

# VO<sub>2</sub> 的 MIT 特性及应用机理

陈长琦 陈庆连 王 君 方应翠 王旭迪

(合肥工业大学机械与汽车工程学院, 真空技术与应用工程中心, 安徽合肥, 230009)

**摘 要** 本文主要讨论了 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变温度和相变过程的光电、热致回线宽度的特性, 同时分析了对这些特性的主要影响因素, 并探讨了 VO<sub>2</sub> 薄膜在目前可使用器件中的应用机理。

**关键词** VO<sub>2</sub> 相变 光电开关 热致变色材料

## MIT Properties and Application Mechanism of VO<sub>2</sub>

CHEN Changqi CHEN Qinglian WANG Jun FANG Yingcui WANG Xudi

(The Center of Vacuum Technology and Application, School of Machinery and Automobile Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009)

**Abstract:** The properties of phase transition temperature, photoelectron and thermal hysteresis width for VO<sub>2</sub> films are discussed. The effect of the main factors on MIT properties is analyzed. The application mechanism of VO<sub>2</sub> films in present instruments is presented.

**Key words:** VO<sub>2</sub>, phase transition, photoelectric switch, thermochromism material

### 1 引言

1958 年, 科学家 Morin<sup>[1]</sup> 在贝尔实验室发现了钒和钛的氧化物具有半导体-金属相变 (MIT) 特性, 尤其是氧化钒材料的相变性能较好。自此, 人们对钒的氧化物做了大量的研究。钒具有 VO、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、VO<sub>2</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 等二十多种氧化物, 其中 VO、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 都为热致变色材料, 相变温度分别为 -153 °C、-113 °C 和 147 °C, 但只有块体 VO<sub>2</sub> 在 T=68 °C 接近室温时发生相变, 且在相变发生时会发生显著的光电特性改变, 而且这种特性是可逆的, 所以具有广泛的应用前景。本文分析了 VO<sub>2</sub> 的 MIT 特性, 并对其应用方向和机理进行了探讨。

### 2 VO<sub>2</sub> 的 MIT 特性

#### 2.1 相变温度

低温单斜结构的半导体态 VO<sub>2</sub> 吸收能量达到一定程度后, 满带电子达到跃迁禁带的能力, 从而使电子的迁移由非连续态变为连续态, 同时能带结构发生变化, 费米能级 EF 偏离禁带位置呈现金属特性, 此时晶体的结构也发生了变化, 成为高温四方相, 这一过程称为 VO<sub>2</sub> 的相变过程, 而这时的温度为相变温度。相变温度的大小受晶粒大小、晶体取向、掺杂和内应力的影响。单晶 VO<sub>2</sub> 的相变温度为 68 °C, 但经 MIT 温度循环后容易开裂, 而多晶 VO<sub>2</sub> 薄膜可以克服这个问题, 所以目前对 VO<sub>2</sub> 薄膜的研究都集中在多晶 VO<sub>2</sub> 的制备和特性分析上。

收稿日期: 2005-04-13

作者简介: 陈长琦 (1947 —), 男, 教授, 主要研究方向为薄膜制备技术及应用。

目前用于制备多晶  $\text{VO}_2$  薄膜的基底和工艺多种多样,制成的薄膜的相变温度因基底和制备方法不同而各有差异。用液相沉积法<sup>[2]</sup>制备的  $\text{VO}_2$  膜与基底具有高的粘结性,相变温度为  $70^\circ\text{C}$ ,比单晶还高,可能是与基底结合性较好,为在相变时使晶格发生迁移,需要提供更多能量的缘故。采用脉冲激光沉积技术 (PLD)<sup>[3]</sup>能够在低温氧分压下生成取向高质量薄膜,生成的薄膜相变温度为  $60^\circ\text{C}$ 。这与脉冲激光发出的 V 原子和  $\text{O}_2$  中的激活离子反应生成  $\text{VO}_x^+$  激活基团有关,激活基团可以由较高能量到达基底表面,在整个沉积过程中,不断撞击生长表面,从而使得表面原子能不断调整其晶格位置,达到定向以及二维或三维生长的目的。在采用相同制备工艺的情况下,在玻璃基底上沉积的  $\text{VO}_2$  膜的相变温度要比在石英和蓝宝石晶体基底上沉积的  $\text{VO}_2$  膜的相变温度低<sup>[4]</sup>,这是因为玻璃为非晶基底,薄膜沉积时膜与基底主要以吸附为主,相变时需克服的晶向力变小。若需进一步降低相变温度,则可引入掺杂元素。一般引入离子半径比  $\text{V}^{4+}$  大、化合价高的阳离子如  $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$  或离子半径比  $\text{O}^{2-}$  大的阴离子如  $\text{F}^-$ ,可以降低温度;而引入  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  和  $\text{G}^{4+}$  这些小半径、低价态的阳离子则会增加相变温度<sup>[5]</sup>。这是因引入离子取代  $\text{V}^{4+}$  改变了 V-V 配位键强度并影响了自由电子密度从而使能带结构发生改变的缘故。

