

## 纳米二氧化钒薄膜的制备及红外光学性能

梁继然<sup>1,\*</sup> 胡明<sup>1</sup> 王晓东<sup>2</sup> 李贵柯<sup>3</sup> 季安<sup>2</sup> 杨富华<sup>2</sup>  
刘剑<sup>3</sup> 吴南健<sup>3</sup> 陈弘达<sup>4</sup><sup>1</sup> 天津大学电子信息工程学院, 天津 300072; <sup>2</sup> 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;<sup>3</sup> 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;<sup>4</sup> 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:** 采用双离子束溅射方法在  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底表面沉积氧化钒薄膜, 在氮气气氛下热处理获得二氧化钒薄膜. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)研究了热处理温度对氧化钒薄膜晶体结构、表面形貌和组分的影响, 利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对二氧化钒薄膜的红外透射性能进行了测试分析. 结果表明, 所制备的氧化钒薄膜以非晶态  $\text{V}_2\text{O}_5$  和四方金红石结构  $\text{VO}_2$  为主, 经  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h 热处理后获得了(011)择优取向的单斜金红石结构纳米  $\text{VO}_2$  薄膜, 提高热处理温度至  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 纳米结构  $\text{VO}_2$  薄膜的晶粒尺寸减小. FT-IR 结果显示, 纳米  $\text{VO}_2$  薄膜透射率对比因子超过 0.99, 高温关闭状态下透射率接近 0. 小晶粒尺寸纳米  $\text{VO}_2$  薄膜更适合在热光开关器件领域应用.

**关键词:** 双离子束溅射; 纳米二氧化钒薄膜; 透射率

**中图分类号:** O648; O484; TB43

## Fabrication and Infrared Optical Properties of Nano Vanadium Dioxide Thin Films

LIANG Ji-Ran<sup>1,\*</sup> HU Ming<sup>1</sup> WANG Xiao-Dong<sup>2</sup> LI Gui-Ke<sup>3</sup> JI An<sup>2</sup> YANG Fu-Hua<sup>2</sup>  
LIU Jian<sup>3</sup> WU Nan-Jian<sup>3</sup> CHEN Hong-Da<sup>4</sup><sup>1</sup>School of Electronic and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China; <sup>2</sup>Engineering Research

Center for Semiconductor Integrated Technology, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, P. R.

China; <sup>3</sup>State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences,Beijing 100083, P. R. China; <sup>4</sup>State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, P. R. China)

**Abstract:** Vanadium dioxide thin films were fabricated by ion beam sputtering on  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  after a post reductive annealing process in a nitrogen atmosphere. X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed to analyze the effects of post annealing temperature on crystallinity, morphology, and composition of the vanadium oxide thin films. Transmission properties of vanadium dioxide thin films were measured by Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy. The results showed that the as-deposited vanadium oxide thin films were composed of non-crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  and a tetragonal rutile  $\text{VO}_2$ . After annealing at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h, the mixed phase vanadium oxide ( $\text{VO}_x$ ) thin film changed its composition and structure to

Received: January 2, 2009; Revised: March 30, 2009; Published on Web: May 22, 2009.

\*Corresponding author. Email: liang\_jiran@tju.edu.cn; Tel: +86-22-85809025, +86-15822692091.

The project was supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2008AA031401), National Natural Science

Foundation of China (60771019), and Tianjin Key Program of Applied Foundation and Advanced-Tech Research, China (08JCZDJC17500).

国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA031401), 国家自然科学基金(60771019), 天津市应用基础及前沿技术研究重点项目

(08JCZDJC17500)资助

VO<sub>2</sub> and had a (011) oriented monoclinic rutile structure. When increasing the temperature to 450 °C, nano VO<sub>2</sub> thin films with smaller grains were obtained. FT-IR results showed that the transmission contrast factor of the nano VO<sub>2</sub> thin film was more than 0.99 and the transmission of smaller grain nano VO<sub>2</sub> thin film was near zero at its switched state. Nano VO<sub>2</sub> thin film with smaller grains is an ideal material for application in optical switching devices.

**Key Words:** Dual ion beam sputtering; Nano-vanadium dioxide thin film; Transmission

二氧化钒(VO<sub>2</sub>)薄膜在 68 °C附近具有热致半导体-金属相变特性<sup>[1,2]</sup>,相变时,VO<sub>2</sub>由低温单斜金红石结构(半导体态)转变为高温四方金红石结构(金属态),伴随晶体结构的转变,VO<sub>2</sub>薄膜在红外光区域的光学透射性能发生可逆性突变,出现明显的开-关两种状态,是热光开关<sup>[3]</sup>和智能窗<sup>[4]</sup>等光学器件的理想光学功能材料.一直以来,VO<sub>2</sub>薄膜的制备、性能研究与应用受到研究者的普遍关注,已经在VO<sub>2</sub>薄膜的制备<sup>[5]</sup>、电学与光学性能的控制<sup>[6,7]</sup>等方面取得了重要成果.

