

退火升温速率对 VO₂ 薄膜相变性能的影响

何 鹏, 颜家振, 黄婉霞, 张 月, 罗蓉蓉, 蔡靖涵

(四川大学, 四川 成都 610064)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法在云母(001)衬底表面制备氧化钒薄膜, 然后通过高温退火获得 VO₂ 多晶膜。利用 SEM、FTIR 等手段, 分析不同退火升温速率条件下所制备薄膜的微观形貌、光学性能和热致相变特性。结果表明: 在退火升温速率为 8 °C/min 时, 所制备的 VO₂ 薄膜具有最优异的热致相变特性, 相变温度为 65 °C, 滞后温宽为 10 °C。

关键词: 升温速率; VO₂ 薄膜; 热致相变; 光学性能

中图分类号: TG135.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)05-0867-04

VO₂ 薄膜是一种具有相变特性的功能材料, 在 68 °C 发生从半导体相到金属相的转变, 当温度低于 68 °C, 半导体相 VO₂ 呈畸变金红石型结构(单斜); 当温度高于 68 °C, 金属相 VO₂ 呈四方金红石型结构。伴随着相变过程的发生, VO₂ 薄膜的电学、光学、磁学性质发生可逆性突变^[1,2]。由于这种特性, VO₂ 薄膜在光学电学开关、激光防护装置、热敏材料、光存储材料等领域具有较高的潜在应用价值^[3,4]。

钒可以和氧结合成多种氧化物, 且各种钒氧化物具有不同相^[5], 因此如何制备出相结构单一、性能优良的 VO₂ 薄膜, 一直是人们研究的热点。VO₂ 薄膜的制备可采用多种方法, 如溶胶-凝胶法、磁控溅射法、脉冲激光沉积法、化学气相沉积法等^[6-9]。本研究采用溶胶-凝胶工艺制备 V₂O₅ 凝胶薄膜, 然后将凝胶薄膜在一定气氛、温度及不同退火升温速率条件下退火还原, 得到 VO₂ 薄膜。对于溶胶-凝胶法, 其热处理工艺对 VO₂ 薄膜的形貌、晶粒大小及结晶取向影响很大, 从而进一步影响 VO₂ 薄膜的光学和电学性能。本研究采用溶胶-凝胶法制备 VO₂ 薄膜, 分析不同退火升温速率对云母基 VO₂ 薄膜的微观形貌与相变特性的影响。

1 实 验

使用的 V₂O₅ 粉体(成都科龙化学试剂厂)为分析纯, 纯度≥99.7%; 白云母为四川丹巴地区提供的优质天然云母片。

称取 8.0 g V₂O₅ 粉体放入陶瓷坩埚中, 并置于马弗炉中加热至 780~850 °C, 使 V₂O₅ 粉体完全熔化, 迅速将其倒入 300 mL 去离子水中, 充分搅拌 2 h, 使沉

淀颗粒完全溶化, 得到深棕色 V₂O₅ 溶胶。云母片依次在体积比为 HCl:H₂O₂:H₂O=2:2:5 的酸性溶液和体积比为 NH₃·H₂O:H₂O₂:H₂O=2:2:5 的碱性溶液中分别煮沸 25 min 后, 用去离子水超声波清洗, 烘干备用。

在 KW-4A 型台式匀胶机上(2000 r/min, 20 s)采用旋涂法将 V₂O₅ 胶体均匀地涂覆在云母衬底上, 制成 V₂O₅ 湿凝胶薄膜, 然后在烘箱中干燥, 得到 V₂O₅ 凝胶薄膜, 薄膜厚度控制在 100 nm 左右。将凝胶薄膜在 Ar 气氛中, 分别以 4, 8, 12, 16, 20 °C/min 的升温速率升温至 500 °C、保温 1 h, 在 Ar 气氛中随炉冷却至室温, 得到 VO₂ 薄膜。

采用 Hitachi 场发射 S-4800 扫描电子显微镜分析薄膜形貌; 采用 Bruke 公司的 Tensor27 傅里叶变换红外光谱仪及其自带的智能控温设备测试薄膜在不同温度下的红外透过率。

