Manipulating Metal-Insulator Transition in VO₂ Film via Interfaces

Qiang Yang*, Yanda Ji, Hao Yang

College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu Email: 'yangq0326@163.com

Received: Feb. 5th, 2020; accepted: Feb. 20th, 2020; published: Feb. 27th, 2020

Abstract

 VO_2 is a kind of oxide functional materials with unique metal-insulator transitions (MITs) near room temperature. In this paper, we explore the roles of surface-reconstructed a-plane sapphire substrates on their structure and properties. The microstructures on a-plane sapphire substrates are formed by 0°, 1° and 3° miscut along with [0001]. The surface of the sapphire will be reconstructed after annealing, and the surface step terraces will be formed on the sapphire surface. The pulsed laser deposition was used to grow VO₂ films on the a-plane sapphire substrates. XRD was used to characterize the structural properties of the films. XRD results show that we have prepared epitaxial VO₂ films on a-plane sapphire substrates. The reciprocal space mapping (RSM) results show that the a-plane sapphire without miscut introduces strains into the films. The changes in VO₂ film resistances with various temperatures are studied by Van Der Pauw method. The results show that the phase transition temperature is increased with the interfacial strain, which would tune MIT. These results open the ways for exploring and designing heteroepitaxial materials for nanoelectronic devices.

Keywords

Surface Reconstruction, Chamfering, A-Plane Sapphire, VO₂ Film, MIT Anisotropy

界面调控VO2薄膜金属 - 绝缘相变研究

杨 强*,吉彦达,杨 浩

南京航空航天大学理学院,江苏南京 Email: yangq0326@163.com

收稿日期: 2020年2月5日; 录用日期: 2020年2月20日; 发布日期: 2020年2月27日

*通讯作者。

摘要

本文选取目前发现的能够在最接近室温的条件下产生金属 - 绝缘转变(MIT)的氧化物功能材料VO2薄膜 为研究对象,探究表面重构的斜切a面蓝宝石基底对VO2薄膜结构与性质的调控作用。通过高温退火处理 使朝[0001]方向斜切0°、1°、3°的a面蓝宝石基底表面重构,并用原子力显微镜观察到斜切基片重构后表 面形成峰 - 谷形状的沟槽。使用脉冲激光沉积法在斜切基片上制备VO2薄膜,XRD表征显示成功制备了 外延的VO2薄膜。为了精确表征朝[0001]方向的不同斜切角度的a面蓝宝石基片上VO2薄膜晶格常数的变 化,分别在面内与面外进行了倒空间扫描并计算了VO2薄膜的晶格常数。倒空间结果表明斜切0°的基片 为VO2薄膜引入应变。通过范德堡法测试了朝[0001]方向斜切基片上的VO2薄膜的电阻,朝[0001]方向 斜切的基片上获得了高度应变的薄膜,随着相变温度的升高,调控了MIT的性能。

关键词

表面重构,斜切,a面蓝宝石,VO2薄膜,MIT各向异性

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ (i) (c)

