

快速热处理温度对纳米结构二氧化钒薄膜相变特性的影响

梁继然, 李景朋, 侯露辉, 李娜, 刘星, 胡明

(天津大学, 天津 300072)

摘要: 采用射频磁控溅射方法在单晶硅基底表面制备了单一相纳米结构二氧化钒 (VO_2) 薄膜, 相变幅度超过 2 个量级; 利用快速热处理设备对 VO_2 薄膜进行热处理, 研究氮气气氛下快速热处理温度对 VO_2 相变特性的影响。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、高精度透射电子显微镜和四探针测试仪对热处理前后薄膜的结晶结构、表面形貌和电学相变特性分别进行了测试。实验结果表明, 快速热处理状态下, 温度为 300 °C 时, VO_2 薄膜的电阻相变幅度由 200 倍增加到 277 倍, 但是当温度超过 350 °C 后, 相变性能迅速变差, 相变幅度由 2 个量级下降为小于 1 个量级, 当温度超过 500 °C 时, 相变特性消失; 热处理温度升高的过程中, 单斜 VO_2 (011) 结晶结构逐渐消失, 薄膜的成分转变为 V_4O_7 ; 快速热处理过程中薄膜内的颗粒尺寸保持不变。研究结果将有助于增强对 VO_2 薄膜在温度差异大、变化速度快环境中的特性进行分析与应用。

关键词: 二氧化钒; 快速热处理; 绝缘体-金属相变特性

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2197-06

二氧化钒 (VO_2) 是一种具有热致变色效应的过渡金属氧化物。热激励作用下, VO_2 在 68 °C 发生低温单斜金红石结构半导体相到高温四方金红石结构金属相的转变^[1]。相转变过程中, 除了晶格结构的变化, 还伴随着电子浓度的突变^[2-4], 引起了电学、光学性能在两相之间的可逆超快突变。突变特性使 VO_2 在非制冷红外探测器、生物传感器、光学调制器、智能窗、激光防护等领域都有广泛的应用前景^[5-9]。

激光技术的进步和日益成熟使其在高能致盲武器中获得了应用, 对人眼和相关的探测器件进行热损坏^[10]。如何有效对抗激光致盲, 保护人眼和探测器不受破坏, 成为了激光防护领域研究的重要内容。 VO_2 由于具有超快绝缘体-金属相变特性, 受到了人们的普遍关注^[11]。在超短激光脉冲的激励作用下, VO_2 能够在皮秒量级的时间内发生绝缘体相到金属相的转变^[12], 能够有效地将激光反射回去, 起到了对抗致盲的作用。随着激光强度的增加, 在和 VO_2 相互作用的过程中, VO_2 不可避免地受到热量的快速冲击, 这种热的冲击作用通常会在薄膜表面产生上百度, 甚至几百度的高温。 VO_2 在快速升温环境中进行应用, 温度对其相变特性的影响是人们普遍关心的问题。但是到目前为止, 还很少有关于快速升温温度对 VO_2 相变特性影响的系

统研究见于报道。

本研究采用射频磁控溅射方法在镀有二氧化硅 (SiO_2) 缓冲层的单晶硅基底表面制备单一相纳米结构 VO_2 薄膜, 然后利用快速热处理 (rapid thermal annealing, RTA) 设备在氮气气氛下对 VO_2 薄膜进行了快速热处理研究, 获得了快速热处理温度对 VO_2 薄膜, 包括相变特性如相变温度 T_c 、相变幅度 M 、热滞回线宽度 W 以及表面形貌和结晶结构的影响规律。

1 实验

首先采用等离子体增强化学气相沉积方法在清洗干净的单晶硅 (Si (100)) 基底表面沉积 SiO_2 缓冲层, 厚度为 90 nm; 然后采用射频磁控溅射方法在 SiO_2/Si 基底表面制备 VO_2 薄膜。 VO_2 薄膜的制备条件为以高纯金属钒靶 (99.99%) 作为溅射源, 靶材直径为 200 mm, 基片置于样品台上, 样品台可旋转, 以提高 VO_2 薄膜的均匀性; 溅射镀膜前真空室预抽真空至 2×10^{-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 VO_2 薄膜前, 向真空室内只通入氩气进行预溅射, 以清洁金属钒靶表面, 溅射时间约 10~20 min; VO_2 薄膜沉积过程中,

收稿日期: 2016-08-20

基金项目: 国家自然科学基金 (61471264, 61101055)

作者简介: 梁继然, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 天津大学微电子学院, 天津 300072, 电话: 022-27402372, E-mail: liang_jiran@tju.edu.cn

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, 溅射功率为 180 W. 成膜后, 在 450 °C 氮气氛围下进行热处理, 保持时间为 1 h.

