

硅基二氧化钒相变薄膜电学特性研究

熊瑛 文岐业 田伟 毛淇 陈智 杨青慧 荆玉兰

Researches on the electrical properties of vanadium oxide thin films on Si substrates

Xiong Ying Wen Qi-Ye Tian Wei Mao Qi Chen Zhi Yang Qing-Hui Jing Yu-Lan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 017102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.017102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

忆阻器及其阻变机理研究进展

Research progress of memristors and memristive mechanism

物理学报.2014, 63(18): 187301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187301>

Ni/HfO₂/Pt 阻变单元特性与机理的研究

Electric characteristics and resistive switching mechanism of Ni/HfO₂/Pt resistive random access memory cell

物理学报.2014, 63(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147301>

在半导体-金属相变温度附近氧化钒 □ 入 □ 度 □ 灾实囊斐 1 澗

Abnormal variation of optical properties of vanadium oxide thin film at semiconductor-metal transition

物理学报.2014, 63(10): 107104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107104>

界面效应调制忆阻器研究进展

Progress of memristor modulated by interfacial effect

物理学报.2012, 61(21): 217306 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.217306>

两种扩展 Harper 模型的波包动力学

Wave packet dynamics of two extended Harper models

物理学报.2011, 60(9): 097104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.097104>

硅基二氧化钒相变薄膜电学特性研究*

熊瑛¹⁾ 文岐业^{1)†} 田伟¹⁾ 毛淇¹⁾ 陈智²⁾ 杨青慧¹⁾ 荆玉兰¹⁾

1) (电子科技大学, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

2) (电子科技大学, 通信抗干扰技术国家级重点实验室, 成都 610054)

(2014年8月14日收到; 2014年9月5日收到修改稿)

本文以原子层沉积超薄氧化铝(Al_2O_3)为过渡层, 采用射频反应磁控溅射法在硅半导体基片上制备了颗粒致密并具有(011)择优取向的二氧化钒(VO_2)薄膜. 该薄膜具有显著的绝缘体—金属相变特性, 相变电阻变化超过3个数量级, 热滞回线宽度约为 6°C . 基于 VO_2 薄膜构建了平面二端器件并测试了不同温度下 I - V 曲线, 观测到超过2个数量级的电流跃迁幅度, 显示了优越的电致相变特性. 室温下电致相变阈值电压为8.6 V, 电致相变弛豫电压宽度约0.1 V. 随着温度升高到 60°C , 其电致相变所需要的阈值电压减小到2.7 V. 本实验制备的 VO_2 薄膜在光电存储、开关、太赫兹调控器件中具有广泛的应用价值.

关键词: 二氧化钒, 电致相变, 硅基片, 氧化铝

PACS: 71.30.+h, 73.40.Rw, 77.55.df

DOI: 10.7498/aps.64.017102

1 引言

二氧化钒(VO_2)是一种具有绝缘体—金属相变(MIT)性能的特殊材料, 在热能^[1]、激光^[2]、电场^[3,4]以及应力^[5]驱动下, VO_2 的晶格结构将发生由单斜金红石结构到四方金红石结构的可逆变化, 同时其光学、磁学、电学性能等也会发生剧烈变化, 如其电阻率会有3—4个数量级的突变^[6,7]. VO_2 单晶材料在发生相变后体积变化会造成材料的损坏^[8], 做成薄膜能很好的解决这个问题. VO_2 薄膜是近20年来国内外的研究热点^[9–13], 并成功的应用于存储器件^[14]、太赫兹器件^[15,16]与新型半导体开关电路^[17,18]等. 要实现 VO_2 薄膜的实际应用, 除了追求优越的电学性能以外, 在薄膜制备时选择与半导体技术、微机械技术兼容的基片也至关重要. 硅是目前半导体工艺技术的主流基片材料, 因此, 研制硅(Si)基 VO_2 薄膜是实现集成式电子学器件的重要基础. 但是要直接在Si基底上制备高取

向、高质量的 VO_2 薄膜则相对困难^[19,20]. 因为Si与 VO_2 晶格失配引起界面处出现大量位错, 生成的 VO_2 薄膜产生很多缺陷导致结构疏松^[20], 通常相变电阻率变化只有两个数量级, 而且具有很宽的相变迟滞效应(达到20 K以上), 严重制约器件的实际使用性能.

