

高温氢退火还原 V_2O_5 制备二氧化钒薄膜及其性能的研究*

杨鑫鑫 魏晓旭 王军转[†] 施毅 郑有焯

(南京大学电子科学与工程学院, 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

(2013年7月26日收到; 2013年8月18日收到修改稿)

过渡金属氧化物二氧化钒 (VO_2) 在温度 340 K 附近会发生金属绝缘体的转变 (metal-insulator transition, MIT). 基于金属绝缘体的转变性质, VO_2 薄膜材料具有很好的应用前景. 本文首先采用脉冲激光沉积制备了高质量的 V_2O_5 薄膜, 再通过高温氢退火还原 V_2O_5 薄膜制备出 VO_2 多晶薄膜. 研究了不同的退火温度、退火时间、退火气氛对 VO_2 薄膜制备的影响, 采用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、变温电阻特性测量等手段对样品进行分析, 发现在 $H_2(5\%)/Ar$ 退火气氛下, 在一定的退火温度范围内 (500—525 °C), 退火 3 h, 得到了 B 相和 M 相共存的 VO_2 薄膜, 具有 M 相的 VO_2 的 MIT 特性, 而相同退火温度下退火时间达到 4.5 h, 薄膜完全变成 B 相的 VO_2 . 通过纯 Ar 气氛下对 B 相 VO_2 再退火, 得到了转变温度为 350 K, 电阻突变接近 4 个数量级的 M 相的 VO_2 薄膜. 实现了 VO_2 的 B 相和 M 相的相互转变.

关键词: VO_2 薄膜, 金属绝缘体转变, 氢退火

PACS: 72.80.Ga, 71.30.+h, 81.40.Ef

DOI: 10.7498/aps.62.227201

1 引言

相变材料由于在新型逻辑器件、忆阻器、传感器方面有着广阔的应用前景, 一直是国内外研究的热点之一^[1-6]. 过渡金属氧化物二氧化钒 (VO_2) 是一种热致相变材料, 在温度达到相变温度 (约 340 K) 时, 会从低温单斜金红石结构 (M 相) 迅速转变为高温四方金红石结构 (R 相), 同时伴随着电学、光学等物理性质的剧烈变化^[7-10]. 自 1958 年 Morin^[11] 发现 VO_2 的这种相变性质之后, VO_2 就越来越吸引人们的关注. 最近的研究表明, VO_2 能够被电场作用而产生电致金属绝缘体转变^[12]. 这使得 VO_2 的研究更具前景.

由于钒的多价态特性, 氧化钒有着十种以上不同的相结构, 其中至少有八种氧化钒具有相变特性^[13]. 同时由于 VO_2 的热转变温度 (约 340 K) 最接近室温而备受关注. 常温下 VO_2 存在着单斜结

构 (B 相)、单斜金红石结构 (M 相). 其中 M 相是具有金属绝缘体转变 (metal-insulator transition, MIT) 相变特性的, 而层状结构的 B 相具有很高的能量储存能力, 是锂电池阴极材料的热门候选材料之一^[14]. VO_2 薄膜的制备方法主要有: 脉冲激光沉积法 (PLD)^[15-17]、磁控溅射法^[18]、热蒸发法^[19]、溶胶-凝胶法^[20]、热退火还原五氧化二钒 (V_2O_5) 法^[21]、热退火氧化金属钒法^[22] 等. 由于氧化钒的多组分特性, 制备出纯净单一的 VO_2 薄膜是比较困难的. 其中脉冲激光沉积法、磁控溅射法、热蒸发法都需要对氧气流量、生长温度进行精确控制, 对设备的要求较高. 而最高价态的 V_2O_5 薄膜的制备比较容易, 因此我们采用高温氢退火 V_2O_5 薄膜的方法制备 VO_2 薄膜.

本文首先通过 PLD 在过氧的环境中在蓝宝石衬底上沉积一层高质量的 V_2O_5 薄膜, 然后通过高温氢退火还原 V_2O_5 薄膜继而在纯 Ar 气氛下再退火制备出电阻突变接近 4 个数量级的 M 相 VO_2 薄

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 61204050) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK2011435) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: wangjz@nju.edu.cn

膜. 该方法具有制备条件简单、操作方便、可重复性高的特点.