2 结果与讨论

2.1 薄膜形貌分析

图 1 为不同退火升温速率所制备的 VO₂ 薄膜表面 SEM 照片。由图 1 可见, 退火升温速率对薄膜表面形貌有显著的影响。在不同退火升温速率下制备的 VO₂ 薄膜均是由大量微小晶粒组成的多晶膜, 但其表面形貌区别较大。由图 1a 可知, 退火升温速率为 4 °C/min 时所制备的薄膜表面颗粒大小和形状分布不均匀, 呈现粒度较大的“棒”状, “块”状及粒度较小的半球状, 粒度分布在 50~350 nm。退火升温速率为 8 °C/min 时(图 1b), 薄膜表面均匀致密, 由形状一致的球形颗粒排列构成, 粒度分布在 50~100 nm。当退火升温速

收稿日期: 2009-07-12

作者简介: 何 鹏, 男, 1985 年生, 硕士生, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064, 电话: 028-85405781, E-mail: hepeng629@126.com; 通讯作者: 黄婉霞, E-mail: huangwanxiascu@yahoo.com.cn

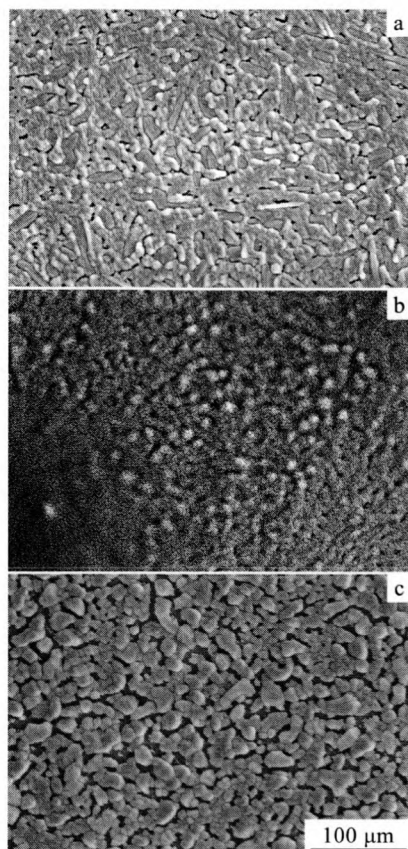


图 1 不同退火升温速率制备 VO₂ 薄膜的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of VO₂ films annealed at different heating rates: (a) 4 °C/min, (b) 8 °C/min, and (c) 20 °C/min

率升高到 20 °C/min 时(图 1c), 薄膜表面颗粒明显变大, 由粒度较大的椭状颗粒夹着少量小粒度的球状颗粒组成, 颗粒周围有相互独立存在或相互连通的孔洞, 粒度分布在 50~400 nm。表面颗粒的长大及孔洞的存在主要是因为较快的退火升温速率使温度变化加剧, 导致薄膜中产生许多缺陷, 造成薄膜微观结构的不稳定, 促使晶粒长大。

2.2 薄膜光学性能分析

图 2 为不同退火升温速率所制备的 VO₂ 薄膜样品对波长 $\lambda=4\text{ }\mu\text{m}$ (波数=2500 cm^{-1}) 的红外光透过率随温度的变化曲线。从图中可以看到, 以云母为衬底所制备的薄膜在 4 μm 波长处的红外光透过率随温度升高, 由高透射变为高反射, 红外透过率变化值均大于 70%, 在退火升温速率为 8 °C/min 时获得 VO₂ 薄膜红外光透过率变化为 75%, 表现出优异的红外光开关特性。VO₂ 薄膜红外光透过率随温度变化是因为在常温下, VO₂ 呈单斜结构的半导体态, 禁带宽度大, 对红外光有较高的透射能力, 而温度升高到高温后, VO₂ 发生相变, 呈四方结构的金属态, 自由电子对光的屏

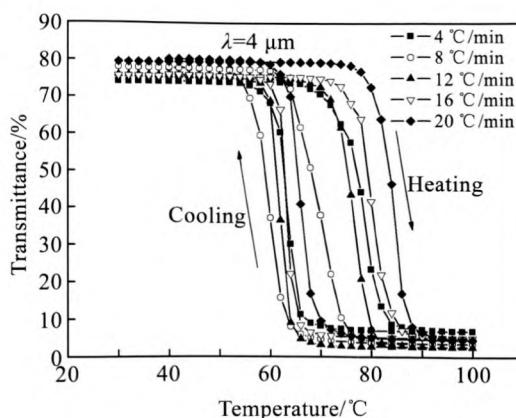


图 2 试样的红外透过率随温度变化

Fig.2 Infrared transmittance vs temperature for the sample

蔽作用引起光的透过率, 尤其是红外波段的透过率降低。

2.3 薄膜相变特性分析

采用 Origin 软件对图 2 透过率-温度滞回曲线进行一次微分, 确定了薄膜升温过程透过率变化最剧烈温度点 T_{heating} 和降温过程透过率变化最剧烈温度点 T_{cooling} , 薄膜相变温度为 $T_t=(T_{\text{heating}}+T_{\text{cooling}})/2$, 其相变滞后温宽为 $\Delta T=T_{\text{heating}}-T_{\text{cooling}}$ 。

