金属 Pt 薄膜上二氧化钒的制备及其电致 相变性能研究*

邱东鸿1) 文岐业1); 杨青慧1) 陈智2) 荆玉兰1) 张怀武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,战术抗干扰技术国家重点实验室,成都 610054) (2013年7月9日收到;2013年8月1日收到修改稿)

通过引入 SiO2 氧化物缓冲层, 在金属 Pt 电极上利用射频磁控溅射技术成功制备出高质量的 VO2 薄膜. 详细研 究了 SiO2 厚度对 VO2 薄膜的晶体结构、微观形貌和绝缘体 — 金属相变 (MIT) 性能的影响. 结果表明厚度 0.2 μm 以上的 SiO2 缓冲层能够有效消除 VO2 薄膜与金属薄膜之间的巨大应力, 制备出具有明显相变特性的 VO2 薄膜. 当 缓冲层达到 0.7 μm 以上, 获得的薄膜具有明显的 (011) 晶面择优取向, 表面平整致密, 相变前后电阻率变化达到 3 个数量级以上. 基于该技术制备了 Pt-SiO2/VO2-Au 三明治结构, 通过在垂直膜面方向施加很小的驱动电压, 观察到 明显的阶梯电流跳跃,证实实现了电致绝缘体 ---- 金属相变过程. 该薄膜制备工艺简单,性能稳定,器件结构灵活可 应用于集成式电控功能器件.

关键词: 二氧化钒薄膜, 相变特性, 电致相变, 阈值电压 **PACS:** 72.80.Ga, 71.30.+h, 73.40.Rw

DOI: 10.7498/aps.62.217201

1引言

VO2 是一种具有绝缘体 ---- 金属态相变特性的 金属氧化物,在温度 68°C 下会从单斜绝缘体态向 四方金属态转变,其电阻率变化会有 2--4 个数量 级的变化 [1], 其介电常数、磁导率等参数, 以及微 波、光学甚至太赫兹波特性都会随着相变过程发 生显著变化^[2-6]. 然而, 仅由热来控制 VO₂ 相变已 不满足高速电子器件的需求. 而对于采用电控触发 VO2 的相变以实现可调式电子器件的研究越来越 受到关注,目前已经在电开关、存储器、宽带微波 段的射频器件、信号发生器以及电控振荡器上得 到了应用^[7-11].

对于采用电驱动 VO2 相变的结构一般有横向 电压式的平面器件结构 (电流方向平行于膜面) 和 垂直电压式的三明治器件结构(电流方向垂直于膜 面), 其中, 在垂直式器件结构中, 两电极之间的间 距是在微米尺度范围中,从而只需较小的阈值电压 就足以使 VO2 发生相变, 这大大提高了器件的寿 命和缩短了开关时间^[8].因此,基于垂直结构的器 件具有更广泛的应用价值. 很多研究实现了在常规 基底比如蓝宝石 [12]、单晶硅 [13] 和普通硅酸盐玻 璃基片^[14,15]上生长高质量的 VO₂ 薄膜, 然而, 为 了实现垂直式结构,需要有一个金属地电极,这就 需要在金属薄膜上生长高质量的 VO2. 例如 Lee 等 通过在 Pt 上交替生长 VO₂、NiO 薄膜, 成功制备了 开关速度达到纳秒级别的非易失性存储器^[16],但 器件结构复杂,制备难度大,不利于大规模集成器

http://wulixb.iphy.ac.cn

^{*}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技术(863 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)、中央高校基本科研业务费(批准号: ZYGX2010J034)和中国工程物理研 究院太赫兹科学技术基金 (批准号: CAEPTHZ201207) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: qywen@uestc.edu.cn

件的广泛应用. Zhou 等通过在金 (Au) 薄膜上直接 生长 VO₂ 薄膜, 获得了纳秒级别的高速开关, 开关 比高达 100^[17], 但是 VO₂ 薄膜与金薄膜之间应力 大, 附着力差, 易脱落, 限制了其在器件的广泛应用. Okimura 等在 CoCrTa 金属膜上制备了择优取向的 VO₂ 薄膜 ^[18], 但薄膜质量不高, 相变过程中只有 2 个数量级的电阻突变.

