

## 应力对蓝宝石衬底上生长二氧化钒薄膜结构和光电性能的调控

张 聪, 康朝阳, 宗海涛, 李 明, 梁珊珊, 曹国华

(河南理工大学 物理与电子信息学院, 焦作 454000)

**摘 要:** 利用脉冲激光沉积技术在蓝宝石衬底上生长不同厚度的  $\text{VO}_2$  薄膜, 对薄膜的结构、表面形貌和光电性能进行研究。结果表明: 所沉积的  $\text{VO}_2$  薄膜为具有单晶性能、表面平整的单斜晶相的  $\text{VO}_2$  薄膜, 相变前后, 方块电阻的变化可达到 3~4 个数量级, 在波长为 2500 nm 的透过率变化最高可达 56%, 优化的可视透过率( $T_{\text{lum}}$ )和太阳能调节率( $\Delta T_{\text{sol}}$ )为 43.2%和 8.7%。薄膜受到的应力对  $\text{VO}_2$  薄膜有重要影响, 可以通过调节薄膜的厚度对  $\text{VO}_2$  薄膜光电性能实现调控。当  $\text{VO}_2$  薄膜厚度较小时, 薄膜受到拉应力, 拉应力能使相变温度显著降低, 金属-绝缘体转变性能(MIT)不但与载流子浓度的变化相关, 而且还受载流子迁移率变化的影响; 当  $\text{VO}_2$  薄膜厚度较大时, 薄膜受到压应力,  $\text{VO}_2$  薄膜的相变温度接近块体  $\text{VO}_2$  的相变温度, MIT 转变主要来自于载流子浓度在相变前后的变化, 其载流子迁移率几乎不变。

**关 键 词:** 脉冲激光沉积;  $\text{VO}_2$ ; 应力; 光电性能

中图分类号: O484 文献标识码: A

## Stress Induced Modulation of the Structure and Photoelectric Property of Vanadium Oxide Films on Sapphire Substrate

ZHANG Cong, KANG Chao-Yang, ZONG Hai-Tao, LI Ming, LIANG Shan-Shan, CAO Guo-Hua

(School of Physics and Electronic Information Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

**Abstract:**  $\text{VO}_2$  thin films with different thicknesses were deposited on sapphire substrates by pulsed laser deposition. Structure, surface morphologies and photoelectric properties of the films were characterized. The results indicated that the Monoclinic- $\text{VO}_2$  thin films deposited on the sapphire substrates were high quality poly-crystalline stoichiometric with no detectable impurities, and the sheet resistance changed up to 3-4 orders of magnitude and the transmittance at 2500 nm up to 56% across metal-insulator transition (MIT). The optimized integral luminous transmittance ( $T_{\text{lum}}$ ) and solar regulation rate ( $\Delta T_{\text{sol}}$ ) were 43.2% and 8.7%, respectively. The stress on the interface had important influence on the  $\text{VO}_2$  thin film, and the photoelectric properties of  $\text{VO}_2$  thin films could be regulated by adjusting the film thickness. When the  $\text{VO}_2$  film was thinner, the film was subjected to tensile stress, which could significantly reduce the phase-change temperature, and the increase of the carrier concentration as well as carrier mobility accounted for the decrease of electrical resistance across the MIT. While the  $\text{VO}_2$  film was thicker, the film was subjected to compressive stress and the phase transition temperature of  $\text{VO}_2$  film was close to that of

收稿日期: 2018-01-29; 收到修改稿日期: 2018-05-29

基金项目: 国家自然科学基金(11405045, 51301062); 河南理工大学创新团队项目(T2017-2); 河南理工大学博士基金(B2013-046)

National Natural Science Foundation of China (11405045, 51301062); The Program for Innovative Research Team of Henan Polytechnic University (T2017-2); The Doctoral Fund Project of Henan Polytechnic University (B2013-046)

作者简介: 张 聪(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 18839187763@163.com

通讯作者: 康朝阳, 副教授. E-mail: kangcy@hpu.edu.cn

body  $\text{VO}_2$ . The increase of the carrier concentration accounted almost entirely for the decrease of electrical resistance and the change in mobility had little contribution to the MIT.

**Key words:** pulsed laser deposition;  $\text{VO}_2$ ; stress; photoelectric properties

单斜晶相的二氧化钒( $\text{VO}_2$ )是一种一级相变材料,它在临界温度( $T_c$ ) $68^\circ\text{C}$ 附近会发生明显的金属-绝缘体转变(MIT)<sup>[1-4]</sup>。当温度低于  $T_c$  时,  $\text{VO}_2$  呈半导体态的单斜相(M 相, 空间群为  $\text{P}2_1/\text{c}$ ); 当温度高于  $T_c$  时,  $\text{VO}_2$  呈金属态的四方金红石相(R 相, 空间群为  $\text{P}4_2/\text{mnm}$ )。  $\text{VO}_2$  的相变会伴随光电性质的突变,使其在智能玻璃、光电开关、红外传感器和热敏电阻等方面具有广阔的应用前景<sup>[5-8]</sup>。

