

文章编号: 1672-8785(2014)07-0024-05

基于常温磁控溅射法的二氧化钒薄膜制备方法研究

刘 星 星^{1,2}

(1. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083 ;

2. 上海节能镀膜玻璃工程技术研究中心, 上海 200083)

摘 要: 采用常温磁控溅射法制备金属钒薄膜, 然后在合适的氧气氛围下对其进行退火氧化处理, 最终在非晶玻璃衬底上制备出具有相变的高性能二氧化钒 (Vanadium Dioxide, VO_2) 薄膜。X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 测试结果表明, 所制薄膜的主要成分为 VO_2 ; 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 测试结果表明, 所制薄膜的结晶性良好, 晶粒粗细均匀。该薄膜在室温下的红外光透过率 (2400 nm 处) 为 67%, 在高温下的红外光透过率 (2400 nm 处) 为 9%。其透过率差值为 58%, 因此具有良好的红外透过率调节能力。同时还测试分析了薄膜光学转变与电学转变的差异, 发现电学转变温度比光学转变温度高 4.7 $^{\circ}\text{C}$ 。该方法适合大面积 VO_2 薄膜的制备, 对智能窗的研究与应用具有重要意义。

关键词: 二氧化钒; 磁控溅射; 相变; 智能窗

中图分类号: O482 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2014.07.006

Vanadium Dioxide Thin Film Prepared by Magnetron Sputtering at Room Temperature

LIU Xing-xing^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Shanghai Engineering Research Center of Energy-saving Coatings, Shanghai 200083, China)

Abstract: A vanadium metal thin film is prepared by using magnetron sputtering at room temperature. Then, the film is annealed in a suitable oxide atmosphere. Finally, a high quality vanadium dioxide thin film with phase transition is prepared on an amorphous glass substrate. The X-Ray Diffraction (XRD) test result shows that the main component of the prepared film is vanadium dioxide. The Scanning Electron Microscope (SEM) test result shows that the prepared film is well crystallized and distributed. The film has its infrared transmittance of 67% at 2400 nm wavelength at room temperature and has its infrared transmittance of 9% at the same wavelength at room temperature. The transmittance difference is 58%. Therefore, it has a good infrared transmittance adjustment ability. In addition, the difference between the optical transition and the electric transition of the film is analyzed. It is found that its electric transition temperature is 4.7 $^{\circ}\text{C}$ higher than its optical transition temperature. This method is suitable to prepare large area vanadium dioxide films and is of significance to the research and application

收稿日期: 2014-05-07

基金项目: 上海市科委纳米科技项目 (11nm0502100; 12nm0502900); 上海市科委基础重点项目 (13JC1405902); 上海市科委研发平台专项 (12dz2293600); 上海市特种光纤与光接入网重点实验室开放课题项目 (SKLSFO2011-03)

作者简介: 刘星星 (1990-), 男, 江西南康人, 博士研究生, 主要从事氧化钒薄膜研究。E-mail: xxliu@mail.sitp.ac.cn

of smart windows.

Key words: vanadium dioxide; magnetron sputtering; phase transition; smart window

0 引言

1974 年, Mott N F 等人^[1]发现 VO_2 在 68 °C 附近会发生金属-绝缘体转变。自此以来, VO_2 已经得到了人们的广泛研究。 VO_2 的金属-绝缘体转变是一个结构相变过程。当温度低于 68 °C 时, VO_2 晶体具有单斜结构, 导电性差, 红外透过率高; 而当温度高于 68 °C 时, VO_2 晶体具有四方结构, 导电性好, 红外透过率低^[2]。由于相变前后的光学性质和电学性质均会发生极大变化, 而且相变温度处在室温附近, VO_2 可以用于非致冷红外焦平面^[3]、光学开关^[4]以及激光防护^[5]等领域。通过掺杂可以将 VO_2 的相变温度调节至室温附近^[6]。另一方面, VO_2 薄膜在低温下具有较高的红外透过率, 但是其在高温下的红外透过率却很低。所以人们可以在玻璃衬底上沉积具有相变特性的 VO_2 薄膜, 然后利用 VO_2 薄膜在不同温度下的红外透过率变化, 自动调整红外光的入射量以达到调节室内温度的目的。因此, VO_2 薄膜是一种良好的智能窗薄膜材料^[7-11]。

VO_2 薄膜制备方法包括反应磁控溅射^[12]、溶胶凝胶^[13]、离子束溅射^[14]、真空热蒸发^[15]和脉冲激光沉积^[16]等。利用这些制备方法再配上合适的退火过程, 就可以制备出性能优良的 VO_2 薄膜。

