

快速热处理对磁控溅射 VO₂ 薄膜光电特性的影响

后顺保 胡明* 吕志军 梁继然 陈涛

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

摘要 采用反应磁控溅射法制备二氧化钒(VO₂)薄膜,并对其进行快速热处理(RTP)。主要研究 500 ℃快速热处理 10、15、20 s 工艺条件下 VO₂ 薄膜结晶状况和光电性能的变化。在 20 ℃~80 ℃温区内,应用四探针薄膜电阻测试方法和太赫兹时域频谱技术(THz-TDS)测量了各样品的电学相变特性和光学相变特性。结果表明,经过快速热处理的样品电学相变幅度均达到了 2 个数量级以上;THz 波的透射率在半导体-金属相变前后的最大变化达到了 57.9%。同时发现,热处理 500 ℃,10 s 时 VO₂ 的电学和光学相变幅度相对要大,当热处理时间达到 15 s 左右时薄膜的相变幅度变化不再明显。快速热处理时间的长短对热致相变温度点的影响较小,但热致电学相变和光学相变的相变温度点不同:光学相变的温度为 60 ℃左右,电学相变温度则在 56 ℃附近。

关键词 薄膜;二氧化钒;快速热处理;太赫兹调制;相变

中图分类号 O484;O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201239.0107002

Influence of Rapid Thermal Process Conditions on Electrical and Optical Properties of VO₂ Thin Film

Hou Shunbao Hu Ming Lü Zhijun* Liang Jiran Chen Tao

(School of Electronics and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract Vanadium dioxide (VO₂) samples are deposited by reactive magnetron sputter. And then a series of rapid thermal process (RTP) conditions: 500 ℃/10 s, 500 ℃/15 s and 500 ℃/20 s are employed to treat the samples. In the temperature cycle 20 ℃~80 ℃, electrical and optical properties of VO₂ thin film are measured by four-probe meter and terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) technology, respectively. It is observed that the electrical phase transition can reach up to more than two orders of magnitude and maximal change of the THz transmission is 57.9% before and after semiconductor-metal phase transition. Moreover, both electrical and optical phase transition amplitudes of sample treated by 500 ℃/10 s are larger than the other two samples. In fact, the transition amplitude does not change any more when the RTP time reaches about 15 s. The phase transition temperature is almost the same among the different samples. But the electrical phase transitions temperature is lower than the optical transitions temperature. Electrical transition temperature is about 56 ℃ and optical transition temperature is nearly 60 ℃.

Key words thin films; vanadium dioxide; rapid thermal process; terahertz modulation; phase transition

OCIS codes 310.6845; 310.6860; 310.6870

1 引言

二氧化钒(VO₂)是一种理想的热敏材料。在临界温度 $T_c = 68$ ℃, VO₂ 可发生金属和半导体之间

的可逆相变。这种相变被认为是 VO₂ 晶体结构发生变化的结果:低温下,VO₂ 是具有单斜金红石结构的半导体相;高温时变为具有四方金红石结构的

收稿日期: 2011-08-16; 收到修改稿日期: 2011-10-19

基金项目: 天津市应用基础及前沿技术研究计划重点项目(08J CZDJ C17500)、集成光电子学国家重点实验室基金(2010KFB001)和教育部新教师基金(20100032120029)资助课题。

作者简介: 后顺保(1981—),男,硕士研究生,主要从事薄膜敏感材料方面的研究。E-mail: hhssbb@eyou.com

导师简介: 胡明(1951—),女,研究员,博士生导师,主要从事敏感材料及器件等方面的研究。

E-mail: huming@tju.edu.cn(通信联系人)