为了实现在金属电极上生长高质量的,附着力 强不易脱落的 VO2 薄膜, 我们首次提出通过引入 SiO2 缓冲层,在 Si/Pt 基底上制备 VO2 薄膜,并进 一步实现具有低电压阈值的垂直式结构. SiO2 具有 优良的热,机械和光学性能,与半导体工艺相兼容, 生长技术也极为成熟^[19].我们的研究表明,缓冲层 SiO₂的引入,极大减小了金属与 VO₂之间的界面 应力, 增强了薄膜的附着力, VO2 薄膜具有明显的 (011) 择优取向, 薄膜表面平整致密, 晶粒均匀分布. 且随着 SiO₂ 缓冲层厚度从 0.2 µm 增加到 1.4 µm, 薄膜的相变电阻变化率从2个数量级提高到3个 数量级. 我们进一步制备了 Pt-SiO₂/VO₂-Au 三明治 结构,通过垂直施加电压测试了薄膜的电流-电压 (I-V) 曲线特性, 观察到多个明显的阶梯电流跳跃, 表明实现了 VO2 薄膜的电致相变, 所需驱动电压阈 值低至 1.6 V, 这一结构可应用于大规模集成电控高 速器件.

2 实验过程

本实验基底采用 10 mm × 10 mm 大小, 500 μm 厚的 Si/Pt 基片 (上海大恒光学精密机械有限公 司). 利用等离子体增强化学气相沉积法 (PECVD) 在 Si/Pt 基片上沉积厚度分别为 0.18 μm, 0.7 μm, 1.4 μm 的 SiO₂ 缓冲层. 采用射频磁控溅射法来制 备 VO2 薄膜, 溅射靶材采用纯度为 99.9%的金属 钒靶, 溅射气体氩气 (纯度 99.99%) 和反应气体氧 气 (纯度 99.99%) 分别由各自的气体质量流量计来 控制与监测,背底真空小于9×10⁻⁴ Pa. 先通入氩 气 15 min 进行预溅射, 以清洁靶材表面, 再通入氧 气和氩气 (氧氩比为 5%) 进行反应溅射,同时让基 片架自转以得到均匀薄膜. 溅射过程中溅射温度 550°C, 溅射总压强为 1 Pa, 溅射功率为 200 W, 溅 射时间 30 min, 无需沉积后热退火处理. 对于 SiO2 厚度分别为 0.18 µm, 0.7 µm, 1.4 µm 的样品分别记 为样品1、样品2和样品3.

VO2 薄膜的晶体结构表征采用 DX-2700 多

功能 X 射线衍射仪 (XRD), 微观形貌表征采用日本 Seiko Instruments 公司的扫描探针显微镜 SPA-300HV; 电学性能表征采用 SZ-82 数字式四探针测 试仪. 对样品的加热和冷却则是采用半导体制冷 (加热) 片, 其温度精度为 0.5 °C. VO₂ 的 *I-V* 曲线特 性则由 Agilent4156C 来检测其相变性能.

3 实验结果和讨论

图 1 为硅铂 (Si/Pt) 片与三个样品的 XRD 衍射 图. 可以看出, 三个样品的衍射谱都在 $2\theta = 27.9^{\circ}$ 存在着一个强衍射峰,为单斜金红石相 VO2 的 (011) 晶面取向, 说明在缓冲层的作用下, 界面应力 的减少有利于 VO2 薄膜的生长, 且结晶度好, 其中 在 39.9° 的强衍射峰为 Pt (111) 晶面取向. 对于样品 1和2都存在着另一个衍射峰 2 θ = 33.2°, 为 VO₂ 的(102)晶面取向,但随着缓冲层的厚度增加,应 力减小,此晶面取向衍射峰强度明显降低,从样品3 的 XRD 图 (图 1(d)) 可以更加清晰的看出, 只存在 VO2 的 (011) 晶面取向峰, 无其他钒价态相的衍射 峰存在,具有极强的 VO₂ (011) 晶面择优取向,表明 良好的晶粒结晶度以及优异的相变性能.从 XRD 衍射测试结果可知,随着缓冲层厚度的增加,应力 显著减小,易于高质量 VO2 薄膜的生长,择优取向 明显,结晶度良好.