## 2.2 光学特性

图 1 是  $\text{VO}_2$  薄膜在高低温时的透过率曲线<sup>[6]</sup>。由图可见,在可见光区吸收率很大,这是因该区波长较短光子能量较大被吸收后,激发自由电子跃迁  $\text{VO}_2$  半导体态的禁带宽度,因此该波段是由材料的本征吸收引起的。在高低温相的  $\text{VO}_2$  膜的透过率在可见光区除了  $700\text{nm}$  附近由低温的  $38\%$  升到高温的  $48\%$  外,其它的变化不大;但在红外区变化很明显,波长为  $2500\text{nm}$  处由  $67\%$  降为  $10\%$ 。这是因为高温相为金属态有大量的迁移自由电子,光入射时与电子的碰撞几率增加,从而降低了透过率。光学开关率

可用  $T_{\Delta T}/T_{RT}$  表示,其中,  $T_{\Delta T}$  为高低温的透过率变化值,  $T_{RT}$  为低温的透过率。该材料的  $T_{\Delta T}/T_{RT} = 85\%$ ,有些达到  $98\%$  以上<sup>[4]</sup>。由此可见  $\text{VO}_2$  在红外光区具有很好的光学开关特性。

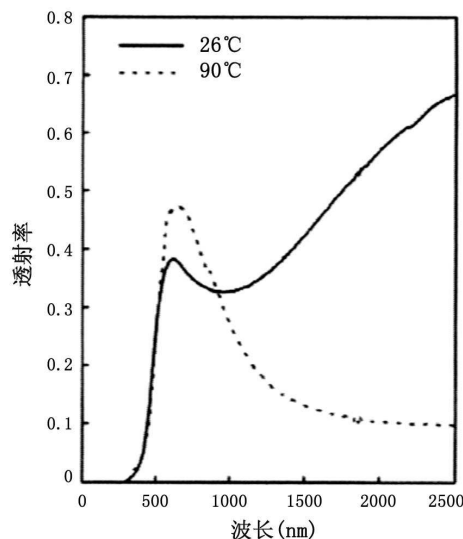


图 1 高低温  $\text{VO}_2$  薄膜的光学透过率

## 2.3 电学特性

图 2 为在玻璃基底上通过溅射法、醇盐法和水成法制备的  $\text{VO}_2$  薄膜的电导率与温度的变化关系图<sup>[7]</sup>。由图可见,制备方法不同,相变前后的电导率变化和热致回线宽度都有很大的区别。从图 2a 可见,用溅射法经退火后生成的  $\text{VO}_2$  薄膜,相变前后电导率变化是 2 至 2.5 个数量级,热致回线宽度为  $15^\circ\text{C}$ ;图 2b 中用醇盐溶胶法制备的薄膜的最大变化数量级为 2,曲线变化较平缓,热致回线宽度为  $10^\circ\text{C}$ ;而图 2c 中用水成溶胶法制备的膜具有 3 个数量级相对较高的变化,热致回线宽度也较窄,为  $7^\circ\text{C}$ 。经分析,图 2c 膜的电阻变化幅度大且相变响应比较快,是因此膜的化学计量比较接近  $\text{VO}_2$  的缘故。

电学特性中还有一个比较重要的特性是电阻温度系数 (TCR)。TCR 的定量表示为  $TCR = \frac{R_t - R_{t_0}}{R_0(t - t_0)} = \frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}$ ,式中  $R_0$  和  $R_t$  分别为薄膜热敏电阻在  $0^\circ\text{C}$  和  $t^\circ\text{C}$  时的电阻值,  $t_0$  为  $0^\circ\text{C}$  温度。由上式可知,TCR 与薄膜电阻成反比,因此只要改变薄膜电阻就可以控制 TCR 值。因薄

膜电阻同膜的结晶态、晶粒大小、膜的致密度、晶格缺陷和内应力相关,所以,通过工艺调节可以改变 VO<sub>2</sub> 薄膜的这些特性,从而得到需要的 TCR。一般电阻的变化与结晶取向和晶粒大小的关系为,相变前后当薄膜为单晶时电阻变化可达 10<sup>5</sup>,多晶体取向膜的达 10<sup>2</sup>~10<sup>4</sup>,非取向膜的小于 10<sup>2</sup>,晶粒大的变化大,微晶和非晶态几乎观察不到这种变化,并且电阻变化幅度越大,TCR 的系数越高。