但是由于上述制备方法与现有的大规模镀膜工艺并不能很好地兼容, 迄今为止, VO_2 薄膜制备工作还只是停留在小样制备的基础上。而磁控溅射方法需要把衬底加热至 400 °C 左右, 这在现有的大规模镀膜线上还无法实现。因此, 人们开始研究通过常温磁控溅射并结合氧化退火的方法来实现 VO_2 薄膜的生长。潘梅等人从理论上研究了氧含量对 VO_2 相变特性的影响^[17]。徐晓峰等人^[18]通过常温磁控溅射金属钒, 并采用在大气中氧化退火的方法在宝石衬底上制备

出了 VO_2 薄膜, 同时还研究了退火时间对薄膜成分形成的影响。Balu R 等人^[19]通过常温磁控溅射金属钒并结合氧化退火的方法制备出了不同厚度的 VO_2 薄膜。该薄膜在高温下的红外透过率接近于 0, 但是其可见光透过率却很低, 因此并不适合智能窗应用。曾富强等人^[20]也通过常温磁控溅射金属钒并结合氧化退火的方法在普通玻璃衬底上制备出了 VO_2 薄膜。但是在红外波段中的 2400 nm 处, 该薄膜在相变前后的透过率之差只有 20%, 其红外辐射调节能力不足以满足应用需求。

我们采用国产磁控溅射镀膜系统镀制金属钒薄膜, 然后把金属钒薄膜放入大管径真空退火炉中进行通氧退火, 通过精确控制通氧流量和氧气气压, 最后在非晶玻璃衬底上制备出了性能优异的 VO_2 薄膜。这种制备方法的优点是镀膜时衬底无需加热, 因此与现有的大规模镀膜工艺完全兼容。

1 实验

1.1 制备

我们采用常温磁控溅射并结合退火氧化的方法制备 VO_2 薄膜。具体流程是, 先通过多靶磁控溅射镀膜系统在玻璃衬底上镀制金属钒薄膜, 然后将其放入真空管式退火炉中进行退火, 生成 VO_2 薄膜。其中, 镀膜系统共有 5 个镀膜腔和 1 个回转腔, 可以放入 10 个靶, 并可同时进行多靶溅射, 如图 1(a) 所示。该系统与大规模镀膜玻璃生产线类似, 其横向 200 mm 均匀性良好, 因此可以用于制备 200 mm×200 mm 的大面积样品, 并且与大规模镀膜工艺完全兼容。镀膜系统所使用的钒靶是尺寸为 320 mm×140 mm 的平面靶(见图 1(b)), 其纯度为 99.99%; 衬底为普通浮法玻璃衬底; 溅射工艺气体为氩气, 其纯度为 99.999%; 系统基础真空为 1×10^{-3} Pa; 溅射时, 氩气流量为 50 sccm, 系统气压为 0.22 Pa,