金属相^[1,2]。VO₂ 薄膜在相变前后电学、光学以及磁学等性质发生急剧变化,这使它成为红外探测器、存储器、智能窗和光开关的理想功能材料^[3~6]。在光通信光波调制方面,VO₂ 材料也有着广阔的应用前景。梁继然等^[7]应用傅里叶变换红外光谱技术研究了不同温度下 VO₂ 对红外波段光的透射率,得出在热激励下 VO₂ 薄膜对不同波长的红外光有不同的调制作用。近几年随着对太赫兹(THz)波段研究的进一步深入,全世界范围内都在研究开发适用于 THz 波的各种调制器件^[8~10]。THz 波段是电磁波谱上尚未被人类有效利用的波段,最初在微波领域被称为亚毫米波或者毫米波,其频率范围是 0.1~10 THz。然而 THz 波段的诸如开关、滤波、调制等器件都十分匮乏,相对于 THz 产生与接收技术的发展相对滞后。基于半导体和金属之间的相变特性,VO₂ 材料对 THz 波幅度也有明显调制作用,近年来陆续有报道。2006 年,Jeepsen 等^[11]利用太赫兹时域频谱(THz-TDS)研究了 VO₂ 薄膜的热致相变特性。

由于块状 VO₂ 在多次相变后容易发生断裂,应用中一般将 VO₂ 制备成延展性较好的薄膜以克服这一不利影响。制备 VO₂ 薄膜的常用方法主要有反应溅射法、真空蒸发法、金属氧化法以及脉冲激光沉积法(PLD)等^[12~15]。一般情况下未经热处理的 VO₂ 薄膜结晶状况不佳而且不具有热致相变特性,除非沉积或生长过程中对衬底进行加热^[16]。VO₂ 薄膜常用热处理方法多为保护气氛退火以及真空退火。本文采用快速热处理(RTP)法对溅射制备的 VO₂ 薄膜进行后处理。国内外对 VO₂ 快速热处理工艺的研究和报道较少,尤其国内尚未见诸报端。与以上两种常用热处理方法相比,RTP 方法极大地缩短了热处理工艺时间。具有升温速度快、保温时间短等特点,一般数分钟内可以完成热处理过程。RTP 方法不仅能够很好地改变薄膜的结晶状态,而且由于热处理时间短,薄膜晶粒不易长大,表面平整度较好^[17]。对 VO₂ 的快速热处理工艺进行了一系列实验,在实验中发现 500 °C 时相变幅度较大,同时鉴于前人对快速热处理温度的研究^[18],因此选用 500 °C 来讨论不同快速热处理时间对 VO₂ 薄膜电学相变特性影响以及薄膜对 THz 波的调制作用。

2 实 验

实验采用反应磁控溅射法制备氧化钒薄膜,溅射设备为 DPS-III 型超高真空对靶磁控溅射镀膜机,

以金属钒(质量分数 99.95%)作靶材,衬底为硅(100)。用标准清洗工艺对衬底进行清洗,烘干后放入溅射设备中再将腔体本体真空度抽到 2.5×10^{-4} Pa。溅射过程分预溅射和溅射两部分,预溅射时通入 Ar 气溅射 10 min 清洁靶材表面。接着在腔体中同时通入工作气体 Ar(体积分数 99.99%)和反应气体 O₂(体积分数 99.99%),流量分别为 48 sccm 和 1.2 sccm(sccm:标准毫升每分钟);并调节溅射压强到 2.0 Pa,溅射沉积氧化钒薄膜。溅射时间为 15 min,膜厚约 80 nm。

将制备完的氧化钒薄膜样品分为四组并编号:S0、S1、S2 和 S3。S0 样品不进行热处理;S1、S2 和 S3 样品采用 500 °C 快速热处理,热处理保温时间分别为 10、15、20 s。实验采用 AG610 型快速热处理设备,温度精度为 ± 2 °C。热处理时保持升温速率为 50 °C/s 不变,以体积分数为 99.99%的 N₂ 作保护气体。升温及保温时,N₂ 流量为 3 slpm,降温时流量为 10 slpm(slpm:标准升每分钟)。

使用 X 光衍射仪(D/MAX 2500)小角度掠射测量各样品的 X 光衍射(XRD)图谱;并用原子力显微镜(AFM)观察它们的表面形貌。在 20 °C~80 °C 温度范围内,利用四探针表面电阻测试仪测量了样品电阻随温度变化特征和借助 THz-TDS 技术观察了样品对 THz 波的透射率。测试中,温度采集于薄膜表面,温控精度达到 0.1 °C。

3 实验结果与讨论

3.1 薄膜结晶状况分析与计算

图 1 列出了所有样品的 X 光衍射图谱。从图中可以看出热处理前的薄膜样品 S0 呈非晶态,无明显衍射峰。样品 S1、S2 和 S3 经快速热处理后,均在 $2\theta = 27.84^\circ$ 出现了较强衍射峰。通过与标准 XRD 卡对照发现,此处为单斜金红石结构 VO₂(011)晶向衍射峰。另外在 2θ 角为 37.12° 和 55.66° 处也出现了衍射峰,这两处分别为同样具有单斜金红石结构的 VO₂(-211)和 VO₂(220)。从峰强上看,(011)晶向的 VO₂ 峰强最强,其他衍射峰强度都很低,说明在 500 °C 快速退火 10、15、20 s 情况下,薄膜结晶状况良好且表现出了良好的择优取向性。在快速热处理 10 s 和 15 s 时可以看到 XRD 图谱中存在很弱的其他价态 VO₂ 衍射峰,但当热处理时间达到 20 s 时,其他价态衍射峰全部消失,只剩下上述 3 处 VO₂ 衍射峰。

根据 Debye-Scherrer 公式计算上述 3 种晶型

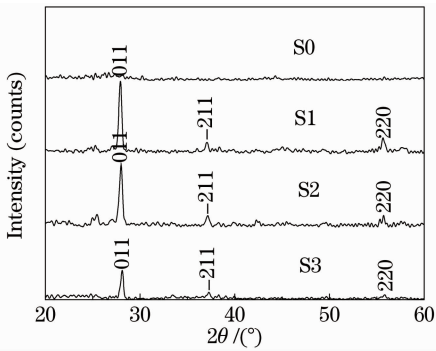


图1 样品的X光衍射图谱

Fig. 1 XRD spectra of all the samples

VO₂ 的晶粒尺寸,计算结果如表 1 所示。从整体上看晶粒随着快速热处理时间的延长,呈现长大的趋势。晶粒尺寸最大的为 50 nm 左右,(011)晶向 VO₂ ($2\theta=27.84^\circ$)的晶粒尺寸都在 40 nm 以内。

3.2 薄膜表面形貌特征

图 2 是原子力显微镜观察到的热处理后样品的表面形貌(2D)。比较图中不同快速热处理条件

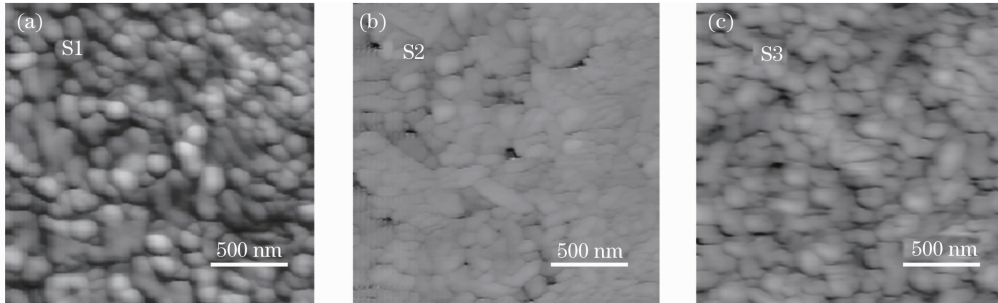


图2 3个经过快速热处理样品的二维 AFM 图像

Fig. 2 AFM 2D plot of sample S1, S2 and S3 on the different RTP conditions

综合 XRD 和 AFM 的结果,VO₂ 薄膜在 500 °C 下分别进行快速热处理 10、15、20 s,所有样品均形成了以单斜金红石结构为主的 VO₂ 结晶型。而且随着热处理时间的延长,氧化钒薄膜的晶粒尺寸和颗粒尺寸均有所变大。

