

W-Mo 复合离子掺杂 VO₂ 薄膜热滞回线的热调制现象

张 阳, 黄婉霞, 施奇武, 宋林伟, 徐元杰

(四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘 要: 以单晶 Si (100)为基底, 采用无机溶胶-凝胶法在其表面制备 W-Mo 复合离子掺杂 VO₂ 薄膜。采用 SEM、XRD 等手段分析了薄膜的表面形貌和晶体结构。在热驱动下, 利用原位 FTIR 分析了 W-Mo 复合离子掺杂 VO₂ 薄膜半导体-金属相变性能。结果显示: 单晶 Si (100)表面 VO₂ 薄膜具有(011)择优生长取向, W⁶⁺、Mo⁶⁺取代了 V⁴⁺在晶格中的位置, 实现置换掺杂。热滞回线分析表明, 与未掺杂 VO₂ 薄膜相比, V_{1-x-y}Mo_xW_yO₂ 薄膜相变温度降低, 滞后温宽减小, 同时相变陡然性变差, 相变温宽增大; 在相变温度区间内, 温度路径对红外透过率具有调制效果, 其调制作用受原始热滞回线的制约。

关 键 词: 二氧化钒薄膜; 红外光学性能; W-Mo 复合掺杂; 热调制

中图分类号: TG135 **文献标识码:** A

Thermal Modulation Behavior inside the Hysteresis Loop of W-Mo Co-doping Vanadium Dioxide Film

ZHANG Yang, HUANG Wan-Xia, SHI Qi-Wu, SONG Lin-Wei, XU Yuan-Jie

(College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: V_{1-x-y}Mo_xW_yO₂ polycrystalline films were deposited on Si (100) substrate by an aqueous Sol-Gel method. XRD, SEM were used to detect the morphology and crystal structure of the films. *In situ* FTIR was carried out to analyze phase transition properties of the V_{1-x-y}Mo_xW_yO₂ films. The results show that the prepared films are (011) oriented on Si substrate at room temperature, W⁶⁺ and Mo⁶⁺ substitute the position of V⁴⁺ in the sublattice. The infrared transmittance hysteresis cycles prove that, with the increasing of the W-Mo co-doping content, the phase transition temperature becomes low, while the temperature width of the hysteresis and the sharpness of the phase transition decrease, but the temperature width of the phase transition duration becomes wide. In the temperature range of the phase transition duration the infrared transmittance is modulated by the temperature path, and the infrared transmittance cycles are confined to the boundary of the infrared transmittance hysteresis cycles.

Key words: vanadium dioxide film; infrared optical properties; W-Mo doping; thermal modulation

VO₂ 在 68℃ 会发生从高温金红石结构金属相(R)向低温单斜结构半导体相(M)的可逆转变^[1], 相变过程中 VO₂ 晶体的磁化率、红外光的反射系数和透射系数都在皮秒级时间范围内发生突变^[2-3], 这种突变性质使得 VO₂ 薄膜在光电开关、智能窗涂层、全

息存储、热敏电阻等领域具有应用前景^[4-8]。

不同领域对 VO₂ 薄膜的相变性能有不同的要求, 比如在智能窗领域的应用需要相变温度接近室温^[5], 在光电开关领域则对相变陡然性和电阻、光学透过率突变幅度等有要求^[6]。在光学存储领域需要较大

收稿日期: 2012-05-29; 收到修改稿日期: 2012-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(61271075) National Natural Science Foundation of China (61271075)

作者简介: 张 阳(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhangyang1984@yahoo.cn

