

基于 AZO/VO<sub>2</sub>/AZO 结构的电压诱导相变红外光调制器

徐婷婷 李毅 陈培祖 蒋蔚 伍征义 刘志敏 张娇 方宝英 王晓华 肖寒

Infrared modulator based on AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure due to electric field induced phase transition

Xu Ting-Ting Li Yi Chen Pei-Zu Jiang Wei Wu Zheng-Yi Liu Zhi-Min Zhang Jiao Fang Bao-Ying Wang Xiao-Hua Xiao Han

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 248102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.248102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.248102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于 FTO/VO<sub>2</sub>/FTO 结构的 VO<sub>2</sub> 薄膜电压诱导相变光调制特性

Optical modulation characteristics of VO<sub>2</sub> thin film due to electric field induced phase transition in the FTO/VO<sub>2</sub>/FTO structure

物理学报.2015, 64(19): 198101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198101>

VO<sub>2</sub> 金属-绝缘体相变机理的研究进展

Research progress of metal-insulator phase transition mechanism in VO<sub>2</sub>

物理学报.2016, 65(4): 047201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047201>

5d 过渡金属氧化物中的奇异量子物性研究

Novel properties of 5d transition metal oxides

物理学报.2015, 64(18): 187201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187201>

高温氢退火还原 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 制备二氧化钒薄膜及其性能的研究

Properties in vanadium dioxide thin film synthesized from V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> annealed in H<sub>2</sub>/Ar ambience

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

VO<sub>2</sub>/AZO 复合薄膜的制备及其光电特性研究

Fabrication and optical-electrical properties of VO<sub>2</sub>/AZO composite films

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

# 基于AZO/VO<sub>2</sub>/AZO结构的电压诱导相变 红外光调制器\*

徐婷婷<sup>1)</sup> 李毅<sup>1)2)†</sup> 陈培祖<sup>1)</sup> 蒋蔚<sup>1)</sup> 伍征义<sup>1)</sup> 刘志敏<sup>1)</sup> 张娇<sup>1)</sup>  
方宝英<sup>1)</sup> 王晓华<sup>1)3)</sup> 肖寒<sup>1)4)</sup>

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)

4)(上海健康医学院医学影像学院, 上海 201318)

(2016年5月25日收到; 2016年8月20日收到修改稿)

采用直流磁控溅射和后退火工艺先在掺Al氧化锌(AZO)导电玻璃基底上制备了高质量的VO<sub>2</sub>薄膜, 再在VO<sub>2</sub>膜层上制备AZO导电膜, 最终制备出了AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构. 测试了VO<sub>2</sub>/AZO复合薄膜和AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构的组分、微结构以及光学特性, 结果表明VO<sub>2</sub>/AZO复合薄膜在800—2300 nm红外区域其相变前后的最大透过率差值达24%, 而AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构在相同波长范围内其相变前后的最大透过率差值可达31%. 通过在AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构导电膜层上施加不同电压, 观察到不同外界温度下电流的突变, 当外界温度越高, 所需阈值电压越低. AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构性能稳定, 制备工艺简单, 有望应用于集成式红外光调制器.

**关键词:** AZO/VO<sub>2</sub>/AZO, 光透过率, 相变, 阈值电压

**PACS:** 81.05.-t, 72.80.Ga, 74.25.Gz, 71.30.+h

**DOI:** 10.7498/aps.65.248102

## 1 引言

自Morin<sup>[1]</sup>于1958年发现钒的氧化物具有半导体-金属相变特性以来, 钒氧化物的研究一直是人们关注的热点之一. 钒的氧化物有十多种不同的相<sup>[2]</sup>, 它们的相变温度各不相同, 其中VO<sub>2</sub>的相变温度最接近室温为68 °C, 单晶VO<sub>2</sub>由半导体相转变为金属相, 晶体结构由低温单斜金红石向高温四方金红石转变, 其电导率、光透过率等物理性质也会发生显著突变<sup>[3]</sup>, 在低温半导体态时, 电导率低, 红外光透过率较高, 反之在高温金属态时, 电导率高, 红外光透过率较低, 且所有相变过程都是在纳

秒内完成的.

早期, 人们主要致力于研究VO<sub>2</sub>的热致相变特性, 近年来, VO<sub>2</sub>的电致相变特性逐渐引起人们的重视<sup>[4-8]</sup>, 电激励下便于器件的小型化和集成化, 在智能窗、存储器、智能辐射器、信号发生器、光开关<sup>[9-13]</sup>等方面都已得到应用. 梁继然等<sup>[14]</sup>制作了W/VO<sub>2</sub>/W三明治结构, 通过改变VO<sub>2</sub>薄膜与金属钨电极的接触面积, 研究了VO<sub>2</sub>薄膜的电致相变特性, 发现随着接触面积的减小, 阈值电压也逐渐降低. 邱东鸿等<sup>[15]</sup>通过引入SiO<sub>2</sub>缓冲层, 在金属Pt电极上制备出高质量的VO<sub>2</sub>薄膜, 结果表明SiO<sub>2</sub>缓冲层能够有效消除VO<sub>2</sub>薄膜与金属薄

\* 国家高技术研究发展计划(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)和上海市领军人才培养计划(批准号: 2011-026)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: optolyclp@263.net

膜之间的应力, 最终制备了Pt-SiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>-Au 三明治结构, 在垂直膜面方向施加电压, 观察到明显的电流突变. Lee等<sup>[16]</sup>探究了VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合薄膜的相变特性, 通过外加电压, 形成了局部传导区域, 局部电流产生的焦耳热使薄膜发生半导体-金属相变. 熊瑛等<sup>[17]</sup>以超薄Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为过渡层, 在硅半导体基片上制备了VO<sub>2</sub>薄膜, 以此为基础构建了平面二端器件并测试了其*I-V*特性曲线, 观测到大幅度的电流变化. 他们都研究了VO<sub>2</sub>电致相变的电学特性, 但并没有深入探究电致相变前后的光学特性. Markov等<sup>[18]</sup>制作了Si/VO<sub>2</sub>混合光电调制器件, 通过电压和热激励的共同作用导致VO<sub>2</sub>相变来对光进行调制, 在波长为1400—1600 nm有良好的光电调制作用, 但器件结构较复杂, 制备难度大.