3.3 VO₂ 薄膜的电学相变特性

未经热处理的样品 S0 在测试中不具有相变特性,电阻随温度变化情况呈现半导体特性。样品 S1, S2 和 S3 经过快速热处理后的电阻-温度曲线如图 3、4 所示,为了使图片清晰,将这 3 个样品的电阻-温度信息两两作比较。从图中可以看出 3 个经快速热处理样品均发生了明显的半导体-金属相变,薄膜的方块电阻(\square)在相变点附近变化剧烈。图 3 比较了样品 S1(500 °C/10 s)和 S2(500 °C/15 s),样品 S1 的方块电阻从低温 20 °C 的 133.92 k Ω/\square 变为高温 80 °C 的 0.40 k Ω/\square ,变化超过 2 个数量级;样品

表 1 在 XRD 图谱中不同样品各 2θ 角所对应晶型的晶粒尺寸Table 1 Comparison of grain size of different samples at three 2θ positions in XRD spectra

Sample	$2\theta=27.84^\circ$	$2\theta=37.12^\circ$	$2\theta=55.66^\circ$
S1(500 °C/10 s)	28.2	32.9	34.4
S2(500 °C/15 s)	31.7	29.9	40.9
S3(500 °C/20 s)	38.9	53.6	45.3

氧化钒薄膜的表面形貌,可以看出 VO₂ 薄膜经 500 °C, 10 s 快速热处理,薄膜中的颗粒呈现球状,而且尺寸分布也较为均匀,大多在 50~80 nm 之间。随着热处理时间的延长,在 500 °C 快速退火 15 s 和 20 s 时,颗粒略微长大,且其中有的颗粒长大成椭球体,但尺寸大多在 200 nm 以内。在图 3(a)、(b)中,薄膜内出现了孔洞,这就说明 VO₂ 颗粒在缓慢生长的过程中,受热的驱动会发生位移,有团聚形成较大团簇的趋势。这样一来也自然影响到薄膜表面的平整度。

S2 的方块电阻在 20 °C 时为 70.34 k Ω/\square ,到 80 °C 时变为 0.57 k Ω/\square ,变化也超过了 2 个数量级。从升温过程看,3 个样品在低温时表现为半导体电阻-温度特性:电阻随温度升高而降低且基本保持线性关系。当温度达到 50 °C 左右时,电阻开始迅速降低,说明薄膜中有晶粒开始由半导体相转变成了金属相,载流子浓度开始迅速增加。温度在 60 °C 附近时 S2 和 S3 样品电阻变化变缓,逐渐趋于稳定,说明相变基本完成。而 S1 样品在温度 70 °C 附近才基本完成了半导体相到金属相的转变,相变持续的温度范围很宽。同时注意到样品 S2 和 S3(500 °C/20 s)的相变幅度基本相同(如图 4),说明热处理时间达到 15 s 左右时薄膜的相变幅度变化不再明显。但从图中可以比较直观地看出 S2 和 S3 的相变幅度较样品 S1 明显变小。造成以上样品电学性质不一样的原因很多,可能与薄膜中的缺陷和残余应力随着快

速热处理时间延长而发生变化有关,另外近年来对 VO₂ 晶粒大小对薄膜性质的研究也表明晶粒大小对薄膜相变幅度和相变温度都存在影响^[16]。采用与 Brassard 等^[13]相似的方法对电阻-温度数据进行分析。计算各温度点附近的阻值变化率,并对数据进行高斯拟合,拟合曲线的最低点为阻值变化最大

处即相变温度点,如图 3(b)、(c)和图 4(b)、(c)所示。从高斯拟合曲线图可以得出样品 S1 相变温度为 57 °C;S2 和 S3 的相变温度分别为 55 °C 和 56 °C。相变温度基本一致,说明在热处理温度 500 °C 不变的情况下改变热处理时间对 VO₂ 薄膜相变温度点影响并不大。