2 实验

2.1 薄膜制备

首先采用 PLD 在蓝宝石衬底上制备前驱体 V_2O_5 薄膜, 选用 V_2O_5 靶材. 光源采用的是 KrF 准分子紫外脉冲激光器 (Lambda Physik 205i), 波长为 248 nm, 脉冲宽度为 30 ns, 频率设为 5 Hz, 脉冲激光能量密度约为 1 J/cm^2 , 衬底温度为 450°C , 沉积腔内通入 10 Pa 的氧气 (5%) 和氩气 (95%) 的混合气体的条件下, 在蓝宝石衬底上沉积 1.5 h 得到厚度为 120 nm 的 V_2O_5 薄膜. 沉积条件是多次实验选取的优化条件, 腔内气氛是过氧环境, 以保证得到的是单一 V_2O_5 .

使用三段式退火炉对得到的 V_2O_5 薄膜进行氢退火还原处理. 退火气氛、退火温度、退火时间是影响 VO_2 薄膜质量的三个最主要的因素. 本文研究了在 H_2 (5%)/Ar 气氛下, 450°C 退火 80 min, 2 h, 3 h; $450, 500, 525^\circ\text{C}$ 退火 3 h, 500°C 退火 4.5 h, 530°C 退火 10 h 得到的氧化钒薄膜的性质. 以及在纯氩气氛下, 对得到的 $VO_2(B)$ 在 $500, 525, 550^\circ\text{C}$ 下进行再退火处理. 所有的退火过程都是在一个大气压下, 升温速度为 10°C/min 的条件下进行的. 为了保证退火过程中石英管内不含氧气, 在升温之前都要对石英管进行抽气 - 通气处理.

2.2 测试表征

用 α -台阶仪测量薄膜厚度, 由 X 射线衍射 (XRD) 分析薄膜的结构, XRD 分析采用 0.154 nm 的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 在 θ - 2θ 模式下完成. 同时使用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对薄膜内部钒的价态进行分析. 为了研究薄膜的电学特性, 我们对安捷伦 B1500 测试系统进行改装, 加入可控温的加热台, 温度在 $0\text{--}300^\circ\text{C}$ 可调. 将两个探针压在薄膜表面 (中间距离 3 mm) 来测量薄膜的 I - V 特性曲线, 通过 I - V 特性曲线得到薄膜电阻.

3 结果与讨论

图 1 为过氧的条件下通过 PLD 在蓝宝石衬

底上生长的 V_2O_5 前驱体的 XRD 图谱. 由图可见 V_2O_5 薄膜晶相单一, 衍射峰在 19.882° .