图 3 为不同退火升温速率制备的 VO₂ 薄膜相变温度的变化。由图可知, 随着退火升温速率的增大, 薄膜的相变温度先降低后升高。在退火升温速率为 4 °C/min 时, 薄膜相变温度为 71 °C; 退火升温速率为 8 °C/min 时, 薄膜有最小相变温度 65 °C; 而当退火升温速率增大到 20 °C/min 时, 薄膜相变温度升高到 75 °C。当退火升温速率大于 8 °C/min 时, 薄膜相变温度随退火升温速率的增大而升高, 原因之一在于薄膜与基底的热膨胀系数不一样, 较快的升温速率导致薄膜产生

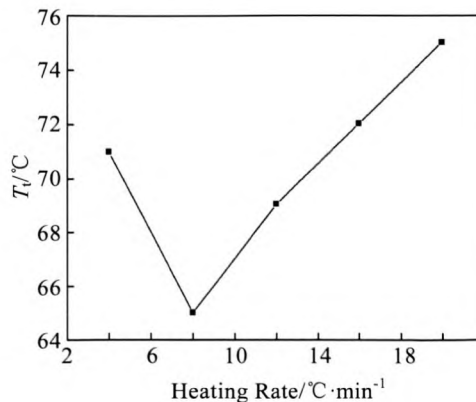


图 3 退火升温速率对薄膜相变温度的影响

Fig.3 Effect of the heating rate on phase transition temperature of VO₂ film

较大的内应力, 而旋涂制好的薄膜在炉中经历无定形态 V₂O₅ 薄膜→晶态 V₂O₅ 薄膜→VO₂ 薄膜转变过程, 快速升温产生的应力使 V₂O₅ 薄膜的晶化程度降低, 影响 V₂O₅ 薄膜结晶状态, 从而进一步影响 VO₂ 的结晶状况。同时, 较快的升温速率使薄膜中产生更多缺陷, 导致薄膜致密性变差, 其中空位和孔隙等缺陷在退火保温过程中, 可通过原子在表面的扩散消失, 但这可能使薄膜体积发生收缩, 从而形成大的拉应力性质的内应力, 使薄膜相变温度升高^[10]。

当退火升温速率为 8 °C/min 时, VO₂ 薄膜具有较低的相变温度, 这与薄膜具有较好的致密性、颗粒尺寸分布均匀有关。退火升温速率为 4 °C/min 所得薄膜相变温度高, 主要是由于缓慢的升温可使 VO₂ 薄膜中存在的内应力减小, 薄膜中空位、孔隙等晶格缺陷相对也少, 导致薄膜金属-半导体相变时形核缺陷密度小, 从而需要更大的热激活能使薄膜产生相变。

图 4 为不同退火升温速率制备的 VO₂ 薄膜相变滞后温宽的变化。可以看出, 不同的退火升温速率对样品相变滞后温宽有明显的影响, 滞后温宽随退火升温速率的升高先减小后增大。在退火升温速率为 4 °C/min 时, 薄膜相变滞后温宽为 14 °C, 退火升温速率为 8 °C/min 时, 薄膜有最小相变滞后温宽 10 °C, 而当退火升温速率增大到 20 °C/min 时, 薄膜相变滞后温宽升高到 18 °C。研究表明^[11-14], VO₂ 薄膜结晶状态、晶粒大小、择优取向及薄膜中存在的应力都会影响相变温宽。由图 4 可知, 低退火升温速率制备的 VO₂ 薄膜相变时滞后温宽相对小些, 这是因为在低退火升温速率下薄膜先获得良好结晶的 V₂O₅, 再还原获得晶粒尺寸分布均匀, 薄膜缺陷少, 连续性好的 VO₂ 薄膜, 使得薄膜相变协同作用得到改善^[12], 而在高的退火升温速率所得薄膜滞后温宽大, 原因在于 VO₂ 薄膜中颗