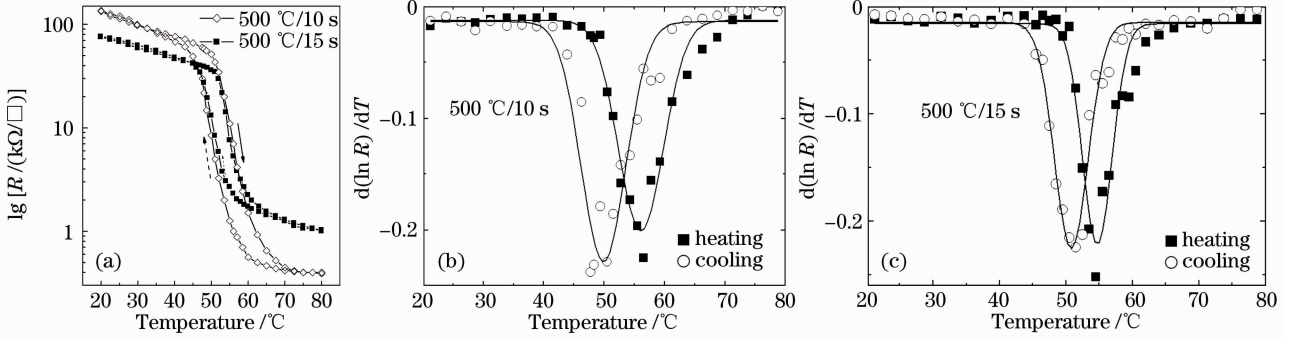


图 3 (a)样品 S1 和 S2 的电阻-温度变化曲线;(b) S1 和(c) S2 电阻温度系数对温度变化率的高斯拟合图

Fig. 3 (a) Resistance-temperature curves of the samples S1 and S2; Gauss fitting to curves of resistance-temperature of (b) S1 and (c) S2

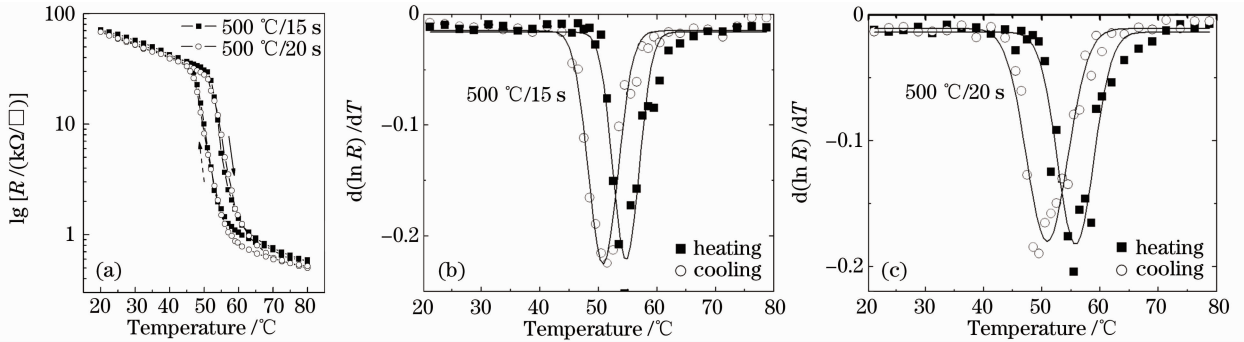


图 4 (a)样品 S2 和 S3 的电阻-温度变化曲线;(b) S2 和(c)S3 电阻温度系数对温度变化率的高斯拟合图

Fig. 4 (a) Resistance-temperature curves of samples S2 and S3; Gauss fitting to curves of resistance-temperature of (b) S2 and (c) S3

