

文章编号: 1001-9014(2004)04-0317-04

隧道穿透对 Sol-gel 多晶二氧化钒薄膜 电阻率的影响模拟

袁宁¹, 李金华¹, 李 格²

(1. 江苏工业学院 信息科学系, 江苏 常州 213016;
2. 江苏工业学院 计算机系, 江苏 常州 213016)

摘要:在多晶薄膜晶粒-晶界两相结构模型的基础上, 考虑载流子对晶粒间界势垒区的隧穿机制, 在 10°C ~ 100°C 的温度范围内, 模拟了 Sol-gel 多晶二氧化钒薄膜电阻率随温度的变化, 模拟结果与实验结果有较好的吻合. 模拟结果显示, 二氧化钒多晶薄膜的晶界效应限制了薄膜相变时电阻率的变化, 并使薄膜在金属相时呈现负的温度系数.

关键词:二氧化钒多晶薄膜; 两相结构模型; 隧道穿透; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O552.6; TB43; O484.4 **文献标识码:** A

INFLUENCE OF GRAIN BOUNDARY TUNNELING ON THE RESISTIVITY OF THE VO₂ FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD

YUAN Ning-Yi¹, LI Jin-Hua¹, LI Ge²

(1. Department of Information Science, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China;
2. Department of Computer Science and Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Based on the model of the two phases of grain and grain boundary, the grain boundary tunneling of carriers was considered to simulate the change of the resistivity of VO₂ polycrystalline film prepared by Sol-gel method in temperature range of 10°C ~ 100°C. The simulation results were in good agreement with the experiment data. The results indicate that the grain boundary effect decreases the magnitude of resistivity change of VO₂ film during semiconductor-to-metal phase transition, and meanwhile the VO₂ film in metal phase has a negative temperature coefficient of resistivity.

Key words: VO₂ polycrystalline film; two phase model; grain boundary tunneling; sol-gel method

引言

二氧化钒多晶薄膜是一种具有从半导体相向金属相转变的重要光学薄膜. 相变时, 它具有特殊的光学性能, 在转换温度附近的很小温度变化范围内, 薄膜的透光性能可从 80% 变 0.5% 以下^[1], 从而使它在光电开关器件^[2] 和智能窗等领域有广泛的应用前景.

与单晶二氧化钒相比, 多晶二氧化钒薄膜在电学特性上有比较大的差异. VO₂ 单晶在转换温度 68°C 处, 从半导体相转变到金属相, 其电阻率变化可

达 5 个数量级^[1], 在金属相时, 电阻率呈正温度系数. 多晶二氧化钒薄膜在相变过程中, 电阻率的变化通常在 3 个数量级, 而且其金属相的电阻率温度系数仍为负. 为了分析造成这种差异的原因, 对多晶二氧化钒薄膜无序分布的晶粒和晶界建立了两相结构模型, 在此基础上, 考虑载流子对晶粒间界势垒区的隧穿机制, 利用经典近似, 模拟了多晶二氧化钒薄膜电阻率随温度的变化特性, 讨论了晶粒间界对多晶薄膜电学性质的影响. 同时, 对溶胶-凝胶法^[3] 制备的 VO₂ 薄膜的电学特性的测试数据, 与理论模拟结果作了比较.

收稿日期: 2003-04-28, 修回日期: 2004-02-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10175027, 60277019)

作者简介: 袁宁(1966-), 女, 江苏南京人, 副教授, 主要从事功能薄膜材料和非常态器件研究.

Received date: 2003-04-28, revised date: 2004-02-24

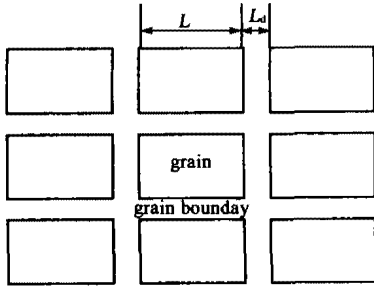


图1 多晶薄膜结构模型
Fig.1 Structure model of polycrystalline film

1 理论模型

二氧化钒多晶薄膜由晶粒和晶界两部分组成,假定晶粒是均匀整齐排列的,长度为 L ,如图1所示.晶界的存在在能带上表现为一个高为 ϕ_{in} ,宽为 W_{in} 的晶粒间界势垒,如图2所示.