通讯作者: 黄婉霞, 教授. E-mail: huangwanxiascu@yahoo.com.cn

的滞后行为,而对有些领域如辐射探测器则需要较小的滞后行为和较高的电阻温度系数^[9-11]。研究发现,掺杂其它离子可以调节 VO_2 薄膜的相变性能:钨离子掺杂是目前已知的降低相变温度最有效的元素,可以达到 27°C 每 $1\text{at}\%$ ^[12]。二氧化硅掺杂增加滞后温宽,同时可以改善热滞回线的对称性^[11]。钛掺杂可以提高相变温度,降低滞后温宽^[13]。在此基础上,研究还发现多元素复合掺杂在调节 VO_2 薄膜相变性能上有异于单元素掺杂的作用,文献[14]发现 W-F 共掺 VO_2 薄膜中,在降低相变温度方面,两种元素独立作用,但在改善可见光区透过率方面两种元素有协调作用。文献^[15]研究了 Ti-W 复合掺杂 VO_2 的热致相变特性,发现与 W 单独掺杂相比,前者的相变温度降低幅度减小,但是滞后温宽可降低到接近 0°C ,在两种掺杂元素 W、Ti 之间存在相互作用。本课题组前期在云母基底上采用溶胶-凝胶法制备了 W-Mo 复合掺杂 VO_2 薄膜,与 Mo 单独掺杂相比,前者在降低相变温度方面具有优异的效果,两种掺杂元素间存在相互作用^[16]。有关掺杂离子对 VO_2 薄膜的相变性能影响的报道很多,但是在相变温度区间内研究 VO_2 薄膜的相变性能的报道较少。文献[17]发现在相变区间内温度路径对相变应力具有调制效果。Gurvitch 等^[18]发现足够小的局部热滞回线转化为无滞后的回线,并且具有更优异的电阻温度系数。考虑到硅基底在光电器件应用上的优势,有必要研究在单晶 Si (100)上制备并研究 W-Mo 复合离子掺杂 VO_2 薄膜。本研究制备并分析了薄膜的微观结构和形貌,利用傅里叶变换红外光谱表征了其相变性能,并重点分析了相变区间内温度路径对红外透过率的调制作用。

1 实验方法

以钨酸铵 $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体和钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体为离子添加剂制备 W-Mo 复合掺杂溶胶。先根据掺杂比例计算、称取钨酸铵晶体和钼酸铵晶体,将其溶解于去离子水中配制成混合溶液。然后往混合溶液中加入 V_2O_5 粉体,搅拌、煮沸直至溶液中的水分被蒸干。将所得粉体装入坩埚后,放入马弗炉中升温至 800°C 保温 0.5 h ,熔融后迅速倒入去离子水中,搅拌、过滤后得到棕色溶胶。

单晶 Si(100)基底经过超声清洗 10 min 后,放入体积比为 $1:1$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中, 90°C 以上水浴加热 1 h 后用去离子水反复冲洗干净,烘干待用。

用提拉法在处理过的硅基底表面镀膜,即硅基底垂直浸入掺杂溶胶中, 30 s 后缓慢提出,烘箱中 80°C 烘烤 5 min ,可在硅基底上得到一层凝胶薄膜,重复该过程以获得不同厚度的凝胶薄膜,本实验制备的薄膜均提拉 2 次。

将不同掺杂浓度的凝胶薄膜在氮气保护下,升温至 505°C 还原得到结晶的 $\text{V}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_2$ 多晶薄膜。升温速率为 $8\sim 9^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

采用 XRD (X'Pert, Philips)分析薄膜结构,采用 Hitachi 场发射 S-4800 扫描电子显微镜分析薄膜微观形貌,采用傅里叶变换红外光谱仪(Tensor27, Bruke)及自带智能升温控温设备测试薄膜在不同温度时的中红外透过率。

2 结果与分析

2.1 掺杂 VO_2 薄膜的相结构

图 1(a)为 W、Mo 复合掺杂 VO_2 薄膜以及相同制备条件下的未掺杂薄膜的 XRD 衍射图谱。可以看出几组薄膜生长具有明显的择优取向。检索测试系统中 XRD 标准衍射图谱可知 $2\theta=27.8^\circ$ 左右的