为了研究的绝缘体 ---- 金属相变特性,本文采 用四探针法测试了样品的电阻-温度曲线,结果如图 2 所示. 可以看出, 在加热过程中, 样品 1、2、3 都 存在着显著的不同程度的相变特性:对于样品1从 室温时的 8kΩ 下降到 85°C 时的 30 Ω, 电阻变化 达到 2 个数量级; 对于样品 2 从室温 168 kΩ 下降 到 85°C 的 138 Ω, 电阻变化达到 3个数量级; 对于 样品 3 从室温 560 kΩ 下降到 85 °C 的 120Ω, 电阻 变化超过3个数量级,是样品2相变电阻变化率的 4 倍,性能更加优异.这说明随着 SiO2 缓冲层厚度 的增加,界面间应力迅速减小,有利于高质量 VO2 薄膜的生长. 表 1 为样品 1、2、3 的相变过程的各 个特性参数,其中薄膜电阻的相变温度点是通过高 斯拟合电阻 - 温度曲线 d(logR)/dt 来获得. 样品的 热滞回线宽度大约为8°C,比在蓝宝石基片上外延 得到的 VO2 薄膜 (5°C) 稍大 [20], 这是由于缓冲层 SiO₂ 与 VO₂ 也存在一定的晶格失配,有残余应力 存在的结果,而残余应力是增加热滞回线宽度的重 要因素之一[21].



图 1 Si/Pt 及在不同厚度 SiO2 上沉积 VO2 薄膜的 XRD 图谱



图 2 不同厚度 SiO₂ 的 VO₂ 样品升降温过程中的电阻变化曲线

| 样本 | 相变温度点/°C | 热滞回线宽度/°C | 电阻突变数量级 |
|----|----------|-----------|---------|
| 1 | 67.2(加热) | 8.1 | 2 |
| | 59.1(冷却) | | |
| 2 | 66.9(加热) | 7.8 | 3 |
| | 59.1(冷却) | | |
| 3 | 66.1(加热) | 8.4 | 3 |
| | 57.7(冷却) | | |

为了更好地阐述不同厚度 SiO₂ 缓冲层对 VO₂ 薄膜生长的影响,我们分别利用场效应电镜扫描

(FESEM) 和原子力显微镜扫描 (AFM) 分析了样品 1、2、3的断面和表面结构,如图3所示.从样品 的断面结构可以看到,各层薄膜具有明显的分界线 以及清晰的分层结构, VO2 薄膜厚度约为 200 nm, 具有岛状生长模式, 晶粒结晶好. 这表明 SiO2 缓冲 层的引入很好地缓解了金属表面的应力,实现了 高质量 VO₂ 薄膜的原位生长, 无需进行后续退火 步骤从而简化了制备过程. 从图 3 可以得到样品 1、2、3的均方根粗糙度 (RMS) 分别为 19.8 nm, 25.7 nm, 25.9 nm, 说明相对较厚的缓冲层导致薄膜 表面粗糙度的轻微增加,但是总体上都很平整,这 为研制电控型功能器件提供了一个很好的基础.为 了更加直观的说明缓冲层对表面薄膜的晶粒生长 的影响,本文对比了样品1和3的表面形貌,如图4 所示. 样品1的晶粒大多呈现纺锤状, 颗粒尺寸大 (100-300 nm), 大小分布不均, 相对均匀致密但有 少许气孔. 而样品 3 的晶粒呈明显的四方晶粒状分 布,颗粒大小均匀,尺寸 < 100 nm,结构均匀致密. 这表明 SiO2 缓冲层的引入很好地缓解 VO2 薄膜与 金属电极之间的界面应力,促使 VO2 晶粒均匀成核 长大,生长出具有优异相变性能的 VO2 薄膜.



图 3 不同厚度 SiO₂ 的 VO₂ 样品的断层扫描图 (a) 0.18 μm; (b) 0.7 μm; (c) 1.4 μm 和不同厚度 SiO₂ 的 VO₂ 样品的三维 AFM 图像; (d) 0.18 μm; (e) 0.7 μm; (f) 1.4 μm