根据载流子陷阱模型,晶粒表面的深能级俘获电子后将在界面附近形成一个耗尽层,对应的势垒宽度为 W_b ,高为 V_b .使得载流子从一个晶粒向另一个晶粒输运时需要通过耗尽区势垒,导致载流子迁移率和电导率的降低,电阻率提高.

对多晶薄膜没有加电压时,晶粒间界势垒如图2所示,以晶粒间界中点为 x 轴原点,相对于导带底的势垒 $V(x)$ 可表示为^[4]

$$V(x) = \begin{cases} \phi_{in} & |x| < \frac{W_{in}}{2} \\ V_b \left(\frac{L_d - 2|x|}{2W_{in}} \right) & \frac{W_{in}}{2} \leq |x| \leq \frac{L_d}{2} \\ 0 & |x| \geq \frac{L_d}{2} \end{cases} \quad (1)$$

$L_d = W_{in} + 2W_b$ 为势垒宽度,载流子通过晶粒间界从一个晶粒向另一个晶粒运动时,需以热发射或隧穿方式通过势垒 $V(x)$.

对多晶薄膜进行电阻测量时,设多晶薄膜中平

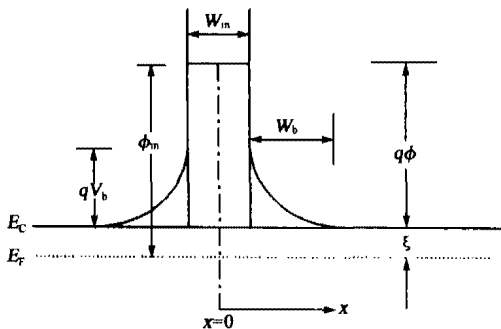


图2 未加电压时晶粒间界附近势垒分布
Fig.2 Potential barrier distribution of grain boundary without voltage on

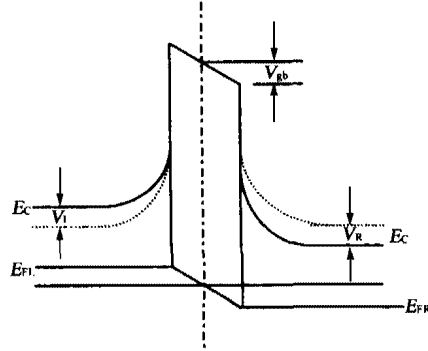


图3 加电压时晶粒间界附近势垒分布
Fig.3 Potential barrier distribution of grain boundary with voltage on

均每个晶粒所加电压为 V_g ,则有

$$V_g = V_{gb} + V_L + V_R.$$

此时能带结构如图3所示.其中 V_{gb} 为加电压后晶界势垒高度的变化, V_L, V_R 分别为晶界左边和右边耗尽区势垒加电压后的高度变化.

2 多晶二氧化钒薄膜的电阻率

对上述晶粒间界的势垒模型,当载流子能量 $E_x > q\phi_{in}$ 情况下,载流子以热发射方式越过晶粒间界势垒;当 $0 < E_x < qV_b$,载流子以完全以隧穿方式通过整个势垒区.

在温度不太低的情况下,大部分载流子应以热发射方式越过耗尽区势垒,以隧穿的方式穿过晶粒间界势垒区,因此只需考虑 $qV_b < E_x < q\phi_{in}$ 的情况.

载流子对势垒 $qV(x)$ 的隧穿几率可近似为

$$D(E_x) = \frac{16E_x (q\phi_{in} - E_x)}{(q\phi_{in})^2} W_{in} \exp\left\{ -\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m^* [q\phi_{in} - E_x]} \right\} \quad (2)$$

其中, m^* 为载流子的有效质量, h 为普朗克常数,而由费米统计可得单位时间内入射到势垒 $qV(x)$,能量处于 $E_x \sim E_x + dE_x$ 的载流子数密度为 $N(T, E_x, \xi) dE_x$

$$= \frac{4\pi m^* kT}{h^3} \ln\left\{ 1 + \exp\left[-\frac{E_x + \xi}{kT} \right] \right\} dE_x. \quad (3)$$