将制备好的 VO₂ 薄膜样品进行切割, 分成 6 块相同的部分分别进行热处理. 热处理设备采用快速退火炉 (Allwin 公司的 AG610), 在不同温度的氮气氛围下进行热处理, 热处理温度分别为 300, 350, 400, 450 和 500 °C, 该设备的升温速率为 50 °C/s, 热处理过程中到达设定温度后, 最大过冲温度小于 2 °C, 能够保证快速热处理温度的精确性, 快速热处理保温时间均为 10 s. 热处理完成后, 在风冷和水冷的作用下, 迅速将温度降至 100 °C 以下.

利用 RigakuD/max2500v/pc 型 X 射线衍射仪 (X ray diffraction, XRD) 测量 VO₂ 薄膜的结晶状况, 入射 X 射线选用铜线 ($\lambda_{Cu \text{ K}\alpha} = 0.154 \text{ 06 nm}$); 利用 HitachiS480 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测 VO₂ 薄膜的表面形貌; 利用高精度透射电子显微镜 (HrTEM) 观察了晶粒的晶格结构. 采用 RTS-8 型四探针测试仪测量薄膜的热致相变特性: 方块电阻随温度的变化情况, 控温精度为 0.1 °C.

2 结果与讨论

在已有的 VO₂ 薄膜制备技术基础上^[13], 进行了 VO₂ 薄膜的制备. 所获得薄膜的电阻温度特性如图 1 所示. 从图中可以看出, 室温附近, 薄膜的方块电阻为 324 kΩ, 随着温度的增加, 方块电阻逐渐下降, 当温度超过 65 °C 时, 电阻值出现急剧地下降, 86 °C 时为 1.62 kΩ, 变化 200 倍, 下降的幅度超过 2 个量级, 并具有可逆性. 这表明, 新制备的薄膜具有单斜金红石 VO₂ 所具备的优异的绝缘体金属相变特性^[1].

一般情况下, VO₂ 薄膜在常温氮气环境中是稳定的, 不容易发生氧化或者还原反应. 因此, 在快速热处理条件下, 首先对 VO₂ 薄膜进行了 300 °C/10 s 的热处理, 后续热处理温度依次为 350, 400, 450 和 500 °C.

热处理后 VO₂ 薄膜的电阻温度相变特性曲线如图 1 所示. 可以看出, 相对于热处理前, 经过 300 °C 快速热处理后, VO₂ 薄膜的室温 (半导体相) 和高温 (金属相) 方块电阻均出现了下降, 分别为 158.79 和 0.573 kΩ, 改变 277 倍, 而在 300~350 °C 的温度范围内, 薄膜在两相的方块电阻几乎保持不变, 但是超过 350 °C 后, 薄膜的方块电阻出现急剧的下降, 达到 500 °C 时, 薄膜的室温方块电阻降低为 0.3 kΩ, 远低于热处理前的方块电阻值. 同时, 从图上还可以看出, 随

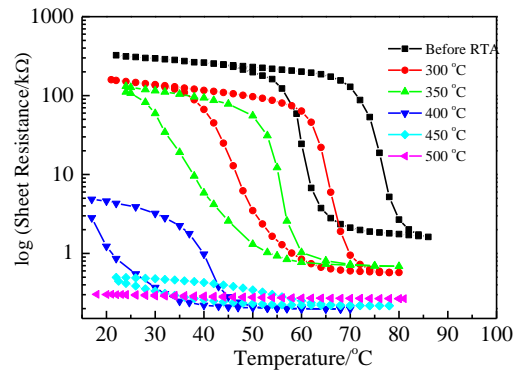


图 1 热处理前后 VO₂ 薄膜的电阻温度特性曲线

Fig.1 Temperature dependence of sheet resistance of VO₂ thin films before and after thermal process

热处理温度的增加, 薄膜的相变温度点逐渐降低; 500 °C 热处理后, VO₂ 薄膜失去了可逆绝缘体-金属相变特性所具有的热滞回线特征.