利用己有的 Pt 金属薄膜作为底电极, 通过在 VO₂ 薄膜表面沉积 Au 电极作为上电极, 从而制备 了金属-氧化物 — 金属的三明治器件结构. 利用该 结构可以对 VO₂ 薄膜施加垂直电压, 从而实现利用 较小的驱动电压来触发 VO₂ 薄膜的绝缘体 — 金 属相变, 为了保护器件与设备, 设定的最大电流为 100 mA. 通过双向扫描电压的方式对 3 个样品进行 电流 (*I*)-电压 (*V*) 特性测试, 图 5 显示了测试得到 的 *I*-V 曲线. 结果显示在某个特定电压值下 (阈值 电压 *V*_T), 样品 1、2、3 中都出现了电流跳跃现象. 电流跃迁是 VO₂ 发生相变的明显特征, 这与之前的 文献报道结果一致 ^[22-24]. 当电压反向减小时, 又观 察到明显的电流迟滞效应. 显然, 电流迟滞效应与 VO_2 薄膜的热滞回线效应相一致, 由薄膜本身的一 级相变性质所决定. 此外, 随着缓冲层厚度增加, 样 品的阈值电压也随之增加, 样品 1、2、3 的阈值电 压分别为 $V_{T1} = 1.6 V$, $V_{T2} = 6.6 V$ 和 $V_{T3} = 10.7 V$. 这是由于较厚的 SiO₂ 层上的分压越多, 因而需更 大的电压驱动. 从图 5 中可以进一步观察到, 当增 加的驱动电压超过阈值电压 (V_T) 时, 存在着不止 一个的阶梯电流跳跃现象. 这种现象的发生原因是 可能不同的 VO_2 晶粒或某些局域领域的晶粒相变 顺序的不一致造成的 ^[23,25]. 也就是说, 当电压达到 阈值电压时, VO₂ 薄膜产生的一阶相变, 但并不完 全; 进一步增加驱动电压促使不同区域的晶粒依 次从绝缘状态到金属状态的转变, 从而引起随后的 电流跳跃. 应该指出的是, 三个样品中触发 VO₂ 产 生相变的电场分别为 $E_1 = V_{T1}/d \approx 4.21 \times 10^6$ V/m,



 $E_2 = V_{T1}/d \approx 7.33 \times 10^6$ V/m, $E_3 = V_{T1}/d \approx 6.69 \times 10^6$ V/m (d 为 SiO₂ 与 VO₂ 的总厚度). 这与之前 的文献报道的金属-氧化物-半导体结构中触发 相变的电场数量级一致 ^[23,25,26]. 这表明实验所 观察到的阶梯电流跃迁是由于电场辅助的相变 过程.



图 4 (a) 0.18 µm 和 (b) 1.4 µm 厚度 SiO2 上 VO2 表面 SEM 图



图 5 不同厚度 SiO₂ 的 VO₂ 样品的电压与电流测试曲线图

4 结 论

我们成功通过引入 SiO2 氧化物缓冲层, 在金

属 Pt 电极上制备出高质量的 VO₂ 薄膜,并重点研 究了不同厚度的 SiO₂ 对 VO₂ 薄膜晶体结构、微观 形貌和 MIT 性能的影响.研究结果表明厚度 0.2 μm 以上的 SiO₂ 缓冲层能够有效消除 VO₂ 薄膜与金属 薄膜之间的晶格失配,制备出具有明显相变特性的 VO₂ 薄膜. 当缓冲层达到 0.7 μm 以上,获得的薄膜 具有明显的 (011) 晶面择优取向,表面平整致密,晶 粒均匀分布,相变前后电阻率变化达到 3 个数量级 以上.同时在此基础上制备了 Pt-SiO₂/VO₂-Au 三明 治结构,通过在垂直膜面方向上施加驱动电压,观 察到明显的阶梯电流跳跃,证实实现了电致绝缘体 — 金属相变过程.该薄膜制备工艺简单,性能稳定, 器件结构灵活,在集成式电控功能器件具有重要的 应用价值.

- [1] Morin F J 1959 Phys. Rev. Lett. 3 34
- [2] Lopez R, Boatner L A, Haynes T E, Haglund Jr R F, Feldman L C 2004 Appl. Phys. Lett. 85 1410
- [3] Kim H T, Lee Y W, Kim B J, Chae B G, Yun S J, Kang K Y, Han K J, Yee K J, Lim Y S 2006 Phys. Rev. Lett. 97 266401
- [4] Wen Q Y, Zhang H W, Yang Q H, Xie Y X, Chen K, Liu Y L 2010 Appl. Phys. Lett. 97 021111
- [5] Wang X J, Liu Y Y, Li D H, Feng B H, He Z W, Qi Z 2013 Chin. Phys. B 22 066803
- [6] Sun D D, Chen Z, Wen Q Y, Qiu D H, Lai W E, Dong K, Zhao B H, Zhang H W 2013 Acta Phys. Sin. 62 017202 (in Chinese) [孙丹丹, 陈 智, 文岐业, 邱东鸿, 赖伟恩, 董凯, 赵碧辉, 张怀武 2013 物理学报 62 017202]
- [7] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D 2000 J. Phys.: Condens.