调控二氧化钒的相变温度并维持其突变的光电功能是当前研究的热点。调控  $\text{VO}_2$  薄膜相变温度常用的方法是在二氧化钒薄膜的制备过程中引入金属原子,如掺杂 W、Mo 等元素能降低或者提高其相变温度<sup>[9-12]</sup>。掺杂方法虽然在制备过程中容易实现,但是在很多情况下会损伤二氧化钒薄膜所具有的突变光电特性<sup>[13]</sup>。薄膜材料常在特定的衬底上制备,当在单晶衬底上制备  $\text{VO}_2$  薄膜时,由于衬底和  $\text{VO}_2$  薄膜晶格常数和热膨胀系数的差异,常会使  $\text{VO}_2$  薄膜内部存在着应力,研究表明这种应力的存在不但会影响  $\text{VO}_2$  薄膜的光电性能,而且会改变  $\text{VO}_2$  薄膜的相变温度<sup>[14-15]</sup>。因此,在晶体生长过程中引入界面应力来调节二氧化钒薄膜的相变温度是一条可行的途径。单晶  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是生长  $\text{VO}_2$  外延薄膜最常用的衬底<sup>[16-23]</sup>。  $\text{TiO}_2$  的晶格参数与  $\text{VO}_2$  非常接近,晶格失配度只有  $\sim 0.6\%$ ,因而被广泛用来生长高质量  $\text{VO}_2$  外延薄膜。例如, Parkin 等<sup>[19]</sup>以  $\text{TiO}_2$  单晶为衬底生长了  $\text{VO}_2/\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  薄膜,通过调节缓冲层  $\text{RuO}_2$  的厚度,改变了  $\text{VO}_2$  薄膜受到的外延应力大小,进而可以在  $12\sim 72^\circ\text{C}$  之间连续调控  $\text{VO}_2$  薄膜的 MIT 转变温度。 Fan 等<sup>[20]</sup>研究了超薄  $\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  薄膜的应变状态,认为界面应变极大地影响了  $\text{VO}_2$  的电子轨道占有率,进而调控薄膜的金属-绝缘体转变性能。但是,由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{VO}_2$  的晶格失配度很大( $\sim 13\%$ ),应变在超过临界厚度( $\sim 2.1\text{ nm}$ )之后便迅速弛豫,所以人们往往忽略  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底对  $\text{VO}_2$  外延薄膜的应变调控作用。但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶比  $\text{TiO}_2$  单晶价格低廉,并且在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶上可生长出具有 4~5 个数量级相变的  $\text{VO}_2$  薄膜<sup>[21]</sup>,深入研究  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底对  $\text{VO}_2$  外延薄膜的应变调控作用及应力释放机制十分有必要。利用薄膜厚度改变应变来调节蓝宝石衬底上生长的  $\text{VO}_2$  薄膜的 MIT 性质虽然已经有相关报道<sup>[22-23]</sup>,但是仍然需要更多的研究来理解这些相关性,其中应

力的释放及转化机制需要进一步阐述。

基于以上考虑,本工作利用 PLD 方法在蓝宝石上制备了高质量的  $\text{VO}_2$  薄膜,通过改变  $\text{VO}_2$  薄膜厚度来改变衬底和薄膜的应力,研究应力对  $\text{VO}_2$  薄膜结构和光电热致相变性能的影响,并探讨了应力调控  $\text{VO}_2$  薄膜相变机理。

## 1 实验方法

利用脉冲激光沉积系统(PLD-450B, KrF,  $\lambda=248\text{ nm}$ )制备  $\text{VO}_2$  薄膜样品。选用蓝宝石单晶衬底,取向为(0001),蓝宝石衬底依次用丙酮溶液和酒精超声清洗去脂,再用去离子水反复冲洗,最后用高纯氮气吹干。实验用的靶材为 99.99% 的高纯 V 靶,衬底与靶的间距为  $6\text{ cm}$ ,激光沿靶材  $45^\circ$  角入射。沉积前,将真空腔室的基底真空抽至  $1.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。具体沉积条件为:衬底温度  $550^\circ\text{C}$ ,激光能量  $200\text{ mJ}$ ,溅射频率  $5\text{ Hz}$ ,氧流量为  $25\text{ sccm}$ ,氧气压强为  $0.9\text{ Pa}$ ,薄膜沉积完成后保温  $10\text{ min}$ 。为了提高薄膜的均匀性,靶材与基片转速设定在  $18\text{ r/min}$ 。薄膜厚度通过台阶仪(Dektak XT, Bruker)校正并利用沉积时间控制,分别制备厚度为  $10$ 、 $30$ 、 $60$  和  $120\text{ nm}$  的薄膜。

利用高分辨率 X 射线衍射仪(Rigaku Smart Lab Film Version, Japan)表征薄膜的晶体结构,以  $\text{Cu K}\alpha$  射线作为衍射源, X 射线波长为  $0.15406\text{ nm}$ ;采用原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension Icon)观察薄膜的表面形貌,测试采用轻敲模式;利用紫外-可见-红外分光光度计(UV-VIS-NIR3600, Shimadzu)测试薄膜在  $200\sim 3000\text{ nm}$  波长范围内的透过率,并且利用自制加热平台测量光透过率在  $20\sim 100^\circ\text{C}$  温度区间内的变化特性,温度间隔为  $5^\circ\text{C}$ 。利用霍尔效应测试仪(HMS-5300, Ecopia)测试薄膜的方块电阻、载流子浓度和载流子迁移率在  $20\sim 120^\circ\text{C}$  温度区间内的变化规律,采用四探针法,利用金属 In 作为电极,点钎之后退火以实现欧姆接触,测试时所用磁场的磁感应强度为  $0.53\text{ T}$ ,电流为  $20\text{ }\mu\text{A}$ ,温度间隔为  $2^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的相结构和表面形貌