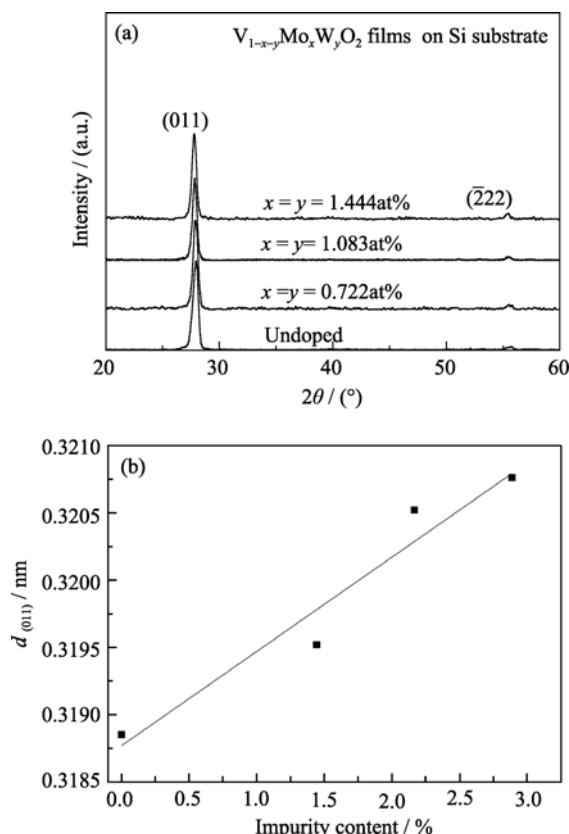


图 1 (a) Si 基底 $\text{V}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_2$ 薄膜的 XRD 图谱及(b) $d_{(011)}$ 与掺杂浓度的关系

Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{V}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_2$ films on Si substrates and (b) dependence of $d_{(011)}$ on impurity content

最强衍射峰对应 VO₂(M)相中(011)晶面,同时在 $2\theta=55.4^\circ$ 处存在很弱的衍射峰对应 VO₂(M)相中 ($\bar{2}22$)晶面。图 1(a)中所有衍射峰属于二氧化钒相。

图 1(b)为晶面间距 $d_{(011)}$ 随掺杂量变化情况,随掺杂量的增加(011)晶面的衍射峰向左发生微小偏移,可知晶面间距 $d_{(011)}$ 随掺杂量增加而增大。这是由于 W⁶⁺、Mo⁶⁺离子以置换的方式替代 V⁴⁺离子在晶格中的位置形成固溶体。而 W⁶⁺、Mo⁶⁺、V⁴⁺的离子半径分别为 0.062、0.062、0.058 nm, W⁶⁺、Mo⁶⁺离子置换 V⁴⁺离子后晶胞膨胀,从而使 $d_{(011)}$ 增大。

2.2 掺杂 VO₂ 薄膜的微观形貌

图 2 为 V_{1-x-y}Mo_xW_yO₂ 薄膜表面形貌的 SEM 照片。图 2(a)显示未掺杂 VO₂ 薄膜表面致密,结晶颗粒连接紧密;图 2(b)显示掺杂薄膜($x=y=0.722\text{at}\%$)表面结晶颗粒间存在明显的间隙,结晶颗粒变小;图 2(c)显示掺杂薄膜($x=y=1.444\text{at}\%$)表面致密性最差,结晶颗粒明显细化,出现了细小的白色 VO₂ 结晶颗粒。

2.3 掺杂 VO₂ 薄膜的热致相变性能

测试薄膜在不同温度下的红外透过率,得到图 3 所示 V_{1-x-y}Mo_xW_yO₂ 薄膜样品的红外透过率-温度滞后回线(波数为 401 cm⁻¹),在升温曲线中取不同的降温回复温度(T_R)可以得到次级降温回复曲线。

采用与 Brassard^[19]类似的方法分析薄膜的相变参数,将透过率(T_r)对温度(T)一次微分得到 $-dT_r/dT$ 曲线。取升温曲线和降温曲线中 $-dT_r/dT$ 最大值表征相应过程的相变陡然性,对应的温度为相变温度即 T_{heating} 、 T_{cooling} ,其平均值为薄膜相变温度,差值为滞后温宽,采用微分曲线半高(FWHM)表征相变持续温宽,结果如图 3 所示。