Matter 12 8837

- [8] 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
- [9] Ha S D, Zhou Y, Fisher C J, Ramanathan S, Treadway J P 2013 J. Appl. Phys. 113 184501
- [10] Kanki T, Hotta Y, Asakawa N, Kawai T, Tanaka H 2010 Appl. Phys. Lett. 96 242108
- [11] Lee Y W, Kim B J, Lim J W, Yun S J, Choi S, Chae B G, Kim G, Kim H T 2008 Appl. Phys. Lett. 92 162903
- [12] 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
- [13] Wang C L, Tian Z, Xing Q R, Gu J Q, Liu F, Hu M L, Chai L, Wang Q Y 2010 Acta Phys. Sin. 59 7857 (in Chinese) [王昌雷, 田震, 邢岐荣, 谷建强, 刘丰, 胡明列, 柴路, 王清月 2010 物理学报 59 7857]
- [14] Li J, Dho J 2011 Appl. Phys. Lett. 99 231909
- [15] Luo Z F, Wu Z M, Xu X D, Wang T, Jiang Y D 2010 Chin. Phys. B 19 106103
- [16] Lee M J, Park Y, Suh D S, Lee E H, Seo S, Kim D C, Jung R, Kang B S, Ahn S E, Lee C B, Seo D H, Cha Y K, Yoo I K, Kim J S, Park B H

2007 Adv. Mater. 19 3919

- [17] Zhou Y, Chen X, Ko C, Yang Z, Ramanathan S 2013 IEEE Electron Device Lett. 34 220
- [18] Okimura K, Suruz Mian Md 2012 J. Vac. Sci. Technol. A 30 051502
- [19] Grbovic D, Lavrik N V, Rajic S, Datskos P G 2008 J. Appl. Phys. 104 054508
- [20] Ji Y D, Pan T S, Bi Z, Liang W Z, Zhang Y, Zeng H Z, Wen Q Y, Zhang H W, Jia Q X, Lin Y 2012 Appl. Phys. Lett. 101 071902
- [21] Narayan J, Bhosle V M 2006 J. Appl. Phys. 100 103524
- [22] 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
- [23] Leroy J, Crunteanu A, Bessaudou A, Cosset F, Champeaux C, Orlianges J C 2012 Appl. Phys. Lett. 100 213507
- [24] Crunteanu A, Givernaud J, Leroy J, Mardivirin D, Champeaux C, Orlianges J C, Catherinot A, Blondy P 2010 Sci. Technol. Adv. Mater. 11 065002
- [25] Ruzmetov D, Gopalakrishnan G, Deng J, Narayanamurti V, Ramanathan S 2009 J. Appl. Phys. 106 083702
- [26] Ko C, Ramanathan S 2008 Appl. Phys. Lett. 93 252101

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

Qiu Dong-Hong¹) Wen Qi-Ye^{1)†} Yang Qing-Hui¹) Chen Zhi²) Jing Yu-Lan¹) Zhang Huai-Wu¹)

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 on Communication, University of Electronic, Science and Technology of China, Chengdu 610054,

China)

(Received 9 July 2013; revised manuscript received 1 August 2013)

Abstract

High-quality VO₂ thin films are deposited on the metal platinum (Pt) electrode buffered by silicon dioxide (SiO₂) using radio frequency magnetron sputtering. The effect of the thickness of SiO₂ on the the crystal structure, morphology and metal-insulator transition (MIT) performance of the films are discussed. Results show that SiO₂ buffer layer with a thickness of 0.2 μ m can effectively eliminate huge stress between the VO₂ film and the metal film; and the VO₂ thin film with the distinct MIT are deposited. When the buffer layer reaches more than 0.7 μ m, the VO₂ film has a distinct (011) preferred orientation, the smooth surface and compact nanostructure, and the resistance change reaches more than three orders of magnitude. At the same time, Pt-SiO₂/VO₂-Au sandwiched structure is achieved to test the current versus voltage curves, in which can be seen several distinct steps of current caused by the voltage perpendicular to the plane of a VO₂ film. The result confirms the electrically-driven metal-insulator transition. Due to the high-quality VO₂ and the flexible device structure, the VO₂/Pt-SiO₂ can be widely used for large-scale integrated electronic control devices.

Keywords: vanadium dioxide film, phase transition, electrically-driven metal-insulator transition, threshold voltage

PACS: 72.80.Ga, 71.30.+h, 73.40.Rw

DOI: 10.7498/aps.62.217201

^{*} Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 61131005), Key Project of Chinese Ministry of Education (Grant No. 313013), the National High Technology Research and Development Program 863 (Grant No. 2011AA010204), the "New Century Excellent Talent Foundation" of China (Grant No. NCET-11-0068), the Sichuan Youth S & T foundation, China (Grant No. 2011JQ0001), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 2011085130002), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. ZYGX2010J034), and the CAEP THz Science and Technology Foundation (Grant No. CAEPTHZ201207).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: