

基于FTO/VO₂/FTO结构的VO₂薄膜电压诱导相变光调制特性

郝如龙 李毅 刘飞 孙瑶 唐佳茵 陈培祖 蒋蔚 伍征义 徐婷婷 方宝英 王晓华 肖寒

Optical modulation characteristics of VO₂ thin film due to electric field induced phase transition in the FTO/VO₂/FTO structure

Hao Ru-Long Li Yi Liu Fei Sun Yao Tang Jia-Yin Chen Pei-Zu Jiang Wei Wu Zheng-Yi Xu Ting-Ting Fang Bao-Ying Wang Xiao-Hua Xiao Han

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 198101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.198101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

VO₂/AZO 复合薄膜的制备及其光电特性研究

Fabrication and optical-electrical properties of VO₂/AZO composite films

物理学报.2014, 63(21): 218101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.218101>

Invar 合金的电子化学势均衡判据

Electrochemical potential equilibrium criterion of Invar alloy

物理学报.2014, 63(6): 068101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068101>

高温氢退火还原 V₂O₅ 制备二氧化钒薄膜及其性能的研究

Properties in vanadium dioxide thin film synthesized from V₂O₅ annealed in H₂/Ar ambience

物理学报.2013, 62(22): 227201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227201>

金属 Pt 薄膜上二氧化钒的制备及其电致相变性能研究

Growth of vanadium dioxide thin films on Pt metal film and the electrically-driven metal--insulator transition characteristics of them

物理学报.2013, 62(21): 217201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.217201>

磁控溅射制备 W 掺杂 VO₂/FTO 复合薄膜及其性能分析

Preparation of W-doped VO₂/FTO composite thin films by DC magnetron sputtering and characterization analyses of the films

物理学报.2013, 62(20): 208102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.208102>

基于FTO/VO₂/FTO结构的VO₂薄膜电压诱导相变光调制特性*

郝如龙¹⁾ 李毅^{1)2)†} 刘飞¹⁾ 孙瑶¹⁾ 唐佳茵¹⁾ 陈培祖¹⁾ 蒋蔚¹⁾
伍征义¹⁾ 徐婷婷¹⁾ 方宝英¹⁾ 王晓华¹⁾³⁾ 肖寒¹⁾

1)(上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

2)(上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093)

3)(上海电力学院电子与信息工程学院, 上海 200090)

(2015年4月21日收到; 2015年5月19日收到修改稿)

采用直流磁控溅射和后退火工艺在掺氟的SnO₂(FTO)导电玻璃衬底上制备VO₂薄膜, 研究了不同退火时间和不同比例的氮氧气氛对VO₂薄膜性能的影响, 对VO₂薄膜的结晶取向、表面形貌、表面元素的相对含量和透过率随波长变化进行了测试分析, 结果表明在最佳工艺条件下制备得到了组分相对单一的VO₂薄膜. 基于FTO/VO₂/FTO结构在VO₂薄膜两侧的透明导电膜上施加电压并达到阈值电压时, 观察到了明显的电流突变. 当接触面积为3 mm × 3 mm时, 阈值电压为1.7 V, 阈值电压随接触面积的增大而增大. 与不加电压的情况相比, FTO/VO₂/FTO结构在电压作用下高低温的红外透过率差值可达28%, 经反复施加电压, 该结构仍保持性能稳定, 具有较强的电致调控能力.

关键词: VO₂/FTO, 直流磁控溅射, 阈值电压, 电致相变

PACS: 81.05.-t, 72.80.Ga, 71.30.+h, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.64.198101

1 引言

VO₂薄膜是一种具有半导体—金属态相变特性的金属氧化物, 在温度68 °C下VO₂的晶体结构由低温单斜金红石结构向高温四方金红石结构转变, 且过程是可逆的^[1], 伴随着结构的转变, 其电阻率、透过率等物理性质会发生显著突变. 由于VO₂的这种性质, 使其在光开关、光存储器、光调制器、智能窗以及微测辐射热计等领域都具有广阔的应用前景^[2-5].

VO₂薄膜在不同激励方式作用下均可发生半导体相到金属相的转变, 例如热、光或电的激励^[6,7]. 在光激励下, VO₂的相变速度可达到飞秒

量级, 但对激励光源有特殊的要求, 而且成本较高不利于集成; 而采用电激励的VO₂的相变不仅速度较快, 而且便于小型化和集成化, 因此VO₂的电压诱导相变特性正越来越受到关注^[8-10]. 掺氟的SnO₂(FTO)薄膜^[11-13]是一种透明导电氧化物, 具有正四面体金红石结构、可见光的透过率高、导电性能好、化学性能稳定、耐高温和价格低廉等特性, 被广泛用于液晶显示屏、光催化、薄膜太阳能电池等领域. FTO在可见光区域的光学常数介于VO₂和玻璃之间, 晶格常数也与VO₂相近, 且具有很好的柔韧性, 在玻璃和VO₂之间引入FTO缓冲层, 可有效的调节薄膜的光学参数, 从而改善VO₂薄膜的光学性能^[14]. 张楷亮等^[15]在室温下采用反

* 国家高技术研究发展计划“863”计划(批准号: 2006AA03Z348)、教育部科学技术研究重点项目(批准号: 207033)、上海市科学技术委员会科技攻关计划(批准号: 06DZ11415)、上海市教育委员会科技创新重点项目(批准号: 10ZZ94)和上海领军人才培养计划资助项目(批准号: 2011-026)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: optolyclp@263.net