图 3(a)为未掺杂 VO₂ 薄膜,其相变温度为 58.8℃,滞后温宽为 9.3℃,升温过程中相变持续温宽为 2.92℃;未掺杂样品的相变温度低于 VO₂ 薄膜一般认为的相变温度即 68℃,是因为薄膜内应力导致相变温度降低,尤其薄膜厚度小于 300 nm 时更易观察到这种现象^[20]。当掺杂比为 $x=y=0.722\text{at}\%$ 时薄膜的相变温度为 43.3℃,滞后温宽为 6.7℃,升温过程中相变持续温宽为 4.6℃(图 3(b));当掺杂比为 $x=y=1.444\text{at}\%$ 时薄膜的相变温度为 29.2℃,滞后温宽为 5.5℃,升温过程中相变持续温宽为 8.14℃(图 3(c))。

随着复合掺杂离子浓度的增加,VO₂ 薄膜的热滞回线发生明显的变化,相变温度逐步降低,滞后温宽减小。从微分图上可知,相变陡然性随着复合离子浓度的增加而降低,相变持续温宽增大。

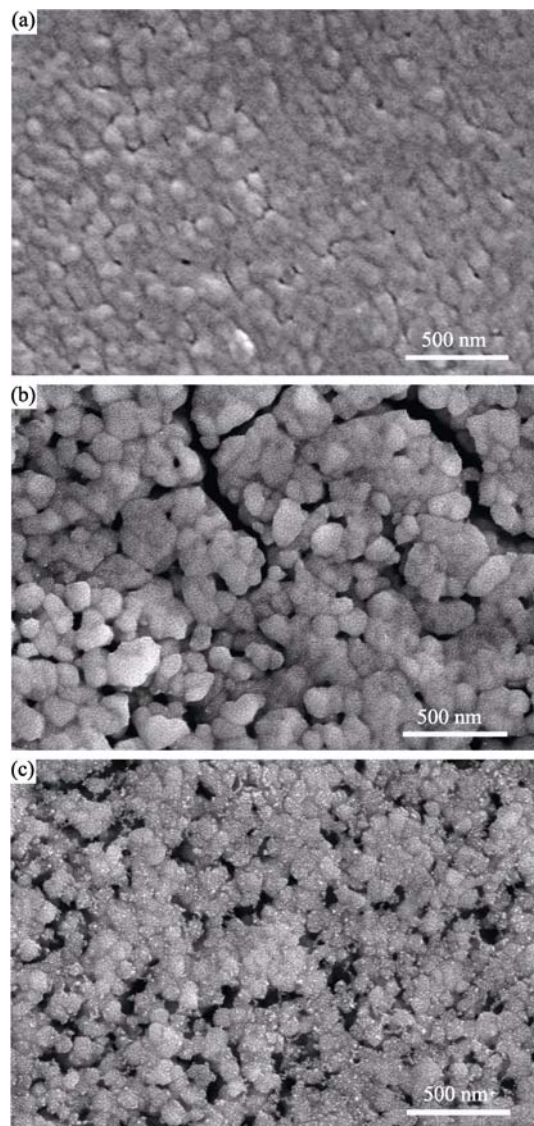


图 2 V_{1-x-y}Mo_xW_yO₂ 薄膜的 SEM 图谱

Fig. 2 SEM images of V_{1-x-y}Mo_xW_yO₂ films

(a) $x=y=0$; (b) $x=y=0.722\text{at}\%$; (c) $x=y=1.444\text{at}\%$

从 XRD 图谱可以知道 W⁶⁺、Mo⁶⁺离子以置换 V⁴⁺离子的方式形成固溶体。文献[21]认为掺杂离子在 VO₂ 结构中产生施主缺陷,2 个多余的电子存在于禁带中靠近导带底部的局域能级中,减小了禁带宽度,从而降低了相变温度。Lopez 等^[22]认为 VO₂ 相变过程可以认为是一种马氏体转变,薄膜中的结构缺陷如氧空位、晶界、电子缺陷等可以成为非均匀形核中心,在连续性的薄膜中新相长大过程可以在 500 fs 内完成。相变过程主要是热驱动下新相形核长大过程,而不是新相增殖的过程。掺杂离子在薄膜中引入了大量的晶格缺陷,提高薄膜内的缺陷形核点密度,有利于相变过程中的形核,可以在较小过冷温度或者过热温度下形核长大从而降低滞后温宽^[13]。

