

# VO<sub>2</sub> 薄膜相变及其温度滞后

胡再勇, 徐楚韶, 杨绍利, 陈光碧

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

**摘要:**以攀钢产 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为原料, 采用无机胶体法制备电阻突变 VO<sub>2</sub> 薄膜, 研究了 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变温度、突变数量级及其突变温度滞后. 结果表明, VO<sub>2</sub> 薄膜相变温度为 35°C, 制备方法和衬底材质对 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变数量级有较大影响. 以普通玻璃和石英玻璃作衬底、用 H<sub>2</sub> 还原法, 可使 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变达到 2~3 个数量级, 用 N<sub>2</sub> 热分解法仅能达到 1.5~2 个数量级; 普通玻璃衬底上 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变数量级小于石英玻璃衬底上的 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变数量级. VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变温度滞后为 1~6°C, 电阻突变数量级、衬底材质和制备方法对其有较大影响.

**关键词:**无机胶体法; VO<sub>2</sub>; 薄膜; M-S 相变; 温度滞后

中图分类号: TB34; TQ427 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2002)05-0421-04

## 1 前言

纯 VO<sub>2</sub> 薄膜在 68°C 具有由单斜金红石结构向四方金红石结构转变的特性, 即发生金属-半导体间的相变(简称 M-S 相变). M-S 相变属于第一类相变, 其转变速度极快(约为 20 ns), 同时伴随电学、光学性质的突变<sup>[1-4]</sup>, 所以它可起到对电学、光学参数的开关作用. 到目前为止, 国外学者所研究的 VO<sub>2</sub> 薄膜的性质局限于纯 VO<sub>2</sub> 薄膜, 其相变温度为 68°C<sup>[5]</sup>, 具有光学性质<sup>[6]</sup>、电阻率突变性质<sup>[7]</sup>、电阻应变性质<sup>[8]</sup>、I-V 开关特性等等<sup>[9]</sup>. 而国内有学者<sup>[10,11]</sup>仅仅研究了纯 VO<sub>2</sub> 薄膜的新的制备方法, 在这方面刚处于起步阶段. 纯 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变温度虽为 68°C, 但仍偏高, 不适于应用, 且试制的纯 VO<sub>2</sub> 薄膜都是用纯金属钒或纯 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 或纯含钒有机化合物作原料, 价格昂贵, 来源受到很大限制, 不易于产业化. 本研究使用攀钢生产的工业 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为原料, 采用无机胶体法制备 VO<sub>2</sub> 薄膜, 研究了其相变性质, 并以电阻突变来表征它的突变特性, 所以称之为电阻突变 VO<sub>2</sub> 薄膜(简称 VO<sub>2</sub> 薄膜, 下同).

## 2 实验

### 2.1 原料

以攀钢生产的工业 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为原料, 其质量标准见表 1.

表 1 工业 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 99 质量标准(GB3283-87)  
Table1 The quality standards of industrial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (GB3283-87, 1999)

Chemical composition (%、 $\omega$ )							Physical state
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Si	Fe	P	S	As	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	Crystal slice
98	0.15	0.20	0.03	0.01	0.01	1.0	

### 2.2 样品制备

采用无机胶体法制备 VO<sub>2</sub> 薄膜<sup>[12]</sup>. 将片状工业 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶体熔化, 然后倒入蒸馏水中, 即制成

$V_2O_5$  胶体. 其工艺参数控制为: 熔化温度 700~1000°C、恒温时间 10~30 min; 再采用旋涂法在 KW-4A 型自动匀胶机上将  $V_2O_5$  胶体均匀地涂覆在普通玻璃衬底和石英玻璃衬底上, 制成  $V_2O_5$  湿凝胶薄膜, 自然干燥后即形成  $V_2O_5$  凝胶薄膜.  $V_2O_5$  凝胶薄膜在干燥箱中经热处理(200~250°C 下恒温 1~2 h)后即制成  $V_2O_5$  晶态薄膜. 最后在高温电炉中在  $H_2$ (纯度 99.99%以上)气氛下还原和在  $N_2$ (纯度 99.99%以上)气氛下热分解制备  $VO_2$  薄膜. 在自制的电阻-温度测量装置<sup>[13]</sup>上测量  $VO_2$  薄膜电阻随温度的变化, 此装置采用 XMT 型数字式温控仪自动控制温度, 控制精度为 $\pm 1^\circ C$ .