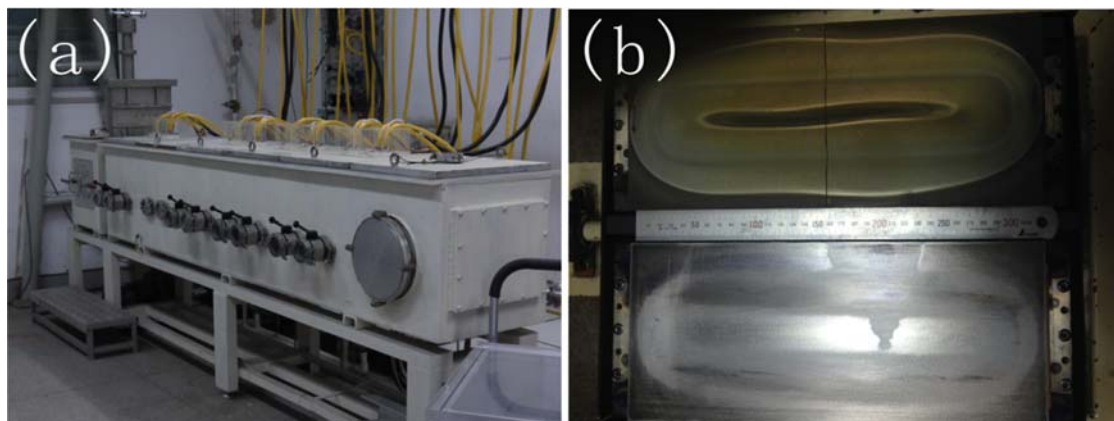


图 1 (a) 多靶磁控溅射镀膜系统; (b) 所使用的平面靶

溅射功率为 500 W, 溅射电压为 338 V。镀膜完成后, 金属钒薄膜的厚度约为 50 nm。

然后把沉积在玻璃衬底上的金属钒薄膜样品置于大管径管式退火炉中。将退火炉抽空到 1.5 Pa, 然后以 20 °C /min 的升温速率使其升温至 530 °C, 随后进入恒温退火阶段。在恒温退火过程中, 向炉内通入流量为 20 sccm 的氧气; 氧气气压为 18 Pa, 恒温 30 min。在恒温阶段结束后, 停止氧气通入, 进入自然降温阶段。当温度降至 100 °C 之后, 充入空气, 取出样品。

1.2 测试

通过 SEM 分析所制薄膜的表面形貌和微观结构, 并采用 XRD 法测定其结晶取向, 以确定该薄膜的成分。通过可见光谱仪和近红外光谱仪测定薄膜的光学性质, 并用 RTS-8 型四探针测试仪测定其电学性质。其中, 可见光谱仪用于测定薄膜的室温 (20 °C) 透射谱和高温 (100 °C) 透射谱, 近红外光谱仪用于测定薄膜的变温光谱。通过变温光谱观察 VO₂ 薄膜相变的光学热滞回线; 通过变温方块电阻观察 VO₂ 薄膜的电学热滞回线。

2 结果与分析

为了观察在玻璃上制备的 VO₂ 薄膜的微观结构, 我们对 VO₂ 薄膜进行了 SEM 成像 (结果见图 2)。可以看出, 在放大 50000 倍之后, 整个薄膜的结晶性能良好, 晶粒粗细均匀, 平均晶粒直径为 72 nm。为了确定结晶的晶粒是 VO₂, 我

们对样品进行了 XRD 测试分析 (结果见图 3)。图 3 中只有 1 个衍射峰和 1 个大包络, 其中大包络为非晶玻璃衬底的 XRD 衍射包络, 因此薄膜层只有一个衍射峰, 说明薄膜在玻璃衬底上的结晶性能良好。该衍射峰对应于 VO₂ 的 (011)

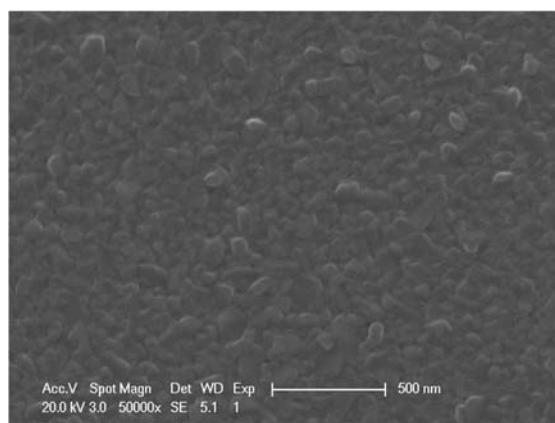


图 2 在玻璃衬底上制备的 VO₂ 薄膜的 SEM 照片

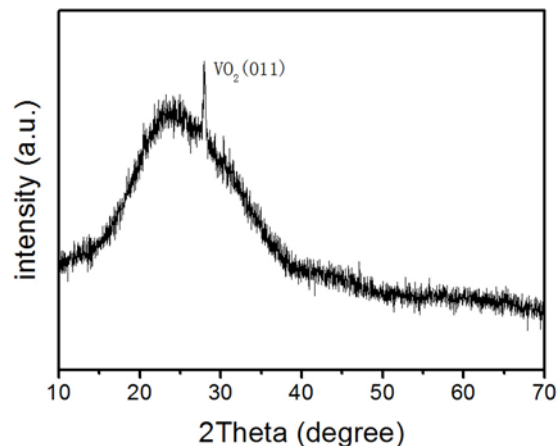


图 3 在玻璃衬底上制备的 VO₂ 薄膜的 XRD 图谱

峰, 并且没有出现其他钒氧化物的衍射峰, 说明 VO_2 是薄膜的主要成分, 且呈单一晶向。通过 XRD 分析和 SEM 分析可以得出, 金属钒薄膜已经氧化成 VO_2 薄膜, 且其结晶性能良好, 晶粒粗细均匀。