为了获得基于Si基的高性能 VO_2 相变薄膜, 本文提出在 VO_2 和Si基片之间引入一层超薄氧化铝(Al_2O_3)过渡层, 再经反应磁控溅射生长具有优异相变性能的 VO_2 薄膜的方法. Al_2O_3 具有良好的电学、光学和机械性能, 并且是优越的高介电常数材料. 实验结果表明, Al_2O_3 缓冲层显著提高了 VO_2 薄膜的成膜质量, 得到了优越的相变性能. 制备的薄膜具有明显的(011)取向, 颗粒致密. 电阻-温度曲线(R - T 曲线)表明其具有良好的热致相变性能. 基于 VO_2 薄膜我们构建了平面型两端器件, 测试了电流-电压(I - V)曲线, 在阈值电压为8.6 V时观察到超过2个数量级的电流跳跃幅度, 显示 VO_2 薄膜具有显著的电致相变特性. 高质量Si基

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 61131005), 教育部科学技术研究重大项目(批准号: 313013), 国家高技术研究发展计划(批准号: 2011AA010204), 教育部新世纪优秀人才资助计划(批准号: NCET-11-0068), 四川省杰出青年学术技术带头人计划(批准号: 2011JQ0001), 高校博士点专项科研基金(批准号: 20110185130002)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qywen@uestc.edu.cn

VO₂ 薄膜在微电子和光电器件中具有广泛的应用潜力.

2 实验过程

使用双抛(100)晶向的硅作为衬底,用等离子体增强原子层沉积(PE-ALD)方法,以三甲基铝(TMA)为前驱体制备厚度约25 nm的Al₂O₃过渡层.采用反应磁控溅射技术,以金属钒为靶材,以高纯氧气为反应气体,制备VO₂薄膜.在本底真空 4×10^{-4} Pa时通入氩气至工作气压1.0 Pa,通入氧气流量并保持氧分压为4%—6%.以制备有Al₂O₃过渡层的Si基片为衬底,在450—550°C衬底温度条件下进行反应溅射.溅射功率为200W,控制溅射时间30 min.溅射完成后关闭氧气流,自然降温即制备得约200 nm的Si基VO₂薄膜.

为了研究微观结构对薄膜相变性能的影响,我们分别采用DX-2700型X射线衍射(XRD)仪和JSM-7600FM型扫描电镜(SEM)对晶体结构和表面形貌进行了表征.采用SZ-82数字式四探针对薄膜方块电阻进行测量,借用半导体制冷片对样品进行加热和冷却,测试了VO₂薄膜热相变性能.此外,为了研究薄膜的电致相变特性,在VO₂薄膜表面制备了距离为6.5 μm的两个电极构成一种平面型两端器件,通过Agilent4156C半导体分析仪测试了不同温度时器件的*I-V*特性.

3 实验结果与分析

本研究所制备的VO₂薄膜样品的XRD谱如图1所示.由图可以看出: $2\theta = 28.05^\circ$ 存在着一个占绝对优势的强衍射峰,为VO₂的(011)取向; $2\theta = 57.3^\circ$ 对应VO₂的(022)晶面; $2\theta = 68^\circ$ 附近宽峰为掺杂的(100)晶向Si基片衍射峰,没有观测到其他钒氧化物的衍射峰.与标准PDF卡片对照后,发现薄膜物相与PDF#19-1398匹配良好,为单斜的金红石型VO₂,空间群为*P2₁/c*.直接在硅衬底上沉积VO₂薄膜时,微小的氧分压差别也会对结晶情况造成很大的影响,氧化钒成相复杂^[21].由XRD图谱分析表明,通过Al₂O₃过渡层的引入,成功在硅衬底上制备出单相VO₂薄膜,并且沿(011)晶面方向有明显择优取向.

图2为利用扫描电镜获得的VO₂薄膜表面形貌图.样品晶粒呈四方状紧密排列,表面平整.