应溅射法在Cu/Ti/SiO₂/Si衬底上制备了氧化钒(VO_x)薄膜,经450 °C和30 min的真空退火处理,薄膜具有较低的开关电压,VO_x薄膜导电态主要是Cu离子在薄膜中扩散形成的导电细丝所致.熊瑛等^[16]以原子层沉积超薄氧化铝(Al₂O₃)为过渡层,采用射频反应磁控溅射法在硅片上制备了VO₂薄膜和平面二端器件,其电致相变阈值电压为8.6 V,当温度升高到60 °C时,其电致相变所需的阈值电压减小到2.7 V. Lee等^[17]研究了基于VO₂/Al₂O₃薄膜的半导体—金属相变效应,测试结果表明在电压诱导的影响下薄膜发生了相变,局部电流产生的焦耳热使得临近的区域发生了热致相变. Ko等^[18]制备了基于VO₂薄膜的金属—绝缘体—金属的结构和器件,测试结果表明电致相变的电流突变与热致相变的电阻变化有相关性,室温下电致相变的电流突变可达两个数量级.

为了更深入了解VO₂的电致相变特性,本文采用直流磁控溅射的方法在掺氟的SnO₂导电玻璃上直接制备金属钒膜,然后通过后退火工艺来获得高质量的VO₂/FTO薄膜,研究在不同退火条件下薄膜的光学性能.利用光刻工艺制作了FTO/VO₂/FTO结构,探究在电激励下的相变特性和对光的调制特性.

2 实验过程

本实验所使用的镀膜设备为JC500-3/D型的磁控溅射镀膜机(配有FTM-V型薄膜厚度检测仪),选用厚度为2.0 mm的FTO透明导电玻璃作为衬底,其中导电膜层的厚度为350 nm.采用直流磁控溅射和后退火工艺制备VO₂薄膜.溅射靶材采用纯度为99.9%的金属钒靶,直径120 mm,厚5 mm.溅射气体采用纯度为99.999%的氩气,由气体质量流量计来控制氩气的流量.衬底放置于样品台上,样品台可旋转,以便提高金属钒膜的均匀性.在溅射前,抽溅射腔真空度为 3.6×10^{-3} Pa,然后向真空室内通入氩气,进行10—15 min的预溅射,以清洁靶材表面.溅射过程中溅射压强保持为 3.6×10^{-1} Pa,溅射电流为2 A,溅射电压为400 V,膜厚控制在300 nm.在溅射整个过程中腔内的温度均为室温.金属钒膜制备好后,在400 °C不同比例的氮氧气氛下进行退火处理,保持时间分别为1 h, 2 h, 3 h.

实验样品VO₂/FTO复合薄膜的晶体结构表征采用DX-2700多功能X射线衍射仪(XRD).利用Hitachi S4800型扫描电子显微镜(SEM)观测了薄膜的表面形貌.利用PSIA生产的XE-100型原子力显微镜(AFM)测量了复合薄膜的表面粗糙度.利用美国PHI公司的PHI 5000 C ESCA System X射线光电子能谱仪(XPS)分析样品表面的各元素相对含量比例.利用美国Perkin Elmer生产的Lambda1050型UV/VIS/NIR分光光度计测量样品的光学特性,波长范围为175—3300 nm.利用KER3100-08S对薄膜实现精密温度控制,控温精度达 ± 0.1 °C.采用美国Keithley公司生产的4200-SCS型半导体参数测试仪测试了FTO/VO₂/FTO结构的电致相变特性.

在掺氟的SnO₂(FTO)导电玻璃衬底上制作FTO/VO₂/FTO结构.首先采用上述最佳的工艺条件制备得到VO₂薄膜,然后使用等离子体增强化学气相沉积法再在VO₂薄膜上沉积一层厚度为350 nm的FTO导电薄膜,采用光刻和化学腐蚀的工艺制备不同大小的结构,最终得到的结构示意图如图1所示.在后期的器件测试过程中,要对VO₂薄膜反复施加电压,这就对VO₂薄膜的成膜质量提出了较高要求,如果成膜质量不佳,反复施加电压会使VO₂薄膜击穿,最终导致器件失效.

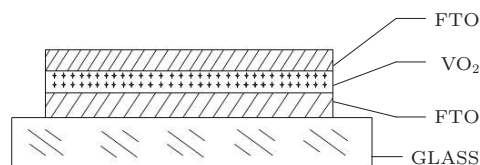


图1 FTO/VO₂/FTO结构

Fig. 1. FTO/VO₂/FTO structure.

3 结果与讨论

在钒金属薄膜沉积结束后,取出制备好的薄膜样品,采用后退火工艺,在不同退火时间、不同退火温度和不同的氮氧比条件下进行退火氧化,通过比较不同工艺条件下所制备样品的光学性能,从中优选出最佳工艺条件.表1给出了不同退火条件下制备的VO₂/FTO复合薄膜在波长为1250 nm时的光学性能,从表1可以看出,退火时间为2 h, N₂和O₂的流量分别为60 sccm和40 sccm,退火温度400 °C的条件下可制备出性能较好的VO₂/FTO

薄膜, 该工艺条件即为最佳工艺条件. 测试结果表明, 不同的退火条件下制备得到的VO₂/FTO复合薄膜的光学性能也各不相同. 因为少量的氧气或过短的退火时间会使得薄膜晶化度不高, 氧化不足,

导致薄膜的相变温度升高, 红外透过率降低. 反之, 过量的氧气或过长的退火时间会促使晶粒合成为结构紧密的大晶团, 氧化过量使薄膜的组分发生变化, 同样影响到了薄膜的光学性能.