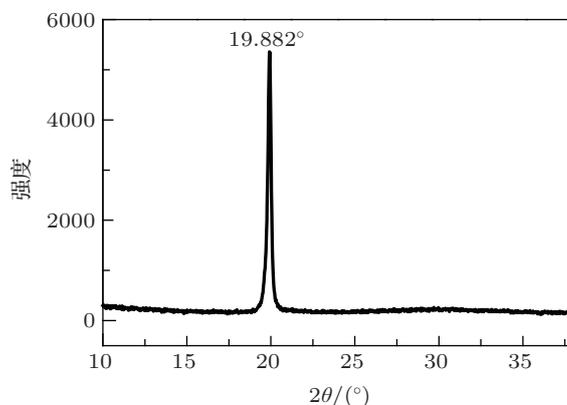


图 1 过氧的条件下通过 PLD 在蓝宝石衬底上生长的 V_2O_5 前驱体的 XRD 图

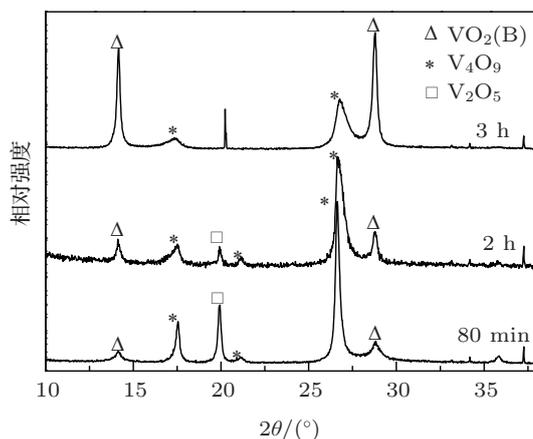


图 2 在 H_2/Ar 气氛下 450°C 退火 80 min, 2 h, 3 h 得到的 V_2O_5 薄膜 XRD 图, 未标明的峰位为衬底峰

图 2 为 V_2O_5 薄膜在 450°C , H_2/Ar 气氛中进行不同时间的退火得到的 XRD 图谱. 从图 2 中可见, V_2O_5 在 450°C 经过 80 min 的退火后, 部分被还原, 出现了 V_4O_9 (PDF 卡片号 24-1391) 的 $\langle 301 \rangle$, $\langle 202 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 方向的衍射峰以及 $VO_2(B)$ (PDF 卡片号 31-1438) 的 $\langle 001 \rangle$, $\langle 002 \rangle$ 方向的衍射峰, 此时的薄膜为 V_2O_5 , V_4O_9 , $VO_2(B)$ 的混合物相. 增加退火时间为 80 min 时, V_2O_5 的衍射峰明显衰弱. 当退火时间为 3 h 时, V_2O_5 的衍射峰完全消失, 薄膜内只含有 V_4O_9 , $VO_2(B)$. 总之, 我们发现, 无论是 80 min 退火还是 3 h 退火, 薄膜组分都含有 V_4O_9 和 VO_2 , 但是随着退火时间的增加, 薄膜内的 V_2O_5 在逐渐减少. 所以, 我们提出如图 3 所示的还原过程模型: 在 H_2/Ar 气氛下, V_2O_5 薄膜的表面先被完全还原变成 $VO_2(B)$, 还原过程为 $V_2O_5 \rightarrow V_4O_9 \rightarrow VO_2(B)$, 然后随着退火时间的增加, 薄膜沿着纵向被逐步

还原, 而不是先整体被还原成 V_4O_9 , 然后再被还原成 $VO_2(B)$. VO_2 的 B 相是亚稳态的相, 空间群为 $C2/m$, 不具备金属绝缘体转变的特性, 电阻随温度的增加而逐渐减小 [14].

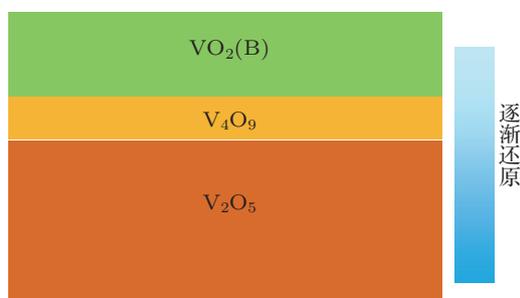


图3 V_2O_5 薄膜还原过程示意图

图 4 显示的是 H_2/Ar 气氛下, 不同温度退火 3 h, 以及 500 °C 退火 4.5 h, 530 °C 退火 15 h 的 XRD 图谱. 从图 4 中可以看到, 同样是退火 3 h, 当退火温度达到 500 °C 时, V_4O_9 的衍射峰消失, XRD 图谱中出现了 $VO_2(M)$ 的 $\langle 011 \rangle$ 晶向的衍射峰, 峰位 27.8°, 升高退火温度到 525 °C, $VO_2(M)$ 的 $\langle 011 \rangle$ 晶向的衍射峰依然存在. 当退火温度为 500 °C, 退火时间增加到 4.5 h 时, $VO_2(M)$ 的衍射峰消失, 衍射峰为单一的 $VO_2(B)$ 的衍射峰. Liu 等 [7] 的研究表明, 对 V_2O_5 进行高真空退火, 直接得到 M 相的 VO_2 , 中间没有 B 相的存在. 因此, 对于本实验中 $VO_2(M)$ 出现又消失的原因为: 由于 V_2O_5 薄膜的还原过程是由外到内逐渐还原的过程, 薄膜纵向的失氧速度略快于氢原子的扩散渗入速度, 当一层中 V_2O_5 分子失去氧原子变成 VO_2 时, 氢气还没有影响到该层, 该层的 V_2O_5 被还原成 $VO_2(M)$, 当氢原子到达之后, $VO_2(M)$ 又受氢气影响变成了 $VO_2(B)$. 因此可得到结论: V_2O_5 在氢氛围下退火得到的是 $VO_2(B)$, $VO_2(M)$ 在高温氢氛围下是不稳定的, 容易被转变成 $VO_2(B)$. 图 4 显示 V_2O_5 薄膜在 530 °C 退火 15 h 得到的仍然是 $VO_2(B)$, 说明在此环境下 $VO_2(B)$ 被还原的速率很慢. 图 5 列出了不同退火条件下薄膜的电阻温度曲线, 其中曲线 C, D 显示电阻随温度的升高而逐渐变小, 这是因为薄膜组分为 $VO_2(B)$ 以及 $VO_2(B)$ 与 V_4O_9 的混合物, 故曲线趋势符合 $VO_2(B)$ 电阻与温度为渐变关系的特性; 曲线 A, B 中, 在 25 °C 到 70 °C 之间电阻与温度之间是渐变关系, 这是由于薄膜为 $VO_2(B)$ 和 $VO_2(M)$ 的混合物, 在此区间内主要受到 $VO_2(B)$ 电阻温度特性的影响, 而电阻在 80 °C 附近发生了 2—3 个数