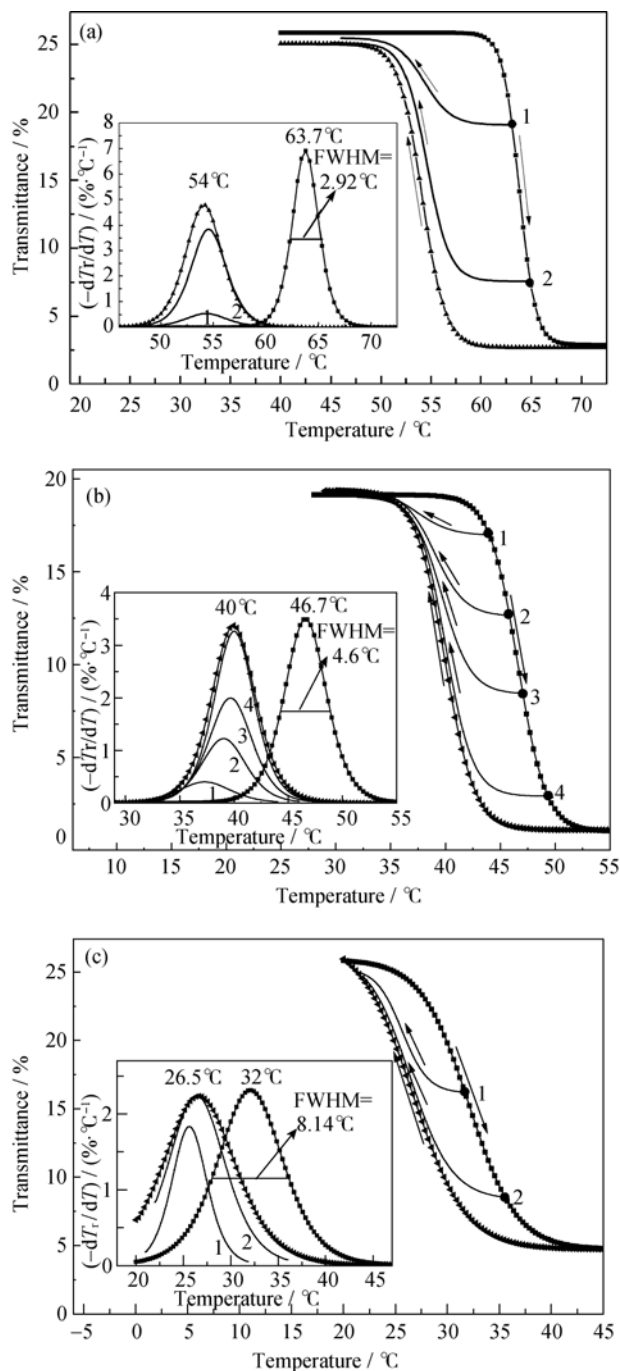


图 3 $V_{1-x-y}Mo_xW_yO_2$ 薄膜的红外光透过率随温度的变化曲线
Fig. 3 Infrared transmittance of $V_{1-x-y}Mo_xW_yO_2$ films vs temperature. The wavenumber is 401 cm^{-1} . The lines 1, 2, 3 or 4 show reversal curves for different T_r . The insets show the first order derivative of minus transmittance vs temperature
(a) $x=y=0$; (b) $x=y=0.722\text{at}\%$; (c) $x=y=1.444\text{at}\%$