图 1(a)是在蓝宝石衬底上生长的不同厚度的

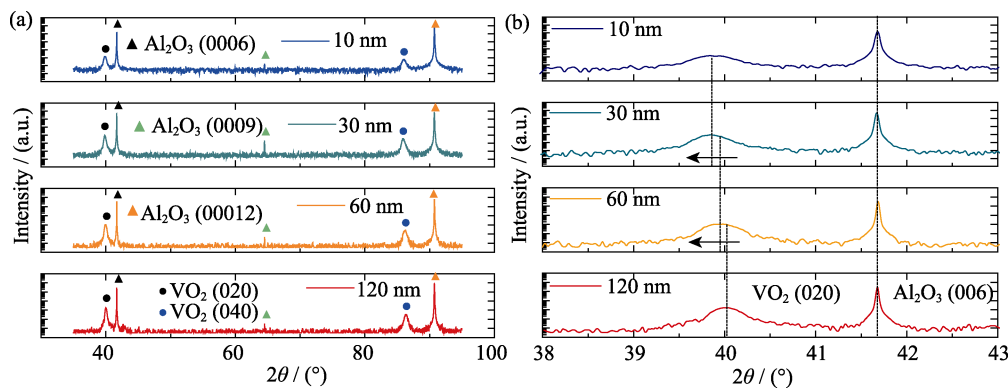


图 1 蓝宝石衬底上沉积的不同厚度 VO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱(a)及在 38°~43°范围的放大 XRD 图谱(b)  
Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) amplified XRD patterns in the range of 38°–43° of the VO<sub>2</sub> films with different thicknesses deposited on sapphire substrates

VO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱, 图中有明显的取向为(0006)、(0009)和(00012)的蓝宝石衬底产生的衍射峰, 还有 VO<sub>2</sub> 的(020)和(040)晶面产生的衍射峰。VO<sub>2</sub> 的衍射峰强度较大且只有单一取向, 表明所制备的 VO<sub>2</sub> 薄膜为较纯净的单一取向的单斜晶相的 VO<sub>2</sub> 薄膜。随着薄膜厚度的增加, VO<sub>2</sub> 的衍射峰强度增强, 半高宽也相应减小, 这说明随着 VO<sub>2</sub> 薄膜厚度的增加, 薄膜的结晶质量在提高。图 1(b)是样品在 2θ 为 38°~43°的放大 XRD 图谱, 从图中可以看出, 随着 VO<sub>2</sub> 薄膜厚度的增加, 衍射峰向高角度值偏移, 这可能与薄膜内部的应力状态有关<sup>[15]</sup>。薄膜内部的应力可由式(1)<sup>[24]</sup>计算:

$$\sigma = \frac{E}{2\nu} \cdot \frac{d_0 - d}{d_0} \quad (1)$$

式中  $d_0$  和  $d$  分别表示未受到应力和受到应力情况下 VO<sub>2</sub> 薄膜的晶格常数,  $E$  和  $\nu$  为薄膜的杨氏模量和泊松系数, 本研究中  $E$  和  $\nu$  分别取 200 GPa 和 0.3<sup>[25]</sup>,  $d_0=0.22631$  nm,  $d$  可通过 Bragg 公式得出:

$$2d \sin \theta = k\lambda \quad (2)$$

式中  $\theta$  为 XRD 图谱中 VO<sub>2</sub> 薄膜的(020)峰位,  $\lambda$  为 X 射线的波长。不同厚度的 VO<sub>2</sub> 薄膜对应的(020)峰位及应力如表 1 所示。

薄膜的晶粒尺寸可由 Scherrer 公式得出, 具体结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 当 VO<sub>2</sub> 薄膜厚度为 10 与 30 nm 时, 应力为正值, 表明此时薄膜 [010]<sub>VO<sub>2</sub></sub> / [0001]<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> 方向上的应变是拉应变<sup>[25]</sup>, 薄膜受到拉应力, 并且随着薄膜厚度的增加, 拉应力逐渐释放, 在薄膜厚度为 30 nm 时已经很小; 当 VO<sub>2</sub> 薄膜厚度为 60 nm 与 120 nm 时, 应力为负值, 表明此时薄膜 [010]<sub>VO<sub>2</sub></sub> / [0001]<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> 方向上的应变是压应变, 薄膜受到压应力, 并且随着薄膜厚度的增加, 压应力逐渐增大。由上可见, 通过控制薄膜的厚度可以调节薄膜所受到的应力。从表 1 中还可以得

表 1 蓝宝石衬底上不同厚度 VO<sub>2</sub> 薄膜的 VO<sub>2</sub> (020)峰位、薄膜应力及晶粒大小  
Table 1 VO<sub>2</sub> (020) peaks position, film strain and the grain sizes of the VO<sub>2</sub> films with different thicknesses deposited on sapphire substrates