用于制备VO<sub>2</sub>薄膜的方法有很多种,主要包括蒸发法<sup>[8]</sup>、溅射法<sup>[9-11]</sup>、脉冲激光法<sup>[12]</sup>、化学气相沉积法<sup>[13]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[14]</sup>等.采用溅射原理进行VO<sub>2</sub>薄膜制备的方法主要有磁控溅射法、射频溅射法和离子束溅射法.离子束溅射法不同于磁控溅射法和射频溅射法,其入射离子由离子源直接产生.溅射过程中,氧化钒薄膜没有处于等离子体区域,受气体原子、带电粒子和快速电子的影响较小<sup>[15,16]</sup>,易于获得高质量的氧化钒薄膜.

VO<sub>2</sub>薄膜作为热光开关和智能窗器件的光学功能材料,应具备以下两个条件:(1)在半导体态具有高的透射率;(2)转换效率<sup>[17]</sup>高,即低温态和高温态之间转变时,透射率改变量大,与此同时VO<sub>2</sub>薄膜在高温关闭状态下还要具有低的透射率.研究中发现,通过优化VO<sub>2</sub>薄膜的制备工艺或添加增透膜可以有效提高半导体态VO<sub>2</sub>薄膜的透射率<sup>[18]</sup>,其值可以超过90%<sup>[19]</sup>.半导体态透射率的提高,使高、低稳态VO<sub>2</sub>薄膜光透过率的改变量也有所提高,超过50%<sup>[20]</sup>.但是,在提高半导体态透射率和透射率改变量的同时,高温关闭状态下VO<sub>2</sub>薄膜的透射率一般较高,为5%–30%<sup>[21]</sup>,高的高温态透射率使VO<sub>2</sub>薄膜的转换效率很难提高.因此,降低高温关闭状态下VO<sub>2</sub>薄膜的透射率成为薄膜应用中亟待解决的重要问题.

本文采用双离子束溅射氧化钒薄膜附加热处理的方法制备VO<sub>2</sub>薄膜,利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)对氧化钒薄膜的晶体结

构、表面形貌、组分和红外透射性能进行了测试与分析,研究了热处理温度对氧化钒薄膜的影响,获得了不同颗粒尺寸下VO<sub>2</sub>薄膜的红外光学透射率和对因子.

## 1 实验

### 1.1 氧化钒薄膜的制备

首先采用等离子体增强化学气相沉积(英国 STS 公司 Multiplex CVD)方法在清洗干净的单晶硅(Si)(100)基底(天津半导体所)表面沉积二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)和氮化硅(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)缓冲层,然后将Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si基底放入Oxford Optolab3000型射频双离子束溅射镀膜装置(英国Oxford公司)中沉积氧化钒薄膜样品.以高纯金属钒靶(有研亿金新材料股份有限公司,纯度为99.99%)作为溅射源,靶材直径为200 mm,靶与基底之间的距离为160 mm,基底置于样品台上,样品台可旋转,最大转速2000 r·min<sup>-1</sup>,以提高氧化钒薄膜的均匀性;溅射镀膜前预抽真空至1×10<sup>-5</sup> 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氧化钒薄膜前,向真空室内只通入氩气进行预溅射,以清洁金属钒靶表面,约5–10 min;氧化钒薄膜沉积过程中,溅射压强保持为6×10<sup>-2</sup> Pa,氧气所占氧气和氩气总流量的比例保持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,分别在300、400和450 °C的氮气气氛下进行热处理,保持时间为2 h.

### 1.2 薄膜性能测试

利用PHI-1600型XPS(美国PE公司)对氧化钒薄膜中钒的价态和组分进行测量和分析;利用Rigaku D/max 2500v/pc型XRD(日本电子株式会社)测量氧化钒薄膜的结晶状况,入射X射线选用铜靶( $\lambda_{Cu K\alpha}=0.15406$  nm);利用Hitachi S-4800型SEM(日本日立公司)观察氧化钒薄膜的表面形貌.透射率的测量在Nexus型FT-IR(美国Nicolet公司)上进行,采

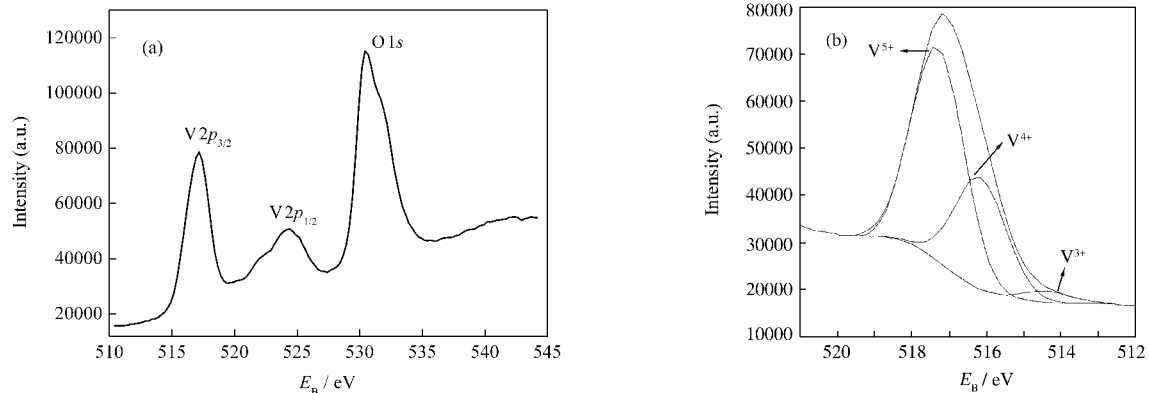


图 1 氧化钒薄膜的 XPS 图(a)及其拟合曲线(b)

Fig.1 XPS spectrum of vanadium oxide thin film (a) and its fitting curves (b)

用自制的加热控温系统对薄膜样品进行加热,薄膜表面温度由数字型精密温度计读出,最小精度为 0.1 °C。测试时,先测量通过  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底的光强,然后再测量通过  $\text{VO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  的光强,最后获得  $\text{VO}_2$  薄膜的透射率。由不同温度下测量的透射率曲线可以得到特定波长透射率随温度的变化曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化钒薄膜的性能分析

采用 XPS 对所制备的氧化钒薄膜的组分和离子状态进行测试分析,如图 1 所示。从图 1(a)中可以得知,氧化钒薄膜的  $\text{V } 2p_{3/2}$  峰值处电子结合能为 517.16 eV,介于  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{VO}_2$  的  $\text{V } 2p_{3/2}$  峰电子结合能之间<sup>[22]</sup>,且靠近  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,由此可以认为薄膜成分以  $\text{V}_2\text{O}_5$  为主;为进一步确定薄膜内的其他氧化钒组分及含量,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,峰值处结合能为 517.20、516.15 和 514.40 eV 的拟合谱线分别对应  $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{3+}$  离子,从图 1(b)中可以看出,薄膜成分除了  $\text{V}_2\text{O}_5$ (所占比例为 63.96%)外,还有  $\text{VO}_2$  和少量的  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,其所占的比例分别为 32.78%和 3.25%。因此,由 XPS 结果可以判断出所制备的氧化钒薄膜是以高价态  $\text{V}_2\text{O}_5$  为主的混合态氧化钒薄膜( $\text{VO}_x$ )。

利用 FT-IR 对氧化钒薄膜的红外透射率随温度的变化情况进行了测试,结果如图 2 所示。 $\text{VO}_2$  薄膜发生半导体态到金属态的转变时,载流子浓度急剧增加,电阻率发生阶跃性突变,在透射率-波长曲线上表现为透射率随温度的升高而急剧下降<sup>[23]</sup>。从图 2 中可以看出,20 °C 时,氧化钒薄膜的透射率最高超过 60%,当升高温度达到 80 °C 时,薄膜的透射率有所下降,但没有出现突变现象,说明所制备的氧化钒

薄膜没有相变特性。这主要是由  $\text{VO}_x$  薄膜的成分和结构决定的,薄膜的成分以非晶态  $\text{V}_2\text{O}_5$  和四方金红石结构  $\text{VO}_2$  为主,这两种成分在室温附近均没有半导体态到金属态转变的特性。

利用 XRD 对  $\text{VO}_x$  薄膜的晶体结构进行了测试,如图 3 所示。从图中可以看出,所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(44-0253, 44-0252)可知这一衍射峰是由四方结构  $\text{VO}_2(210)$  引起的,该衍射峰的强度很小,表明薄膜内  $\text{VO}_2$  的结晶性能较差;对于薄膜内含量较多的  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,在 XRD 图谱上无衍射峰出现,可以认为  $\text{VO}_x$  薄膜内的  $\text{V}_2\text{O}_5$  以非晶态的形式存在。这主要是由于  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{VO}_2$  的结晶条件不同引起的<sup>[24]</sup>,经多次实验发现,在此工艺条件下,易于形成结晶结构的  $\text{VO}_2$  薄膜。

### 2.2 热处理温度对氧化钒薄膜微观结构的影响

热处理是改变氧化钒薄膜成分和晶体结构的常用手段。已有的研究表明:单晶  $\text{V}_2\text{O}_5$  在真空中进行热处理,600 °C 时才失去氧被还原;多晶单一取