表 2 列出了 4 个典型的  $VO_2$  薄膜试样的制备条件. 实验中  $V_2O_5$  胶体的制备条件为熔体淬水温度 800°C, 保温时间 10~25 min; 230°C 下恒温热处理 2 h. 自动匀胶机的快、慢两档转数分别控制在 640 和 1800 r/min 涂膜. 在 300°C 下  $H_2$  还原 3 h, 500°C  $N_2$  气氛下分解 8~10 h.

表 2 4 种典型  $VO_2$  薄膜样品的制备条件  
Table 2 Preparation conditions of 4 typical  $VO_2$  thin films samples

A	B	C	D	Remarks
Ordinary glass and deoxidized by $H_2$	Ordinary glass and thermal decomposed in $N_2$	Quartz substrate and deoxidized by $H_2$	Quartz substrate and decomposed in $N_2$	Substrate size 16 mm × 60 mm × (2~3) mm

通过控制  $V_2O_5$  胶体浓度和涂膜次数来控制薄膜厚度. 当涂膜次数相同时,  $V_2O_5$  胶体浓度越大则薄膜厚度越大, 而当胶体浓度相同时, 涂膜次数越多则薄膜厚度越大. 在本研究所制胶体浓度条件下涂膜次数控制在 2~3 次, 薄膜厚度均控制在 8.5~10  $\mu m$ .

### 2.3 样品表征

用日本 JEOL 公司的 JSM-36CF 型扫描电子显微镜(SEM)测量  $VO_2$  薄膜的厚度. 实验证实, 只要工艺参数控制合适, 所制得的  $V_2O_5$  薄膜和  $VO_2$  薄膜的厚度均匀, 没有宏观裂纹出现. 用日本理学 D/MAX-1200 型全自动 X 射线衍射仪(XRD)检测热分解前、后及还原前、后薄膜中的  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$  及其它主要成份. 采用文献[13]的装置测量薄膜的电阻, 同一样品至少取 3 次(即 3 个升温-降温过程)测量的平均值. 测量误差最大值均在 3%以下, 可以作为样品的电阻值.

## 3 结果及讨论

### 3.1 电阻突变数量级

图 1 分别为试样 A~D 的电阻突变数量级曲线图,  $R$  为式样的电阻. 由图 1 可得出:

(1)  $VO_2$  薄膜相变温度在 30~40°C 之间, 约为 35°C, 比纯  $VO_2$  薄膜的相变温度(68°C)降低了 33°C, 这是因为使用的工业  $V_2O_5$  中含有杂质元素及化合物(见表 1), 正是这些原料中自带杂质的综合作用显著地降低了  $VO_2$  薄膜的相变温度, 这正是我们所希望发生的. 这说明以工业  $V_2O_5$  为原料不用另外添加其它物质, 就可以使所制备的  $VO_2$  薄膜的相变温度大幅度降低, 所以本制备方法比其它方法具有原料上的优势.

(2) 以普通玻璃和石英玻璃作衬底, 用  $H_2$  还原法, 可使  $VO_2$  薄膜的电阻突变达 2~3 个数量级, 而用  $N_2$  热解法则仅能达 1.5~2 个数量级. 可见制备方法对  $VO_2$  薄膜的电阻突变数量级有较大影响.

(3) 普通玻璃衬底上  $VO_2$  薄膜的电阻突变数量级小于石英玻璃衬底上的  $VO_2$  薄膜的电阻突变数量级. 这主要是因为石英玻璃的透光性能非常好, 对其上  $VO_2$  薄膜热辐射吸收的影响非常小,  $VO_2$  薄膜可直接地、最大限度地吸收热辐射, 所以更有利于发生金属-绝缘体相变.

### 3.2 相变温度滞后

$VO_2$  薄膜存在相变温度滞后也是该薄膜的一个特性. 所谓电阻突变温度滞后, 是指薄膜在升

温过程中的相变温度和在降温过程中的相变温度并不重合,二者之差即为相变温度滞后.相变温度滞后在光学数据存储方面的应用中是十分关键的参数之一.