马氏体相变是无扩散相变, 相变过程只与温度有关, 与时间无关。从微分图中可以看出, 不同 T_r 的冷却回线相对于原始冷却回线其相变陡然性降低, 而且 T_r 越低其陡然性降低程度越大。这主要是因为 T_r 越低, 薄膜本身具有的金属相比例越少, 冷却时金属相中非金属相形核率就越低, 相变陡然性降低程度越大。微分图中三组样品次级降温回线的相变

温度 T_{cooling} 与 T_r 同向变化, 即 T_r 越高, T_{cooling} 也越高。图 3(b) 中薄膜次级回线 1、2、3、4 的 T_r 依次升高, 其 T_{cooling} 也依次升高。随着温度的降低, 3 组样品中次级回线回复到原始冷却回线。

从次级回线可以看出, 不同的温度路径可以调制红外透过率, 其过程受到开始回复温度和原始热滞回线的制约。相变区间内其他物理参数如电阻^[10]、相变应力^[14]等也存在相似的现象。为此我们设计了不同温度路径, 图 4 为 $V_{1-x-y}Mo_xW_yO_2$ 薄膜在不同温度路径时的红外透过率-温度曲线, 即在原始热滞回线升温支中从 T_1 温度开始降温, 至 T_2 后再升温至 T_3 , 重复该过程得到图 4 所示的热滞回线。

在回复温度和原始热滞回线的制约下透过率曲线形成与原始回线相似的持续缩小回旋结构。我们发现在足够小的温度区间内局部热滞回线滞后现象趋向于减小, 比较图 4(a) 未掺杂薄膜($x=y=0$) 中 T_7 - T_8 - T_9 形成的回线和图 4(b) 掺杂薄膜($x=y=1.444\text{at}\%$) 中 T_4 - T_5 - T_6 形成的回线, 掺杂薄膜的局部热滞回线相对于温度具有更大的斜率。可见 W-Mo 离子掺杂可改变 VO_2 薄膜的热滞回线, 也可影响其调制效果, 这可为 VO_2 在记录存储、微机电系统、辐射

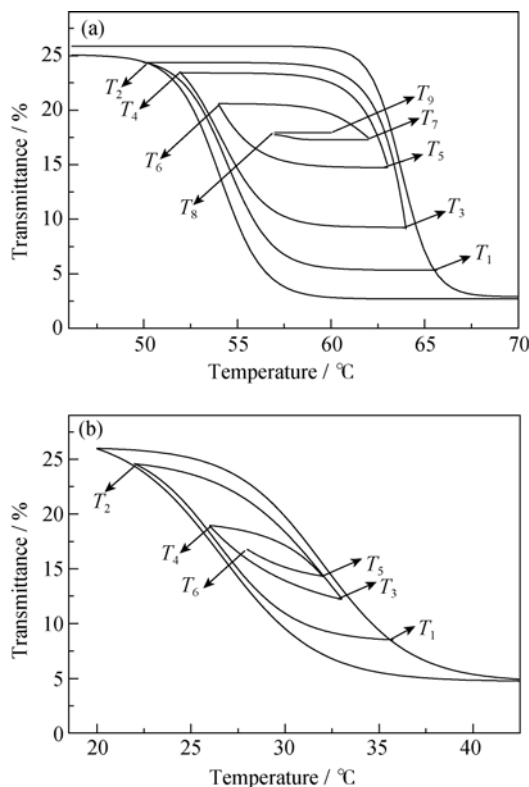


图 4 不同温度路径时, $V_{1-x-y}Mo_xW_yO_2$ 薄膜的红外光透过率随温度的变化

Fig. 4 Infrared transmittance of $V_{1-x-y}Mo_xW_yO_2$ films in the range of the temperature (a) $x=y=0$ from T_1 to T_9 and (b) $x=y=1.444\text{at}\%$ from T_1 to T_6

探测器等领域的应用带来方便。

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法可以在单晶硅(100)晶面制备出高质量的 VO₂ 薄膜, 薄膜呈(011)取向生长, 择优取向明显。