Open Access

1. 引言

近年来,无机材料的电学性质一直是人们研究的重点,成功控制无机材料的电学性质,将对储能、能 量转换和能源利用等方面的应用意义重大。钒氧化物的 MIT 性能在智能窗户和磁热制冷机的能源利用方面 也有着巨大的优势[1]。薄膜制备方法有脉冲激光沉积、磁控溅射、溶胶 - 凝胶法、分子束外延、化学气相 沉积等。研究者们利用脉冲激光沉积法在蓝宝石基片上制备出外延的 VO2薄膜[2]。界面效应在调控薄膜的 外延性质和物理性能方面起着关键作用。薄膜生长会受薄膜与基片晶格错配引起的应变、台阶高度和台阶 尺寸等因素的影响[3]。邹崇文等人的研究表明外延薄膜中的应变可以调控 VO;薄膜的电子结构[4]。Aetukuri 等人在 TiO₂(001)基片上外延生长 VO₂薄膜,通过改变缓冲层的厚度来导致不同外延应变,发现 VO₂薄膜 MIT临界转变温度就会下降到室温(300 K)附近[5]。Lu和 Kittiwatanakul 等人在 TiO,基片上外延生长的 VO, 薄膜中观察到了电阻的各向异性,在 TiO2(011)生长的样品中,通过在垂直于基片<001>和平行于基片<001> 的两个方向上测电阻,在TiO₂(001)基片上生长的样品中,通过在基片的<100>和<010>的两个方向上测电阻, 发现不同方向测得的电阻存在差异[6] [7]。我们发现经过退火处理的斜切 a 面蓝宝石表面会形成台阶微结构, 想通过台阶微结构调制在其表面外延薄膜的物理性质。目前,已经证明 VOን薄膜可以在蓝宝石(0001)基底 上实现外延生长[8]。那么 VO,薄膜能否在 a 面蓝宝石上实现外延生长这关系到我们实验的可行性。研究表 明VO2薄膜可以在a面蓝宝石上沿着(100)取向生长[9] [10]。这表明我们选用a面蓝宝石作为模版是合适的。 本文在重构 a 面蓝宝石基底上生长 VO2薄膜,分别在经过退火处理的斜切 0°的 a 面蓝宝石以及朝[0001]方 向斜切1°,3°的 a 面蓝宝石上生长 VO2薄膜,探究斜切基片对 VO2薄膜金属 - 绝缘相变性能的调控作用。

2. 实验

2.1. 二氧化钒薄膜的制备

在进行实验之前,我们对不同斜切角度的 a 面蓝宝石基底表面进行重构。将斜切 0°的 a 面蓝宝石以

及朝[0001]方向斜切的 a 面蓝宝石基底(尺寸为 10×10×0.5 mm)用乙醇超声清洗 5 min, 然后用丙酮超声 清洗 25 min,最后再用异丙醇清洗 5 min。清洗完成以后将三种基底吹干,然后放入 KSL-1500X 箱式炉 中进行退火,以 10℃/min 的升温速率升至 1400℃,在 1400℃下保持 24 h,然后再以 5℃/min 降到室温。 在制备 VO₂薄膜之前,我们先将重构的 a 面蓝宝石基底用原子力显微镜进行表征(型号为牛津仪器公司的 MFP-3D)。我们采用脉冲激光沉积技术(PLD)制备 VO₂薄膜,使用的靶材为 V₂O₃。将重构后 a 面蓝宝石 基底放入真空腔中,背地真空抽至 8×10⁻⁴ Pa,腔内温度升至 630℃,反应气氛稳定在氧气 1.3 Pa 后开始 沉积,沉积能量为 260 mJ,频率为 2 HZ。

2.2. 二氧化钒薄膜的表征

为保持 VO₂薄膜表面的洁净,我们首先对制备的 VO₂薄膜表面进行表征。利用原子力显微镜(AFM,型号为 MFP-3D-SA)表征其表面。采用 X 射线衍射仪(XRD,型号为 Panalytical Empyrean)分析薄膜结晶 取向。为了分析 VO₂金属 - 绝缘相变特性,最后还需通过范德堡法测试薄膜的电阻。

3. 结果与讨论

在制备 VO₂薄膜之前,我们首先用原子力显微镜对重构后的蓝宝石表面进行表征。图 1(a)为 a 面蓝 宝石朝[0001]方向斜切 3°的基片表面形貌,可以看出经过退火以后,样品表面形成沟槽结构。我们对斜切 0°以及斜切 1°的 a 面蓝宝石基底进行同样工艺的退火处理,将处理过的基片用原子力显微镜进行表征, 发现斜切 0°的样品未能测出沟道,而斜切 1°的样品虽然可以测出沟道,但是非常不清晰。图 1(b)是图 1(a) 所在区域的三维效果图,从图中我们可以清楚看出,经过退火处理后,a 面蓝宝石朝[0001]方向斜切 3°的 基片表面形成峰 - 谷结构,沟槽的深度为 3 到 4 个纳米,沟槽的宽度为 75 个纳米左右。我们用脉冲激光 沉积法制备 VO₂薄膜,图 1(c)是朝[0001]方向斜切 3°的 a 面蓝宝石上的 VO₂薄膜的表面形貌,制备的薄膜 的厚度约为 20 nm,粗糙度为 13.7 nm,薄膜表面起伏非常小,较为平整。



