin film, noise spectrum, simultaneous measurement, semiconductor-metal transition, reflectance

PACS: 71.30. +h, 68.60. -p, 78.20. -e, 72.70. +m

引言

二氧化钒(VO_2)薄膜是一种具有半导体-金属相变特性的热致相变材料, 随着温度的升高, VO_2 薄膜的晶体结构将发生可逆突变, 导致由低温单斜金红石结构向高温四方金红石结构的转变[1-2]. 1949

收稿日期: 2018-01-08, 修回日期: 2018-08-11 Received date: 2018-01-08, revised date: 2018-08-11
基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2016YFA0301202); 国家自然科学基金(11674311, 61674146)
Foundation item: Supported by National Basic Research Program of China (2016YFA0301202); National Natural Science Foundation of China (11674311, 61674146)
作者简介(Biography): 尚雅轩(1990-), 女, 河北邯郸人, 博士研究生, 主要研究领域为二氧化钒薄膜等材料噪声谱的研究. E-mail: yaxuanhd@semi.ac.cn
* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: jiyang@semi.ac.cn

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

年，N. F. Mott 理论上预言了半导体-金属相变的存在[3]. 1959 年，F. J. Morin 利用电导率测量的方法，首次发现二氧化钒在 68℃ 附近发生了由半导体相向金属相转变[4]. 在相变前后，VO_2 薄膜的电学、光学、机械性能(例如折射率、磁导率以及比热等物理性质)会发生可逆性的突变，因而成为存储器、传感器、微测热辐射计、智能窗口、MEMS 器件、光开关等电学、光学器件的理想功能材料，近年来一直是物理学研究的热点之一[5-8].

对 VO_2 薄膜相变过程的表征常用方法有电学方法和光学方法[9-12]，通过测量相变前后样品的电阻率和透射率随温度的变化，来得到相变温度点即变化率最大时的温度值[13-15]. 本文中采用光学方法，通过自主搭建的实验系统，在测量 VO_2 薄膜样品在半导体-金属相变过程中的反射率的同时，利用实时傅里叶变换采集卡(FFTs-DAC)[16]对其噪声谱(即反射率涨落的频谱响应，0-30 MHz)进行了同步的实时测量. 实验结果表明，噪声谱同样可以得到样品的相变温度为 55℃，与反射率测量得到的结果一致，并且处于高温区金属相的噪声谱在 15-20 MHz 的区间内有一个明显的噪声峰，而低温区半导体相的噪声谱几乎是平坦的. 高温区和低温区噪声谱特性的差别也反映了薄膜样品的相变成分在这两个温区具有不同的晶体结构.

1 实验系统及原理

用来同步测量 VO_2 薄膜的反射率和噪声谱随温度变化曲线的实验系统如图 1 所示. 光源采用的是 Fianium 公司生产的超连续白光光源(White laser SC450-4 型)，能够产生波长范围为450 ~ 1 800 nm的复合白光，我们通过三棱镜对白光进行小角度分光后，通过干涉滤光片选出波长在 632.8 nm 左右的光，经过衰减片和很窄的狭缝对光束进行衰减和整形. 准单色激光通过半透半反镜分为两束，一路参考光(光强为 I_0)直接进入光电探测器 1(D1)，作为对照组来监测激光自身光强及其起伏(噪声)；另外一路经过透镜汇聚到样品上，反射出来的光被分为两束，一束光(光强为 I_R)被光电探测器 2(D2)收集，用于测量样品的反射率；另外一束经汇聚后进入光电探测器 3(D3)，由此得到的电信号传送至实时傅里叶变换采集卡 FFTs-DAC 进行时域到频域的转换，从而得到噪声谱. D1 和 D2 是低频光电探测器(New Focus-M2307，响应频率 1 MHz)，D3 是高频光电探测器(New Focus-M1807，响应频率 80 MHz).