为了更深入地探究VO<sub>2</sub>的电致相变特性及光学特性, 本文选用掺Al氧化锌(AZO)导电玻璃为基底, 采用直流磁控溅射和后退火工艺制备了高质量的VO<sub>2</sub>薄膜, 研究了VO<sub>2</sub>/AZO复合薄膜的光电特性, 并在此基础上制备了垂直式AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构, 探讨了在电激励下其对光的调制特性.

## 2 实验

AZO/VO<sub>2</sub>/AZO结构示意图如图1所示, 基底为2 cm × 2 cm的方形AZO透明导电玻璃, AZO膜厚为350 nm. AZO薄膜是一种电阻率低、光透过率高的透明导电氧化物(TCO)薄膜, 可以作为光调制器的电极, 且其制备原料易得, 制作工艺简单, 稳定性好, 晶体结构比较单一<sup>[19,20]</sup>, 且有助于VO<sub>2</sub>薄膜的取向生长<sup>[21,22]</sup>, 以便最终制备出高质量的VO<sub>2</sub>薄膜. 红外光调制器采用三明治结构, 上下两层都为AZO薄膜, 中间是一层连续致密的VO<sub>2</sub>薄膜. 为了方便实现电致相变特性的测试, 在该结构上制作了金属Pt电极连接点. 当电压垂直加在三明治结构上下两层电极上, 电流通过VO<sub>2</sub>和AZO薄膜, 达到阈值电压时, VO<sub>2</sub>会发生相变, 其光学特性也会发生突变, 以此达到对光的调制作用.

本实验中VO<sub>2</sub>薄膜的制备采用JC500-3/D型磁控溅射镀膜机(配有FTM-V型薄膜厚度检测仪), 先以AZO透明导电玻璃为衬底, 清洗衬底后利用直流磁控溅射的方法制备200 nm厚的金属钪薄膜. 溅射靶材为纯度99.9%的圆柱形金属钪

靶, 直径120 mm, 高5 mm. 溅射气体采用纯度为99.999%的高纯氩气, 氩气流量由气体质量流量计来控制. 溅射电压为400 V, 溅射电流为2 A, 溅射压强为 $3.6 \times 10^{-1}$  Pa. 钪金属薄膜制备完成后, 将样品放入SX2-4-10箱式退火炉中进行热氧化退火, 退火在空气下进行, 温度控制在380—420 °C之间, 时间控制在2—4 h之间. 将退火后的薄膜样品进行测试比较, 发现最佳退火温度为400 °C, 最佳退火时间为3.5 h. 三明治结构中顶层AZO薄膜的制备采用射频溅射的方法, 溅射靶材由纯度99.99%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和99.99%的ZnO粉末混合烧结而成, 其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺量为3%(质量分数). 利用光刻和刻蚀工艺制备Pt电极连接点.

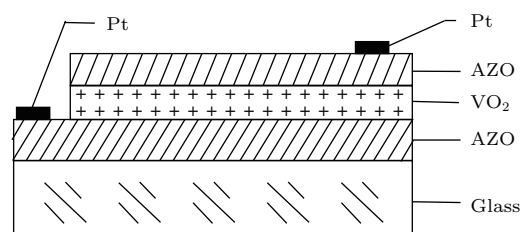


图1 AZO/VO<sub>2</sub>/AZO 三明治结构示意图

Fig. 1. Schematic of AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure.

实验样品的结晶状态和相组成用DX-2700多功能X射线衍射仪(XRD)进行测量, 样品的表面形貌及表面粗糙度用PSIA生产的XE-100型原子力显微镜(AFM)表征. 采用美国PHI5000C-ESCA型X射线光电子能谱仪(XPS)定性分析样品表面的元素及价态分布, 测试靶材为镁, 高压14.0 kV, 功率250 W, 真空优于 $1 \times 10^{-8}$  Torr (1 Torr =  $1.33322 \times 10^2$  Pa). 用美国Lambda1050型UV/VIS/NIR分光光度计测量样品的光学特性, 波长范围为300—2300 nm. 测试中用KER3100-08S加热台对样品进行精密温度控制, 控温精度为 $\pm 0.1$  °C. 采用美国Keithley公司生产的4200-SCS型半导体参数测试仪测试AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构的电致相变特性.