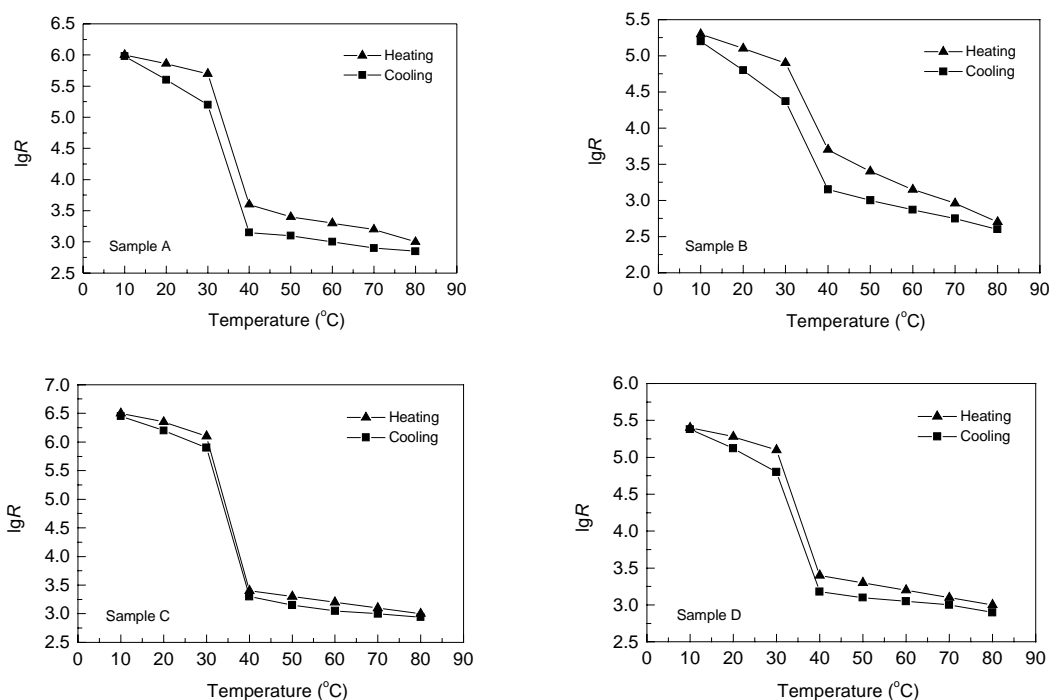


图 1 不同试样的相变温度和滞后现象

Fig.1 Phase transition temperature and transition hysteresis of different samples

从图 1 中还可以分析试样的电阻突变滞后特性:

(1) 电阻突变数量级与其突变温度滞后的关系:当电阻突变数量级较大时,其突变温度滞后较小,反之则较大. VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变温度滞后,试样 C (突变约 3.0 个数量级,突变温度滞后约 1°C)小于试样 A (突变约 2.5 个数量级,突变温度滞后约 2°C),试样 A 和试样 D (突变约 2.0 个数量级,突变温度滞后约 3°C)小于试样 B (突变约 1.5 个数量级,突变温度滞后约 6°C),试样 C 小于试样 D. 这可能是因为电阻突变数量级较大的 VO<sub>2</sub> 薄膜在发生电阻突变时受阻较小,晶型转变可逆性、重现性较好,因而突变温度滞后较小;而电阻突变数量级较小的 VO<sub>2</sub> 薄膜在发生电阻突变时受阻较大,晶型转变可逆性、重现性相对较差,导致突变温度滞后较大.

(2) 衬底材质对 VO<sub>2</sub> 薄膜电阻突变温度滞后的影响:衬底材质对 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变温度滞后有较大影响.石英玻璃上 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变温度滞后小于普通玻璃.

(3) 制备方法对 VO<sub>2</sub> 薄膜电阻突变温度滞后的影响:从前面的分析可知,VO<sub>2</sub> 薄膜的制备方法对其电阻突变数量级有较大影响,所以它对电阻突变温度滞后也有影响.从图 1 可以看出,制备方法对 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变温度滞后有较大影响,在其它条件相同时,由 H<sub>2</sub> 还原法制得的 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变温度滞后小于 N<sub>2</sub> 热分解法制得的 VO<sub>2</sub> 薄膜.

由上述分析可以得出:在本实验条件下,采用 H<sub>2</sub> 还原法、在石英玻璃衬底上制备的 VO<sub>2</sub> 薄膜具有较高的电阻突变数量级及较小的电阻突变温度滞后,是 VO<sub>2</sub> 薄膜制备的适宜条件.