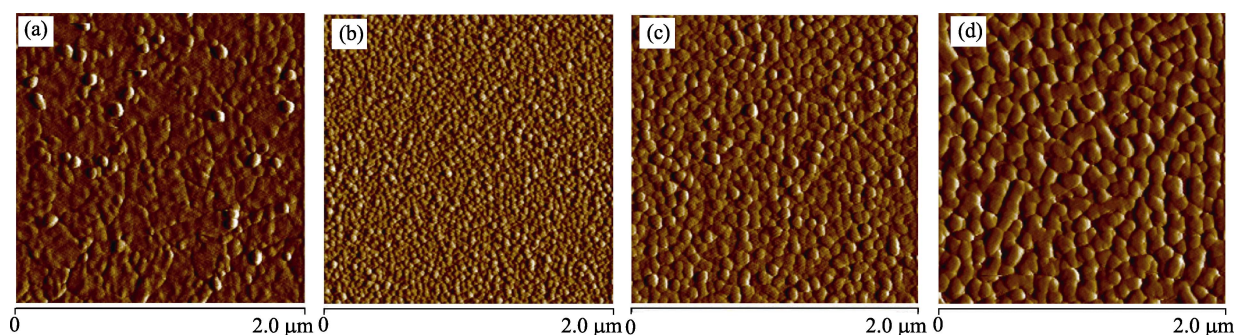
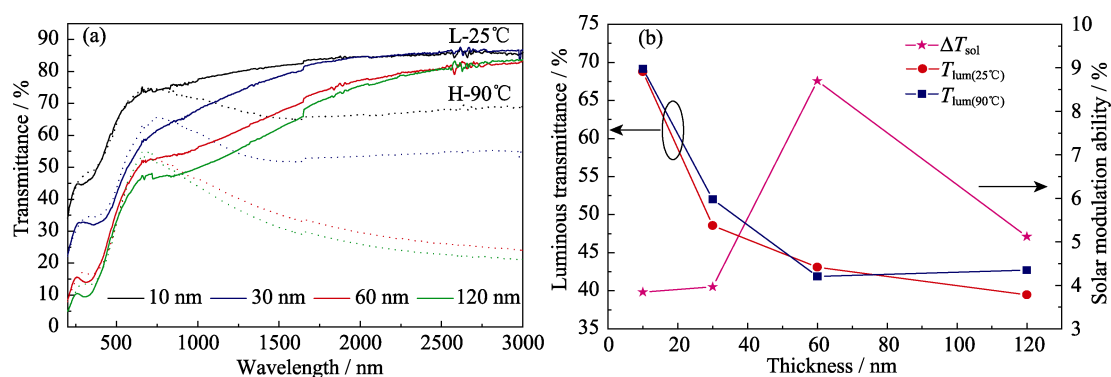
Thickness /nm	VO <sub>2</sub> (020) peaks position/(°)	Film stress /MPa	Grain size /nm
10	39.75	402	13.42
30	39.79	67	14.90
60	39.98	-144	16.27
120	40.02	-161	21.15

出, 随着薄膜厚度的增加, VO<sub>2</sub> 薄膜的晶粒尺寸逐渐增大。

图 2 为蓝宝石衬底上不同厚度的 VO<sub>2</sub> 薄膜的原子力显微照片, 从图中可以看出, 当薄膜厚度为 10 nm 时, 样品表面较平整, 但是晶粒分布很不规则, 并且有大量裂纹存在, 这可能是由于 VO<sub>2</sub> 薄膜与蓝宝石衬底由于热失配产生的拉应力导致的; 当薄膜厚度大于 30 nm 时, 不再出现裂纹, 说明拉应力逐渐释放。并且, VO<sub>2</sub> 晶粒尺寸随着薄膜厚度的增加而逐渐增大, 这与 XRD 结果一致。另外, 通过计算粗糙度可以得到, 随着薄膜厚度的增加, VO<sub>2</sub> 薄膜表面粗糙度分别为 2.93、4.28、6.06 与 11.71 nm, 粗糙度逐渐增大, 符合薄膜生长的普遍特性。

## 2.2 光学性能

在热激励下对薄膜的紫外光、可见光和近红外光的光透过率进行了测试。从图 3 中可以看出, 所有样品在 25℃ 与 90℃ 时紫外波段和可见光区域透过率相差较小。在红外波段, 常温下所有薄膜样品表现为半导体态所具有的较高透过率, 高温下表现为金属态红外截止效果, 并且随着薄膜厚度的增加, 高温下红外截止效果愈加明显。在以 VO<sub>2</sub> 为基体的智能窗研究中, 可视透过率( $T_{lum}$ )和太阳能调节率

图 2 蓝宝石衬底上沉积的不同厚度  $\text{VO}_2$  薄膜的原子力显微镜照片Fig. 2 AFM morphologies of  $\text{VO}_2$  films with different thicknesses deposited on sapphire substrates  
(a) 10 nm; (b) 30 nm; (c) 60 nm; (d) 120 nm图 3 蓝宝石衬底上沉积的不同厚度  $\text{VO}_2$  薄膜在 25 与 90°C 的透过率谱图(a)和  $T_{\text{lum}}(25^\circ\text{C})$ 、 $T_{\text{lum}}(90^\circ\text{C})$  与  $\Delta T_{\text{sol}}$  随厚度的变化曲线(b)Fig. 3 (a) Transmittance spectra at  $25^\circ\text{C}$  and  $90^\circ\text{C}$  for  $\text{VO}_2$  films with different thicknesses deposited on sapphire substrates and (b) corresponding variation curves of  $T_{\text{lum}}(25^\circ\text{C})$ ,  $T_{\text{lum}}(90^\circ\text{C})$  and  $\Delta T_{\text{sol}}$  with thickness