表1 比较了不同退火条件下制备的VO₂/FTO复合薄膜在波长为1250 nm时的光学性能
Table 1. Optical properties comparison of VO₂/FTO composite films at a wavelength of 1250 nm under different annealing conditions.

样品	退火条件			相变温度/°C	透过率/%	
	N ₂ 流量/sccm	O ₂ 流量/sccm	时间/h		20 °C	80 °C
a	60	40	1	52	25	23
b	50	50	2	56	55	57
c	60	40	2	45	48	24
d	70	30	2	55	21	18
e	60	40	3	57	56	54

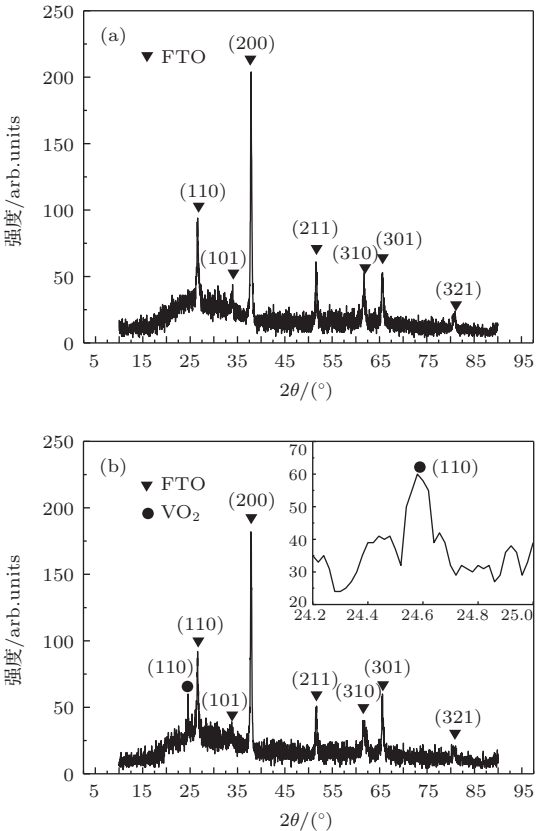


图2 XRD图谱 (a) FTO薄膜; (b) VO₂/FTO复合薄膜
Fig. 2. Spectra of XRD: (a) FTO thin film; (b) VO₂/FTO composite films.

图2给出了FTO薄膜和最佳工艺条件下制备的VO₂/FTO复合薄膜的X射线衍射(XRD), 其中靶源为Cu K_α. 图2(a)为FTO薄膜的XRD图

谱, 样品出现了7个主要的衍射峰, 峰位角2θ分别在26.58°, 33.96°, 37.90°, 51.66°, 61.78°, 65.64°和81.02°, 分别表征为(110), (101), (200), (211), (310), (301)和(321)晶面的衍射. 与XRD标准卡对比可知, 图2(a)中FTO薄膜中的主要成份SnO₂在以上7个晶面的峰位角和标准卡(pdf No. 77-0447)的7个峰位角几乎一致. 在SnO₂中掺杂的F元素只取代了O元素的位置, 既没有改变晶向, 也没有改变SnO₂的金红石结构. 由于F元素和O元素的离子半径(F: 0.133 nm, O: 0.132 nm)接近, 键能(Sn-F: ~466.52 kJ·mol, Sn-O: ~527.60 kJ·mol)大小也很接近. 掺杂元素F只是以基础方式替代O原子形成一个稳定的固溶体. 对比图2(a)和(b)可以看出, VO₂/FTO复合薄膜的XRD图中FTO的图谱峰位和峰值几乎没有改变, 说明在直流磁控溅射和后退火工艺过程中没有形成V, Sn, F的混合氧化物, VO₂薄膜没有与FTO发生化学反应, 而是在FTO表面直接生长为(110)取向的VO₂薄膜. 该样品的(110)峰位对应的峰位角和半峰全宽分别约为24.58°和0.12°, 并且较窄的半峰宽说明VO₂薄膜的结晶很好, 无其他钒价态相的衍射峰存在, VO₂呈(110)高度取向. 由于FTO和VO₂的晶体结构和晶格常数相近, VO₂在FTO膜层上生长所需的成核界面能将会更少, 从而使得金红石结构的FTO衬底能够促进VO₂择优取向生长. 因此, 在FTO衬底上通过磁控溅射钒金属薄膜, 再在400 °C下的氮氧混合气氛中退火2 h, 可以制备高

取向生长的VO₂/FTO复合薄膜.