## 3 结果与分析

图2是AZO, VO<sub>2</sub>/AZO和AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构的XRD图. 图2(a)为AZO透明导电膜的XRD图谱, 可以看到, 样品有3个衍射峰, 峰位角 $2\theta$ 分别在 $34.56^\circ$ ,  $36.18^\circ$ 和 $72.9^\circ$ , 分别表征

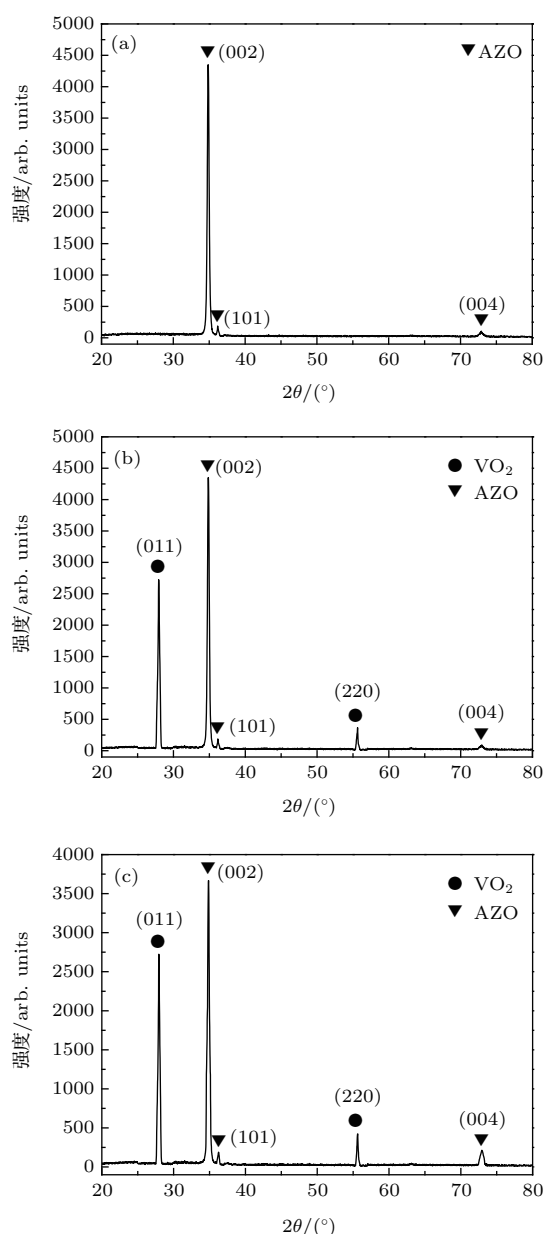


图2 XRD图谱 (a) AZO薄膜; (b)  $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜; (c)  $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构

Fig. 2. XRD spectra: (a) AZO thin film; (b)  $\text{VO}_2/\text{AZO}$  composite film; (c)  $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$  sandwiched structure.

为(002), (101)和(004)晶面的衍射,其中AZO的(002)峰具有最大的相对强度和最窄的半峰宽,与XRD标准卡对比可知,AZO薄膜具有ZnO的六方纤锌矿结构, $c$ 轴(002)方向的择优取向,有较高的结晶度,且Al掺杂没有改变其结构.对比图2(a)和图2(b)可以看出,样品中AZO的XRD图谱峰位和峰值几乎没有改变,说明在高温热氧化退火过程中, $\text{VO}_2$ 没有与AZO发生化学反应而生成Zn, Al, V的混合氧化物,而且AZO结晶性几乎没有

受后退火的影响.在AZO薄膜表面生长的 $\text{VO}_2$ 薄膜峰位角在 $27.94^\circ$ 和 $55.64^\circ$ 处,表征为(011)和(220)取向,但 $\text{VO}_2$ 的(011)峰强度大,结晶度佳.可见AZO薄膜没有改变 $\text{VO}_2$ 薄膜择优取向生长,在AZO薄膜缓冲层的作用下,界面应力减少[22],有助于提高 $\text{VO}_2$ 的结晶度,确保 $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜的成膜质量.从XRD分析结果也可以看出, $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜中 $\text{VO}_2$ 晶粒较大,这减小了晶界分布和晶体缺陷,大大减弱了晶界处原子不规则排列对晶体结构中的V—V键的破坏[4].图2(c)为 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构的XRD图.与图2(b)相比, $\text{VO}_2$ 的晶体峰位角没有变化,而AZO的特征峰个数也没有增减,只是特征峰的强度和半峰宽稍有改变,由此可知顶层AZO薄膜也具有ZnO的六方纤锌矿结构, $c$ 轴(002)方向的择优取向,且制备过程中没有与 $\text{VO}_2$ 膜层发生化学反应生成其他物质.顶层AZO比起基底AZO薄膜结晶度稍差,基底AZO薄膜采用真空蒸镀法制备而成,在高真空度下,成膜效率高,生长机理单纯,制成的薄膜质量好,更均匀平整,顶层AZO薄膜是以 $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜为基底采用射频溅射法制备而成,后退火后形成的 $\text{VO}_2$ 薄膜为多晶结构,因表面附着一定的吸附氧,导致在其表面生长的AZO薄膜晶体特性稍差.

图3为AZO,  $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 和 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构表面形貌的AFM图谱.从图3可以看出,薄膜表面多晶结构明显.与AZO薄膜相比, $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜的表面更平滑,晶粒生长有序,结合紧密,晶界较清晰,孔隙缺陷更少. AZO薄膜层改善了 $\text{VO}_2$ 薄膜对基底材料的润湿性,很好地缓解了薄膜与石英玻璃之间的界面应力,使其趋于平行于基底以层状模式生长,促使 $\text{VO}_2$ 晶粒均匀的成核长大,从而生长出高质量的 $\text{VO}_2$ 薄膜.图3(c)为 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构的表面形貌,与图3(a)相比,顶层AZO薄膜的平整度稍差,晶粒尺寸较大,晶界清晰度也稍差.为了增加 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构的光透过率,在保证AZO薄膜性能的条件下,顶层AZO膜层较薄,其膜层厚度为200 nm.由AFM测量得出AZO,  $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 和 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构的表面粗糙度分别为8.753, 5.975和12.113 nm,总体上都很平整.