( $\Delta T_{\text{sol}}$ ) 是最受关注的两个性能参数<sup>[26]</sup>。图 3(b) 是从图 3(a) 中计算得到的  $T_{\text{lum}}(25^\circ\text{C})$ 、 $T_{\text{lum}}(90^\circ\text{C})$  与  $\Delta T_{\text{sol}}$  随薄膜厚度的变化曲线, 从图中可以看出, 同一  $\text{VO}_2$  薄膜样品的  $T_{\text{lum}}(25^\circ\text{C})$  与  $T_{\text{lum}}(90^\circ\text{C})$  差别较小, 说明同样品的可见光透过率受温度的影响较小; 随着薄膜厚度的增加,  $T_{\text{lum}}$  逐渐减小, 这可能是由于晶粒的增大导致可见光光束的散射作用增强。对于太阳能调节率, 随着薄膜厚度的增加  $\Delta T_{\text{sol}}$  先增加后减小, 这是由于薄膜厚度太小时, 红外调制率较低, 而当薄膜厚度太大时, 薄膜的粗糙度增大, 从而造成太阳能调节率降低。在评价薄膜光学性质优劣时应综合考虑  $T_{\text{lum}}$  和  $\Delta T_{\text{sol}}$ , 本研究沉积的  $\text{VO}_2$  薄膜的最佳膜厚约为 60 nm, 此时  $T_{\text{lum}}$  为 43.2%,  $\Delta T_{\text{sol}}$  为 8.7%。

为了进一步表征  $\text{VO}_2$  薄膜的近红外相变特性, 利用升温与降温过程中不同温度下的透光率得到  $\text{VO}_2$  薄膜在波长为 2500 nm 处的变温光谱曲线, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在波长为 2500 nm 处, 随着  $\text{VO}_2$  薄膜厚度的增加, 高低温透光率差值分别为 17%, 31%, 55%, 57%,  $\text{VO}_2$  在近红外光的热致相变透光率差值变大。图 4 的插图给出了相应光谱的微分曲线, 从图中可知,  $\text{VO}_2$  薄膜的相变温度可以

通过薄膜的厚度来调节, 薄膜厚度越小, 相变温度越低, 结合 XRD 数据可知, 薄膜厚度的不同, 会引起薄膜内部应力的改变, 正是这种应力的改变导致  $\text{VO}_2$  薄膜相变温度出现相应变化。这是因为在应力作用下, V-V 原子链的长度发生改变, 使得  $\text{VO}_2$  在绝缘态时的禁带宽度发生改变, 从而使相变温度发生改变<sup>[27]</sup>。结合前面对应力的分析可知, 在压应力下,  $\text{VO}_2$  薄膜的相变温度接近块体  $\text{VO}_2$  的相变温度, 而拉应力能使相变温度显著降低, 从降低相变温度的角度考虑, 拉应力对薄膜的调节更有利。

## 2.3 电学性能

为了研究  $\text{VO}_2$  薄膜的金属-绝缘转变(MIT)性能, 测量了样品的方块电阻热滞回线及在加热过程中载流子浓度和载流子迁移率随温度的变化曲线, 如图 5 和图 6 所示(10 nm 的样品由于薄膜太薄, 导电性太差, 未能测出电学性能)。从图 5 可以看出, 在 30~100°C 区域内加热和冷却, 三个样品都有明显的 MIT 转变, 说明三个样品都具有一级相变。同时, 三个样品的方块电阻在 MIT 转变过程中都有大于三个数量级的变化, 有的甚至接近四个数量级的变化, 这说明实验制备了高晶体质量、电学性能优异的