为了更加清楚描述快速热处理温度对薄膜相变特性的影响, 分别对热处理前后薄膜的相变特性的具体参数进行了分析^[14]. 图 2a 和 2b 分别给出了薄膜的相转变温度 T_c 、相变幅度 M 和热滞回线宽度 W 随热处理温度的变化曲线. 相对应的计算公式分别如下:

$$T_c = dR/dT \tag{1}$$

$$M = R_{room} / R_{high \text{ temperature}} \tag{2}$$

$$W = T_{c-heating} - T_{c-cooling} \tag{3}$$

从图 2a 中可以看出, 新制备的 VO₂ 的相变温度为 70 °C, 略高于单斜金红石结构单晶 VO₂ 的相变温度点 68 °C^[1], 随着热处理温度的升高, 其相变温度点逐渐下降, 400 °C 热处理后相变温度点达到了最低点, 随后相变温度点出现增加, 但是从整体趋势上可以看出, 随着热处理的进行, 薄膜的相变温度点出现了明显的下降.

图 2b 显示了薄膜的相变幅度和热滞回线宽度随热处理温度的变化情况. 经过 300 °C 的热处理后, 薄膜的相变幅度出现了增加, 室温与高温方块电阻均出现了下降, 已有的研究表明这主要是由于薄膜制备过程中存在氩气的掺入造成的, 氩气的存在增大了薄膜的方块电阻; 同时在薄膜内产生内应力, 增加了薄膜的相变温度点^[15]. 随后随着热处理的温度的增加, 尤其是当热处理温度高于 350 °C 后, 相变幅度急剧下降, 对比电阻温度曲线可以看出, 当热处理温度超过 450 °C 时, 薄膜的相变特性变得不明显, 500 °C 时, 电阻的变化幅度降为 1 倍, 基本保持不变, 失去

这表明所形成的薄膜为多晶薄膜，由具有相同结晶结

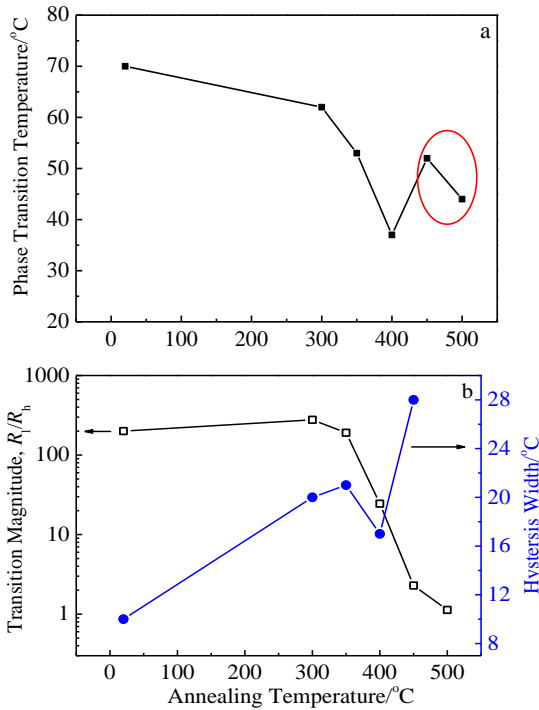


图 2 相变温度点、相变幅度和热滞回线宽度随热处理温度的变化曲线
Fig.2 Phase transition temperature (a), transition magnitude and hysteresis width (b) at different thermal process temperatures

了相变特性，此时薄膜的方块电阻值已变得很小，接近金属材料的方块电阻值。

热滞回线宽度的变化比较单一，随着热处理温度的增加，热滞回线宽度逐渐增大，由于 500 °C 热处理后的薄膜已经失去了相变特性，因此没有给出其热滞回线的宽度。

VO₂ 的相变特性主要受薄膜的成分和结晶结构以及薄膜的颗粒大小的影响^[16]，因此，为了分析快速热处理温度引起薄膜的相变特性变化的原因，有必要对热处理后薄膜的结晶取向结构、表面形貌进行了分析。图 3 给出了薄膜的结晶结构曲线。