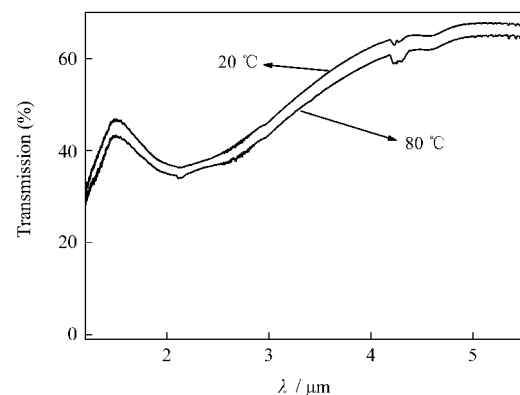


图 2 不同温度测量氧化钒薄膜的红外透射曲线

Fig.2 Infrared transmission curves of  $\text{VO}_x$  thin film measured at different temperatures

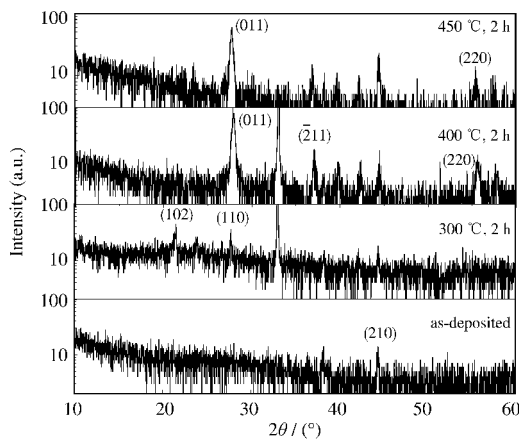


图3 热处理前后氧化钒薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XPD patterns of  $\text{VO}_x$  thin films before and after being annealed at different conditions

向  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜<sup>[25]</sup>, 在真空中  $450\text{ }^\circ\text{C}$  时可以被还原为  $\text{VO}_2$ , 但是不具有相变特性; 卢勇等人<sup>[26]</sup>在真空热处理过程中发现,  $400\text{--}430\text{ }^\circ\text{C}$  的热处理温度有利于  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜中  $\text{V}^{5+}$  被还原为  $\text{V}^{4+}$ , 获得具有相变特性的单斜金红石结构  $\text{VO}_2$ . Wang 等人<sup>[27]</sup>在氩气氛下进行热处理时发现, 经  $400\text{ }^\circ\text{C}$  热处理的高价态氧化钒薄膜具有相变特性. 通过对上述文献中热处理过程的分析和所制备的混合相氧化钒薄膜的平均价态高于 +4 的特点, 热处理条件选为, 在氮气气氛下对薄膜进行热处理, 热处理的温度为  $300\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ , 热处理时间为  $2\text{ h}$ .

热处理后氧化钒薄膜的 XRD 图谱如图 3 所示. 从图中可以看出, 经过  $300\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后, 在  $2\theta=21.48^\circ$  和  $2\theta=27.72^\circ$  处分别出现  $\text{V}_6\text{O}_{11}$ (102) 和  $\text{VO}_2$ (110) 的衍射峰, 其衍射峰的强度相对于热处理前四方结构  $\text{VO}_2$ (210) 峰有所增强,  $\text{V}_6\text{O}_{11}$  的出现表明氧化钒薄膜中钒的价态降低, 部分  $\text{V}_2\text{O}_5$  被还原; 热处理使氧化钒薄膜的结晶性能变好, 但  $300\text{ }^\circ\text{C}$  的热处理温度

不能改变薄膜内  $\text{VO}_2$  的晶体结构, 其仍为四方金红石结构;  $400\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后, 四方结构  $\text{VO}_2$ (110) 衍射峰消失, 在  $2\theta=27.84^\circ$  处出现了单斜金红石结构  $\text{VO}_2$ (011) 衍射峰, 具有明显的择优取向, 同时, 在  $2\theta=37.12^\circ$  和  $55.66^\circ$  处也出现了单斜金红石结构的衍射峰, 分别为  $(\bar{2}11)$  和 (220), 这表明  $400\text{ }^\circ\text{C}$  的热处理温度使薄膜内  $\text{VO}_2$  的晶体结构发生了变化, 由四方结构转变为单斜结构; (011) 衍射峰强度较  $300\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后衍射峰的强度有了明显增加, 表明结晶性能变好; 继续增加热处理温度至  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 热处理后, 薄膜的 XRD 图与  $400\text{ }^\circ\text{C}$  相比, 无其他钒的氧化物的衍射峰出现, 表明薄膜内的成分没有发生变化, 但是  $\text{VO}_2$ (011) 衍射峰的强度有所减弱, 半高宽(FWHM)由  $0.30^\circ$  升高到  $0.36^\circ$ , 表明薄膜的结晶颗粒变小<sup>[27]</sup>.