大面积 VO_2 薄膜最主要的应用方向是智能窗的智能控温薄膜, 通过其光学性质可以反映出薄膜性能。当温度低于相变温度时, VO_2 薄膜的红外透过率较高, 可以透过红外辐射; 而当温度高于相变温度时, VO_2 薄膜的红外透过率会自动变低, 无法透过红外辐射。利用这一特性, VO_2 薄膜可以用作智能控温薄膜。低温下, 薄膜的红外透过率越高, 越有利于太阳光的红外能量进入室内, 从而降低取暖耗能; 当温度升高到相变温度以上时, 薄膜的红外透过率越低, 越有利于阻挡太阳光的红外能量进入室内, 降低制冷耗能, 从而起到智能调节室内温度的作用。图 4 所示为 VO_2 薄膜的高 / 低温可见光 - 近红外透射谱。可以看出, 室温下 VO_2 薄膜的红外透过率较高, 这是因为 VO_2 在室温下具有单斜结构, 其能带结构与绝缘体类似, 载流子浓度低, 自由载流子吸收很弱, 红外透过率高; 当温度上升并超过相变温度之后, VO_2 发生相变, 由单斜结构转变为四方结构, 其能带结构与金属类似, 载流子浓度高, 自由载流子吸收强, 红外透过率低。在 2400 nm 波长处, 高 / 低温透过率之差为 58%, 说明金属钒薄膜已经比较充分地转变成 VO_2 薄

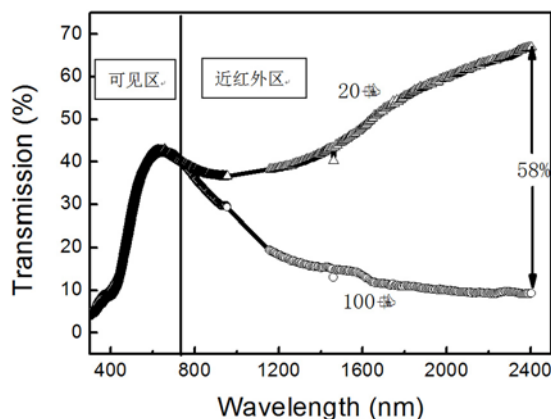


图 4 在玻璃衬底上制备的 VO_2 薄膜的室温和高温透射光谱

膜, 这与 XRD 结果及 SEM 结果吻合得较好。而在可见光波段, 薄膜的高温 and 低温透过率几乎一致, 可见光波段的峰值透过率为 43%。

若要应用于智能窗领域, VO_2 在可见光波段必须具有较高的透过率, 以便利用太阳光进行照明。虽然也有其他研究人员制备出了红外透过率差值接近 70% 的 VO_2 薄膜^[19], 但其厚度在 300 nm 左右, 此时 VO_2 薄膜在可见光波段的透过率几乎为 0。由于无法有效利用太阳光的可见光能量进行采光, 这种厚度的 VO_2 薄膜并不适合智能窗应用。由此可见, 通过增加 VO_2 的厚度来提高红外透过率差值的方法对于智能窗应用来说并不可取。而我们制备的 VO_2 薄膜的可见光峰值透过率可达 43%。如果再镀制合适的减反膜, VO_2 薄膜的可见光透过率还能得到进一步提高, 从而更适合作为智能窗玻璃使用。

VO_2 薄膜的红外波段调节作用对智能窗应用至关重要。其红外透过率随温度的变化情况可以准确地反映出各温度下太阳光的红外入射能量。图 5 所示为 VO_2 薄膜的热滞回线, 即在升温 and 降温过程中薄膜在 2000 nm 波长处的透过率随温度的变化情况。 VO_2 薄膜从低温绝缘相转变到高温金属相的过程中, 载流子浓度在相变温度附近发生突变, 红外透过率也在此时发生突变。 VO_2 薄膜的升温相变温度为 71.7 °C, 降温相变温度为 55.9 °C, 因此薄膜的光学转变温度为两者的平均值^[21] —— 63.8 °C。