式中 $\xi = E_c - E_f$, k 为玻尔兹曼常数.因此通过晶粒间界的电流密度为

$$J = \frac{4\pi m^* kT}{h^3} \left\{ \int_0^\infty D(E_x) \ln\left[1 + \exp\left(-\frac{E_x + \xi - qV_g/2}{kT} \right) \right] dE_x - \int_0^\infty D(E_x) \ln\left[1 + \exp\left(-\frac{-E_x + \xi + qV_g/2}{kT} \right) \right] dE_x \right\} \quad (4)$$

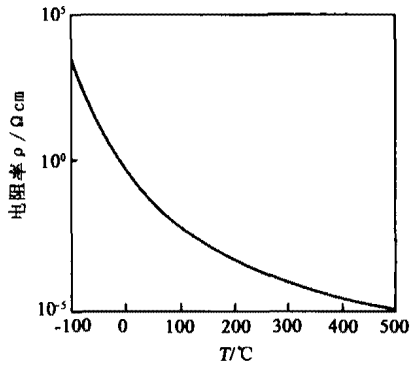


图4 晶粒间界的电阻率的模拟结果
Fig.4 Simulation of the resistivity of grain boundary

由电流密度、电场强度和电阻率的关系

$$J = \sigma \cdot E = \frac{E}{\rho} \quad (5)$$

可以用 MATLAB 软件对上述 J 的表达式(4)作数值计算,模拟出晶粒间界的电阻率与温度的关系,图4是模拟的结果,参照实际测量值和薄膜的 AFM 的^[5],模拟中所用参数:晶界势垒 $\phi_m = 0.8\text{eV}$, 势垒宽度 $W_m = 1\text{nm}$,晶粒上所加电压 $V_g = 0.002\text{V}$, 电场 $E = 1 \times 10^2\text{V/m}$.

根据图1中多晶薄膜的结构模型,多晶二氧化钒薄膜电阻率可写为

$$\rho = \frac{L - L_d}{L} \rho_c + \frac{L_d}{L} \rho_m \quad (6)$$

显然,薄膜电阻率应由氧化钒晶粒的单晶电阻率和由隧穿效应决定的晶界电阻率共同确定.根据文献^[1], VO_2 单晶在半导体相和金属相时的电阻率可写成

$$\begin{aligned} \rho_c &= 1.5 \times 10^{-6} \exp(E_c/kT), & T \leq TC \\ \rho_c &= 2 \times 10^{-9} T, & T > TC \end{aligned} \quad (7)$$

式中,激活能 $E_c = 0.35\text{eV}$. T_c 为二氧化钒的相变温度.单晶氧化钒在金属相时的电阻率约为 10^{-4}Ωcm ,而且随温度的升高而增加,即为正的温度系数.

3 Sol-gel VO_2 多晶薄膜的电阻率随温度变化模拟

用溶胶-凝胶法在二氧化硅衬底上制备了具有良好转换特性的多晶二氧化钒薄膜^[5],其制备方法简述如下:将 V_2O_5 粉末熔化后快速倒入一定量的去离子水中,制成浓度约 0.1Mol 的 V_2O_5 水钒酸溶胶.用旋转涂膜法在 SiO_2/Si 衬底上涂覆 V_2O_5 湿膜,再用快速退火(RTA)法作 450°C , 3min 的热处

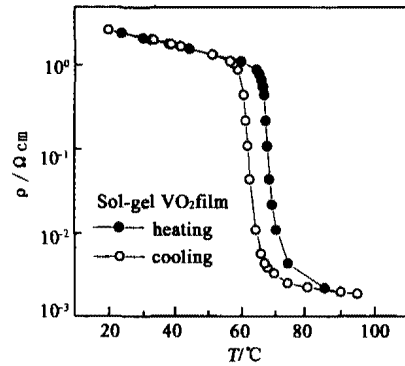


图5 VO_2 电阻率实际测量曲线
Fig.5 The measurement of the resistivity

理,重复多次,得到所需厚度的 V_2O_5 多晶薄膜.将该 V_2O_5 薄膜在 $1 \sim 2\text{Pa}$ 的低真空中作 480°C 的烘烤,最终获得转换温度在 68°C 附近、相变滞豫宽度约 6°C 、室温(22°C)附近热电阻温度系数(TCR)约 1.2% 的二氧化钒多晶薄膜^[5].其半导体相与金属相正逆转换的电阻率曲线如图5所示,从图上可见,相变时 Sol-gel 多晶二氧化钒薄膜的电阻率可降低3个数量级以上,多晶薄膜在金属相时呈现负温度系数.即在温度高于 70°C 时薄膜的电阻率仍然随着温度的升高而降低.