与我们之前在Si/SiO₂上制备的VO₂薄膜相比^[22],晶粒尺寸更大,约200 nm. VO₂薄膜的相变性受到其晶型、结晶程度、晶粒致密度、晶粒尺寸等因素影响^[23].对于VO₂多晶薄膜,晶粒间界的存在将导致相变过程的不连续性(电阻的多阶跳跃现象),因为晶相转变需要额外的能量克服由晶界所引起的势垒^[24].因此,相对较大的晶粒尺寸可以减小晶界密度,从而一定程度上提高薄膜的相变特性.综合XRD图谱和SEM图可知:通过引入超薄的Al₂O₃层,我们成功地在Si衬底上制备了具有(011)择优取向明显,结晶度高,晶粒致密的VO₂薄膜.

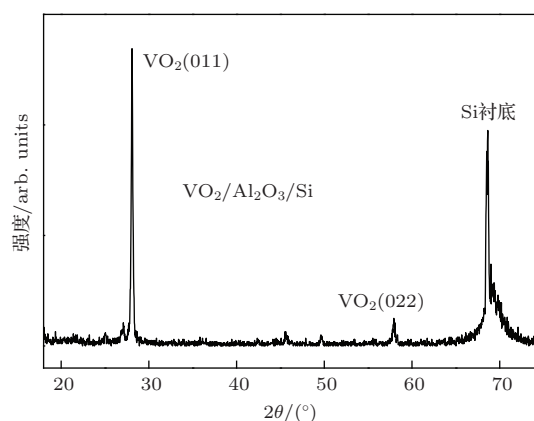


图1 Si基VO₂薄膜的XRD图谱

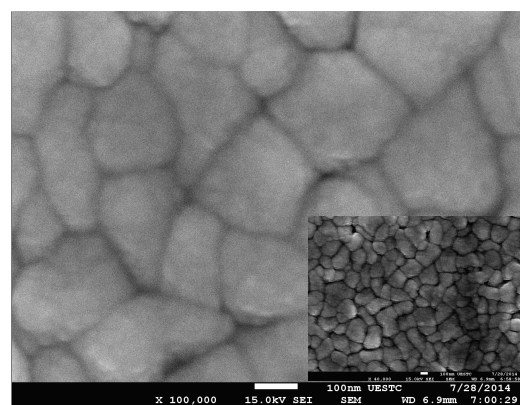


图2 VO₂薄膜的SEM图谱(右下角插图为低倍数下SEM图谱)

VO₂薄膜的电阻-温度(*R-T*)曲线如图3(a)所示.在加热过程中,样品的方阻发生了显著的变化:在温度低于50°C时方阻一直维持在170 kΩ/□左右,而在相变点附近方阻急剧下降,到90°C时方阻约为40Ω/□,电阻变化率达到 4×10^3 ,超过了3个数量级.图3(b)为通过高斯拟合的电阻变化率-温度曲线($d(\log R)/dt$),由此可确定样品的相变温度

点. 升、降温时的相变温度 T_c 分别为 63°C 和 57°C , 其热滞回线宽度 ΔH 约 6°C . 在相变点附近, 电阻发生快速突变, 升降温时各自转变宽度 ΔT 均在 4°C 以下. VO_2 薄膜应用于电学开关时, 较小的回线宽度 ΔH 和小的转变宽度 ΔT 将极大提高其开关速率. 值得指出的是, 我们所沉积的 Si 基 VO_2 薄膜在 ΔH 和 ΔT 等指标上与在蓝宝石基片上外延生长的 VO_2 薄膜相当^[25], 显著优于 Si 基片上直接沉积的 VO_2 薄膜的相关性能.