Figure 1. (a) Reconstructed a-plane sapphire surface topography of MISCUT 3; (b) 3D rendering of sapphire surface; (c) Surface morphology of VO₂ film on a-plane sapphire substrates formed by 3° miscut along with [0001] 图 1. (a) 重构斜切 3°a 面蓝宝石表面形貌; (b) 蓝宝石表面三维效果图; (c) 朝[0001]方向斜切 3°的 a 面蓝宝石上的 VO₂ 薄膜的表面形貌

为了研究斜切基片对 VO₂薄膜的性能调控作用,我们使用同样的工艺在不同斜切角度的 a 面蓝宝石 基片上制备了 VO₂薄膜。首先使用 X 射线衍射仪(XRD)对 VO₂薄膜的结晶取向进行分析,图 2(a)是朝[0001] 方向斜切的 a 面蓝宝石基片上生长的 VO₂薄膜的 θ-20 扫描结果,扫描结果表明我们制备的 VO₂薄膜是沿 着[100]单一取向生长的。为了了解薄膜与基底之间的对称性关系,对面内 VO₂(402)以及 a 面蓝宝石(1010) 面进行 Phi 扫描,图 2(b)是斜切 0°的 a 面蓝宝石基片上生长的 VO₂薄膜的 Phi 扫描,结果显示 VO₂薄膜 具有二重对称性结构,而 a 面蓝宝石的(1010)面的 Phi 扫描结果与其一致。因此,这表明我们成功使用 脉冲激光沉积法在 a 面蓝宝石上制备出外延的 VO₂薄膜。根据以上所得计算晶面关系,得外延关系为: VO₂(100)_{M1}//Al₂O₃(1120)和 VO₂(010)_{M1}//Al₂O₃(0001)。



Figure 2. (a) Out-of-plane θ-2θ scans and; (b) Phi scans **图 2.** (a) 面外 θ~2θ 扫描衍射峰; (b) 面内晶格取向的 phi 扫描

为了精确的表征外延 VO,薄膜的晶格常数,有必要对样品进行倒空间表征。倒空间扫描是在 100℃ 下进行的,此时 VO2薄膜处于高温金红石相。分别对朝[0001]方向斜切 0°、1°、3°的 a 面蓝宝石上制备的 VO;薄膜进行倒空间扫描,图 3 是斜切 1°样品的倒空间扫描结果:在 Al₂O₃(1120)面附近观察到 VO;薄 膜(011)_R的衍射斑点,在 Al₂O₃(2246)面附近观察到 VO2薄膜(222)_R的衍射斑点,在 Al₂O₃(3030)面附近 观察到 2 个 VO2薄膜的衍射斑点,分别为 VO2薄膜(031) 的衍射斑点与(002) 的衍射斑点。为了简单起 见,预先计算了[100]_R、[010]_R、[001]取向上的晶格常数即 a、b、c。使用 VO₂(011)_R和 VO₂(222)_R 平面 的晶格常数,可以计算出 a 的值; b 的值可以使用衍射点 VO₂(011)_R 和 VO₂(031)_R 平面的晶格常数计算出; 同时,可以使用 VO₂(002)_R 平面的晶格常数直接计算 c 的值。表 1 给出了不同斜切角度的 a 面蓝宝石基底 上的 VO2 薄膜晶格常数 a、b、c 的值。对于斜切 0°的 a 面蓝宝石基底上生长的 VO2 薄膜样品,经过计算: $a_0 = 4.5491$ Å, $b_0 = 4.5614$ Å, $c_0 = 2.8510$ Å。粉体 VO₂ 中: a = 4.5546 Å, b = 4.5546 Å, c = 2.8514 Å。 由此可见, a 面蓝宝石基底为 VO2薄膜引入应力:在[100] R 取向上薄膜产生 0.12%的压缩应变;在[010] R 取向上薄膜产生 0.14%的拉伸应变; 在[001]_R取向上薄膜产生 0.01%的压缩应变。对于斜切 1°的基底上的 VO2薄膜,经过计算: a1 = 4.5458 Å, b1 = 4.5504 Å, c1 = 2.8518 Å。对于斜切3°的基片上生长的 VO2薄 膜,经过计算: a₃ = 4.5407 Å, b₃ = 4.5552 Å, c₃ = 2.8502Å。因此,对于斜切 1°的基底上的 VO₂薄膜: 在[100]_R取向上薄膜产生 0.19%的压缩应变; 在[010]_R取向上薄膜产生 0.09%的压缩应变; 在[001]_R取向 上薄膜产生 0.01%的拉伸应变。对于斜切 3°的基底上的 VO2薄膜: 在[100] 取向上薄膜产生 0.30%的压缩 应变;在[010]_R取向上薄膜产生0.01%的拉伸应变;在[001]_R取向上薄膜产生0.04%的压缩应变。对比斜

切基片与斜切 0°的基片对 VO₂薄膜的应变状态,发现随着斜切角度的增加,在[100]_R取向上薄膜应变逐渐增加。因此,对于斜切基片上的样品,除了受到基片为薄膜引入的正常应变以外,应该还受到一个切向应变,正是因为切向应变的存在,使得斜切基片生的薄膜受到的应变更大[11]。



Figure 3. X-ray diffraction reciprocal space mapping results: (a) Reciprocal space mappings taken on the planes perpendicular to $Al_2O_3[10\overline{10}]$ of MISCUT 1°; (b) Reciprocal space mappings taken on the planes perpendicular to $Al_2O_3[0001]$ of MISCUT 1°

图 3. XRD 倒空间扫描结果斜切: (a) 垂直于 Al₂O₃[10¹⁰]取向的倒空间扫描(斜切 1°样品); (b) 垂直于 Al₂O₃[0001] 取向的倒空间扫描(斜切 1°样品)

Table 1. Lattice constants of VO₂ films on a-plane sapphire substrates with different miscut angles 表 1. 不同斜切角度的 a 面蓝宝石基底上的 VO₂薄膜晶格常数

单位: Å	(100) _R	(010) _R	(001) _R
斜切 0°	4.5491	4.5614	2.8510
斜切 1°	4.5458	4.5504	2.8518
斜切 3°	4.5407	4.5552	2.8502
粉体	4.5546	4.5546	2.8514

通过斜切手段调控基片表面台阶微结构,进而调制在其表面外延薄膜,这样破坏了 VO₂薄膜的晶格 对称性。利用 Parkin 等人描述的晶格与电子之间的强耦合,比率 *c_R/a_R* 决定了 MIT 的临界点,即 *c_R/a_R* 比 值越大时 VO₂ 薄膜发生金属 - 绝缘相变时将会有更高的临界点以及更大的开关比[12]。这表明影响相变 温度的内在因素是晶格常数大小,基于此我们认为:

$$D = \sqrt{\frac{c_R^2}{a_R b_R}}$$

*D*的值决定了 MIT 的临界点。前面已经计算了 *a*、*b*、*c*的值,因此计算出斜切 0°的基片生长的 VO₂ 薄膜其 *D*₀的值为 0.626,斜切 1°的基片生长的 VO₂薄膜其 *D*₁的值为 0.627,斜切 3°基片上生长的 VO₂薄 膜其 *D*₃的值为 0.627。因此预测斜切 1°与斜切 3°基片上生长的 VO₂薄膜发生金属 - 绝缘相变将会有更大 的开关比以及更高的临界点。

如图 4 所示,由不同斜切角度的基片上生长的 VO₂薄膜电阻率与温度的关系曲线可以看出,斜切 1°与斜切 3°基片上生长的 VO₂薄膜表现出了 4 个数量级的开关比。没有斜切的(斜切 0°)的基片上生长 的 VO₂薄膜表现出了 2 个数量级的开关比,这与我们的预测结果一致。图 5 是不同斜切角度的基片上 生长的 VO₂薄膜电阻率与温度的 ln *p* 微分曲线,从图 5 可以看出:朝[0001]方向斜切 0°的 a 面蓝宝石 基底上生长的 VO₂薄膜升温的相变点是 67.7℃,降温的相变点是 61.2℃,转变宽度为 6.5℃;朝[0001]方向斜切 3°的 a 面蓝宝石基底上生长的 VO₂薄膜升温的相变点是 62.5℃,转变宽度为 6.5℃;朝[0001]方向斜切 3°的 a 面蓝宝石基底上生长的 VO₂薄膜升温的相变点是 62.6℃,降 温的相变点是 62.6℃,转变宽度为 7℃。因此随着基片斜切角度的增加,VO₂薄膜的相变点是增加的。 对于斜切 3°的基片生长的 VO₂薄膜,其*D*的值最大,因此预测斜切 3°基片上生长的 VO₂薄膜发生金属 -绝缘转化将会有更大的开关比以及更高的临界点,实验结果与我们预测的一致。然而我们发现,斜切 1°基底上生长的 VO₂薄膜与斜切 3°的基底上生长的 VO₂薄膜有相同的 *D* 值,虽然有相同的开关比但是临界点却不一样。





Figure 5. Differential curves of $\ln\rho$ vs. temperature for heating (left) and cooling (right) 图 5. 加热(左)和冷却(右)的 $\ln\rho$ 与温度的微分

将斜切1°基底上生长的 VO₂薄膜的晶格常数与斜切3°的基底上生长的 VO₂薄膜的晶格常数进行对比, 斜切3°基片上的样品相较于斜切1°基片上的样品有更大的应变,相变需要更大的潜热。但是两者的开关 比又接近,因此斜切3°的样品有更高的相变宽度,实际上斜切3°的样品其相变宽度为7℃,而斜切1°的 样品其相变宽度为6.5℃。非掺杂的 VO₂薄膜的相变温度和薄膜体内的缺陷及受到的应力有关,因此 VO₂ 薄膜的相变温度的变化可能由多种情况导致。在朝[0001]方向斜切的基片上,由于随着斜切角度的增加, 薄膜所受到的应变也随之增加,由于在朝[0001]方向斜切的基片上的电阻相变点随着斜切角度的增加而增 加,说明 VO₂薄膜的相变温度受到斜切基片的调控,并且 VO₂薄膜的相变温度与朝[0001]方向的斜切角 度成正相关。因此,朝[0001]方向斜切的基片上获得了高度应变的薄膜,随着相变温度的升高,调控了 MIT 的性能。

4. 结论

通过高温退火处理使朝[0001]方向斜切的 a 面蓝宝石基底表面重构,并用原子力显微镜观察到斜切基 片重构后的表面形成峰 - 谷形状的沟槽。使用脉冲激光沉积法在斜切基片上制备 VO₂薄膜,XRD 表征显 示成功制备了外延的 VO₂薄膜。为了精确表征朝[0001]方向的不同斜切角度的 a 面蓝宝石基片上 VO₂薄 膜晶格常数的变化,分别在面内与面外进行了倒空间扫描并计算了 VO₂薄膜面内面外的晶格常数,对比 斜切基片与斜切 0°的基片对 VO₂薄膜的应变状态,发现随着斜切角度的增加,在[100]_R取向上薄膜应变 逐渐增加。因此对于斜切基片上的样品,除了受到基片为薄膜引入的正常应变以外,应该还受到一个切 向应变,正是因为切向应变的存在,使得斜切基片生的薄膜受到的应变更大。通过范德堡法测试了朝[0001] 方向斜切基片上的 VO₂薄膜的电阻,朝[0001]方向斜切的基片上获得了高度应变的薄膜,随着相变温度 的升高,调控了 MIT 的性能。

参考文献

- Wu, C.Z, Feng, F. and Xie, Y. (2013) Design of Vanadium Oxide Structures with Controllable Electrical Properties for Energy Applications. *Chemical Society Reviews*, 42, 5157-5183. <u>https://doi.org/10.1039/c3cs35508j</u>
- [2] Ji, Y.D., Zhang, Y., Gao, M., et al. (2014) Role of Microstructures on the M1-M2 Phase Transition in Epitaxial VO₂ Thin Films. Scientific Reports, 4, 4854. <u>https://doi.org/10.1038/srep04854</u>
- Lin, Y. and Chen, C.L. (2009) Interface Effects on Highly Epitaxial Ferroelectric Thin Films. *Journal of Materials Science*, 44, 5274-5287. <u>https://doi.org/10.1007/s10853-009-3664-8</u>
- [4] Fan, L.L., Chen, S., Luo, Z.L., et al. (2014) Strain Dynamics of Ultrathin VO₂ Film Grown on TiO₂ (001) and the Associated Phase Transition Modulation. Nano Letters, 14, 4036-4043. <u>https://doi.org/10.1021/nl501480f</u>
- [5] Aetukuri, N.B., Gray, A.X., Drouard, M., et al. (2013) Control of the Metal-Insulator Transition in Vanadium Dioxide by Modifying Orbital Occupancy. *Nature Physics*, 9, 661-666. <u>https://doi.org/10.1038/nphys2733</u>
- [6] Lu, J.W., West, K.G. and Wolf, S.A. (2008) Very Large Anisotropy in the DC Conductivity of Epitaxial VO₂ Thin Films Grown on (011) Rutile TiO₂ Substrates. *Applied Physics Letters*, 93, 262107. <u>https://doi.org/10.1063/1.3058769</u>
- [7] Kittiwatanakul, S., Lu, J.W. and Wolf, S.A. (2011) Transport Anisotropy of Epitaxial VO₂ Films near the Metal-Semiconductor Transition. *Applied Physics Express*, **4**, 091104. <u>https://doi.org/10.1143/APEX.4.091104</u>
- [8] Ji, Y.D., Pan, T.S., Bi, Z., *et al.* (2012) Epitaxial Growth and Metal-Insulator Transition of Vanadium Oxide Thin Films with Controllable Phases. *Applied Physics Letters*, **101**, 071902 <u>https://doi.org/10.1063/1.4745843</u>
- [9] Katase, T., Endo, K. and Ohta, H. (2014) Thermopower Analysis of the Electronic Structure around the Metal-Insulator Transition in $V_{1-x}W_xO_2$. *Physical Review B*, **90**, 161105. <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.161105</u>
- [10] Jin, P., Yoshimura, K. and Tanemura, S. (1997) Dependence of Microstructure and Thermochromism on Substrate-Temperature for Sputter-Deposited VO₂ Epitaxial-Films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15, 1113-1117. <u>https://doi.org/10.1116/1.580439</u>
- [11] Ji, Y.D., Yang, Q., Zhang, X.Y., et al. (2019) Tuning Critical Phase Transition in VO₂ via Interfacial Control of Normal and Shear Strain. Applied Physics Letters, 11, 201603. <u>https://doi.org/10.1063/1.5128780</u>
- [12] Aetukuri, N.B., Gray, A.X., Drouard, M., et al. (2013) Control of the Metal-Insulator Transition in Vanadium Dioxide by Modifying Orbital Occupancy. *Nature Physics*, 9, 661-666. <u>https://doi.org/10.1038/nphys2733</u>