3.4 THz 波透射率的测量结果

VO₂ 薄膜对 THz 波的透射率是在 THz-TDS 系统上测试的,THz 波的有效频率范围为 0.3 ~ 2.5 THz。图 5 是典型的 8F THz-TDS 系统的原理图。在发射端飞秒激光脉冲被分为两束,一束驱动 ZnTe 晶体辐射出 THz 脉冲,经过两个光学抛物面镜汇聚到要测的 VO₂ 薄膜样品表面,再经两个光学面镜汇聚到接收端与另一束探测激光相遇。利用相干的飞秒激光脉冲作为探测器的开关信号对 THz 脉冲进行采样测量。控制探测脉冲和 THz 脉冲的时间延迟就可扫描出整个 THz 的脉冲波形。

图 6(a)~(c)分别给出了在低温(20 °C)和高温(80 °C)下样品 S1,S2 和 S3 的 THz 时域脉冲波形,高温时的 THz 波的振幅比低温时有了不同程度的变化,因此热激发下的氧化钒薄膜对 THz 波的调制

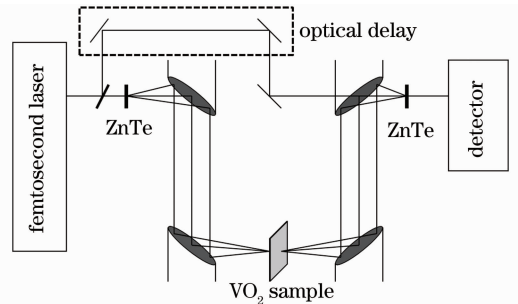


图 5 THz 透射率测试系统

作用很明显。为了更好地研究温度对氧化钒 THz 透射率的影响,测量了各样品在不同温度下的 THz 透射率,并选取每个 THz 波的峰值(升温过程),将峰值绘制成随温度变化的曲线如图 7(a)所示。和电学特性一样,光学透射率在某段温度范围内也会

发生急剧变化,表现出明显的相变特性。温度在 50 ℃ 以前,THz 透射率变化不明显,事实上电阻在 50 ℃ 之前变化很大,表现为半导体电阻-温度特性。以 500 ℃/10 s 为例,薄膜电阻由 133.6 kΩ 变化到了 51.6 kΩ,变化超过一半。随着温度的进一步提高 VO₂ 薄膜由半导体相迅速转变成金属相,THz 波的透射率也随之发生较大变化。但光学相变持续的温度区间总体都在 15 ℃ 以上。这要比电学相变的温度区间大。说明 THz 波对载流子浓度变化的反应并不灵敏,只在载流子浓度急剧变化时透射率才会发生很大变化。用各个样品在 20 ℃ 和 80 ℃ 时的 THz 波的透射率峰值来计算透射率的最大变化率:样品 S1 为 57.9%,样品 S2 和 S3 分别为 39.9% 和 37.9%。发现样品对 THz 波的调制幅度与电学相变存在一定的相似性:样品 S1 的光学相变幅度比 S2 和 S3 大,而 S2 和 S3 的相变幅度也比较接近。

3.5 电学相变温度和光学相变温度的分析

与计算电学相变温度点类似,计算图 7 中光学相变数据的 df_{tr}/dT 值,并进行高斯拟合,结果如图 7(b) 所示。光学相变温度均在 60 ℃ 附近。对比发现,光学相变的相变温度比电学的相变温度(56 ℃ 左右)要高。分析认为这是由电学相变和光学相变不同形成过程造成的。首先,VO₂ 薄膜发生相变时,所有晶粒不会像单晶 VO₂ 那样在极窄温度窗口下发生半导体相和金属相之间的突变。这一点从以上电学和光学相变曲线中可以看出,相变是发生在某段温度范围内,持续温度达 10 ℃;相变过程是一个从开始少部分晶粒发生相变然后相变晶粒逐