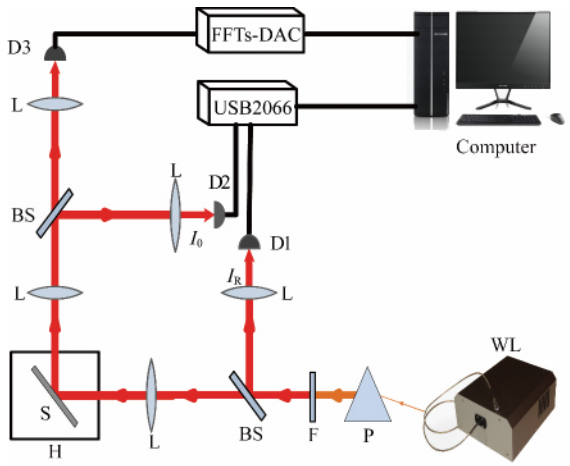

图 1 同步测量 VO_2 薄膜的反射率和噪声谱随温度变化的实验系统(WL: 白光激光器; P: 三棱镜; F: 干涉滤光片(632.8 nm); BS: 分束镜; L: 透镜; D: 光电探测器; H: 控温台和温度控制器)

Fig. 1 Schematics of the reflectance and noise spectrum measurement system for VO_2 thin film (WL: White Laser; P: Prism; F: Interference Filter (transmission peak at 632.8 nm); BS: Beam Splitter; L: Lens; D: Detector; H: Heating/ cooling stage and temperature controller)

样品是蓝宝石 Al_2O_3 衬底上生长的 VO_2 薄膜，由直流对靶磁控溅射镀膜机及快速热处理系统制备得到，相变温度为 55℃. 样品置于 Linkam 控温台中，其温度由 THMS94 温控仪结合充有液氮的冷却系统来控制. 由 USB2066 数据采集卡(采样频率 1 MHz)收集 D1 和 D2 测量的光强数据，得到反射率随温度的变化曲线；利用 FFTs-DAC 对 D3 的光电数据进行实时的傅里叶变换和累加，得到噪声谱随着温度的变化关系. 这样就同步实时地得到了样品在整个温度变化范围内(10 ~ 100℃)的反射谱和噪声谱.

2 实验结果及讨论

样品的变温过程分为升温和降温两个阶段，温度区间均为 10 ~ 100℃，变温速率为 2℃/min. 反射率($R = I_R/I_0$)-温度变化曲线表现出明显的回滞行为，如图 2(a)所示. 在升温过程中，当温度低于 50℃时，VO_2 薄膜样品的反射率几乎保持不变；当温度在 50 ~ 70℃之间时，反射率随着温度的升高迅速降低，此时样品由半导体相突变为金属相；当温度高于 70℃时，薄膜相变完成，反射率几乎不随温度改变而改变. 降温过程中反射率快速变化的区间移动到了 40 ~ 60℃之间. 升温过程中反射率变化最快的温度为 60℃；而在降温过程中，50℃时的反射率变

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化最大. 由此得到相变温度为 55℃.

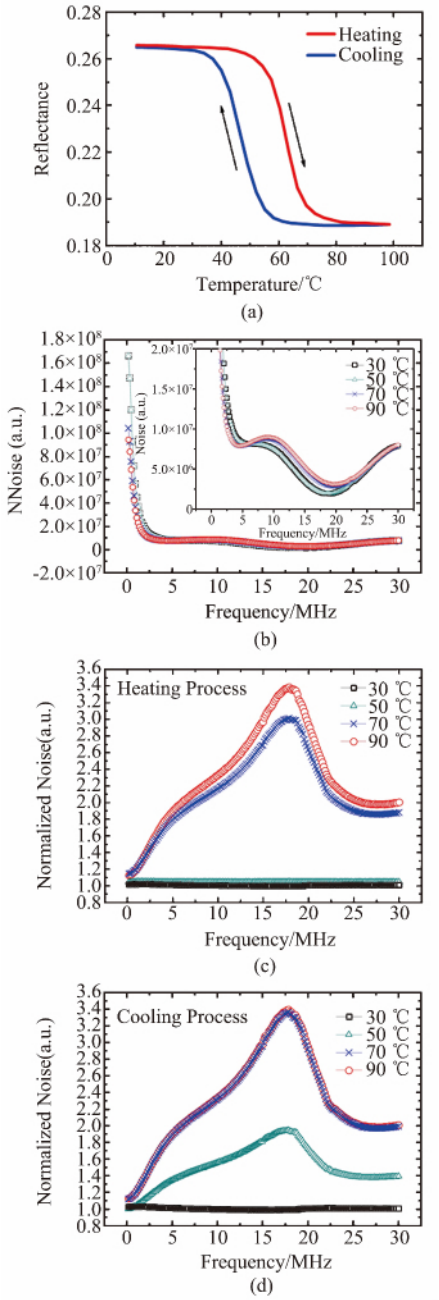

图 2　(a) VO_2 薄膜样品的反射率-温度变化曲线. (b) 升温过程中的 4 条噪声谱原始数据,插图是放大后的噪声谱原始数据,(c) 升温过程中归一化后的 4 条噪声谱数据,(d) 降温过程中归一化后的 4 条噪声谱数据. 样品温度分别为 30℃、50℃、70℃和 90℃