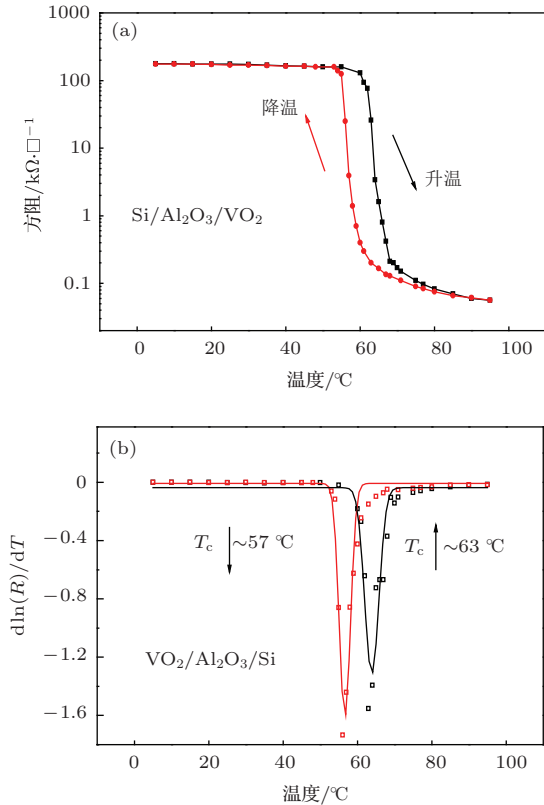


图3 (网刊彩色) VO_2 薄膜热相变特性 (a) 电阻-温度 ($R-T$) 曲线; (b) 高斯拟合电阻变化率-温度曲线

测试了基于 VO_2 薄膜的二端器件的 $I-V$ 曲线, 以分析 VO_2 薄膜的电致相变特性. 电极与电极间距 d 为 $6.5\ \mu\text{m}$, 电极宽 l 为 $1\ \text{mm}$. 在测试过程中, 分析仪设置的最大限额电流为 $100\ \text{mA}$. 在不同温度下测试了表面电流 I_S 随电压 U_S 的变化关系, 如图4所示. 分析测试结果可知: 在室温 (RT)、 40°C 、 60°C 时, 随着电压增加电流缓慢增大, 当电压达到某个阈值时, 电流发生急剧跃迁, 这一现象表明 VO_2 薄膜在电压诱导下发生了快速的电致相变^[26,27]. RT, 40°C , 60°C 时相变阈值电压 V_T 分别为 $8.6\ \text{V}$, $7.1\ \text{V}$, $2.9\ \text{V}$. 同时, 在同一电压下, 测试温度越高则薄膜电流越大. 这些结果证实, 即使温

度没有达到 VO_2 的相变温度, 部分 VO_2 颗粒也已经发生了相变.

在室温和 40°C 时, 电流的跃迁幅度超过2个数量级; 60°C 时, 电流跃迁幅度减小; 在 80°C 时, 电流跃迁不再明显. 出现这种现象原因可以从 VO_2 的相变机理来解释. 较低温度时, 绝大多数 VO_2 颗粒处于绝缘态, 驱动电压到达阈值电压值后, VO_2 颗粒发生快速的电致相变, 观测到大幅度的电流跃迁. 60°C 环境下 (接近热致相变温度 63°C), 部分 VO_2 颗粒已经发生了不完全热相变, 在测试电压范围内电流整体变大, 导致在较小电压驱动下进一步发生电致相变时电流跃迁幅度减小. 高于热致相变温度时, VO_2 薄膜热致相变过程基本完成, 薄膜处于金属态, 所以无明显电流跃迁.

根据公式 $E_T = V_T/d$ 计算出室温, 40°C , 60°C 下薄膜的相变阈值电场分别为 $1.32 \times 10^6\ \text{V/m}$, $1.09 \times 10^6\ \text{V/m}$, $0.45 \times 10^6\ \text{V/m}$. 可见在低于相变温度时, 随着温度升高, 驱动电致相变所需要的电场减小. 与之前报道的基于 VO_2 薄膜的两端器件^[18,28,29] 相比, 我们在室温下观测到了更大的电流跃迁幅度和较小的阈值电场, 这归因于 VO_2 薄膜优越的相变性能. 大的电流跃迁幅度有助于提高开关器件的灵敏度, 而小的阈值电场有助于提高器件的寿命^[14].