2) W、Mo 复合掺杂可以有效降低 VO₂ 薄膜的相变温度和滞后温宽, 但同时降低薄膜相变陡然性, 增加相变持续温宽。

3) 在相变持续温度范围内, 温度路径对红外透过率有调制作用。离子掺杂可改变 VO₂ 薄膜的热滞回线, 也可影响其调制效果。

参考文献:

- [1] Morin F J. Oxides which show a metal-to insulator transition at the neel temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1): 34–36.
- [2] Cavalleri A, Tóth C, Siders C W, *et al.* Femtosecond structural dynamics in VO₂ during an ultrafast solid-solid phase transition. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**(23): 207401–1–4.
- [3] Lysenko S, Vikhnin V, Fernandez F, *et al.* Photoinduced insulator-to-metal transition in VO₂ crystalline films and model of dielectric susceptibility. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(7): 075109–1–13.
- [4] Chen Sihai, Ma Hong, Dai Jun, *et al.* Nanostructured vanadium dioxide thin films with low phase transition temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(10): 101117–1–3.
- [5] Manning T D, Parkin I P, Pemble M E, *et al.* Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(4): 744–749.
- [6] Lysenko S, Rua A J, Vikhnin V, *et al.* Light-induced ultrafast phase transitions in VO₂ thin film. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(15): 5512–5515.
- [7] Roach W R. Holographic Storage in VO₂. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **19**(11): 453–455.
- [8] WEI Xiong-Bang, WU Zhi-Ming, WANG Tao, *et al.* Growth of vanadium oxide thin films on glass substrate. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(2): 364–368.
- [9] Nishikawa Masami, Nakajima Tomohiko, Kumagai Toshiya, *et al.* Adjustment of thermal hysteresis in epitaxial VO₂ films by doping metal ions. *J. Ceram. Soc. Jpn*, 2011, **119**(7): 577–580.
- [10] Ramírez J G, Sharoni A, Dubi Y, *et al.* First-order reversal curve measurements of the metal-insulator transition in VO₂: signatures of persistent metallic domains. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(23): 235110–1–7.
- [11] Lopez R, Boatner L A, Haynes T E, *et al.* Enhanced hysteresis in the semiconductor-to-metal phase transition of VO₂ precipitates formed in SiO₂ by ion implantation. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(19): 3161–3163.
- [12] Shi Jianqiu, Zhou Shuxue, You Bo, *et al.* Preparation and thermochromic property of tungsten-doped vanadium dioxide particles. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, **91**(19): 1856–1862.
- [13] Du Jing, Gao Yanfeng, Luo Hongjie, *et al.* Significant changes in phase-transition hysteresis for Ti-doped VO₂ films prepared by polymer-assisted deposition. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, **95**(2): 469–475.
- [14] Burkhardt W, Christmann T, Franke S, *et al.* Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films. *Thin Solid Films*, 2002, **402**(1/2): 226–231.
- [15] Soltani M, Chaker M, Haddad E, *et al.* Effects of Ti–W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(11): 1958–1960.
- [16] Yan Jiazhen, Zhang Yue, Huang Wanxia, *et al.* Effect of Mo–W Co-doping on semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium dioxide film. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(23): 8554–8558.
- [17] Viswanath B, Ko C, Ramanathan S. Thermoelastic switching with controlled actuation in VO₂ thin films. *Scripta Mater.*, 2011, **64**(6): 490–493.
- [18] Gurvitch M, Luryi S, Polyakov A, *et al.* Nonhysteretic behavior inside the hysteresis loop of VO₂ and its possible application in infrared imaging. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(10): 1–1–15.
- [19] Brassard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M, *et al.* Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(5): 051910–1–3.
- [20] Piccirillo C, Binions R, Parkin I P. Synthesis and characterisation of W-doped VO₂ by aerosol assisted chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(8): 1992–1997.
- [21] Xu Shiqing, Ma Hongping, Dai Shixun, *et al.* Study on optical and electrical switching properties and phase transition mechanism of Mo⁶⁺ doped vanadium dioxide thin films. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(2): 489–493.
- [22] Lopez R, Haynes T E, Boatner L A, *et al.* Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **65**(22): 224113–1–5.