Fig. 2　(a) Reflectance vs temperature for VO_2 thin film. (b) Four traces of noise spectra (raw data) during the heating process, with the insert being the zoom-in picture. (c) Four normalized noise spectra during the heating process. (d) Four normalized noise spectra during the cooling process. The temperatures of sample are 30℃、50℃、70℃ and 90℃, respectively

噪声谱是反射率涨落的频谱,它是与反射谱同时测量的. 基于 FPGA 的实时傅里叶变换数据采集卡(FFTs-DAC) 采样率为 1 GS/s,分辨率为 31.3 kHz,输入范围为 ±0.5 V. 典型的噪声数据如图 2(b) 所示,分别给出了升温过程中 30℃、50℃、70℃和 90℃的实验结果. 可以看到,随着频率的增加,噪声迅速下降. 为了更好地比较噪声谱随着温度的变化关系,我们对噪声谱进行了归一化处理: 为了消除温度变化过程中样品反射率变化带来的影响,不同温度下的噪声曲线都用反射率来归一化(除以反射率的平方值,因为噪声谱正比于反射光强的功率谱); 为了在相同的基础上比较不同频率的噪声随温度的变化,所有温度的噪声谱再除以 10℃时的噪声谱线. 最终的结果如图 2(c) 所示. 可以看出,30℃和 50℃时的噪声行为类似,而 70℃和 90℃时发生了显著的变化,在 18 MHz 处达到一个峰值. 降温过程中归一化的结果如图 2(d) 所示,70℃和 90℃时的噪声行为类似于升温过程,而 50℃时的噪声谱与升温过程中的发生了明显的变化,这是由于降温与升温过程的相变区间不同,30℃时的噪声谱仍然平坦.

样品升温过程(图 3(a)) 和降温过程(图 3(b)) 中归一化的噪声频谱-温度变化关系反映了 VO_2 薄膜的相变过程. 每组数据包含 45 个温度点(从 10℃到 100℃,每 2℃一条噪声谱),噪声谱的频谱范围是 30 kHz ~ 30 MHz,最小频率间隔是 31.3 kHz. 伪彩色图给出了归一化的噪声强度随着温度和频率的变化关系. 在升温过程中(图 3(a)),起初的噪声谱比较平坦,但是在 60 ~ 70℃附近,迅速抬升,不同频率的噪声强度不同,峰值出现在 18 MHz 左右. 在降温过程中(图 3(b)),噪声迅速下降的温区是 40 ~ 60℃. 这些对应于 VO_2 薄膜半导体相和金属相的温度转变区间,与反射率测量的结果一致. 所以,这种噪声峰在高温区和低温区的差别,同样反映了薄膜样品相变成分具有不同的晶体结构.

在图 4(a) 把反射率-温度变化曲线(图 2(a)) 和 18 MHz 的噪声-温度变化曲线画在一起,可以明显地看出,二者反应的相变温度区间基本相同,所以噪声谱-温度变化关系也可以用来判断 VO_2 薄膜的相变特征. 不仅如此,噪声谱还能给出更多的信息. 图 4(b) 给出了升温和降温过程中几个不同频率的噪声-温度变化曲线(分别是 3 MHz、8 MHz、13 MHz、18 MHz、23 MHz、28 MHz,对应于图(3) 中箭头处的频率). 为了更方便地看出噪声-温度的回滞区间,我们再一次把噪声的幅度进行归一化,如图 4(c) 所

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

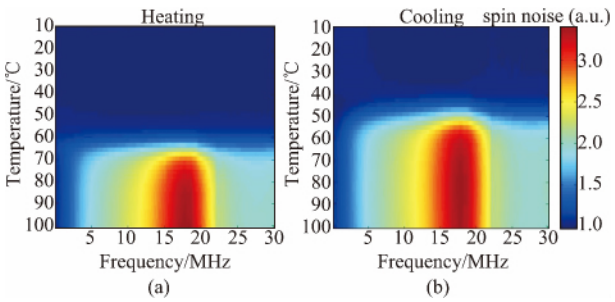

图3 VO_2 薄膜样品的噪声谱-温度变化曲线(a) 升温过程中;(b) 降温过程中

Fig. 3 Noise spectra vs temperature for VO_2 thin film when (a) heating; (b) cooling