利用 SEM 直接观察了  $\text{VO}_2$  薄膜表面形貌的变化, 如图 4 所示. 经  $400\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 2 h 后的氧化钒薄膜表面颗粒呈长条状, 长约  $100\text{ nm}$ , 宽约  $50\text{ nm}$ , 分布均匀(图 4a);  $450\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后, 薄膜表面的颗粒尺寸较短, 低于  $50\text{ nm}$ , 排列更加紧密(图 4b). 颗粒尺寸变小导致衍射峰强度降低, 这与 XRD 测试的结果是一致的. 通过 SEM 图片可以发现, 经  $400$  和  $450\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后均获得了纳米  $\text{VO}_2$  薄膜, 但是经  $450\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后薄膜的晶粒尺寸更小.

通常情况下, 热处理温度的升高和时间的延长会使薄膜内颗粒尺寸逐渐变大, 因此要获得纳米结构的  $\text{VO}_2$  薄膜应降低热处理温度或减少热处理时间, 本文在保持热处理时间不变的情况下, 在高温热处理温度( $450\text{ }^\circ\text{C}$ )下获得了晶粒尺寸更小的纳米  $\text{VO}_2$  薄膜, 结合 SEM 结果, 分析认为高温状态下薄膜颗粒有可能在长度方向上发生了碎化.

### 2.3 $\text{VO}_2$ 薄膜的红外透射性能

利用 FT-IR 分别在  $20$  和  $80\text{ }^\circ\text{C}$  对  $400$  和  $450\text{ }^\circ\text{C}$

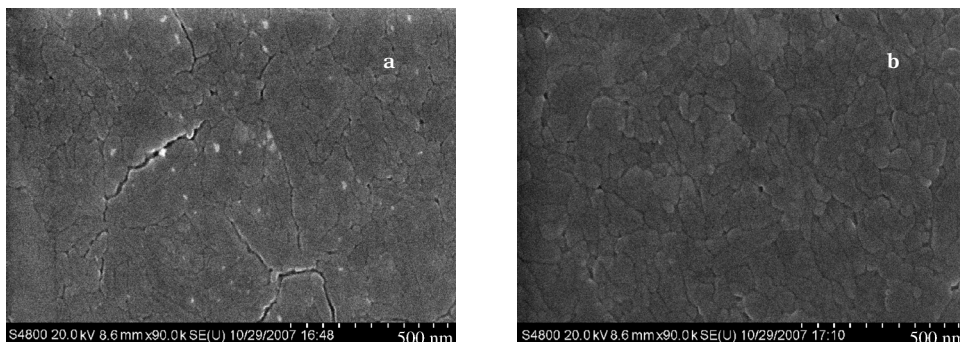


图4 不同温度热处理 2 h 后二氧化钒薄膜的 SEM 表面形貌

Fig.4 SEM images of  $\text{VO}_2$  thin films annealed at different temperatures for 2 h

(a)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $450\text{ }^\circ\text{C}$

热处理后获得的 VO<sub>2</sub> 薄膜的红外波段(1–5.5 μm)透射性能进行了测试,图 5 给出了 20 和 80 °C 时的透射率曲线,嵌入图为 80 °C 时透射率的放大图.从图上可以看出:20 °C 时,两种 VO<sub>2</sub> 薄膜的透射率都较高,最大透射率均超过了 60%,在整个测试波段,透射率随波长的增加有逐渐增大的趋势;当处于 80 °C 时,氧化钒薄膜的透射率变得都很低,接近 0,变化幅度超过 60%,由此可以得出这两种 VO<sub>2</sub> 薄膜高温态(80 °C)和低温态(20 °C)的透射性能发生了明显的变化,具有明显的半导体-金属相变特性.

从图 5 中还可以发现,在 1–3 μm 波段,400 °C 热处理后氧化钒薄膜的透射率明显高于 450 °C 热处理后薄膜的透射率,但是在 3.00–5.50 μm 波段,经 450 °C 热处理后的氧化钒薄膜的透射率逐渐增大,与 400 °C 热处理后氧化钒薄膜的透射率几乎重合,对于高温态(80 °C)而言,3.00–5.50 μm 波段 450 °C 热处理后的氧化钒薄膜透射率并没有随波长的增加而升高,这表明 450 °C 热处理后获得的晶粒尺寸较小的 VO<sub>2</sub> 薄膜在此波段具有较高的透射率改变量.

由不同温度下透射率随波长的变化曲线可以得到固定波长下 VO<sub>2</sub> 薄膜透过率随温度的变化曲线,可以直观地观察到结构随温度变化而引起透射率的变化情况.以 1.55 μm 为例,进行了相变特性的分析,如图 6 所示,嵌入图为采用与 Brassard 等<sup>[28]</sup>相类似的方法对薄膜的相变参数进行了详细分析的曲线,其中, dT<sub>t</sub>/dT–T 曲线上的最大值表示相变温度 T<sub>c</sub>.