量级的突变, 这是因为 $VO_2(M)$ 发生的金属绝缘体的转变. 本实验中测到的转变温度在 80 °C 左右, 高于文献报道的 68 °C 的转变温度, 其原因是: 本实验的电阻温度关系是在大气开放环境中测量的, 加热台显示的是加热温度, 由于衬底为蓝宝石, 导热性较差, 在衬底上表面与下表面存在温度梯度, 所以我们从加热台仪表盘上读取的温度并非薄膜的实际温度.

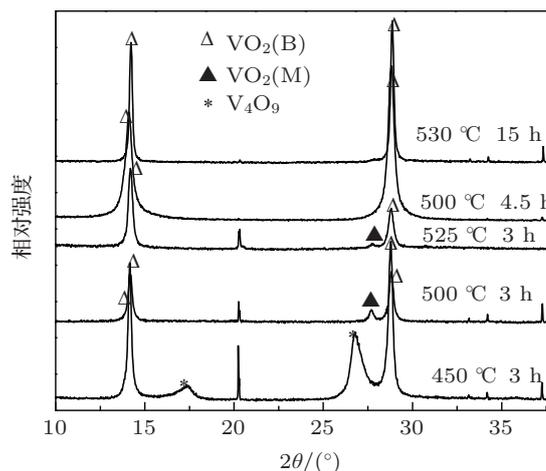


图4 Ar/H_2 气氛下不同温度、不同时间退火的 XRD 图谱, 未标注的峰为衬底峰

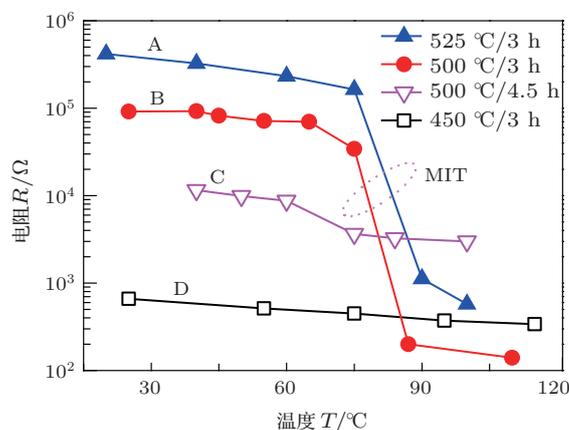


图5 H_2/Ar 气氛下不同温度、不同时间退火的电阻温度曲线

图 6 为 H_2/Ar 气氛下退火得到的 $VO_2(B)$ 在纯 Ar 气氛中不同温度下退火 10 h 得到的 XRD 图谱. 由图 6 可见, 在 500—525 °C 下, 纯 Ar 气氛中再退火后, 薄膜中的 $VO_2(B)$ 部分转变成 $VO_2(M)$, 当退火温度升高到 550 °C 时, 薄膜中的 $VO_2(B)$ 消失, 得到了比较纯净的 $VO_2(M)$. $VO_2(M)$ 经历了从有到无再到有的过程, $VO_2(M)$ 可以在 H_2/Ar 氛围下高温退火变成 $VO_2(B)$, 同样 $VO_2(B)$ 可以在纯 Ar 氛

下高温退火变成 VO₂(M), 两个过程是可逆的.