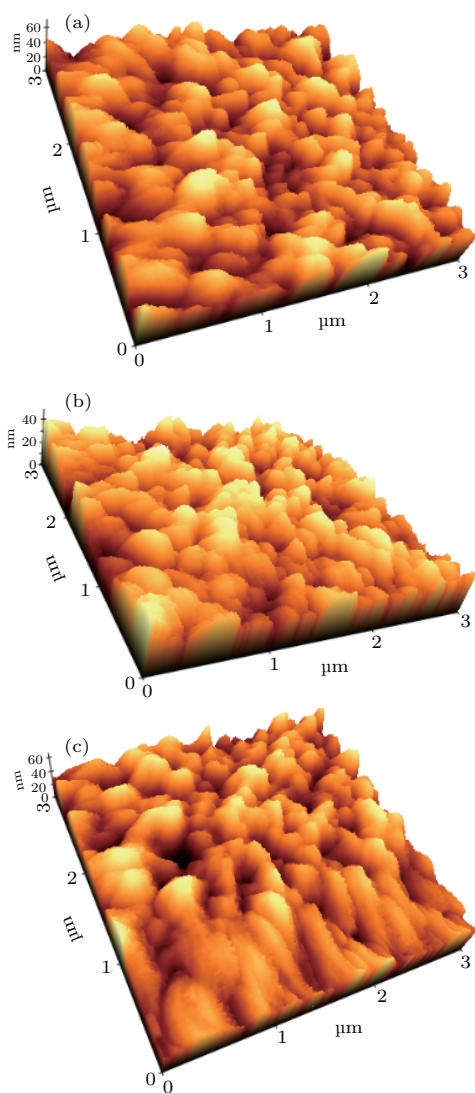


图3 (网刊彩色) AFM图谱 (a) AZO薄膜; (b)  $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜; (c)  $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构

Fig. 3. (color online) AFM images: (a) AZO thin film; (b)  $\text{VO}_2/\text{AZO}$  composite film; (c)  $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$  sandwiched structure.

图4(a)为 $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜样品表面在0—1200 eV能量范围内的宽程XPS扫描图谱, 结合能为284.6 eV峰值处对应的C 1s元素峰是由表面附着物引起的, 以C 1s为基准进行结合能校正. 从图4(a)可以看出, 除了C 1s元素峰, 在结合能约为530 eV和520 eV附近分别出现了O元素和V元素的特征峰. 而宽程扫描谱中除了这三种元素, 没有发现Zn, Al等其他元素, 表明AZO上的 $\text{VO}_2$ 薄膜质量较好, 膜层连续致密, 而且在溅射和高温退火过程中也没有受到污染. 在510—534 eV能量范围对样品中的O元素和V元素的特征峰进行了窄程扫描, 如图4(b)所示. 结合能523.9 eV处峰值对应 $\text{V}^{5+} 2p_{1/2}$ , 薄膜样品中存在少量 $\text{V}_2\text{O}_5$ , 而在

XRD测试中, 并没有发现 $\text{V}_2\text{O}_5$ 晶面的存在, 这表明 $\text{V}_2\text{O}_5$ 是由样品表面的微氧化形成的. O 1s和V  $2p_{3/2}$ 的结合能的实验测量值分别为530.3 eV和516.3 eV. 图4(c)和图4(d)分别为O 1s和V  $2p_{3/2}$ 峰的分峰拟合图, 可以直观地看出薄膜样品表面的主要成分为 $\text{VO}_2$ , 同时还含有少量的 $\text{V}_2\text{O}_5$ .

测试了AZO,  $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 和 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构在温度为20 °C(常温)和80 °C时的光透过率特性, 如图5所示. AZO薄膜在温度为20 °C和80 °C时其可见光区的透过率变化不大, 在红外区域尤其是在波长超过1500 nm时透过率略有降低.  $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 薄膜和 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构在20 °C时最高透过率均达到50%以上, 而 $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 的透过率显然高于 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ , 它们在1500—2300 nm范围内透过率也有显著下降, 这主要是由AZO薄膜的透过率特性所决定. 在高低温下, 可见光范围内 $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 和 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 的透过率变化不大, 在800—2300 nm红外区域内它们的透过率变化明显, 这主要是因为 $\text{VO}_2$ 的热致相变特性所致. 低温单斜结构的半导体态 $\text{VO}_2$ 吸收热量达到相变温度后, 满带电子具有了跃迁禁带的能力, 电子的迁移由非连续态变为连续态, 能带结构发生变化, 费米能级偏离禁带位置呈现出金属特性, 晶体变化为金属态四方金红石结构, 红外光入射时, 与薄膜内的迁移自由电子碰撞概率增加, 从而降低了透过率. 从图5可以明显看出, 在80 °C时,  $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构的红外光透过率比 $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜低. 通过比较可知,  $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜在800—2300 nm红外区域其高低温透过率差值最高达24%, 而 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构在相同波长范围内其高低温差值高达31%. 在热测试过程中,  $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜上层的 $\text{VO}_2$ 薄膜部分被氧化为 $\text{V}_2\text{O}_5$ , 薄膜氧含量增加, O原子俘获V原子3d层电子生成更多的 $\text{O}^{2-}$ 离子, 部分 $\text{V}^{4+}$ 离子被氧化为 $\text{V}^{5+}$ 离子, 而 $\text{O}^{2-}$ 离子和 $\text{V}^{5+}$ 离子的外层电子都受到原子核的紧密束缚, 在近红外光场中不能成为自由电子, 导致薄膜内自由电子浓度降低, 对红外光的吸收和反射减弱. 而在 $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构中, 由于顶层AZO薄膜阻隔了 $\text{VO}_2$ 薄膜的再次被氧化, 在80 °C时,  $\text{VO}_2$ 薄膜充分展现了金属性, 导致红外光的透过率大大降低, 所以比起 $\text{VO}_2/\text{AZO}$ 复合薄膜,  $\text{AZO}/\text{VO}_2/\text{AZO}$ 三明治结构对光的调控能力更强.