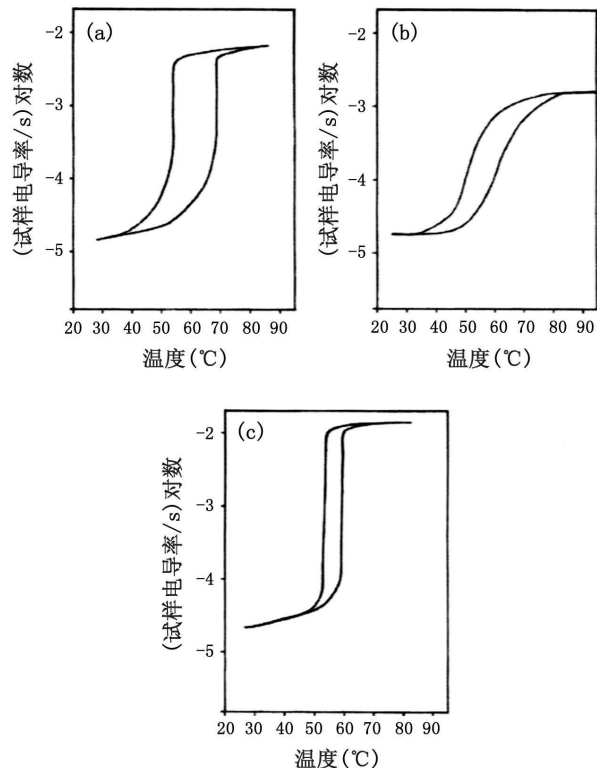


图 2 玻璃基上沉积 VO<sub>2</sub> 薄膜的电导率  
(a) 溅射法, (b) 醇盐溶胶法, (c) 水成溶胶法

## 2.4 热致回线宽度

VO<sub>2</sub> 薄膜是一种热致变色材料,随着温度的变化,薄膜的光电特性也发生变化,而且这个变化是可逆相变过程。在温度上升和下降过程中,曲线不重合,有一个驰豫过程,这种现象称为热致现象,此回线称为热致回线,其中升温 and 降温所对应的相变温度的差异就是热致回线宽度。

图 3 为 VO<sub>2</sub> 薄膜在 900nm 处的光透和电阻这两种热致回线宽度与电子注入量的关系图

[8]。由图可见,电子注入前后样品的热致回线宽度变化最为显著,且随着注入量的增加,热致回线宽度会发生改变。当注入量为 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup> 时,回线宽度最大。热致回线的这种变化是电子注入使薄膜产生退火效应的结果。

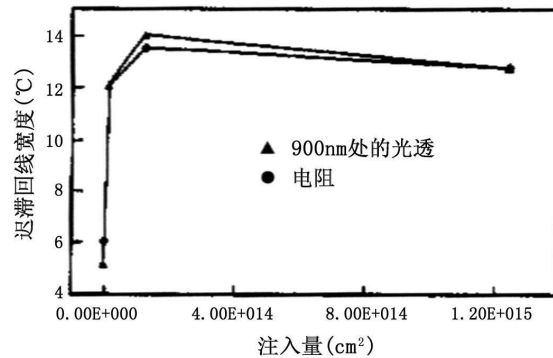


图 3 电子注入强度与热致回线宽度关系

光学、电学特性和热致回线宽度在 VO<sub>2</sub> 薄膜中的变化有相关性,它们都是由薄膜吸收能量后表现为温度的升高,在随温度变化过程中电子迁移的快慢、多少决定这些特性,它们之间存在一定的相关性。如果电阻变化幅度大,光学变化也大;如果 TCR 系数高则光学开关值和热致回线宽度也大。

## 3 应用机理

### 3.1 光学开关特性

VO<sub>2</sub> 薄膜在光脉冲作用下,能够在从几个皮秒到百个飞秒这样短的时间内完成相变,且相变前后光衰减高达 10<sup>4</sup>,这些特性被用来制作激光防护器<sup>[9]</sup>,可对光信息进行储存及作为光开关器件材料。VO<sub>2</sub> 薄膜相变前后的反射率变化,特别是在中红外光区的可变反射率特性,可以用来对激光振荡脉冲前沿进行整形或制作可变反射率镜。

近室温发生相变,相变前后的可见光透过率基本不变的特性可以用在节能窗上<sup>[10]</sup>。VO<sub>2</sub> 材料在可见光波段的本征吸收特性大大限制了这一应用,目前采用掺 F 的方法有望解决这一问题<sup>[9]</sup>,且通过膜系优化设计,可见光波段的透过率有很大的提高,达到 50.5%<sup>[10]</sup>,更加适