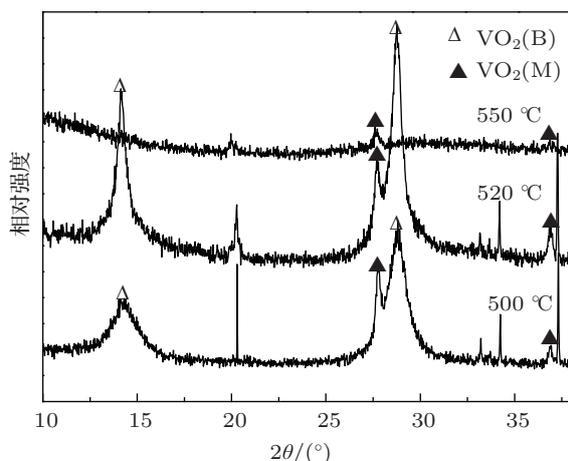


图 6 H₂/Ar 气氛下得到的 VO₂(B) 在纯 Ar 气氛中不同温度下退火 10 h 得到的 XRD 图, 未标注的峰为衬底峰

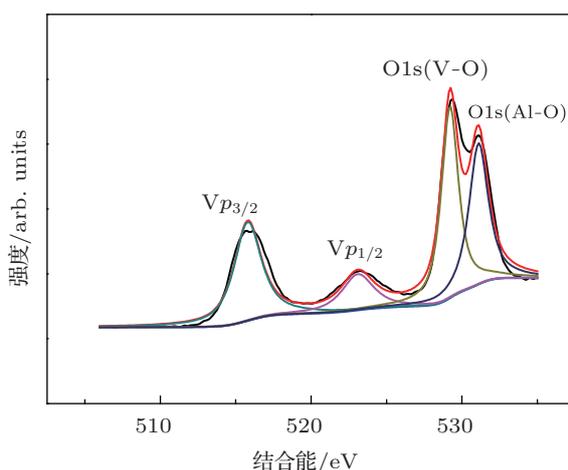


图 7 550 °C 再退火 10 h 得到的 VO₂(M) 薄膜的 XPS 图谱

图 7 是 Ar 下 550 °C 再退火 10 h 得到的 VO₂(M) 的 XPS 图谱. 图谱中有四个峰, 其中 O1s 峰分裂成两个峰, 峰位分别为 529.4 和 531.1 eV. 其中 529.5 eV 对应的是 VO₂ 中的氧原子, 531.1 eV 对应的是 Al₂O₃ 中的氧原子. 通常, 钒的氧化物

中钒的价态由 V2p_{3/2} 峰位决定 [7]. 图 7 中显示的 V2p_{3/2} 峰的位置为 515.8 eV, 为 +4 价钒的峰, 与文献 [23] 一致. 图 8 为 Ar 下 550 °C 再退火得到的 VO₂(M) 的电阻温度回线图. 温度从 25 °C 升高到 105 °C, 然后立刻降温回到 25 °C. 从图 8 中可以看到, 薄膜电阻在 80 °C 附近突变, 下降了约 4 个数量级. 回线的弛豫宽度大约为 10 °C, 在低温区域回线不能很好重合的原因是在扎针的时候不能保证与先前所扎的位置精确重合.

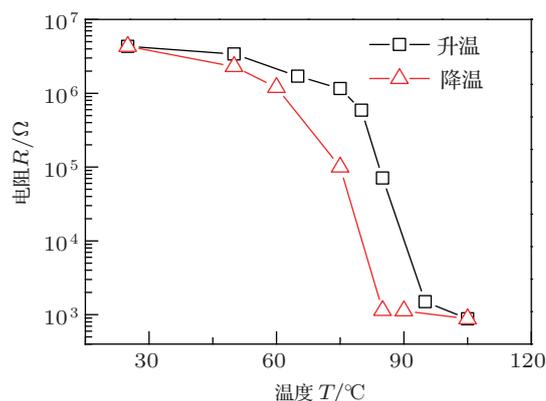


图 8 550 °C 再退火得到的 VO₂(M) 薄膜的电阻温度回线

4 结论

采用 PLD 方法制备出高质量的 V₂O₅ 薄膜, 然后对 V₂O₅ 薄膜进行适当条件的高温氢退火可以得到 B 相与 M 相混合的 VO₂ 薄膜以及单一的 B 相 VO₂ 薄膜, 对所得单一的 B 相 VO₂ 薄膜在 Ar 气氛下进行 550 °C 再退火 10 h 可以得到比较纯净的 M 相 VO₂ 薄膜, 电阻突变接近四个数量级. 通过改变退火气氛能够实现 VO₂(B)—VO₂(M) 之间的相互转变. 这对深入研究二氧化钒有着重要的价值.

感谢南京大学物理学院周晓辉老师对 PLD 设备的指导.