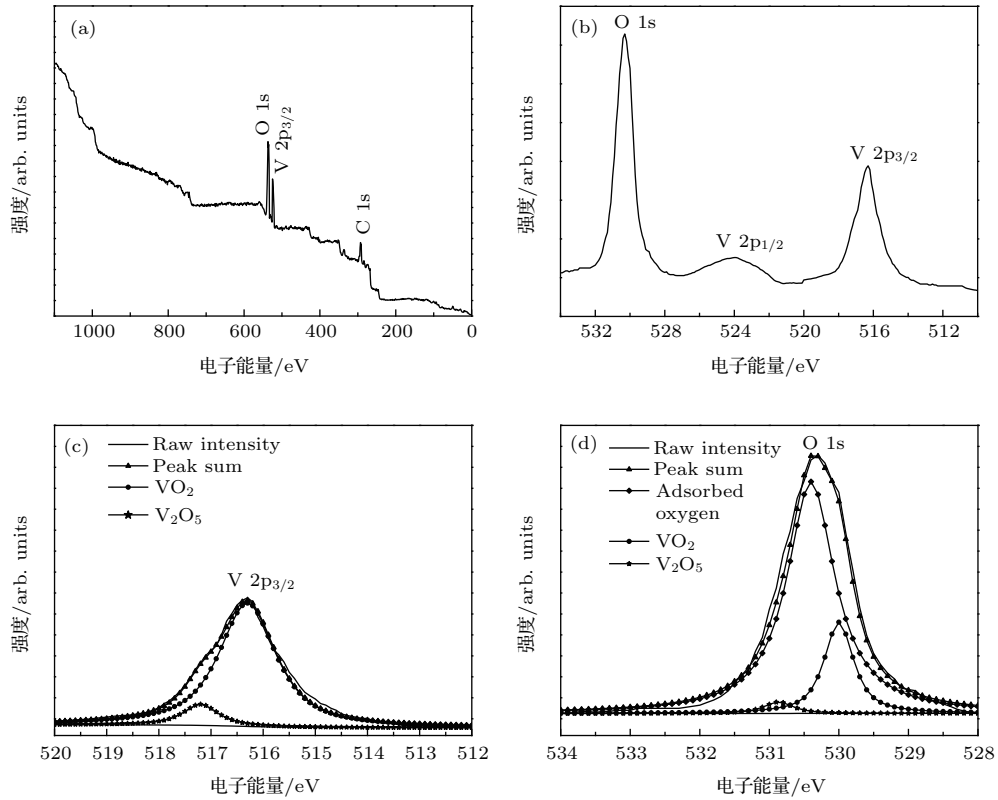


图4 VO<sub>2</sub>/AZO 复合薄膜的 XPS 图谱 (a) VO<sub>2</sub> 表面的宽程扫描; (b) VO<sub>2</sub> 薄膜表面钒氧元素的窄程扫描; (c) VO<sub>2</sub> 表面 V 2p<sub>3/2</sub> 分峰拟合; (d) VO<sub>2</sub> 表面 O 1s 分峰拟合

Fig. 4. XPS spectra of VO<sub>2</sub>/AZO composite film: (a) Full spectrum scanning on the surface of VO<sub>2</sub> film; (b) narrow spectrum scanning on the surface of VO<sub>2</sub> film about vanadium and oxygen; (c) peak fitting V 2p<sub>3/2</sub> of the VO<sub>2</sub> film surface; (d) peak fitting O 1s of the VO<sub>2</sub> film surface.

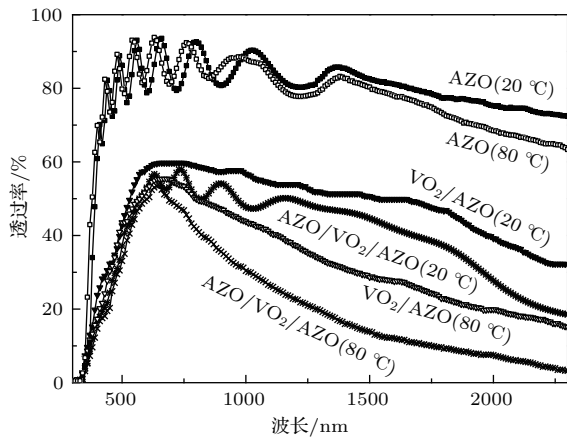


图5 AZO, VO<sub>2</sub>/AZO, AZO/VO<sub>2</sub>/AZO 薄膜的透射光谱  
Fig. 5. Transmittance spectra of AZO thin film, VO<sub>2</sub>/AZO composite film, and AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure.