为了更好地研究VO₂/FTO复合薄膜的结构特征,室温下利用SEM分别对衬底FTO薄膜和VO₂/FTO复合薄膜的表面形貌进行了观察,如图3所示.从图3(a)中可以看出,FTO薄膜表面晶团呈圆柱形状,排列紧密.VO₂/FTO复合薄膜的扫描电镜显微照片如图3(b)所示,VO₂晶团都生长在FTO晶团的表面,呈方形片状结构.横向尺寸明显增大,晶团尺寸约为200—350 nm.由于VO₂和FTO晶体结构相似,晶格常数相近,VO₂原子在FTO薄膜表面迁移和扩散,逐渐形成小的颗粒,随着结晶过程的进行,小颗粒合并融合成片状结构.在FTO表面沉积金属钒和退火氧化有助于减小FTO薄膜的表面态和缺陷.FTO薄膜促进了VO₂的择优取向生长,同时FTO也会导致VO₂晶体颗粒大小不均匀,从而改变VO₂薄膜表面形貌.从图3不难看出,FTO薄膜有助于VO₂薄膜的结晶和生长,并且改变了VO₂薄膜表面形貌,这与XRD结果一致.

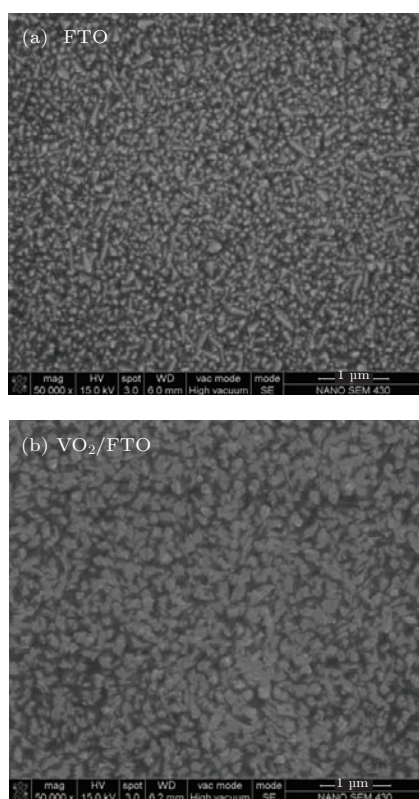


图3 扫描电镜显微照片 (a) FTO薄膜; (b) VO₂/FTO复合薄膜

Fig. 3. Scanning electron micrographs: (a) FTO thin film; (b) VO₂/FTO composite films.

室温下利用AFM采用接触式扫描模式对VO₂/FTO复合薄膜的表面微结构及表面粗糙度

进行表征,图4为VO₂/FTO复合薄膜的AFM图像.从图4中可以看出,薄膜表面晶粒之间结合紧密,表面平滑致密,晶粒有序生长,横向尺寸较大,仅存在少量孔隙等缺陷.由AFM测量得出VO₂/FTO复合薄膜的表面粗糙度为9.823 nm.

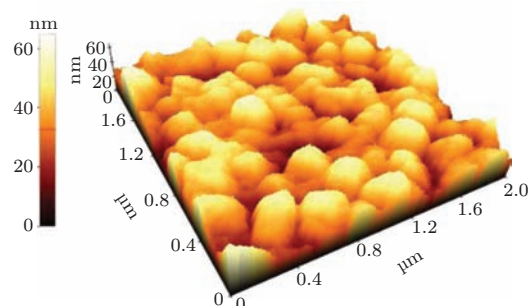


图4 (网刊彩色) VO₂/FTO复合薄膜的AFM图像
Fig. 4. (color online) AFM image of VO₂/FTO composite films.

图5为VO₂/FTO复合薄膜的XPS图谱.结合能为284.6 eV峰值处对应的C1 s是由表面附着物引起的,取C1 s为基准进行结合能校准.图5(a)为VO₂/FTO复合薄膜中VO₂薄膜表面的全扫描谱,通过标准结合能数据库可知,530 eV和516.3 eV峰值处对应的是O 1s和V 2p_{3/2}的峰.VO₂薄膜表面含有大量的钒的氧化物,并没有其他元素出现,表明钒金属在高温退火时没有与衬底发生反应.图5(b)为VO₂薄膜表面510—534 eV范围的窄扫描谱,524.8 eV处有较小的峰值对应V⁵⁺ 2p_{1/2},说明薄膜表面有少量的V₂O₅.图5(c)和(d)分别为VO₂薄膜表面V 2p_{3/2}和O 1s的分峰拟合曲线,可以看出薄膜表面主要成分为VO₂,还有少量的V₂O₅.

在热激励作用下比较了VO₂和VO₂/FTO复合薄膜的透过率曲线,如图6所示.在可见光波段(390—760 nm) VO₂和VO₂/FTO复合薄膜透过率变化不大.在近红外波段(760—1250 nm) VO₂/FTO复合薄膜相变前后的透过率差量可达21%,而VO₂薄膜相变前后的透过率差量只有10%.以上结果表明FTO缓冲层的加入改善了VO₂薄膜的光学性能,VO₂/FTO复合薄膜比VO₂薄膜的红外光调控能力更强.

将VO₂/FTO复合薄膜利用光刻工艺制作成FTO/VO₂/FTO结构.利用该结构可以对VO₂薄膜施加垂直方向的电压,从而利用电压来实现VO₂薄膜的半导体到金属的相变.实验制备了三种样

品, VO_2 与 FTO 的接触面积分别为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$. 图 7 给出了 VO_2 与 FTO 接触面积不同时的 I - V 曲线. 结果表明 VO_2 薄膜在特定的电压下均发生了电流的突变, 电流突

变是 VO_2 薄膜发生相变的特征^[19,20]. 当电压反向减小时, 又观察到了电流迟滞效应. 显然, 电流迟滞效应与 VO_2 薄膜的热滞回线效应相一致, 由薄膜本身的可变性质所决定.