- [1] Yue S, Du J, Zhang Y, Zhang Y H 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 117103
- [2] Zhou P, Chen L Y, Li J, Tang T A, Lin Y Y 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3742
- [3] Liu W J, Shu Q Q, Ma X C, Bhagat S M, Lofland S E, Troyanchuk I O 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 938
- [4] Liu X J, Huang Q J, Xu S, Zhang S Y, Luo A H 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 179
- [5] Yan L, Lü H B, Chen Z H, Dai S Y, Tan G T, Yang G Z 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 1513
- [6] Liu J, Wang C L, Su W B, Wang H C, Zhang J L, Mei L M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087204 (in Chinese) [刘剑, 王春雷, 苏文斌, 王洪超, 张家良, 梅良模 2011 物理学报 **60** 087204]
- [7] Liu D Q, Zheng W W, Cheng H F, Liu H T 2009 *Advanced Materials Research* **79-82** pp747-750
- [8] 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]
- [9] Zhao G, Cheng X M, Wu F, Liang X Y, Tian H J, Du B Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 218502 (in Chinese) [赵庚, 程晓曼, 吴峰, 梁晓宇, 田海军, 杜博群 2012 物理学报 **61** 218502]
- [10] Li J H, Yuan N Y, Chen W L H, Lin C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1788 (in Chinese) [李金华, 袁宁一, 陈王丽华, 林成鲁 2002 物理学报 **51** 1788]
- [11] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [12] Yang Z, Hart S, Ko C, Yacoby A, Ramanathan S 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 033725
- [13] Yuan N Y, Li J H, Lin C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 852 (in Chinese) [袁宁一, 李金华, 林成鲁 2002 物理学报 **51** 852]
- [14] Popuri S R, Miclau M, Artemenko A, Labrugere c, Villesuzanne A, Pollet M 2013 *Inorg. Chem.* **52** 4780
- [15] Nagashima K, Yanagida T, Tanaka H, Kawai T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 172106
- [16] Chen S S, Wang S F, Liu F Q, Yan G Y, Chen J C, Wang J L, Yu W, Fu G S 2012 *Chin. Phys. B* **21** 087306
- [17] Wang S F, Chen S S, Chen J C, Yan G Y, Qiao X Q, Liu F Q, Wang J L, Ding X C, Fu G S 2010 *Acta Phys. Sin.* **61** 066804 (in Chinese) [王淑芳, 陈珊珊, 陈景春, 闫国英, 乔小齐, 刘富强, 王江龙, 丁学成, 傅广生 2010 物理学报 **61** 066804]
- [18] Ruzmetov D, Zawilski K T, Narayanamurti V, Ramanathan S 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 113715
- [19] Hood P J, DeNatale J F 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 376
- [20] Chae B G, Kim H T, Yun S J, Kim B J, Lee Y W, Youn D H, Kang K Y 2006 *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** C12
- [21] Kitchen W J, Proto G R 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 2140
- [22] Case F C, Vac J 1988 *Sci. Technol. A* **6** 123
- [23] Silversmit G, Depla D, Poelman H, Marin G B, De Gryse R 2004 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **135** 167

Properties in vanadium dioxide thin film synthesized from V_2O_5 annealed in H_2/Ar ambience*

Yang Xin-Xin Wei Xiao-Xu Wang Jun-Zhuan[†] Shi Yi Zheng You-Liao

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials Sciences and Technology, School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 26 July 2013; revised manuscript received 18 August 2013)

Abstract

Owing to its sharp metal-insulator transition at ~ 340 K, VO_2 is becoming an attractive candidate for the electrical and optical material. Here we report on the fabrication and characterization of VO_2 thin film obtained from the V_2O_5 thin film annealed in Ar/H_2 ambience. V_2O_5 thin film is fabricated by using the pulsed laser deposition system on the R-sapphire substrate under several different conditions by varying the substrate temperature and the pressure of the growth atmosphere to optimize the growth condition. Then we carry out the annealing treatment on the V_2O_5 thin film in different annealing conditions. The VO_2 thin films are characterized using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and R-T measurement. When annealed in a temperature range of 500–525 °C for 3 h in $H_2(5\%)/Ar$ ambience, the V_2O_5 thin film can be converted into the mixed-structures of metastable monoclinic structure (B) and the monoclinic rutile structure (M) which is responsible for the phase-change property. And under the same conditions, when the annealing time reaches 4.5 h, the pure $VO_2(B)$ is obtained. Further we anneal the $VO_2(B)$ in pure Ar ambience and tentatively realize the resistivity reduced by nearly four orders with the temperature increasing from 25 °C to 105 °C. The transition temperature is nearly 350 K. And the transition between VO_2 (B) and VO_2 (M) is realized.

Keywords: VO_2 thin film, metal-insulator transition, hydrogen annealing

PACS: 72.80.Ga, 71.30.+h, 81.40.Ef

DOI: 10.7498/aps.62.227201

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61204050) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2011435).

[†] Corresponding author. E-mail: wangjz@nju.edu.cn