从图 6 可以看出,随着温度的升高,氧化钒薄膜的透射率逐渐降低,当达到 60 °C 左右时,透射率急剧下降,70 °C 时,透射率的下降变化率变小,随着温度的增加,逐渐变得稳定.透射率随温度的变化主要

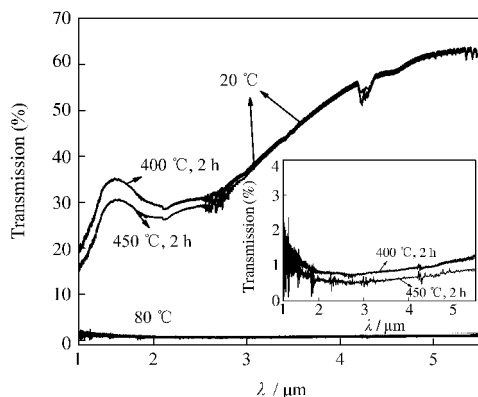


图 5 不同温度热处理后二氧化钒薄膜的 FT-IR 透射曲线  
Fig.5 FT-IR transmission curves of VO<sub>2</sub> thin films annealed at different temperatures

The inset is magnification curves measured at 80 °C.

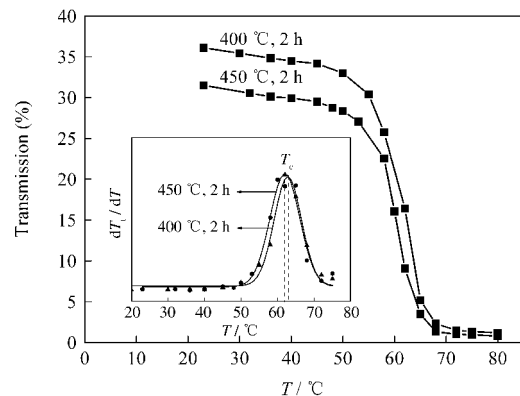


图 6 不同温度热处理后二氧化钒薄膜的透射率相变曲线  
Fig.6 Phase transition curves of transmission of VO<sub>2</sub> thin films annealed at different temperatures  
The inset is transmission derivation (dT<sub>t</sub>/dT)–temperature curves of VO<sub>2</sub> thin films.

是由 VO<sub>2</sub> 薄膜内载流子浓度随温度的变化引起的.低温时,VO<sub>2</sub> 薄膜晶体结构为单斜金红石结构,处于半导体态,载流子浓度较低,随着温度的升高,由热激发效应引起的载流子浓度增加,此时载流子浓度增加较慢,所以透射率下降较慢;当温度达到 60 °C 左右时,根据 Qazilbash 等人<sup>[29]</sup>发现的相变过程可知,薄膜内的部分 VO<sub>2</sub> 晶粒发生半导体-金属相变,薄膜内载流子浓度急剧增加,对光子的反射率也急剧增大,导致薄膜的光透过率迅速下降,在这个过程中,出现单斜金红石结构 VO<sub>2</sub>(半导体态)和四方金红石结构 VO<sub>2</sub>(金属态)的共存状态,随着温度的增加,半导体态晶粒逐渐减少,金属态晶粒逐渐增多,透射率降低,当温度超过 70 °C 时,VO<sub>2</sub> 晶体颗粒都转变为四方结构,金属态晶粒相互联通,相变完成,载流子浓度基本保持不变,透射率也不变.

由 dT<sub>t</sub>/dT–T 计算出 450 °C 热处理后氧化钒薄膜的相变温度为 61.70 °C,低于 400 °C 热处理后氧化钒薄膜的相变温度 62.80 °C.相变温度的降低主要与薄膜内的应力有关,450 °C 热处理后,薄膜表面颗粒较小,薄膜致密,致密的薄膜内易于引入应力,导致相变温度降低.

为了表征 VO<sub>2</sub> 薄膜相变前后光透射率的改变特性,何深娟<sup>[30]</sup>及 Guinneton<sup>[31]</sup>等人引入了透射率对比因子 τ(λ),

$$\tau(\lambda) = \frac{T_{LT} - T_{HT}}{T_{LT}} = 1 - \frac{T_{HT}}{T_{LT}}$$

其中 T<sub>LT</sub> 表示低温态的透射率, T<sub>HT</sub> 表示高温态的透射率.从公式中可知,要提高透射率对比因子,应提高 VO<sub>2</sub> 薄膜的低温透射率 T<sub>LT</sub>,降低高温透射率 T<sub>HT</sub>.