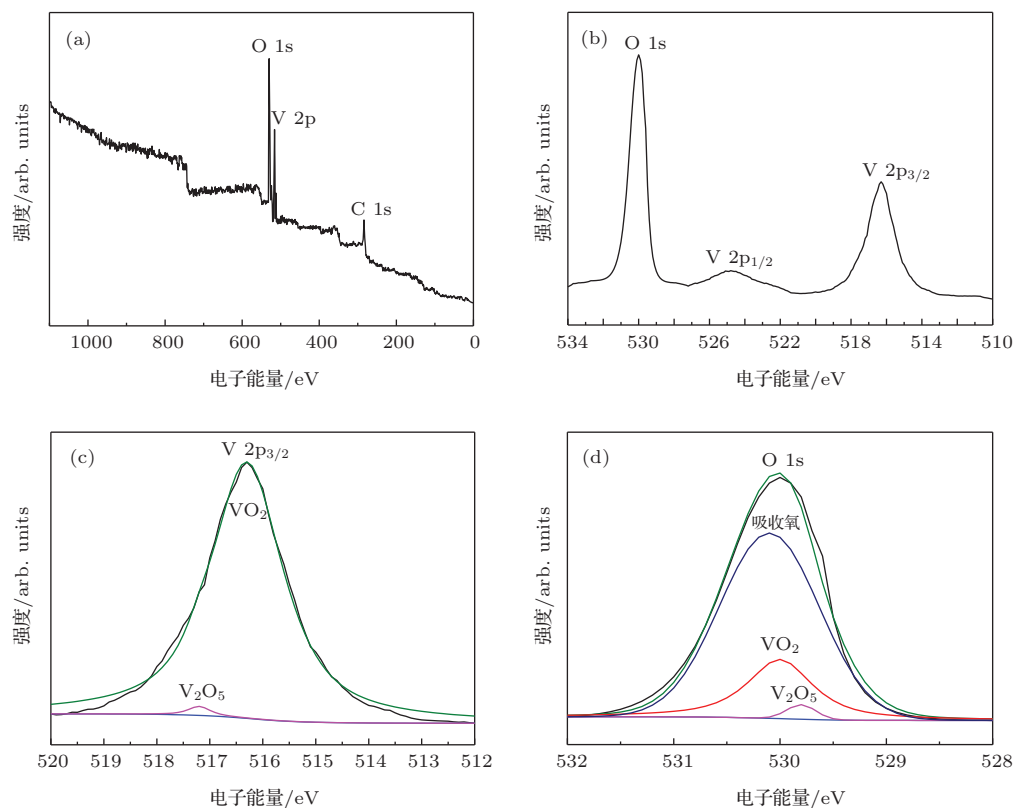


图 5 (网刊彩色) VO_2/FTO 复合薄膜的 XPS 图谱 (a) VO_2 薄膜表面的全扫描谱; (b) VO_2 薄膜表面钒氧元素的窄扫描谱; (c) VO_2 薄膜表面 $\text{V} 2p_{3/2}$ 的分峰拟合; (d) VO_2 薄膜表面 $\text{O} 1s$ 的分峰拟合

Fig. 5. (color online) XPS spectra of VO_2/FTO composite films: (a) full spectrum scanning on the surface of VO_2 film; (b) narrow spectrum scanning on the surface of VO_2 film about vanadium and oxygen; (c) peak fitting $\text{V} 2p_{3/2}$ of the surface of VO_2 film; (d) peak fitting $\text{O} 1s$ of the surface of VO_2 film.

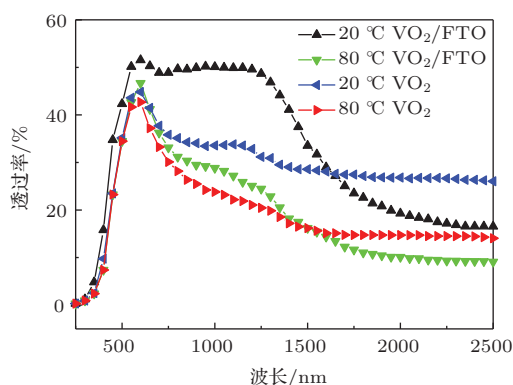


图 6 (网刊彩色) VO_2 和 VO_2/FTO 复合薄膜透过率随波长变化曲线

Fig. 6. (color online) Transmittance with wavelength change curves of VO_2 and VO_2/FTO composite films.

从图 7 中可以看出, FTO 与 VO_2 接触面积不同时, VO_2 薄膜相变的阈值电压也不相同. 当接

触面积为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 时, 电流随着电压的增大逐渐增大, 电压达到 1.7 V 时, VO_2 薄膜的电流迅速增大, 当反向减小电压时, 电流迟滞现象出现. 随着 FTO 与 VO_2 接触面积的增大, VO_2 薄膜相变的阈值电压也增大. 当接触面积为 $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 时, 薄膜相变的阈值电压为 4.3 V ; 当接触面积为 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 时, 薄膜相变的阈值电压为 9.3 V .

当一定的电压作用在 FTO/ VO_2 /FTO 结构的透明导电膜时, VO_2 薄膜开始相变, 由于 VO_2 薄膜中存在大量的晶粒, 薄膜中的每个晶粒都有一个阈值电压, 当施加在晶粒上的电压达到阈值电压时, 才发生电致相变. FTO 与 VO_2 接触面积不同, 导致了每个晶粒上的分压不同, VO_2 薄膜中的每个颗粒的分压会随着接触面积的增大而减小, 因此阈值电压随接触面积的增大而增大.