示. 可以看到,18 MHz 的噪声(幅度最大,见图 4(b))对应的回滞区间的宽度(ΔT)最大,而 13 MHz 和 23 MHz 次之,8 MHz 和 28 MHz 再次之,3 MHz 最小. 这是因为磁控溅射产生的样品不是单晶,而是多晶结构,晶粒尺寸不同的二氧化钒不仅具有不同的相变温度,也有着不同的频率响应.

3 结论

自主搭建的实验系统可以同步测量 VO_2 薄膜的反射率-温度和噪声谱-温度变化关系的曲线,反射谱和噪声谱测量结果给出了相同的半导体-金属相变温度(55℃). 分析实时傅里叶变换采集卡得到的噪声谱数据(0~30 MHz)可知,在半导体相时,噪声谱几乎是平坦的;而在金属相时,噪声行为发生了显著的变化,并且噪声谱在 15~20 MHz 之间存在一个明显的峰. 这种噪声峰也反映了样品薄膜中相变成分在高温区和低温区具有不同的晶体结构. 噪声谱测量是一种无损的光学方法,可以作为研究相变材料的一种普适手段.

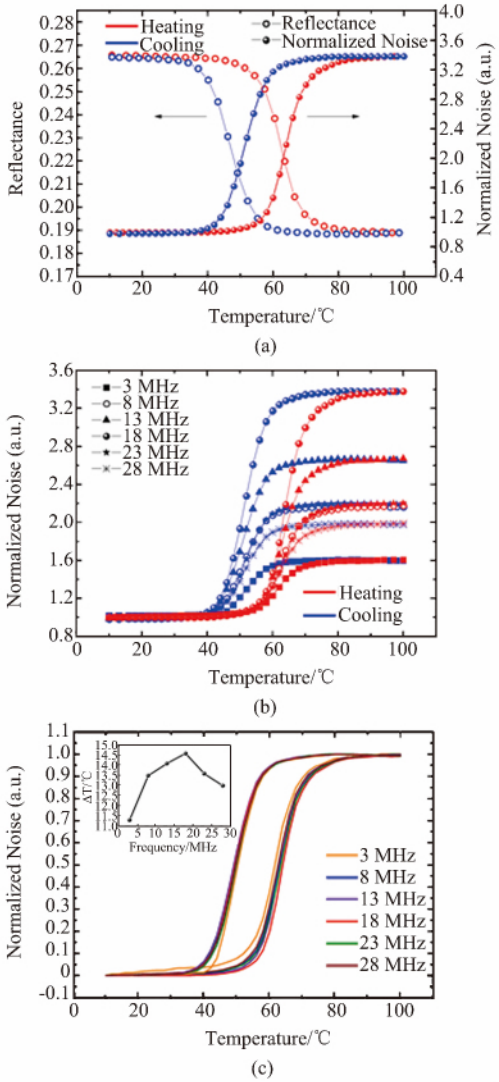

图4 (a) 反射率-温度变化曲线和 18 MHz 的噪声-温度变化曲线,(b) VO_2 薄膜样品的典型频率下噪声谱-温度变化曲线,(c) 归一化后的 VO_2 薄膜样品的典型频率下噪声谱-温度变化曲线,插图是不同频率下噪声谱回滞区间的宽度

Fig. 4 (a) The reflectance vs temperature curve and the noise at 18 MHz vs temperature curve. (b) The noise at specified frequency vs temperature for VO_2 thin film. (c) The normalized noise spectra vs temperature at specified frequency for VO_2 thin film, the insert shows the width of the normalized noise spectra vs frequency

References

[1] Yang Z, Ko CY, Ramanathan S, *et al*. Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions [J]. *Annual Review of Materials Research*. 2011, **41**: 337-367.

[2] WANG Shu-Fen, LIU Min-Su, KONG Ling-Bing, *et al*. Recent progress in VO_2 smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties [J]. *Progress in Materials Science*. 2016, **81**: 1-54.

[3] Mott N F. The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals [J]. *Proceedings of the Physical Society. Section A*. 1949, **62**(7): 416-422.