## 4 结论

(1) VO<sub>2</sub> 薄膜相变温度在 30~40°C 之间, 约为 35°C, 比纯 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变温度约降低了 33°C. 这是由于 VO<sub>2</sub> 薄膜中残留杂质的综合作用所致.

(2) 制备方法和衬底材质对 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变数量级有较大影响. 以普通玻璃和石英玻璃作衬底, 采用 H<sub>2</sub> 还原法, 可使 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变达 2~3 个数量级, 而用 N<sub>2</sub> 热分解法则仅能达到 1.5~2 个数量级; 普通玻璃衬底上 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变数量级小于石英玻璃衬底上的 VO<sub>2</sub> 薄膜.

(3) VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变温度滞后为 1~6°C. VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变数量级、衬底材质和制备方法对其电阻突变温度滞后有较大影响. 当电阻突变数量级较大时, 电阻突变温度滞后较小; 石英玻璃上 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变温度滞后小于普通玻璃上的电阻突变温度滞后; 由 H<sub>2</sub> 还原法所制得 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变温度滞后小于 N<sub>2</sub> 热分解法所制 VO<sub>2</sub> 薄膜.

### 参考文献:

- [1] Kim D H, Kwok H S. Pulsed Laser Deposition of VO<sub>2</sub> Thin Films [J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 65(25): 3188-3190.
- [2] Kavanagh K L, Naguib H M. The Preparation and Characterization of VO<sub>2</sub> Thick Films [J]. Electronics and Optics, 1981, 10(27): 231-239.
- [3] 廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 28-33.
- [4] 黄道鑫. 提钒炼钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 17-21.
- [5] Mukherjee A. VO<sub>2</sub> 生成动力学及其稳定性研究 [J]. 钒钛, 1988, 4: 10-12.
- [6] Francine C C. Improved VO<sub>2</sub> Thin Films for Infrared Switching [J]. Applied Optics, 1991, 30(28): 4123-4149.
- [7] Chain C C. Optical Properties of Vanadium Dioxide and Vanadium Pentoxide Thin Films [J]. Appl. Opt., 1991, 30(19): 2782-2787.
- [8] Hakim M O, Babulanam S M, Granavist C G. Electronics Chemical Properties of VO<sub>2</sub> Thin Films on Polyamide Substrate [J]. Thin Solid Films, 1988, 158: L49-L52.
- [9] Dyberg G A, Buhman R A. High Optical Contrast in VO<sub>2</sub> Thin Films due to Improved Stoichiometry [J]. Electronics and Optics, 1986, 15(4): 111-116.
- [10] 陆松伟, 侯立松, 干福熹. 氧化钒薄膜成份及相转变的研究 [J]. 硅酸盐学报, 1991, 19(2): 142-146.
- [11] 尹大川, 许念坎, 张晶宇, 等. VO<sub>2</sub> 薄膜制备工艺研究 [J]. 现代科技理论与应用, 1996, 8(4): 589-593.
- [12] 杨绍利, 徐楚韶, 陈厚生, 等. 用工业 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 直接制备溶胶-凝胶 [J]. 钢铁钒钛, 2002, 23(1): 17-20.
- [13] 杨绍利, 徐楚韶, 陈厚生, 等. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜的导电特性研究 [J]. 钢铁钒钛, 2001, 22(4): 33-37.

## Phase Transition and Transition Temperature Hysteresis of VO<sub>2</sub> Thin Film

HU Zai-yong, XU Chu-shao, YANG Shao-li, CHEN Guang-bi

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The VO<sub>2</sub> thin film was prepared by the colloid method with industrial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as raw material. The properties of the VO<sub>2</sub> film such as resistance abrupt drop temperature, phase transition temperature hysteresis are examined. The results show that the VO<sub>2</sub> thin film phase transition temperature is 35°C. Preparation method and substrate show greater effect on resistance abrupt change order, which can reach 2~3 order if common glass or quartz glass were employed in underlay by H<sub>2</sub> reduction process, while it can reach 1.5~2 order of magnitude by N<sub>2</sub> thermal decomposition. The resistance abrupt change order of magnitude is larger for VO<sub>2</sub> film with quartz glass as substrate, the transition temperature hysteresis is 1~6°C, and closely related with the resistance abrupt change order, underlay, substrate and preparation method.

**Key words:** inorganic colloid method; vanadium dioxide; thin film; M-S phase transition; temperature hysteresis