在不同温度下, 在 AZO/VO<sub>2</sub>/AZO 三明治结构电极两端施加一定电压, 利用电压诱导实现 VO<sub>2</sub> 半导体到金属的相变. 为了防止器件被击穿而损坏, 设置限流值为 1 mA, 测量 AZO/VO<sub>2</sub>/AZO 三明治结构的 I-V 特性曲线, 如图 6 所示. 在 20 °C 和

40 °C 时, 电流先随着电压的增加缓慢增加, 但当电压达到某个阈值时, 电流急剧增加, 说明薄膜的电阻值突然减小, 这与热激励时 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻突变类似, 表明在此电压下 VO<sub>2</sub> 薄膜发生了相变. 在不同温度下其阈值电压不同, 温度越低, 阈值电压越高. 从图 6 也可以看出, 同一电压下, 温度越高, 电流越大, 这说明外界温度虽然没有达到 VO<sub>2</sub> 的相变温度, 但部分 VO<sub>2</sub> 颗粒发生了相变导致电阻率略有降低. 而在 60 °C 时, 随着电压增加电流并没有出现突变, 由 I-V 曲线可知此时电阻率较低, 薄膜已经完成了相变, 由此可知 AZO/VO<sub>2</sub>/AZO 三明治的热致相变温度低于 60 °C, 比起单晶 VO<sub>2</sub> 相变温度 68 °C, AZO/VO<sub>2</sub>/AZO 三明治结构确实降低了 VO<sub>2</sub> 的相变温度.

VO<sub>2</sub> 薄膜内有大量晶粒存在, 每个晶粒都有一个特定的阈值电压, 当施加的电压达到部分晶粒的阈值电压时, 这部分 VO<sub>2</sub> 晶粒由半导体相变为金属相, 但各金属相晶粒之间基本呈孤立状态, 随着电压增大, 转变为金属相的晶粒逐渐增多, 金属晶

粒之间互相连接、长大,最后连接成整片,使薄膜的相变完成,观测到大幅度的电流突变.而温度升高,薄膜吸收热量,也能使金属相晶粒数增加,因此能更快促进VO<sub>2</sub>薄膜完成相变.外界温度为20 °C和40 °C时,随着电压的增大,VO<sub>2</sub>由半导体相变为金属相后,薄膜中的载流子浓度增加,在两电极之间形成了丝状传导路径.该路径形成后,直到电压大幅降低,否则该传导通路的低电阻状态一直维持.在反向降低电压的过程中,薄膜开始依然是低阻态,当电压降到某一值时,丝状传导路径断开,电流突然下降,电阻率增大.

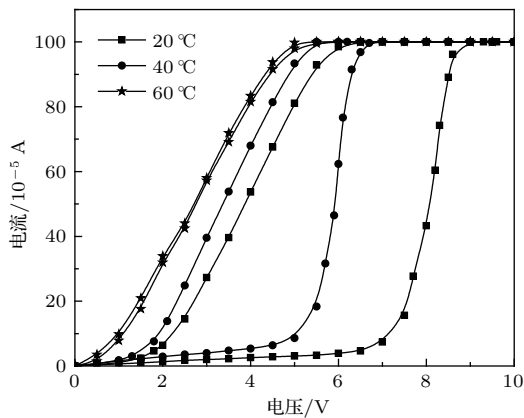


图6 在电压激励下AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构的I-V特性曲线  
Fig. 6. I-V characteristic curves of AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure under applied electrical drive.

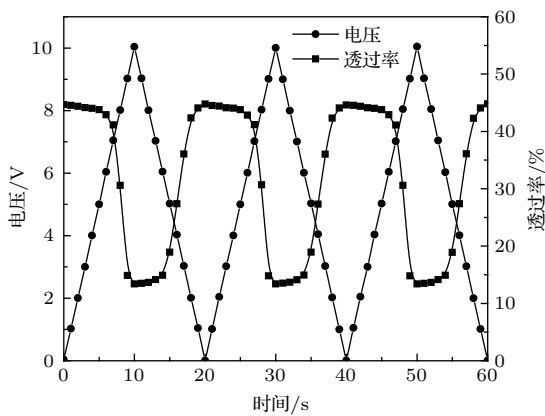


图7 20 °C时AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构在三角波电压作用下1500 nm波长处的光透过率曲线  
Fig. 7. Transmittance curves at 1500 nm of AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure at 20 °C under applied triangle wave voltage drive.

为了进一步了解AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构的动态调制特性,在20 °C室温下,在其电极两端施加10 V三角波电压,周期为2 s,测试1500 nm波

长处的光透过率,结果如图7所示.从图7可以明显看出,电压高于阈值电压时,光透过率下降,而当电压降低,透过率又反向上升. AZO/VO<sub>2</sub>/AZO 三明治结构在电压作用下对光的调控作用,基本达到了电光调制器的性能要求.