从图中可以看出，新制备的 VO₂ 样品图谱中存在 2 个明显的衍射峰，其中位于 $2\theta=32^\circ$ 附近的衍射峰来自单晶硅基底；在 $2\theta=27.68^\circ$ 处的衍射峰来自于单斜金红石结构 VO₂ 的 (011) 衍射峰 (JPCDS card No. 72-0514)。除此之外，无其他钒的氧化物的明显的衍射峰存在。因此，从 XRD 图谱上可以得知所制备的薄膜为具有择优取向的单一相高纯度 VO₂ 薄膜。与单晶硅基底的衍射峰强度相比，VO₂ 的衍射峰强度很小，

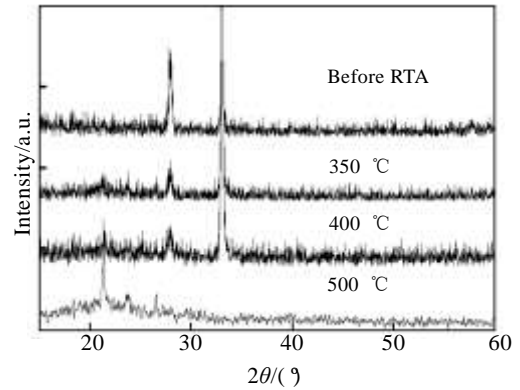


图 3 快速热处理前后 VO₂ 薄膜的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of VO₂ thin films before and after thermal process

构的 VO₂ 晶粒组成，晶粒的尺寸可以通过特征峰 (011) 的半高宽利用 Scherrer 公式进行计算，公式如下：

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \tag{4}$$

计算可得晶粒尺寸为 29.5 nm。

根据图 1 中所示电阻随热处理温度的变化情况，分别对经过 350, 400, 500 °C 热处理后的薄膜进行了结晶取向分析，如图 3 所示。350 °C 热处理后，(011) 衍射峰的相对强度出现了明显的下降，同时在低衍射角度出现了衍射峰，衍射峰属于 V₄O₇，这表明 350 °C 的热处理温度使薄膜内的 VO₂ 成分减少，低价态的钒的氧化物增多，随着热处理温度增加，这一现象加剧，当温度达到 500 °C 时，薄膜内的 (011) 衍射峰完全消失，主要为低价态的钒的氧化物。

对比不同热处理温度下获得 XRD 曲线的衍射峰，我们可以发现，在快速热处理的过程中出现了其他价态的钒的氧化物的衍射峰，这表明，快速热处理使 VO₂ 还原为低价态的钒氧化物。在快速热处理情况下，400 °C 能够引起薄膜内 VO₂ 结晶程度的变化。500 °C 的快速热处理将完全改变 VO₂ 的结晶形态和成分。因此，快速热处理过程引起薄膜内成分和晶格结构的转变^[17,18]。同时，500 °C 热处理后，在衍射角 20° 附近出现衍射包，这表明薄膜内出现了无定形态，结晶性能进一步变差。

图 4 给出了利用扫描电子显微镜观察到的热处理前后薄膜表面的形貌。从图中可以看出，新制备的 VO₂ 薄膜颗粒间排列致密，颗粒形状以长方短棒状为主，颗粒尺寸一般为 30 nm，与 XRD 测试的结果相一致；薄膜内颗粒尺寸最大可达 100 nm，颗粒尺寸分布范围较宽，与薄膜形成过程中缺陷处晶核优先长大有关^[19]；

另外，在薄膜的表面出现了孔洞，从薄膜的纵切面上可以看出，这些孔洞一直延伸到基底表面，孔洞的出现是由于在薄膜形核生长过程中，形核点之间存在空隙，而薄膜生长形式为柱状生长造成的^[20]，薄膜的厚度约为 70 nm。为了对比温度对表面形貌的影响，图中给出了 400, 450 和 500 °C 热处理后薄膜的表面形貌照片，从图中可以看出，400 °C 热处理后，颗粒的形状仍以长方棒状为主，薄膜内颗粒尺寸变化不明显，颗粒之间的孔洞数量增加，继续增加热处理温度，薄膜表面形貌没有出现明显的变化。