图6显示了根据式(7)画出的氧化钒单晶电阻率随温度的变化曲线(a),根据隧穿模型模拟出的晶界电阻率随温度的变化曲线(b),和用溶胶-凝胶法制备的多晶 VO_2 薄膜电阻率随温度变化的测量结果(用空心圆圈表示).根据溶胶凝胶法制备的 VO_2 薄膜原子力显微镜照片^[5], VO_2 薄膜中晶粒间界较大,晶粒与晶界的比例 $L_d/(L - L_d)$ 取 $0.9/0.1$,则式(6)的多晶二氧化钒薄膜电阻率就表示为 $\rho = 0.9\rho_c + 0.1\rho_m$.图6中(c)线为模拟结果.

可见,用多晶薄膜的晶粒-晶界两相模型,考虑

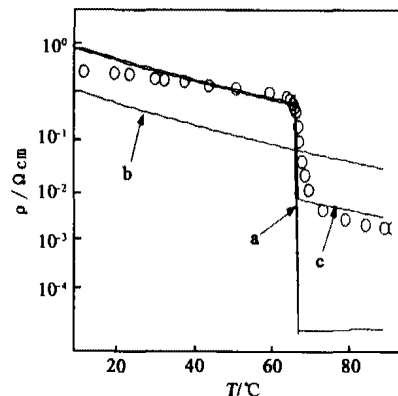


图6 电阻率随温度变模拟曲线
Fig.6 Simulation of the resistivity of the VO_2 film

到载流子对晶界势垒的隧道穿透得到的模拟结果与实验结果基本一致. 将模拟结果与实验结果比较, 可以得出以下几点明显的结论:

1. 由于晶粒间界的存在, 使得多晶二氧化钒薄膜在高于转换温度的金属相的电阻率有很大的提高, 并且由单晶二氧化钒的正温度系数变成了负温度系数.

2. 晶粒间界的存在对多晶二氧化钒薄膜的转换温度的影响不大, 也不明显影响对多晶薄膜半导体相的电阻率影响也不明显.

3. 晶界电阻率主要决定了 Sol-Gel 多晶二氧化钒薄膜金属相的电阻率, 从而导致了薄膜从半导体相向金属相转变时电阻率变化的数量级低于单晶. 因此通过改善薄膜的结晶情况, 提高薄膜的晶粒大小以及薄膜的致密性, 可改善 Sol-gel 多晶二氧化钒薄膜的转换特性.

4 结语

采用多晶薄膜的晶粒-晶界两相结构模型, 用载流子对晶界势垒的隧道穿透, 模拟了溶胶-凝胶法制备的 VO_2 多晶薄膜的电阻率随温度变化的特性, 模

拟结果与实际测量结果基本吻合. 由于在晶粒晶界附近存在晶界势垒, 载流子的隧穿效应使晶界电阻率较高, 由此使得多晶薄膜金属相的电阻率大大提高, 且呈现负的电阻率温度系数, 也导致了 Sol-gel 多晶二氧化钒薄膜从半导体相向金属相转变时电阻率变化的数量级小于单晶.

REFERENCES

- [1] Goodenough J B. The two component of the crystallographic transition in VO_2 [J]. *J. Solid State Chem.*, 1971, **3**: 490—499.
- [2] Hood P J, DeNatale J F. Millimeter-wave dielectric properties of epitaxial vanadium dioxide thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**: 376—381.
- [3] Yuan Ningyi, Li Jinhua, Lin Chenglu. Valence reduction procedure from sol-gel V_2O_5 to VO_2 thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2002, **191**(1—4): 176—179.
- [4] Seto Y W, The electrical properties of polycrystalline silicon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**: 5247—5254.
- [5] YUAN Nin-Yi, LI Jin-Hua, LIN Chen-Lu. Switching property of sol-gel vanadium oxide thin films [J]. *Acta Physica Sinica* (袁宁一, 李金华, 林成鲁. 溶胶-凝胶 VO_2 薄膜转换特性研究. 物理学报), 2002, **151**(4): 852—856