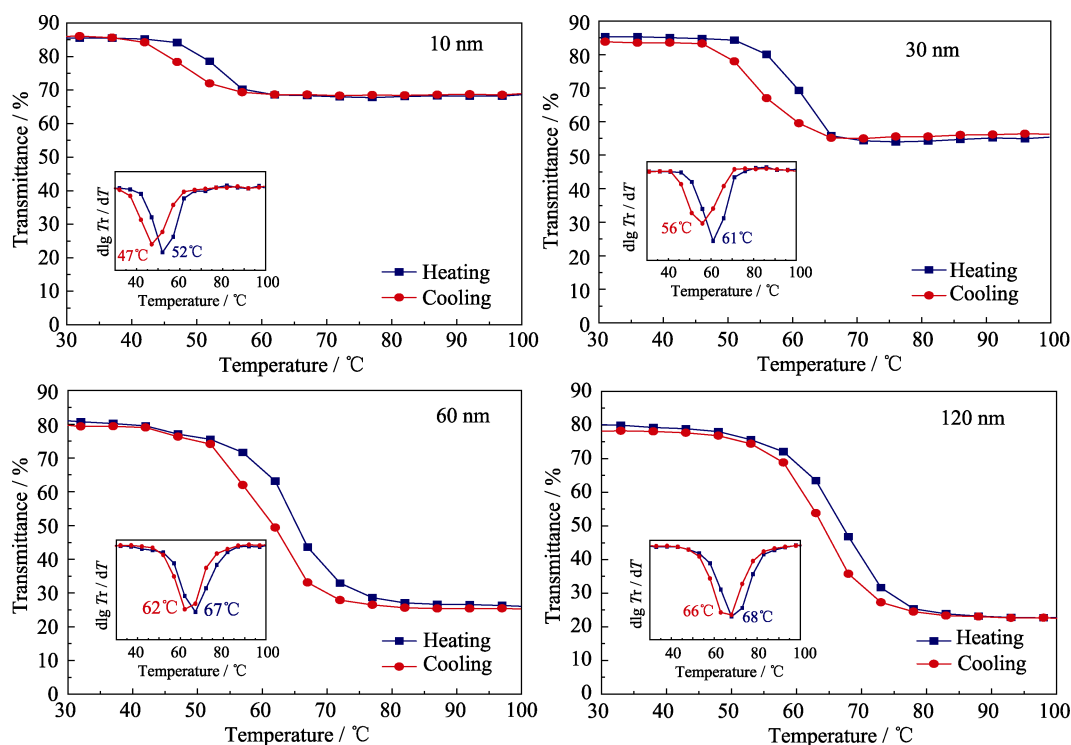


图 4 蓝宝石衬底上沉积不同厚度的  $\text{VO}_2$  薄膜在 2500 nm 处透过率随温度变化的热滞回线, 插图为各自的微分曲线

Fig. 4 Thermal hysteresis loops of optical transmittance at 2500 nm for  $\text{VO}_2$  films with different thicknesses deposited on sapphire substrates, with insets showing the corresponding differential curves

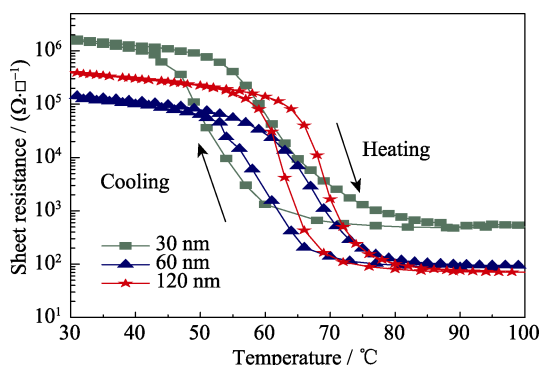


图 5 蓝宝石衬底上沉积不同厚度  $\text{VO}_2$  薄膜的方块电阻的热滞回线

Fig. 5 Thermal hysteresis loops of sheet resistance for  $\text{VO}_2$  films with different thicknesses deposited on sapphire substrates

$\text{VO}_2$  薄膜。从图 6 可以看出, 随着温度升高, 30 nm 厚的  $\text{VO}_2$  薄膜的载流子浓度在  $10^{17} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  之间变化, 其载流子迁移率在  $0.1 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  之间变化; 而 60 与 120 nm 厚的  $\text{VO}_2$  薄膜的载流子浓度在  $10^{18} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  之间变化, 其载流子迁移率几乎不变。所有样品的载流子浓度在低温和高温时, 其值相差都接近 3~4 个数量级, 但是相比于 60 和 120 nm 厚的  $\text{VO}_2$  薄膜, 30 nm 厚薄膜的载流子浓度在相变前后都要低几个数量级, 这说明随着薄膜厚度的增加,  $\text{VO}_2$  薄膜的载流子浓度逐渐升高, 而当  $\text{VO}_2$  薄

膜厚度超过 60 nm 后, 载流子浓度变化不大。薄膜的电阻一般与载流子浓度和载流子迁移率相关, Ruzmetov 等<sup>[28]</sup>研究发现,  $\text{VO}_2$  薄膜的 MIT 转变主要来自于载流子浓度在相变前后的剧烈变化, 其载流子迁移率几乎不变。而本研究结果表明, 当  $\text{VO}_2$  薄膜厚度较小时(如 30 nm), MIT 转变不但与载流子浓度的变化相关, 而且还受载流子迁移率变化的影响; 当  $\text{VO}_2$  薄膜厚度较大时(如 60 和 120 nm), MIT 转变主要来自于载流子浓度在相变前后的变化, 其载流子迁移率几乎不变。这可能是由于当  $\text{VO}_2$  薄膜厚度较小时, 在拉应力的作用下 V-V 原子链的长度会缩短, 使得  $\text{VO}_2$  在绝缘态时的禁带宽度变窄, 从而使得在相变之后载流子迁移变得容易, 载流子迁移率相应提高; 但当薄膜超过一定厚度后, 随着拉应力的释放导致载流子迁移率几乎不变。以上结果表明, 薄膜受到的应力对  $\text{VO}_2$  薄膜有重要影响, 可以通过调节薄膜的厚度, 对  $\text{VO}_2$  薄膜光电性能实现调控。

### 3 结论

在蓝宝石衬底上利用 PLD 技术生长出了不同厚度的  $\text{VO}_2$  薄膜。所制备的  $\text{VO}_2$  薄膜均为较纯净的单一取向的单斜晶相  $\text{VO}_2$  薄膜, 随着  $\text{VO}_2$  薄膜厚度的增加, 薄膜的结晶质量提高, 当  $\text{VO}_2$  薄膜厚度为