因此，高温快速热处理温度下没有有效改变薄膜的颗粒尺寸与形状，低温快速热处理也不会改变薄膜内颗粒的尺寸。这主要是由于热处理过程中，薄膜内的颗粒通过与临近颗粒相合并的方式来降低自身的自由能，从而达到稳定状态，但是由于热处理速度快，临近颗粒之间还来不及熔融合并，形成更大的晶粒，退火过程便结束了，因此颗粒能够保持原有的尺寸。

采用透射电子显微镜进一步对薄膜内的颗粒尺寸和颗粒晶格结构进行了分析。图 5 显示了热处理前薄膜内晶粒的形貌和表面的晶格结构。从图 5a 中可以看出，颗粒的形状以长方颗粒为主，颗粒尺寸小于 100 nm，颗粒尺寸分布范围较宽，这与扫描电镜观察到的结果是一致的。

图 5b 中的嵌入图中给出了经过 400 °C 热处理后薄膜的选区电子衍射花样 (SEAD)，从图上可以清晰地看出热处理后，薄膜仍为多晶结构，存在 VO₂ 单斜

结构的不同晶面，薄膜在 (011) 晶面存在明显的衍射环，与其他作者获得的相同衍射环结果相比^[21]，晶面点的强度降低，点变得模糊，点之间出现了合并，说明 VO₂ 薄膜的结晶效果变差，结晶结构发生了转变，这和 XRD 发现的衍射强度降低的结果是一致的。

图 5d, 5e, 5f 分别显示了热处理前后颗粒表面的晶格结构，测量了晶面之间的距离，热处理前，颗粒的晶面间距为 0.32 nm，这与单斜 VO₂(011) 衍射峰的晶面间距是相一致的，同时还存在其他的晶面，400 °C 热处理后薄膜内仍存在 VO₂ (011) 衍射晶面，当温度升高到 450 °C 时，我们观察到了晶面间距为 0.4 nm，这与 V₄O₇ 的晶格常数是相一致的，这也证实了薄膜中存在低价态的钒的氧化物，VO₂ 在高温热处理下，出现还原效应。

从以上的研究的结果可以看出，在快速热处理条件下，300 °C 时便对薄膜的相变特性产生影响，使存在于薄膜晶粒间的气体杂质挥发出来，有利于降低薄膜内的应变，因此有利于新制备薄膜的相变特性的提高，超过 350 °C 的热处理温度，将使薄膜内 VO₂ 的衍射强度降低，结晶效果变差，在薄膜内产生缺陷，从而增加了电子浓度，电子浓度的增加，将使 VO₂ 薄膜的相变温度点降低^[22-24]。另外，当热处理温度超过 500 °C 时，将使薄膜内的 VO₂ 彻底转变为低价态的钒的氧化物，从而失去相变特性。