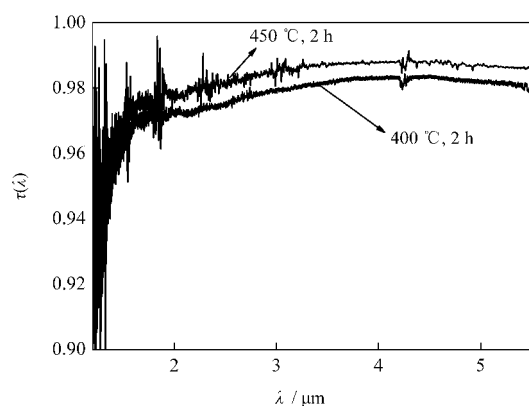


图7 不同温度热处理后二氧化钒薄膜透射率的相对变化率曲线

Fig.7 Relative change ratio curves of VO<sub>2</sub> thin film transmission annealed at different temperatures

$$\tau(\lambda) = (T_{\text{RT}} - T_{\text{HT}}) / T_{\text{RT}}; T_{\text{RT}}: \text{transmission at room temperature, } T_{\text{HT}}: \text{transmission at high temperature}$$

400 和 450 °C 热处理后两种 VO<sub>2</sub> 薄膜的透射率对比因子曲线如图 7 所示. 从图中可以看出, 两种热处理温度下的 VO<sub>2</sub> 薄膜透射率的对比因子最大均超过 0.99, 高温态和低温态区分明显. 与透射率不同的是, 经 450 °C 热处理得到的 VO<sub>2</sub> 薄膜的透射率对比因子高于 400 °C 热处理薄膜的透射率对比因子, 说明晶粒尺寸较小的纳米 VO<sub>2</sub> 薄膜的开关状态对比更加明显. 由图 5 和图 7 可以看出, 其在半导体态的透射率并不是很高, 但是其透射率对比因子却很高, 这主要是由于高温状态的透射率很低(接近 0)导致的. Guinneton 等人<sup>[17]</sup>在研究中发现, VO<sub>2</sub> 粉末薄膜在低温态的透射率较高, 但是由于高温状态下透射率也较高, 对比因子相对较低. 从而降低高温态 VO<sub>2</sub> 薄膜的透射率比提高低温态的透射率更容易提高对比因子. Balu 等人<sup>[32]</sup>在降低高温态透射率方面作了类似研究, 主要研究了薄膜厚度对高温态透射率的影响, 在合适厚度时, 薄膜的高温态透射率接近零, 薄膜晶粒尺寸为纳米量级, 这和本文的研究结果是一致的.

### 3 结论

通过热处理双离子束溅射氧化钒薄膜获得了结晶取向单一的纳米 VO<sub>2</sub> 薄膜. 在热处理过程中, 随着温度的升高, 薄膜内 VO<sub>2</sub> 的结晶性能变好, 400 °C 的热处理温度使 VO<sub>2</sub> 由四方金红石结构转变为单斜金红石结构, 获得了单一取向的单斜金红石结构的纳米 VO<sub>2</sub> 薄膜, 提高热处理温度至 450 °C 时, 纳米 VO<sub>2</sub> 薄膜的晶粒尺寸变小; 晶粒尺寸变小后的纳

米 VO<sub>2</sub> 薄膜的透射率对比因子  $\tau(\lambda)$  较高, 可达 0.99; 高温关闭状态下, 其透射率接近 0, 光波的通过和截止效果更明显, 更适合在热光开关等领域的应用.