[4] Morin F J. Oxides which show a metal-to insulator transition at the neel temperature [J]. *Physical Review Letters*, 1959, **3**(1): 34-36.

[5] Driscoll T, Kim H T, Chae BG, *et al*. Memory Metamaterials [J]. *Science*, 2009, **325**(5947): 1518-1521.

[6] Kocer H, Butun S, Banar B, *et al*. Thermal tuning of infrared resonant absorbers based on hybrid gold-VO_2 nanostructures [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **325**(5947): 1518-1521.

[7] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D. Electrical switching and Mott transition in VO_2 [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, **12**(41): 8837-8845.

(下接第 641 页)

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Earth Observ. Remote Sens. 2016. http://ieeexplore.ieee.org/document/7569014/.

[23] Cui J, Li X, Zhao L. Nonlinear spectral mixture analysis by determining per-pixel endmember sets [J]. *IEEE Geosci. Remote Sens. Lett.*, 2014, **11**(8): 1404-1408.

[24] Qu Q, Nasrabadi N M, Tran T D. Abundance estimation for bilinear mixture models via joint sparse and low-rank representation [J]. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 2014, **52**(7): 4404-4423.

[25] Ma L, Chen J, Zhou Y, *et al.* Two-step constrained nonlinear spectral mixture analysis method for mitigating the collinearity effect [J]. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 2016, **54**(5): 2873-2886.

[26] Heinz D C, Chang C. Fully constrained least squares linear spectral mixture analysis method for material quantification in hyperspectral imagery [J]. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 2001, **39**(3): 529-545.

[27] Broadwater J, Chellappa R, Banerjee A, *et al.* Kernel fully constrained least squares abundance estimates [C]. Barcelona: 2007.

[28] Bioucas-Dias J M, Nascimento J M P. Hyperspectral subspace identification [J]. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 2008, **46**(8): 2435-2445.

[29] Swayze G, Clark R, Sutley S, *et al.* Ground-truthing AVIRIS mineral mapping at Cuprite, Nevada [J]. *Summaries of the Third Annual JPL Airborne Geosciences Workshop*, 1992, AVIRIS Workshop JPL Publication: 47-49.

[30] Bethel J, Lee C, Landgrebe D A. Geometric registration and classification of hyperspectral airborne pushbroom data [J]. *International Archives of Photogrammetry and Remote Sensing*, 2000, **33**: 183-190.

(上接第 598 页)

[8] LIU Kai, CHENG Chun, CHENG Zhen-ting, *et al.* Giant-Amplitude, High-Work Density Microactuators with Phase Transition Activated Nanolayer Bimorphs [J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(12): 6302-6308.

[9] LIANG Ji-Ran, HU Ming, WANG Xiao-Dong, *et al.* Electrical and optical phaset 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. 光谱学与光谱学分析). 2010, **30**(4): 1002-1007.

[10] YANG Wei, LIANG Ji-Ran, JI Yang, *et al.* Electrical and optical properties of vanadium dioxide thin films at phase transition [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (杨伟，梁继然，姬扬，等，利用同步测量研究二氧化钒薄膜的电学与光学相变特性. 红外与毫米波学报). 2014, **33**(4): 426-429.

[11] Zhang C, Yang Q, Koughia C, *et al.* Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy [J]. *Thin Solid Films*. 2016, **620**: 64-69.

[12] LIANG Ji-Ran, Li Jing-Peng, Hou Lu-Hui, *et al.* Tunable Metal-Insulator Properties of Vanadium Oxide Thin Films Fabricated by Rapid Thermal Annealing [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, **5**(5): 293-298.

[13] Nakano M, Shibuya K, Okuyama D, *et al.* Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation [J]. *Nature*, 2012, **487**(7408): 459-462.

[14] 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.

[15] Mousavi M, Kompany A, Shahtahmasebi N, *et al.* The effect of solution concentration on the physical and electrochemical properties of vanadium oxide films deposited by spray pyrolysis [J]. *Journal of Semiconductors*, 2013, **34**(10): 103001.

[16] SHI Ping, MA Jian, QIAN Xuan, *et al.* Signal-to-noise ratio of spin noise spectroscopy in rubidium vapor [J]. *Acta Phys. Sin.*, (史平，马健，钱轩，等. 铷原子气体自旋噪声谱测量的信噪比分析. 物理学报) 2017, **66**: 017201.

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net