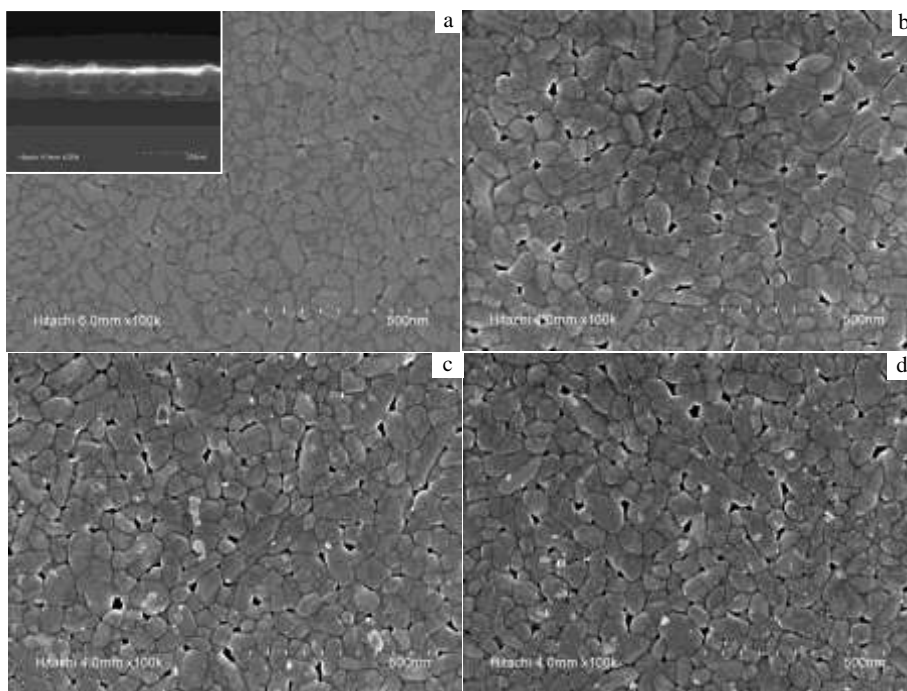


图 4 不同热处理温度下 VO₂ 薄膜的扫描电镜表面形貌

Fig.4 SEM morphologies of VO₂ thin films before (a) and after (b~d) thermal process: (b) 400 °C, (c) 450 °C, and (d) 500 °C (the inset is the cross-section)

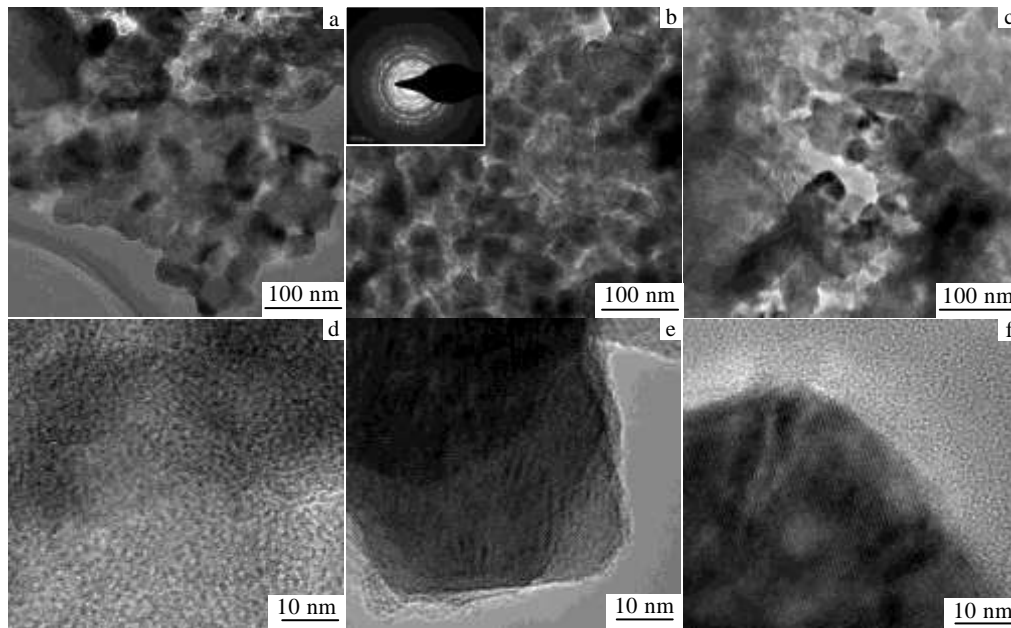


图 5 快速热处理前后的 VO₂ 薄膜 TEM 形貌

Fig.5 TEM images of VO₂ thin films before (a, d) and after thermal process: (b, e) 400 °C and (c, f) 450 °C (the inset is SEAD pattern)

3 结 论

1) 采用快速热处理的方法, 在氮气氛下获得了瞬时温度对具有优异绝缘体-金属相变特性 VO₂ 薄膜的影响规律。新制备 VO₂ 薄膜的相变幅度超过 2 个量级, 在经过 300 °C 的快速热处理后, 相变的幅度增加, 继续增加热处理温度, VO₂ 薄膜的结晶结构变差, 薄膜成分由 VO₂ 转变为低价态的 V₄O₇, 相变幅度降低, 在 500 °C 时失去相变特性。

2) 快速热处理过程中, 薄膜的颗粒尺寸保持不变。因此, 对于 VO₂ 薄膜应用于快速升温环境中时, 其环境温度不能超过 400 °C, 否则将无法有效地起到对光的调制作用。