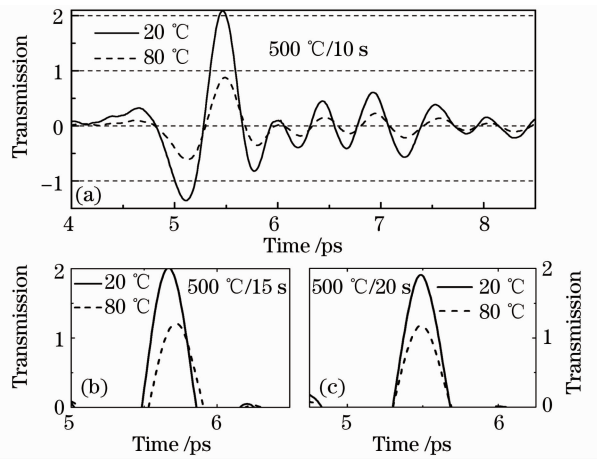


图 6 低温和高温时 THz 透过样品的时域图
Fig. 6 Traces for transmitted THz waves through sample S1, S2 and S3 in low and high temperature

渐增多到最后绝大部分晶粒都发生了相变的复杂过程^[19]。其间每个晶粒发生相变的过程还要受来自周围其他晶粒作用力以及薄膜在热作用下的应力发生改变的影响。在升温过程中,随着热激发下转变为金属相晶粒越来越多,这些晶粒相互连接在电极之间形成连续的导电通道,而通道一旦形成薄膜的阻值便会迅速下降。高温时,绝大多数晶粒都转变成了金属相,载流子数不再增加,电阻率接近极小值。因此,电学相变主要与薄膜中逾渗通路的形成有关^[20]。有研究表明薄膜中载流子浓度的高低直接决定了 THz 波的透射率^[11], THz 波的透射率还与薄膜中的载流子对不同波长光波的反射率不一样有关。这一点在红外波段体现得很明显^[7]。

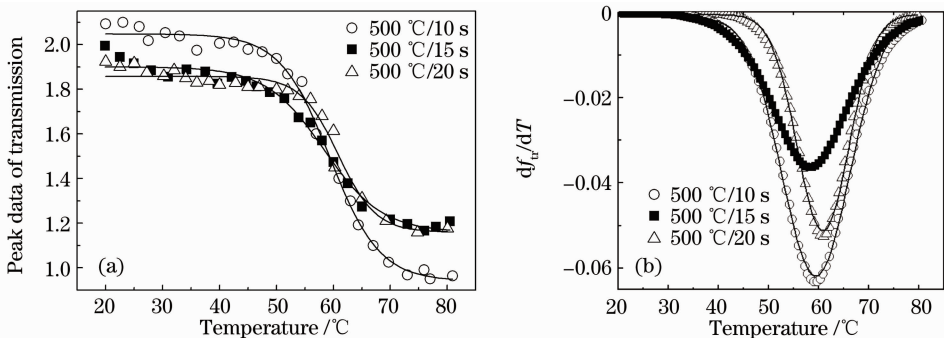


图 7 (a) THz 透过时域图的峰值随温度的变化;(b)对透射率数据求 $df_{tr}/dT-T$ 的高斯拟合图
Fig. 7 (a) THz transmission peak data of the samples with temperature increase; (b) Gauss fitting to transmission parameters of $df_{tr}/dT-T$

4 结 论

在 500 ℃ 温度下,对磁控溅射制备的氧化钒薄膜进行不同时间的快速热处理,获得了具有单斜金

红石结构的 VO₂ 薄膜,并且样品的结晶状况和择优取向性很好。从样品的电阻-温度曲线和 THz 透射率的变化情况看,经过快速热处理的样品都具有明

显的电学和光学相变特性。而且电学相变的幅度均超过了2个数量级；光学相变的透射率的最大变化为57.9%。此外快速热处理时间短的样品相变幅度较大,当热处理时间达到15 s左右时薄膜的相变幅度变化不再明显；光学相变的相变温度点比电学相变的相变温度点高。