图8是在20, 40和60 °C时对AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构施加不同电压下的透射光谱.在20 °C时,对AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构施加不同电压,在0—6 V的范围内,透过率变化不大,可知此时VO<sub>2</sub>还没有发生相变,当电压升为9 V时,透过

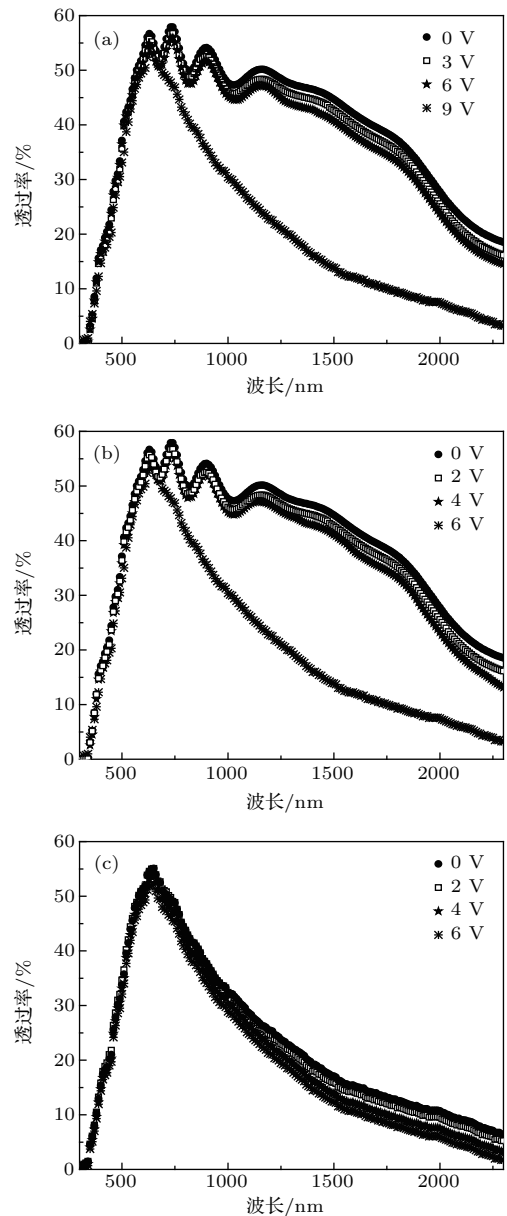


图8 AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构在不同温度下的透过率变化 (a) 20 °C; (b) 40 °C; (c) 60 °C  
Fig. 8. Optical transmittance spectra of AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure at different ambient temperature: (a) 20 °C; (b) 40 °C; (c) 60 °C.

率下降, 红外区域变化尤其明显, 说明此时相变已经发生, 经进一步测试, 可知阈值电压为8.1 V. 当外界温度为40 °C时, 可以看出, 阈值电压明显下降, 电压为6 V时已经产生了透过率变化, 最终测试后可知阈值电压为5.9 V. 这与图6所描绘的阈值电压基本一致, 温度越高, 阈值电压越低, 在升温和外加电压的双重作用下, VO<sub>2</sub>薄膜能更快的发生相变, 从而产生光透过率的突变. 从图8(c)可以看出, 当外界温度为60 °C时, 在0—6 V电压作用下, 红外波段的透过率降低且趋于稳定, 表明在此温度下薄膜已经发生了相变呈金属态, 外加电压对其影响不大.

## 4 结 论

在AZO导电玻璃上采用直流磁控溅射法制备出的VO<sub>2</sub>薄膜, 晶体成分单一, 表面平滑, 晶界清晰, 相变温度降低, 表明AZO薄膜有利于VO<sub>2</sub>的生长, 且制备成的VO<sub>2</sub>/AZO复合薄膜相变前后红外光透过率差值最高达24%. 利用磁控溅射法和光刻工艺制备的AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构, 将一定电压施加在电极两侧, 随着外界温度的变化, 阈值电压也发生明显改变. 外界温度为20 °C时, 阈值电压为8.1 V; 外界温度为40 °C时, 阈值电压为5.9 V; 而当外界温度为60 °C时, 阈值电压为0, 可以看出外界温度越高, 所需阈值电压越低. AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构在电压作用下, 相变前后红外区域的透过率差值最高达31%, 施加电压不同, 红外光透过率也有一定差异. AZO/VO<sub>2</sub>/AZO三明治结构性能稳定, 制备工艺简单, 可应用于集成式红外光调制器.