参考文献 References

- [1] Morin F J. *Phys Rev Lett*[J], 1959, 3(1): 34
- [2] Qazilbash M M, Brehm M, Chae B G *et al. Science*[J], 2007, 318(5857): 1750
- [3] Yao T, Zhang X D, Sun Z H *et al. Phys Rev Lett*[J], 2010, 105(22): 226 405
- [4] Cao J, Fan W, Chen K *et al. Phys Rev B*[J], 2010, 82(24): 241 101
- [5] Li G, Yuan N Y, Li J H *et al. Sensors and Actuators A: Physical*[J], 2006, 126(2): 430
- [6] Strelcov E, Lilach Y, Kolmakov A *et al. Nano Letters*[J], 2009, 9(6): 2322
- [7] Kiri P, Warwick M E A, Ridley I *et al. Thin Solid Films*[J], 2011, 520(4): 1363
- [8] Choe J H, Kim J T. *IEEE Photonics Technology Letters*[J], 2015, 27(5): 514
- [9] Huang Z L, Chen S H, Lv C H *et al. Applied Physics Letters*[J], 2012, 101(19): 191 905
- [10] Ma Deyue(马德跃), Li Xiaoxia(李晓霞), Guo Yuxiang(郭宇翔) *et al. Laser & Infrared(激光与红外)*[J], 2014(6): 593
- [11] Zhao Jiaming(赵佳明), Bian Jiming(边继明), Luo Yingmin(骆英民) *et al. Ordnance Material Science and Engineering(兵器材料科学与工程)*[J], 2011(2): 102
- [12] Liu H W, Wong L M, Wang S J *et al. J Phys: Condens Matter*[J], 2012, 24(41): 415 604
- [13] Liang J R, Hu M, Kan Q *et al. Rare Metals*[J], 2011, 30(3): 247
- [14] Brassard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(5): 051 910
- [15] Case F C. *J Vac Sci Technol A*[J], 1987, 5(4): 1762
- [16] Wang Yinling(王银玲), Li Meicheng(李美成), Zhao Liancheng(赵连城) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011(1): 102

- 属材料与工程)[J], 2005, 34(7): 1077
- [17] Yoon M H, Im S. *Applied Surface Science*[J], 2005, 244(1-4): 444
- [18] Cho C R, Cho S, Vadim S *et al. Thin Solid Films*[J], 2006, 495(1-2): 375
- [19] Yue Fang(岳芳), Huang Wanxia(黄婉霞), Shi Qiwu(施奇武) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1955
- [20] Wei X B, Wu Z M, Xu X D *et al. J Phys D: Appl Phys*[J], 2008, 41(5): 055 303
- [21] Cao X, Thet M N, Zhang Y *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5(33): 25 669
- [22] Xu G, Huang C M, Tazawa M *et al. Applied Physics Letters*[J], 2008, 93(6): 061 911
- [23] Orlianges J C, Leroy J, Crunteanu A *et al. Applied Physics Letters*[J], 2012, 101(13): 133 102
- [24] Tao Z S, Han T T, Mahanti S D *et al. Phys Rev Lett*[J], 2012, 109(16): 166 406

Effects of Rapid Thermal Annealing Temperature on Phase Transition Properties of Nanostructured Vanadium Dioxide Thin Film

Liang Jiran, Li Jingpeng, Hou Luhui, Li Na, Liu Xing, Hu Ming
(Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Single phase vanadium dioxide (VO_2) thin film was fabricated by radio frequency magnetron sputtering on silicon single crystal, and the transition magnitude was beyond 2 orders. VO_2 thin film was treated in nitrogen by rapid thermal annealing. X ray diffraction, scanning electron microscopy, high resolution transmission electron microscopy and four probe method were used to characterize the crystal structure, morphology and electrical properties. Results show that the phase transition properties are affected heavily by temperature at rapid thermal annealing mode. The magnitude of phase transition in sheet resistance increases from 200 to 277 times when rapid thermal annealing at 300 °C; when the temperature is above 350 °C, the order of magnitude decreases to lower than 1; while above 500 °C the phase transition disappears. The composition of VO_2 thin films changes from VO_2 to V_4O_7 . SEM results show that the hole structure in film doesn't change and the particle size almost keeps the same during annealing at different temperatures. The results are important for VO_2 application in environment with fast change of temperature.

Key words: vanadium dioxide; rapid thermal annealing; insulator-metal phase transition properties

Corresponding author: Liang Jiran, Ph. D., Associate Professor, School of Microelectronics, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China, Tel: 0086-22-27402372, E-mail: liang_jiran@tju.edu.cn