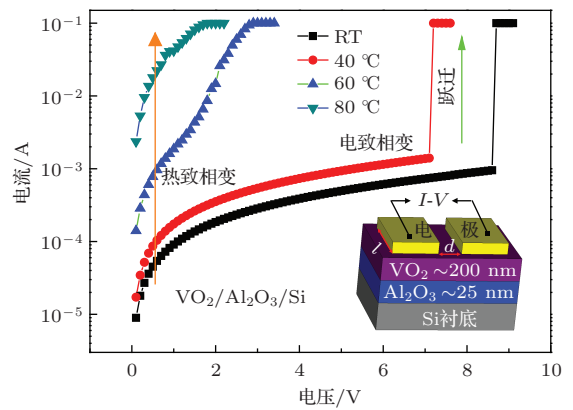


图4 (网刊彩色) 不同温度的表面电流随电压变化曲线 (右下角插图为结构示意图)

根据所测得到的表面电流 I_S 与表面电压 U_S , 并由公式 $\frac{U_S}{I_S} = \rho_s \frac{d}{l}$ 计算得出薄膜的表面电阻率 ρ_s . 表面电阻率 ρ_s 随电压的变化关系如图5所示. 由图5可知, 在相变前 VO_2 薄膜的电阻率达到了 $10^6\ \Omega/\text{m}$ 数量级, 当驱动电压达到阈值电压后, 其电阻率迅速往导体电导率范围靠拢. 电阻率的跃迁非常陡峭, 弛豫电压宽度约为 $0.1\ \text{V}$. 当作为电控开

关器件时, 这样剧烈而迅速相变将表现为高的开关速率.

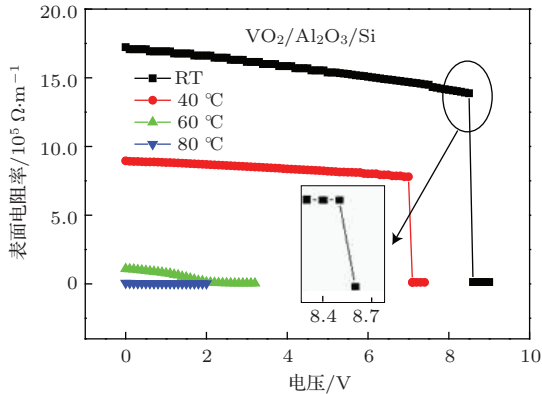


图5 (网刊彩色) 不同温度下表面电阻率随电压变化曲线

4 结 论

本文以PE-ALD制备的 Al_2O_3 为过渡层, 采用射频反应磁控溅射法在硅基片上制备了高质量的二氧化钒薄膜. 薄膜呈现明显(011)择优取向, 具有超过3个数量级的电阻变化和较小的热滞回线宽度. 对基于 VO_2 二端器件 I - V 曲线测试表明, VO_2 薄膜具有显著的电致相变特性, 并且随着温度升高, 其电致相变所需要的阈值电压减小. 室温下, VO_2 薄膜发生电致相变时电流变化超过2个数量级, 弛豫电压宽度约0.1 V, 其电致相变剧烈而迅速, 可应用于高速率电控开关器件.

参考文献

[1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
 [2] Lysenko S, Rua A J, Vikhnin V, Jimenez J, Fernandez F, Liu H 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 5512
 [3] Guzman G, Beteille F, Morineau R, Livage J 1996 *J. Mater. Chem.* **6** 505
 [4] Ko C and Ramanathan S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 252101
 [5] Cao J, Ertekin E, Srinivasan V, Fan W, Huang S, Zheng H, Yim J W L, Khanal D R, Ogletree D F, Grossman J C, Wu J 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 732
 [6] Zhao Y, Lee J H, Zhu Y H, Nazari M, Chen C H, Wang H Y, Bernussi A, Holtz M, Fan Z Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 0535339