参 考 文 献

- 1 F. J. Morin. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1): 34~36
- 2 A. Zylbersztein, N. F. Mott. Metal-insulator transition in vanadium dioxide[J]. *Phys. Rev. B*, 1975, **11**(11): 4383~4395
- 3 T. D. Manning, I. P. Parkin, M. E. Pemble *et al.*. Intelligent window coatings; atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(4): 744~749
- 4 S. Lysenko, V. Vikhnin, G. Zhang *et al.*. Insulator-to-metal phase transformation of VO₂ films upon femtosecond laser excitation[J]. *J. Electron. Mater.*, 2006, **35**(10): 1866~1872
- 5 M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad *et al.*. 1×2 optical switch devices based on semiconductor-to-metallic phase transition characteristics of VO₂ smart coating[J]. *Measurement Science and Technology*, 2006, **17**(5): 1052~1056
- 6 J. S. Lee, M. Ortolani, U. Schade *et al.*. Microspectroscopic detection of local conducting areas generated by electric-pulse-induced phase transition in VO₂ films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(13): 133509
- 7 Liang Jiran, Hu Ming, Wang Xiaodong *et al.*. Electrical and optical phase transition properties of nano vanadium dioxide thin films[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(4): 1002~1007
梁继然, 胡明, 王晓东等. 纳米二氧化钒薄膜的电学与光学相变特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(4): 1002~1007
- 8 Yu Qian, Zhao Yaojin, Yu Fei *et al.*. Method of terahertz time-domain spectral analysis based on wavelet transform[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 838~843
余倩, 赵跃进, 于飞等. 一种基于小波变换的太赫兹时域光谱分析方法[J]. *光学学报*, 2009, **29**(3): 838~843
- 9 Su Jian, Chen Heming. Terahertz wave modulator based on liquid-crystal-filled photonic crystal [J]. *Acta Optica Sinica*,

- 2010, **30**(9): 2710~2713
苏坚, 陈鹤鸣. 基于液晶光子晶体的太赫兹波调制器[J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2710~2713
- 10 Tang Xiaoli, Shi Yiwei. Characterization of terahertz hollow fiber with an absorptive inner-coating dielectric layer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(10): 2681~2685
汤晓黎, 石艺尉. 吸收介质膜/金属空芯光纤的太赫兹波传输特性[J]. *光学学报*, 2009, **29**(10): 2681~2685
- 11 P. U. Jepsen, B. M. Fischer, A. Thoman *et al.*. Metal-insulator phase transition in a VO₂ thin film observed with terahertz spectroscopy[J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**(20): 205103
- 12 Wang Hongchen, Yi Xinjian, Chen Sihai *et al.*. Preparation of VO₂ thin film and study on its optical and electrical properties[J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(12): 1107~1110
王宏臣, 易新建, 陈四海等. 氧化钒薄膜的制备及其光电特性研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(12): 1107~1110
- 13 D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques *et al.*. Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(5): 051910
- 14 K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka *et al.*. Influence of ambient atmosphere on metal-insulator transition of strained vanadium dioxide ultrathin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(6): 063714
- 15 D. Vernardou, M. E. Pemble, D. W. Sheel. In-situ Fourier transform infrared spectroscopy gas phase studies of vanadium (IV) oxide coating by atmospheric pressure chemical vapour deposition using vanadyl (IV) acetylacetonate[J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(14): 4502~4507
- 16 R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner *et al.*. Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(22): 224113
- 17 P. C. Joshi, S. B. Krupanidhi. Structural and electrical studies on rapid thermally processed ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by metallo-organic solution deposition[J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(12): 5827~5833
- 18 M.-H. Lee, M.-G. Kim. RTA and stoichiometry effect on the thermochromism of VO₂ thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1996, **286**(1-2): 219~222
- 19 J. Rozen, R. Lopez, R. F. Haglund *et al.*. Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadium dioxide films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(8): 081902
- 20 R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*[M]. New York: Wiley, 1983