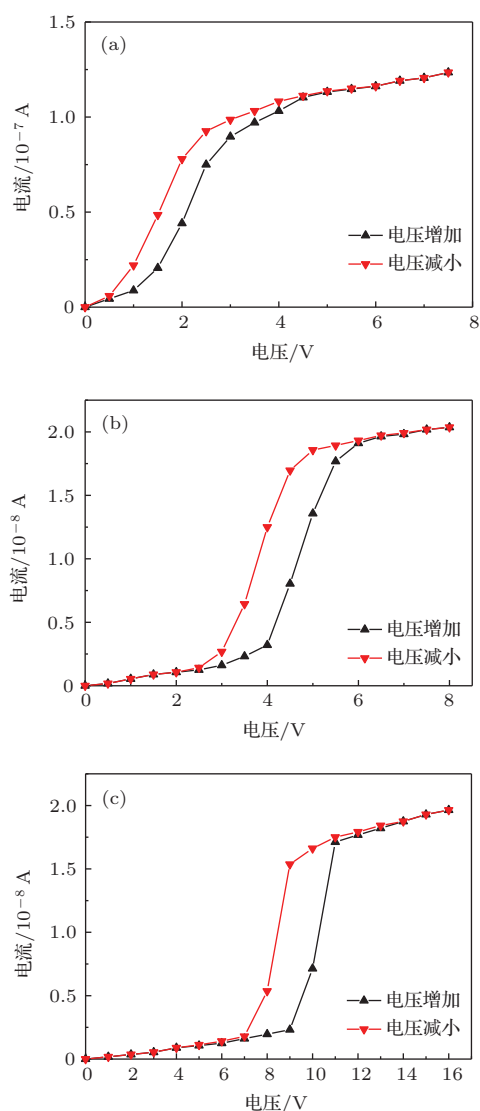


图7 (网刊彩色) FTO/VO₂/FTO结构的电流随电压变化曲线 (a) 接触面积 3 mm × 3 mm; (b) 接触面积 6 mm × 6 mm; (c) 接触面积 8 mm × 8 mm

Fig. 7. (color online) Current with voltage change curves of FTO/VO₂/FTO structure: (a) contact area of 3 mm × 3 mm; (b) contact area of 6 mm × 6 mm; (c) contact area of 8 mm × 8 mm.

电压诱导VO₂薄膜相变时, 在FTO/VO₂/FTO结构的透明导电膜上施加电压, 回路中的载流子经过VO₂薄膜时发生相变. 由于实验测试中所加电压时间远远超过薄膜发生相变的时间(飞秒量级), 半导体相到金属相的转变瞬间发生, 薄膜中的载流子浓度增加. 从电子相关效应解释VO₂薄膜的相变, 即为Mott-Hubbard型转变. 在相变过程中, Hubbard能带的电子跃迁到上Hubbard能带, 形成电子-空穴对, 当上Hubbard能带上有足够多的电子, 且其浓度达到临界值时, 屏蔽效应阻止了束缚态的形成, 电阻率急剧下降, 于是呈现出金属相^[21].

图8是在20 °C, 40 °C, 60 °C和80 °C时对FTO/VO₂/FTO结构分别施加0 V, 2 V, 4 V, 6 V电压的透射光谱. 观察图8(a),(b),(c),(d)发现, 在