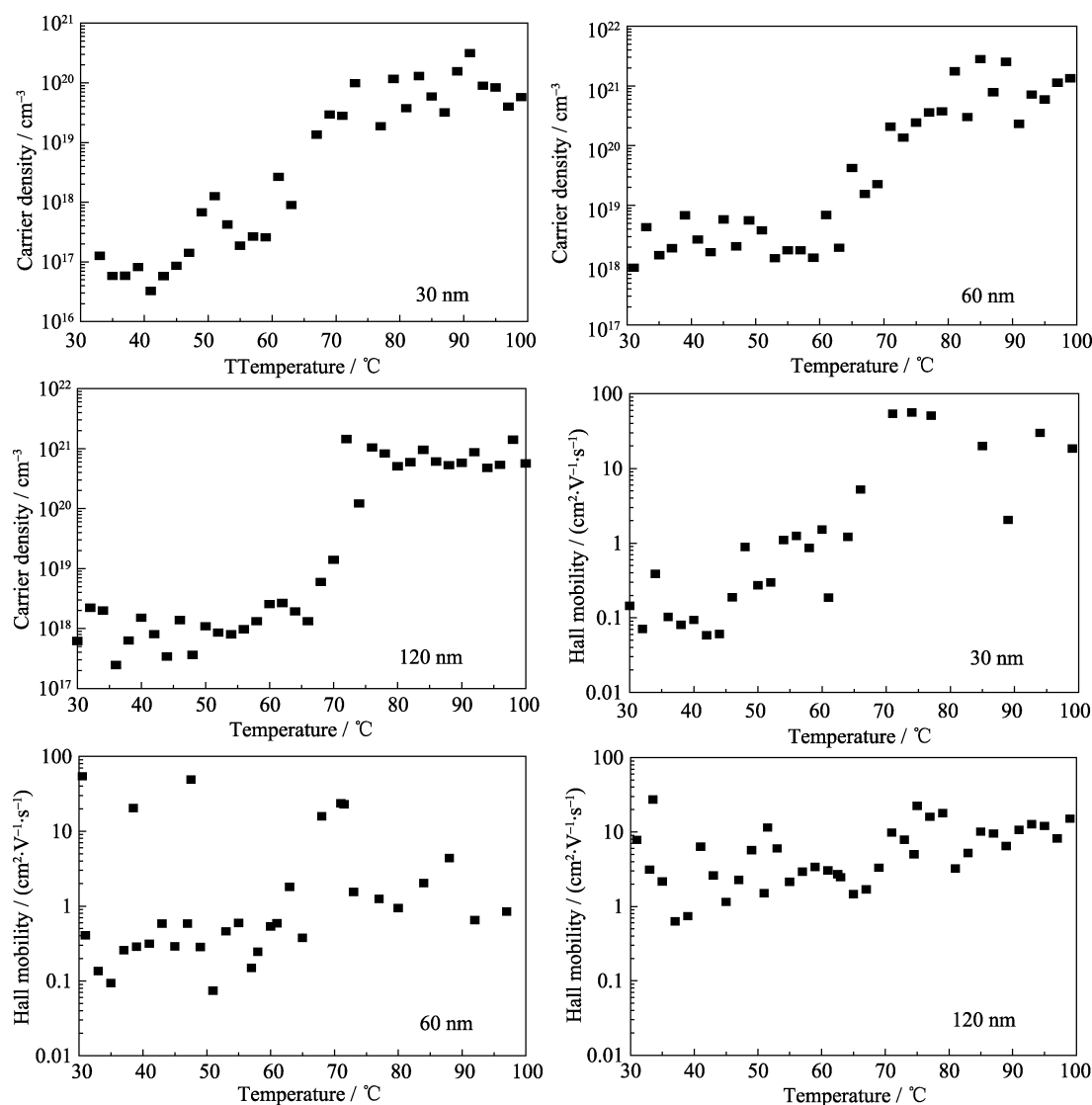


图 6 蓝宝石衬底上沉积不同厚度  $\text{VO}_2$  薄膜的载流子浓度与载流子迁移率随温度的变化曲线

Fig. 6 Temperature dependent carrier density and mobility curves of  $\text{VO}_2$  films with different thicknesses deposited on sapphire substrates

10 与 30 nm 时, 薄膜受到拉应力, 并且随着薄膜厚度的增加, 拉应力逐渐释放; 当  $\text{VO}_2$  薄膜厚度为 60 与 120 nm 时, 薄膜受到压应力, 并且随着薄膜厚度的持续增加压应力逐渐增大。随着  $\text{VO}_2$  薄膜厚度的增加,  $\text{VO}_2$  晶粒尺寸逐渐增大,  $\text{VO}_2$  薄膜表面粗糙度逐渐增大。在压应力下,  $\text{VO}_2$  薄膜的相变温度接近块体  $\text{VO}_2$  的相变温度, 而拉应力能使相变温度显著降低, 从降低相变温度的角度考虑, 拉应力对薄膜的调节更有利。沉积的  $\text{VO}_2$  薄膜的最佳膜厚约为 60 nm,  $T_{\text{lum}}$  为 43.2%,  $\Delta T_{\text{sol}}$  为 8.7%。样品的方块电阻在 MIT 转变过程中都有大于三个数量级的变化, 当  $\text{VO}_2$  薄膜较薄时, MIT 转变不但与载流子浓度的变化相关, 而且还受载流子迁移率变化的影响; 当  $\text{VO}_2$  薄膜厚度较大时, MIT 转变主要来自于载流子浓度在相变前后的变化, 其载流子迁移率几乎不变。薄膜受到