[7] Ruzmetov D, Zawilski K T, Narayanamurti V, and Ramanathana S 2007 *Journal of Appl. Phys.* **102** 13715
 [8] Kucharczyk D, Niklewski T 1979 *J. Appl. Cryst.* **12** 370
 [9] Zylbersztejn A Mott N F 1975 *Phys. Rev. B* **11** 4383
 [10] Kanki T, Hotta Y, Asakawa N, Kawai T, Tanaka H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 242108
 [11] Jeong J, Aetukuri N, Graf T, Schladt T D, Samant M G, Parkin, SSP 2013 *Science* **339** 6126
 [12] Okimura K, Sakai J, Ramanathan S 2010 *Journal of Applied Physics* **107** 063503
 [13] Wu T L, Whittaker L, Banerjee S, and Sambandamurthy G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 073101
 [14] Seo G, Kim B J, Ko C, Cui Y, Lee Y W, Shin J H, Ramanathan S, Kim H T 2011 *IEEE Electron Device Lett.* **32** 1582
 [15] Mo M M, Wen Q Y, Chen Z, Yang Q H, Qiu D H, Li S, Jing Y L, Zhang H W 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047803
 [16] Wen Q Y, Zhang H W, Yang Q H, Xie Y S, Chen K, Liu Y L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 021111
 [17] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 8837
 [18] Zhou Y, Chen X N, Ko Changhyun, Yang Z, Mouli C, Ramanathan S 2013 *IEEE Electron Device Lett.* **34** 220
 [19] Tu K N, Ziegler J F, Kircher C J 1973 *Appl. Phys. Lett.* **23** 493
 [20] Yuan N Y, Li J H, Li G, Chen X S 2006 *Thin Solid Films* **515** 1275
 [21] Wang L X, Li J P, He X L, Gao X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6 (in Chinese) [王利霞, 李建平, 何秀丽, 高晓光 2006 物理学报 **55** 6]
 [22] Qiu D H, Wen Q Y, Yang Q H, Chen Z, Jing Y L, Zhang H W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 217201 (in Chinese) [邱东鸿, 文岐业, 杨青慧, 陈智, 荆玉兰, 张怀武 2013 物理学报 **62** 217201]
 [23] Fabien Béteille, Léo Mazerolles 1999 *Materials Research Bulletin* **34** 2121
 [24] Borek M, Qian F, Nagabushnam V, Singh R K 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3288
 [25] Zhao Y, Lee J H, Zhu Y H, Nazari M, Chen C H, Wang H Y, Bernussi A, Holtz M, Fan Z Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 053533
 [26] Crunteanu A, Givernaud J, Leroy J, Mardivirin D, Champeaux C, Orlianges J C, Catherinot A, Blondy P 2010 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11** 065002
 [27] Dumas-Bouchiat F, Champeaux C, Catherinot A, Crunteanu A, Blondy P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 223505
 [28] Chae B G, Kim H T, Youn D H, Kang K Y 2005 *Physica B-Condensed Matter* **369** 1
 [29] Kim H T, Chae B G, Youn D H, Maeng S L, Kim G, Kang K Y, Lim Y S 2004 *New J. Phys.* **6** 52

Researches on the electrical properties of vanadium oxide thin films on Si substrates*

Xiong Ying¹⁾ Wen Qi-Ye^{1)†} Tian Wei¹⁾ Mao Qi¹⁾ Chen Zhi²⁾
Yang Qing-Hui¹⁾ Jing Yu-Lan¹⁾

1) (*State Key Laboratory of Electronic Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

2) (*National Key Laboratory of Science and Technology of Communication, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

(Received 14 August 2014; revised manuscript received 5 September 2014)

Abstract

Quality enhanced VO₂ thin films have been sputtering deposited on silicon substrates by introducing an ultrathin Al₂O₃ buffer between the substrate and the film. With a preferred orientation (011), the VO₂ films have an excellent thermal-induced metal-insulator transition (MIT). The electrically-driven MIT (E-MIT) characteristics have also been investigated by applying voltage to VO₂ thin film based two-terminal device at particular temperatures. Sharp jumps in electric current are observed in the *I-V* curve with a variation of amplitude by two orders. The threshold voltage decreases with increasing temperature. At room temperature, the threshold voltage is 8.6V and the phase transition occurs in a voltage width of only 0.1V. With the sharp and fast phase change, the VO₂ thin films can be used in ultrafast switching electronic devices.

Keywords: vanadium dioxide, electrically-driven metal-insulator transition, silicon substrate, aluminium oxide

PACS: 71.30.+h, 73.40.Rw, 77.55.df

DOI: [10.7498/aps.64.017102](https://doi.org/10.7498/aps.64.017102)

* This work is financially supported by National Nature Science Foundation of China (Grant No. 61131005), Keygrant Project of Chinese Ministry of Education (Grant No. 313013), National High-tech Research and Development Projects (Grant No. 2011AA010204), New Century Excellent Talent Foundation (Grant No. NCET-11-0068), Sichuan Youth S T foundation (Grant No. 2011JQ0001), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20110185130002).

† Corresponding author. E-mail: qywen@uestc.edu.cn