### References

- Morin, F. J. *Phys. Rev. Lett.*, **1959**, *3*: 34
- Chain, E. E. *Appl. Opt.*, **1991**, *30*(19): 2782
- Chen, S. H.; Ma, H.; Yi, X. J.; Wang, H. C.; Tao, X.; Chen, M. X.; Li, X. W.; Ke, C. J. *Infrared Physics and Technology*, **2004**, *45*(4): 239
- Kato, K.; Song, P. K.; Odaka, H.; Shigesato, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2003**, *42*(10): 6523
- Kunio, O.; Naotaka, K. *Thin Solid Films*, **2007**, *515*(12): 4992
- Wang, H. C.; Yi, X. J.; Lai, J. J.; Li, Y. *Chinese Physics Letters*, **2005**, *22*(7): 1746
- Kakiuchida, H.; Ping, J.; Tazawa, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2008**, *92*(10): 1279
- Jiang, L. J.; Carr, W. N. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2004**, *14*(7): 833
- Yoon, Y. S.; Kim, J. S.; Choi, S. H. *Thin Solid Films*, **2004**, *460* (1-2): 41
- Yang, H. B.; Hu, M.; Liang, J. R.; Zhang, X. R.; Liu, Z. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*(6): 1017 [杨海波, 胡明, 梁继然, 张绪瑞, 刘志刚. 物理化学学报, **2008**, *24*(6): 1017]
- Kana, K. J. B.; Ndjaka, J. M.; Ateba, O. P.; Ngom, B. D.; Manyala, N.; Nemraoui, O.; Beye, A. C.; Maaza, M. *Applied Surface Science*, **2008**, *254*(11): 3959
- Rozen, J.; Lopez, R.; Richard, F.; Haglune, J. R.; Feldman, L. C. *Applied Physics Letters*, **2006**, *88*(8): 081902
- Vernardou, D.; Pemble, M. E.; Sheel, D. W. *Thin Solid Films*, **2007**, *515*(24): 8768
- Yuan, N. Y.; Li, J. H.; Lin, C. L. *Acta Physica Sinica*, **2002**, *51*(4): 852 [袁宁一, 李金华, 林成鲁. 物理学报, **2002**, *51*(4): 852]
- Zintu, D.; Tosone, G.; Mercuri, A. *Infrared Physics & Technology*, **2002**, *43*(3-5): 245
- Yang, B. C.; Wang, W. S. *Physics and technology of thin films*. Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press, 1994: 100-101 [杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术. 成都: 电子科技大学出版社, 1994: 100-101]
- Guinneton, F.; Valmalette, J. C.; Gavarrri, J. R. *Optical Materials*, **2000**, *15*(2): 111
- Shen, N.; Li, Y.; Yi, X. J. *J. Infrared Millim. Waves*, **2006**, *25*(3): 199 [沈楠, 李毅, 易新建. 红外与毫米波学报, **2006**, *25*(3): 199]
- Li, Y.; Yi, X. J.; Zhang, T. X. *J. Huazhong Univ. Sci. Tech. (Nature Science Edition)*, **2006**, *34*(4): 11 [李毅, 易新建, 张天序. 华中科技大学学报(自然科学版), **2006**, *34*(4): 11]
- Xu, G.; Jin, P.; Tazawa, M.; Yoshimura, K. *Applied Surface Science*, **2005**, *244*(1-4): 449
- Saitzek, S.; Guinneton, F.; Guirleo, G.; Sauques, L.; Aguir, K.;

- Gavarri, J. R. *Thin Solid Films*, **2007**, **516**(6): 891
- 22 Alov, N.; Kutsko, D.; Spirovova, I.; Bastl, Z. *Surface Science*, **2006**, **600**(8): 1628
- 23 Ruzmetov, D.; Zawilski, K. T.; Senanayake, S. D.; Narayanamurti, V.; Ramanathan, S. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **2008**, **20**(46): 465204
- 24 Zhang, H.; Liu, Y. S.; Liu, W. H.; Wang, B. Y.; Wei, L. *Acta Physica Sinica*, **2007**, **56**(12): 7255 [张 辉, 刘应书, 刘文海, 王宝义, 魏 龙. 物理学报, **2007**, **56**(12): 7255]
- 25 Pan, M. X.; Cao, X. Z.; Li, Y. X.; Wang, B. Y.; Xue, D. S.; Ma, C. X.; Zhou, C. L.; Wei, L. *Acta Physica Sinica*, **2004**, **53**(6): 1956 [潘梦霄, 曹兴忠, 李养贤, 王宝义, 薛德胜, 马创新, 周春兰, 魏 龙. 物理学报, **2004**, **53**(6): 1956]
- 26 Lu, Y.; Lin, L. B.; Zou, P.; He, J.; Wang, P. *Journal of Synthetic Crystals*, **2001**, **30**(2): 185 [卢 勇, 林理彬, 邹 萍, 何 捷, 王 鹏. 人工晶体学报, **2001**, **30**(2): 185]
- 27 Wang, S. B.; Zhou, S. B.; Yi, X. J. *Vacuum*, **2004**, **75**(1): 85
- 28 Brassard, D.; Fourmaux, S.; Jean-Jacques, M.; Kieffer, J. C.; Khakani, M. A. E. *Applied Physics Letters*, **2005**, **87**(5): 051910
- 29 Qazilbash, M. M.; Brehm, M.; Chae, B. G.; Ho, P. C.; Andreev, G. O.; Kim, B. J.; Yun, S. J.; Balatsky, A. V.; Maple, M. B.; Keilmann, F.; Kim, H. T.; Basov, D. N. *Science*, **2007**, **318**: 1750
- 30 He, C. J.; Li, D. H.; Lu, Z. Z.; Nie, Y. X.; Wang, X. J.; Yuan, H. T.; Feng, K. A. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2003**, **23**(3): 417 [何琛娟, 李德华, 卢振中, 聂玉昕, 王学进, 袁宏韬, 冯克安. 光谱学与光谱分析, **2003**, **23**(3): 417]
- 31 Guinneton, F.; Sauques, L.; Valmalette, J. C.; Cros, F.; Gavarri, J. R. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2001**, **62**(7): 1229
- 32 Balu, R.; Ashrit, P. V. *Applied Physics Letters*, **2008**, **92**(2): 021904