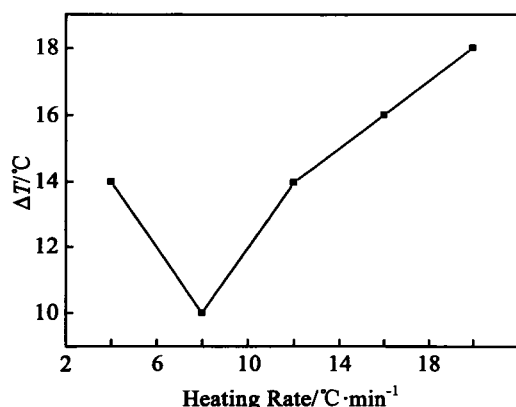


图 4 退火升温速率对薄膜滞后温宽的影响

Fig.4 Effect of the heating rate on hysteresis width of VO₂ film

粒尺寸分布宽、缺陷多、薄膜均匀致密性差。M.Borek 等^[13]研究发现, 较大的晶粒尺寸能适当降低薄膜的相变滞后温宽, 而本研究在较高的退火升温速率下制备的薄膜颗粒尺寸较大, 却没有得到此结论, 可能颗粒边界相互连通的孔洞聚集使得滞后温宽增大。

3 结 论

1) 退火升温速率对 VO₂ 薄膜的表面形貌、微观结构影响较大, 从而影响薄膜相变特性, 薄膜相变温度和滞后温宽随退火升温速率的升高而先减小后增大。

2) 在退火升温速率为 8 °C/min 时, 获得相变性能优异的 VO₂ 薄膜, 其相变前后红外光透过率变化为 75%, 最小相变滞后温宽为 10 °C。

参考文献 References

- [1] Okazaki K, Wasati H, Fujimori M *et al. Phys Rev B*[J], 2004, 69(16): 165 104
- [2] Nagashima K, Yanagida T, Tanaka H *et al. J Appl Phys*[J], 2006, 100(6): 063 714
- [3] Yan Jiazhen(颜家振), Huang Wanxia(黄婉霞), Zhang Yue(张月) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 819
- [4] Ma Hongping(马红萍), Xu Shiqing(徐时清). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(3): 317
- [5] Greenberg C B. *Thin Solid Films*[J], 1994, 251(2): 81
- [6] Dachuan Y, Niankin X, Jingyu Z *et al. J Phys D: Appl Phys*[J], 1996, 29(4): 1051
- [7] Guinneton F, Sauques L, Valmalette J C *et al. J Phys Chem Solids*[J], 2002, 62(7): 1229
- [8] Suh J Y, Lopez R, Feldman L C *et al. J Appl Phys*[J], 2004, 96: 1209
- [9] Maruyama T, Ikuta Y. *J Mater Sci*[J], 1993, 28(18): 5073
- [10] Leone A, Trione M A *et al. IEEE Transactions on Nuclear Science*[J], 1990, 37(6): 1739
- [11] Kazuki N, Takeshi Y. *J Appl Phys*[J], 2007, 45: 2201
- [12] Petit C, Frigerio J M *et al. J Ph.: Condens Matter*[J], 1999, 1(16): 3259
- [13] Borek M, Qian F, Nagabushnam V *et al. Appl Phys Lett*[J], 1993, 63(24): 3288
- [14] Lopez R, Haynes T E, Boatner L A. *Phys Rev B*[J], 2002, 65: 224 113

Effect of Anneal Heating Rate on Phase Transition Characteristics of VO₂ Thin Film

He Peng, Yan Jiazhen, Huang Wanxia, Zhang Yue, Luo Rongrong, Cai Jinghan

(Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Vanadium oxide thin films were fabricated on muscovite (001) substrates by sol-gel method, and the polycrystalline VO₂ films were obtained by subsequent high temperature annealing. The morphology, optic properties and thermochromic phase transition characteristics of vanadium dioxide thin films annealed at different heating rate were investigated by SEM and FTIR. Results show that after annealed at the heating rate of 8 °C/min, the VO₂ films exhibit excellent thermochromic phase transition characteristics with phase transition temperature of 65 °C and hysteresis width of 10 °C.

Key words: heating rate; VO₂ thin films; thermochromic phase transition; optic properties

Corresponding author: He Peng, Candidate for Master, College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China, Tel: 0086-28-85405781, E-mail: hepeng629@126.com; Huang Wanxia, E-mail: huangwanxiascu@yahoo.com.cn