的应力对  $\text{VO}_2$  薄膜有重要影响, 可以通过调节薄膜的厚度对  $\text{VO}_2$  薄膜光电性能实现调控。

### 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] GOODENOUGH J B. The two components of the crystallographic transition in  $\text{VO}_2$ . *J. Solid State Chem.*, 1971, **3**(4): 490–500.
- [3] SUN H J, WANG M H, BIAN J M, *et al.* Terahertz and metal-insulator transition properties of  $\text{VO}_2$  film grown on sapphire substrate with MBE. *J. Inorg. Mater.*, 2017, **32**(4): 437–442.
- [4] GAO Y F, LUO H J, ZHANG Z T, *et al.* Nanoceramic  $\text{VO}_2$  thermochromic smart glass: a review on progress in solution processing. *Nano Energy*, 2012, **1**(2): 221–246.
- [5] HU B, DING Y, CHEN W, *et al.* External-strain induced insulating phase transition in  $\text{VO}_2$  nanobeam and its application as flexible strain sensor. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(45): 5134–5139.
- [6] ALIEV V S, BORTNIKOV S G, BADMAEVA I A. Anomalous large electrical capacitance of planar microstructures with vana-

- dium dioxide films near the insulator-metal phase transition. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**(13): 132906–1–4.
- [7] LI W J, JI S D, QIAN K, *et al.* Preparation and characterization of VO<sub>2</sub>-BaSO<sub>4</sub> composite films with enhanced optical properties in thermochromic field. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(3): 5049–5056.
- [8] ZHANG Y F, ZHANG J C, ZHANG X Z, *et al.* Influence of different additives on the synthesis of VO<sub>2</sub> polymorphs. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(7): 8363–8376.
- [9] NAG J, HAGLUND R F. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, **20**(26): 264016–1–14.
- [10] TAKAMI H, KANKI T, UEDA S, *et al.* Filling-controlled Mott transition in W-doped VO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 2012, **85**(20): 205111–1–4.
- [11] MLYUKA N R, NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Mg doping of thermochromic VO<sub>2</sub> films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(17): 171909–1–3.
- [12] SHEN N, CHEN S, CHEN Z, *et al.* The synthesis and performance of Zr-doped and W-Zr-codoped VO<sub>2</sub> nanoparticles and derived flexible foils. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(36): 15087–15093.
- [13] GRANQVIST C G. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2007, **91**(17): 1529–1598.
- [14] ZHANG S X, CHOU J Y, LAUHON L J. Direct correlation of structural domain formation with the metal insulator transition in a VO<sub>2</sub> nanobeam. *Nano Lett.*, 2009, **9**(12): 4527–4532.
- [15] LAZAROVITS B, KIM K, HAULE K, *et al.* Effects of strain on the electronic structure of VO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 2010, **81**(11): 115117–1–9.
- [16] MURAOKA Y, HIROI Z. Metal-insulator transition of VO<sub>2</sub> thin films grown on TiO<sub>2</sub> (001) and (110) substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(4): 583–585.
- [17] HU K, YANG Y J, HONG B, *et al.* Thickness-dependent anisotropy of metal-insulator transition in (110)-VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> epitaxial thin films. *J. Alloys Compd.*, 2017, **699**: 575–580.
- [18] MARTENS K, AETUKURI N, JEONG J, *et al.* Improved metal-insulator-transition characteristics of ultrathin VO<sub>2</sub> epitaxial films by optimized surface preparation of rutile TiO<sub>2</sub> substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**(8): 081918–1–4.
- [19] AETUKURI N B, GRAY A X, DROUARD M, *et al.* Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy. *Nat. Phys.*, 2013, **9**(10): 661–666.
- [20] FAN L L, CHEN S, LUO Z L, *et al.* Strain dynamics of ultrathin VO<sub>2</sub> film grown on TiO<sub>2</sub> (001) and the associated phase transition modulation. *Nano Lett.*, 2014, **14**(7): 4036–4043.
- [21] YANG T H, AGGARWAL R, GUPTA A, *et al.* Semiconductor-metal transition characteristics of VO<sub>2</sub> thin films grown on c- and r-sapphire substrates. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(5): 053514–1–6.
- [22] BIAN J M, WANG M H, SUN H J, *et al.* Thickness-modulated metal-insulator transition of VO<sub>2</sub> film grown on sapphire substrate by MBE. *J. Mater. Sci.*, 2016, **51**(13): 6149–6155.
- [23] YANG M M, YANG Y J, HONG B, *et al.* Surface-growth-mode-induced strain effects on the metal-insulator transition in epitaxial vanadium dioxide thin films. *RSC Adv.*, 2015, **5**(98): 80122–80128.
- [24] OHRING M, *Materials Science of Thin Films*, 2nd ed. Pittsburgh: Academic press, 2001.
- [25] NAGASHIMA K, YANAGIDA T, TANAKA H, *et al.* Stress relaxation effect on transport properties of strained vanadium dioxide epitaxial thin films. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**(17): 172106–1–4.
- [26] CHEN C, CAO C X, LUO H J, *et al.* VO<sub>2</sub>-based thermochromic smart window: from energy savings to generation. *Chin. Sci. Bull.*, 2016, **61**(15): 1661–1678.
- [27] YAO T, ZHANG X D, SUN Z H, *et al.* Understanding the nature of the kinetic process in a VO<sub>2</sub> metal-insulator transition. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**(22): 226405–1–4.
- [28] RUZMETOV D, HEIMAN D, CLAFLIN B B, *et al.* Hall carrier density and magnetoresistance measurements in thin-film vanadium dioxide across the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(15): 153107–1–4.