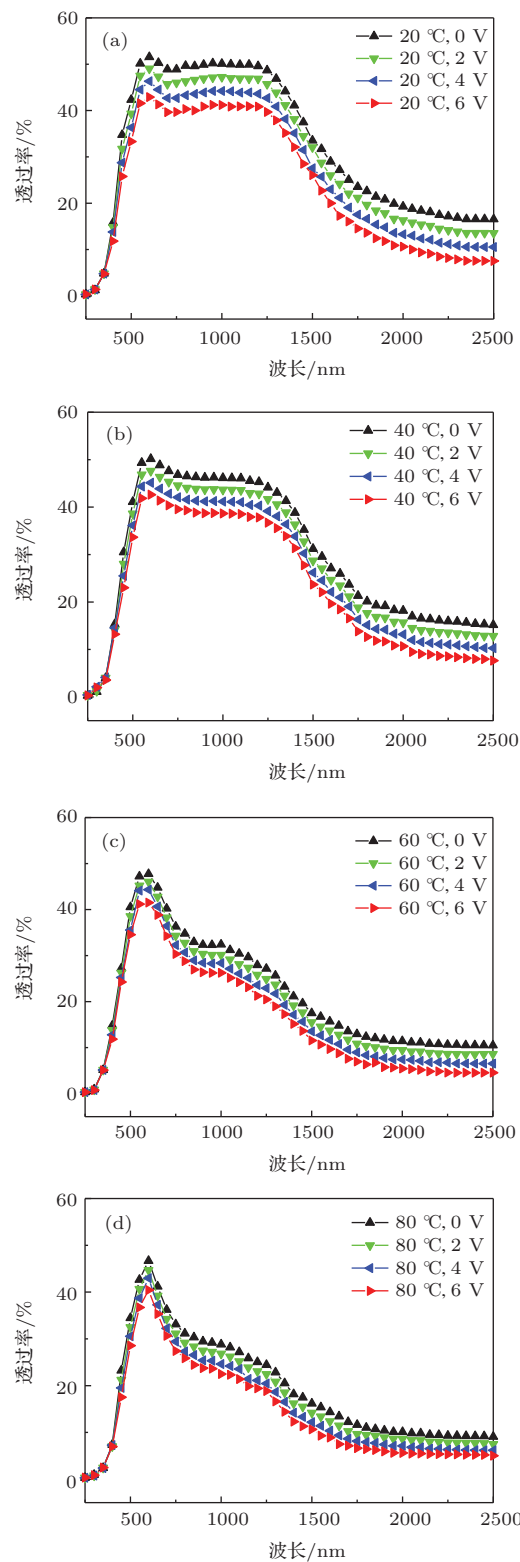


图8 (网刊彩色) FTO/VO₂/FTO结构透射率随波长变化曲线

Fig. 8. (color online) Transmittance with wavelength change curves of FTO/VO₂/FTO structure.

图8(a)中,在20°C下对FTO/VO₂/FTO结构分别施加不同的电压,该结构在可见光波段(390—760 nm)透过率变化不大,在红外波段(760—2500 nm)透过率随着所加电压的增加而降低.在不加电压和施加6 V电压时,透过率值的变化可达10%.图8(b)与(a)基本相似,在相同电压下FTO/VO₂/FTO的透过率变化不大.在图8(c)中,FTO/VO₂/FTO结构在红外波段的透过率显著降低.图8(d)与(c)相比,在相同电压下FTO/VO₂/FTO的透过率变化不大.在相同电压不同温度下,FTO/VO₂/FTO结构在红外波段的透过率差量大约可达21%.在不同电压不同温度下,该结构在红外波段的透过率差量可达28%.由于施加电压的作用,促使FTO/VO₂/FTO结构中VO₂薄膜的载流子浓度增加,迁移速率增大.光入射到薄膜上时与载流子的碰撞概率增加,与此同时薄膜表面产生的自由电子对红外光的屏蔽作用加强^[22].因此,在最佳工艺条件下制备的FTO/VO₂/FTO结构具有较强的电致调控能力.

在晶体结构中,单斜结构VO₂中存在两种V—O键长(1.79 Å和2.09 Å),而金红石VO₂中只有一种键长(1.99 Å).当施加电压达到阈值电压时,V—O键间的杂化关联效应将使V—O键长发生变化,导致单斜晶体结构中的两种V—O键长排列方式向金红石结构V—O键长排列方式转变,并影响了沿C轴方向的V—V键长,最终导致单斜结构向金红石结构转变.

4 结 论

采用直流磁控溅射的方法在掺氟的SnO₂导电玻璃上直接制备出成分相对单一的VO₂薄膜,其相变前后的透过率差量可达21%.利用光刻工艺制备了FTO/VO₂/FTO结构,当将一定的电压施加在该结构的透明导电膜上,电流出现明显的突变,且随着FTO与VO₂薄膜接触面积的增大,薄膜相变的阈值电压也增大.当接触面积为3 mm × 3 mm时,薄膜相变的阈值电压为1.7 V.与不加电压时相比,FTO/VO₂/FTO结构在电压作用下红外波段的透过率变化范围增大,红外波段透过率差量可达28%,且性能稳定,便于集成化和小型化,有望在新型光电器件中得到应用.

参考文献

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 8837
- [3] Lee Y W, Kim B J, Lim J W, Jin Y S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 162903
- [4] Ha S D, Zhou Y, Fisher C J, Ramanathan S, Treadway J P 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 184501
- [5] Driscoll T, Kim H T, Chae B G, Ventra M D, Basov D N 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 043503
- [6] Lee K W, Kweon J J, Lee C E, Gedanken A, Ganesan R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 243111
- [7] Sugimoto N, Onoda S, Nagaosa N 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155104
- [8] Brassard D, Fourmaux S, Jacques M J, Kieffer J C, Khamani M A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 051910
- [9] Ruzmetov D, Gopalakrishnan G, Deng J D, Narayana-murti V, Ramanathan S 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 083702
- [10] Chen C H, Fan Z Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 262106
- [11] He S B, Wang S F, Ding Q P, Yuan X D, Zheng W G, Xiang X, Li Z J, Zu X T 2013 *Chin. Phys. B* **22** 058102
- [12] Hu Z Q, Zhang C N, Qiu P, Liu L H, Okuya M, Kaneko S 2005 *J. Funct. Mater.* **36** 1886 (in Chinese) [胡志强, 张晨宁, 邱鹏, 刘俐宏, 奥谷昌之, 金子正治 2005 功能材料 **36** 1886]
- [13] Tong G X, Li Y, Wang F, Huang Y Z, Fang B Y, Wang X H, Zhu H Q, Liang Q, Yan M, Qin Y, Ding J, Chen S J, Chen J K, Zheng H Z, Yuan W R 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 208102 (in Chinese) [佟国香, 李毅, 王锋, 黄毅泽, 方宝英, 王晓华, 朱慧群, 梁倩, 严梦, 覃源, 丁杰, 陈少娟, 陈建坤, 郑鸿柱, 袁文瑞 2013 物理学报 **62** 208102]
- [14] Shen N, Li Y, Yi X J 2006 *J. Infra. Milli. Waves* **25** 199 (in Chinese) [沈楠, 李毅, 易新建 2006 红外与毫米波学报 **25** 199]
- [15] Zhang K L, Wei X Y, Wang F, Wu C Q, Zhao J S 2011 *J. Optoelectronics-Laser* **22** 656 (in Chinese) [张楷亮, 韦晓莹, 王芳, 武长强, 赵金石 2011 光电子·激光 **22** 656]
- [16] Xiong Y, Wen Q Y, Tian W, Mao Q, Chen Z, Yang Q H, Jing Y L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 017102 (in Chinese) [熊瑛, 文岐业, 田伟, 陈智, 杨青慧, 荆玉兰 2015 物理学报 **64** 017102]
- [17] Lee J S, Ortolani M, Kouba J, Firsov A, Chang Y J, Noh T W, Schade U 2008 *Infrared Phys. Technol.* **51** 443
- [18] Zhou Y, Chen X N, Ko C, Yang Z, Mouli C, Ramanathan S 2013 *IEEE Electr Device L* **34** 202
- [19] 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
- [20] Leroy J, Crunteanu A, Bessaudou A, Cosset F, Champagneaux C, Orlianges J C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 213507
- [21] Song T T, He J, Lin L B, Chen J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6480 (in Chinese) [宋婷婷, 何捷, 林理彬, 陈军 2010 物理学报 **59** 6480]
- [22] Continenza A, Massidda S, Posternak M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15699