合建筑物和汽车的室温调节控制等应用。

### 3.2 电学开关特性

VO<sub>2</sub> 薄膜吸收能量波以后发生相变, 相变前后有高的电阻变化幅度且响应速度快, 利用这一特性制备了转换响应时间仅为 30ns 的微波与毫米波转换器<sup>[11]</sup>, 用作控制电路开关。VO<sub>2</sub> 薄膜基的热触发电开关器也利用了这一电阻开关特性。把 VO<sub>2</sub> 用作电学开关器件, 主要要求是开关效率高, 动态响应快, 所以要提高薄膜的 TCR 值, 就要求膜的取向和结晶性要好, 精粒要大。

### 3.3 热效应

在近室温的几十度温度变化范围内, VO<sub>2</sub> 薄膜具有吸热效应, 薄膜的热传导率和噪声系数低, 响应时间短, 电阻温度系数高, 而且 VO<sub>2</sub> 薄膜的制备工艺与 Si 基底兼容, 可直接制备在 CMOS IC 上。目前广泛开展的研究工作是如何把 VO<sub>2</sub> 薄膜用作热红外焦平面器件和微测辐射热计材料。这些应用对相变温度有所要求, 一般为达到宽的使用温度范围, 相变温度应比较高, 这样就要求 VO<sub>2</sub> 膜纯度要高, 而且杂质缺陷要少。

## 4 结论

VO<sub>2</sub> 薄膜是一种新型功能材料, 自从上世纪 50 年代末被发现具有 MIT 特性以来, 一直被研究。国外在上世纪 80 ~ 90 年代对它的研究达到了高潮, 国内相对比较晚, 在 90 年代才开始逐渐投入研究。到目前为止, 国内外研究者主要对以下几方面进行了详细的研究: VO<sub>2</sub> 薄膜的相变温度, 热致回线宽度和相变前后的光电开关特性及各种制备方法对薄膜特性的影响, 发现制备方法和基底结构对薄膜 MIT 特性有很大影响, 相变温度同膜中 VO<sub>2</sub> 的含量和杂质(包括掺杂)和结晶状态(晶粒大小、晶粒生长的取向性)相关, 而相变前后的电、光特性改变幅度同膜的致密度、膜的应力和缺陷相关。

本文主要讨论了 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变温度、光电和热致回线宽度等特性, 同时分析了影响这些特性的主要因素, 并简单探讨了 VO<sub>2</sub> 薄膜在目前一些器件中的应用机理。

## 参考文献

- [1] Morin F.J. Oxide which show a metal-insulator transition at the need temperature[J]. PhysReview Letter, 1959, 13(1): 34-36.
- [2] S. DEKI, Y. AOI, A. KAJINAMI. A novel wet process for the preparation of vanadium dioxide thin film[J]. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1997, 32: 4269-4273.
- [3] R. T. RAJENDRA KUMAR, B. KARUNAGARAN, D. MANGALARAJ, et al. Characteristics of amorphous VO<sub>2</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2004, 39: 2869-2871.
- [4] 何琛娟, 李德华, 卢振中等. 相变前后 VO<sub>2</sub> 薄膜光学性质的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(3): 417-420.
- [5] SHIQING XU, HONGPING MA, SHIXUN DAI, et al. Study on optical and electrical switching properties and phase transition mechanism of Mo<sup>6+</sup>-doped vanadium dioxide thin films[J]. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2004, 39: 489-493.
- [6] R. T. Kivaisi, M. Samiji. Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions[J]. Solar Energy Materials & Solar cell, 1999, 57: 141-152.
- [7] T. J. Hanlon, R. E. Walker, J. A. Coath, et al. Comparison between vanadium dioxide coatings on glass produced by sputtering, alkoxide and aqueous sol-gel methods[J]. Thin Solid Films, 2002, 405: 234-237.
- [8] 卢勇, 林理彬, 洲萍等. 1.7meV 电子束在 VO<sub>2</sub> 热致相变薄膜中引起的结构和光电性能的变化 [J]. 功能材料, 2001, 32(5): 525-528.
- [9] W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, et al. Tungsten and fluorine co-doping of VO<sub>2</sub> films[J]. Thin Solid Films, 2002, 402: 226-231.
- [10] Gang Xu, Ping Jin, Masato Tazawa, et al. Optimization of antireflection coating for VO<sub>2</sub>-based energy efficient window[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 83: 29-37.
- [11] Hinskii A V, Klimov V A, Sidorov A L, et al. Application of non-linear properties of transition metal compounds as optical limiters[R]. 2002 IEEE 11th international symposium on electrets: 291.