## 参考文献

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Lee M H, Kim M G, Song H K 1996 *Thin Solid Films* **290** 30
- [3] Maaza M, Hamidi D, Gibaud A, Kana J B K 2011 *IC-TON* **29** 1
- [4] Brassard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M, Kieffer J C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 51910
- [5] Chen C H, Fan Z Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 262106
- [6] Chae B G, Kim H T, Youn D H, Kang K Y 2005 *Physica B* **369** 76
- [7] Lee J S, Ortolani M, Ginolas A, Chang Y J, Noh T W, Schade U 2007 *Physica C* **460** 549
- [8] 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 光子·激光 **22** 656]
- [9] Fang B Y, Li Y, Tong G X, Wang X H, Yan M, Liang Q, Wang F, Qin Y, Ding J, Chen S J, Chen J K, Zheng H Z, Yuan W R 2015 *Opt. Mater.* **47** 225
- [10] Seo G, Kim B J, Ko C, Cui Y, Lee Y W, Shin J H, Ramanathan S, Kim H T 2011 *IEEE Electron Dev. Lett.* **32** 1582
- [11] Soltani M, Chaker M, Haddad E, Kruselecky R 2006 *Mea. Sci. Technol.* **17** 1052
- [12] Kanki T, Hotta Y, Asakawa N, Kawai T, Tanaka H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 242108
- [13] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 8837
- [14] Liang J R, Hu M, Kan Q, Hou S B, Liang X Q, Chen H D 2012 *Nanotechnology and Precision Engineering* **10** 160 (in Chinese) [梁继然, 胡明, 阚强, 后顺保, 梁秀琴, 陈弘达 2012 纳米技术与精密工程 **10** 160]
- [15] 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]
- [16] Lee J S, Ortolani M, Kouba J, Firsov A, Chang Y J, Noh T W, Schade U 2008 *Infrared Phys. Technol.* **51** 443
- [17] Xiong Y, Wen Q Y, Tian W, Mao Q, Chen Z, Yang Q H, Jing Y L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 017202 (in Chinese) [熊瑛, 文岐业, 田伟, 毛淇, 陈智, 杨青慧, 荆玉兰 2015 物理学报 **64** 017202]
- [18] Markov P, Ryckman J D, Marvel R E, Hallman K A, Haglund R F, Weiss S M 2013 *CLEO 2013 CTu2F.7*
- [19] Schuler T, Aegerter M A 1999 *Thin Solid Films* **351** 125
- [20] Perkins J D, Cueto J A D, Alleman J L, Warmingshb C, Keyesa B M, Gedvilasa L M, Parillaa P A, Toa B, Readeyb D W, Ginleya D S 2002 *Thin Solid Films* **411** 152
- [21] Yuan W R, Li Y, Wang X H, Zheng H Z, Chen S J, Chen J K, Sun Y, Tang J Y, Liu F, Hao R L, Fang B Y, Xiao H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 218101 (in Chinese) [袁文瑞, 李毅, 王晓华, 郑鸿柱, 陈少娟, 陈建坤, 孙瑶, 唐佳茵, 刘飞, 郝如龙, 方宝英, 肖寒 2014 物理学报 **63** 218101]
- [22] Xiao H, Li Y, Yuan W R, Fang B Y, Wang X H, Hao R L, Wu Z Y, Xu T T, Jiang W, Chen P Z 2016 *Infrared Phys. Technol.* **76** 580



# Infrared modulator based on AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure due to electric field induced phase transition\*

Xu Ting-Ting<sup>1)</sup> Li Yi<sup>1)2)†</sup> Chen Pei-Zu<sup>1)</sup> Jiang Wei<sup>1)</sup> Wu Zheng-Yi<sup>1)</sup> Liu Zhi-Min<sup>1)</sup>  
Zhang Jiao<sup>1)</sup> Fang Bao-Ying<sup>1)</sup> Wang Xiao-Hua<sup>1)3)</sup> Xiao Han<sup>1)4)</sup>

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 System, Shanghai 200093, China)

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

4) (College of Medical Imaging, Shanghai University of Medicine and Health Sciences, Shanghai 201318, China)

( Received 25 May 2016; revised manuscript received 20 August 2016 )

## Abstract

Electric field induced semiconductor-metal transition characteristics of VO<sub>2</sub> indicate extensive application prospects in smart window, storage device, intelligent radiator, signal generator, optical switch, etc. In order to explore the electric field induced semiconductor-metal transition characteristics of VO<sub>2</sub>, AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure is prepared to study the problem of optical modulation under the action of applied electrical drive. Firstly, V thin film is fabricated by direct current magnetron sputtering on a ZnO-doped Al (AZO) conductive glass substrate. The operating pressure during sputtering is kept at  $3.6 \times 10^{-1}$  Pa, and the sputtering current and voltage are 2 A and 400 V, respectively. The VO<sub>2</sub>/AZO composite film is prepared by annealing under the air atmosphere for 3.5 h at 400 °C. Secondly, another AZO conductive film is deposited by radio frequency magnetron sputtering on the top of the VO<sub>2</sub> thin film. Thirdly, Pt electrodes are patterned on the bottom and top of AZO conductive glass by using photolithography and chemical etching processes, and finally AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure is achieved. The crystal structure of the thin film is analyzed by X-ray diffraction (XRD) apparatus. The surface morphologies of the samples were studied by atomic force microscope (AFM). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) system is used to study the relative quantity of the surface elements. The current-voltage characteristics are measured by semiconductor parameter analyzer. The optical properties of the AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure are determined by spectrophotometer. XRD results show that the VO<sub>2</sub> thin film has a distinct (011) preferred orientation and well-crystallized structure. AFM results indicate that the VO<sub>2</sub> thin film has compact nanostructure and smooth surface with a surface roughness of 5.975 nm. XPS results reveal that the VO<sub>2</sub> thin film has high purity. Optical transmittance curves show that the maximum change of the optical transmittance measured from VO<sub>2</sub>/AZO composite film during the phase transformation is 24% at 800–2300 nm, while the maximum modulation of the transmittance of AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure reaches 31% in the same wavelength range. When applying different voltages to AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure at different ambient temperatures, the current

\* 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](mailto:optolyclp@263.net)

abrupt change can be seen at the threshold voltage. The threshold voltage of the thin film phase transition is 8.1 V at 20 °C, while the threshold voltage is 5.9 V at 40 °C. However, the threshold voltage is zero at 60 °C, which indicates that the semiconductor-metal transition of the VO<sub>2</sub> thin film happens at that temperature. It can be found that the higher the ambient temperature, the lower the threshold voltage is. AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure has stable properties with simple preparation technology, and its modulation property meets the performance requirements for electro-optic modulator under applying the electrical drive, which is expected to be applied to the integrated infrared modulator.

**Keywords:** AZO/VO<sub>2</sub>/AZO, optical transmittance, phase transition, threshold voltage

**PACS:** 81.05.-t, 72.80.Ga, 74.25.Gz, 71.30.+h

**DOI:** [10.7498/aps.65.248102](https://doi.org/10.7498/aps.65.248102)