Optical modulation characteristics of VO₂ thin film due to electric field induced phase transition in the FTO/VO₂/FTO structure*

Hao Ru-Long¹⁾ Li Yi^{1)2)†} Liu Fei¹⁾ Sun Yao¹⁾ Tang Jia-Yin¹⁾ Chen Pei-Zu¹⁾
 Jiang Wei¹⁾ Wu Zheng-Yi¹⁾ Xu Ting-Ting¹⁾ Fang Bao-Ying¹⁾
 Wang Xiao-Hua¹⁾³⁾ Xiao Han¹⁾

1) (School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2) (Shanghai Key Laboratory of Modern Optical Systems, Shanghai 200093, China)

3) (Department of Electronic and Information Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

(Received 21 April 2015; revised manuscript received 19 May 2015)

Abstract

VO₂ thin films have been studied for their semiconductor-metal reversible transition from the monoclinic to the rutile structure, where the electrical and optical properties undergo a drastic change by increasing the temperature or by applying a voltage. VO₂ film is becoming a promising material for optical switch, optical storage, optical modulator, smart window, and micro-bolometer. The preparation procedures of the FTO/VO₂/FTO structure in detail are as follows: First, the F-doped SnO₂ conductive glass (FTO) substrates are cleaned sequentially in acetone, ethanol, and deionized water for 10 min using an ultrasonic cleaning equipment at a frequency of 20 kHz. When the FTO substrates was cleaned, they are dried with nitrogen. Second, the dried FTO substrates are placed in the chamber of a DC magnetron sputtering system equipped with a high-purity metal target of V (99.9%). After argon (99.999%) of 80 sccm flux was discharged with the current of 2 A and the voltage of 400 V for 2 min, the vanadium films are deposited on the FTO substrates. Third, the prepared vanadium films are annealed for different annealing time in an atmosphere composed of different proportions of nitrogen-oxygen. Then another layer thickness of 350 nm of FTO conductive film is deposited on the VO₂ thin film by using the plasma enhanced chemical vapor deposition method. Finally, different sizes of the FTO/VO₂/FTO structure are prepared by using photolithography and chemical etching processes. The effect of different annealing time and different proportions of nitrogen-oxygen atmosphere on the VO₂ thin films has been studied. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and spectrophotometer are then used to test and analyze the crystal structure, surface morphology, surface roughness, the relative content of the surface elements, and transmittance of the VO₂/FTO composite films. Results show that a relatively single component VO₂ thin film can be obtained under the optimum condition. The current abrupt change can be seen at the threshold voltage when the FTO/VO₂/FTO structure is applied to voltage on both the transparent

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z348), the Foundation for Key Program of Ministry of Education China (Grant No. 207033), the Science and Technology Research Project of Shanghai Science and Technology Commission, China (Grant No. 06DZ11415) the Key Science and Technology Research Project of Shanghai Committee, China (Grant No. 10ZZ94), and the Shanghai Talent Leading Plan, China (Grant No. 2011-026).

† Corresponding author. E-mail: optolyclp@263.net

conductive films of the VO₂ thin film. The threshold voltage is 1.7 V when the contact area is 3 mm × 3 mm, and the threshold voltage increases as the contact area increases. When the contact area is 6 mm × 6 mm, the threshold voltage of the thin film phase transition is 4.3 V; when the contact area is 8 mm × 8 mm, the threshold voltage of the thin film phase transition is 9.3 V. Compared with the no voltage situation, the infrared transmittance difference of the FTO/VO₂/FTO structure under the effect of voltage is up to 28% before and after the transition. The structure remains stable with a strong electrochromic capacity when it is applied with voltage repeatedly. This brings about many new opportunities for optoelectronic devices and industrial production.

Keywords: VO₂/FTO, DC magnetron sputtering, threshold voltage, electric induced phase transition

PACS: 81.05.-t, 72.80.Ga, 71.30.+h, 68.55.-a

DOI: [10.7498/aps.64.198101](https://doi.org/10.7498/aps.64.198101)