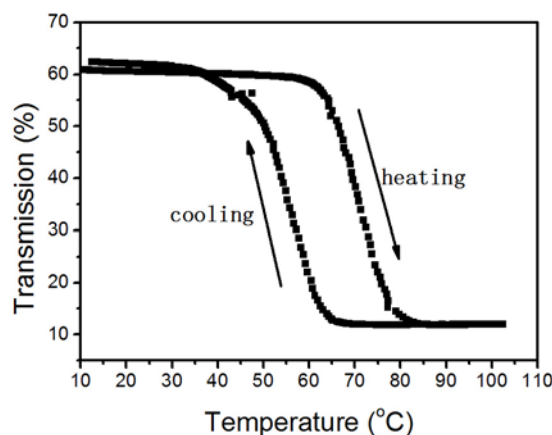


图 5 在玻璃衬底上制备的 VO_2 薄膜在 2000 nm 处的光学热滞回线

VO₂ 薄膜不仅可以应用于智能窗领域,而且利用其在室温附近的电阻会随温度发生剧烈变化这一特点,还可以应用于非致冷红外焦平面领域。图 6 所示为 VO₂ 薄膜的电学热滞回线。相变前 (20 ℃ 时) 的薄膜方块电阻为 734 kΩ/□, 相变后 (100 ℃ 时) 的薄膜方块电阻为 5 kΩ/□。相变前后的方块电阻之间相差 2.1 个数量级, 这是因为相变前载流子浓度低, 薄膜导电性差, 电阻率高; 而当温度升至相变温度后, 薄膜变成 VO₂ 的金属相, 载流子浓度增加, 电阻减小。VO₂ 的升温相变温度为 78.7 ℃, 降温相变温度为 58.4 ℃, 因此其电学转变温度为 68.5 ℃, 比光学转变温度高 4.7 ℃。VO₂ 薄膜的电学和光学转变都是由结构相变引起的, 其光学转变取决于相变晶粒的数量, 而电学转变强烈依赖于晶粒边界结构和渗滤效应^[22,23], 这是导致光学转变温度与电学转变温度不同的本质原因。

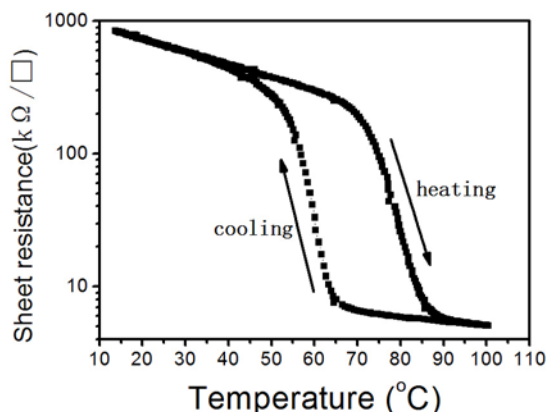


图 6 在玻璃衬底上制备的 VO₂ 薄膜的电学热滞回线

3 结束语

采用常温磁控溅射法在非晶玻璃衬底上镀制了金属钒薄膜样品, 然后通过精确控制氧气氛围将金属钒薄膜氧化成性能优异的 VO₂ 薄膜。XRD 和 SEM 结果表明, 所制薄膜在非晶玻璃衬底上结晶良好, 其主要成分是 VO₂。光学性质测试结果表明, 其室温透过率 (2400 nm 处) 为 67%, 高温透过率 (2400 nm 处) 为 9%, 透过率差值为 58%, 充分说明所制薄膜的主要成分为 VO₂。其电学转变温度为 68.5 ℃, 光学转变温度为 63.8 ℃, 两者之差为 4.7 ℃。这是因为电学性

质不仅跟晶粒内部有关, 而且还与晶粒边界的相互作用有关。此外, 基于常温磁控溅射法的 VO₂ 薄膜制备方法还与工业化生产方式相兼容, 可以推广到智能窗生产领域。

参考文献

- [1] Mott N F, Friedman L. Metal-insulator transitions in VO₂, TiO₂ and Ti_{2-x}V_xO₃ [J]. *Philosophical Magazine*, 1974, **30**(2): 389-402.
- [2] Zylbersztejn A, Mott N F. Metal-insulator Transition in Vanadium Dioxide [J]. *Physical Review B*, 1974, **11**(11): 4383-4395.
- [3] Chen C H, Yi X J, Zhang J, et al. Micromachined Uncooled IR Bolometer Linear Array Using VO₂ Thin Films [J]. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2001, **22**(1): 53-58.
- [4] Soltani M, Chaker M, Haddad E, et al. 1×2 Optical Switch Devices Based on Semiconductor-to-metallic Phase Transition Characteristics of VO₂ Smart Coatings [J]. *Measurement Science and Technology*, 2006, **17**(5): 1052-1056.
- [5] Chen S H, Ma H, Yi X J, et al. Smart VO₂ Thin Film for Protection of Sensitive Infrared Detectors from Strong Laser Radiation [J]. *Sensors and Actuators A*, 2004, **115**: 28-31.
- [6] Pan M, Zhong H M, Wang S W, et al. First-principle Study on the Chromium Doping Effect on the Crystal Structure of Metallic VO₂ [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, **398**(4-6): 304-307.
- [7] Kato K, Song P K, Odaka H, et al. Study on Thermochromic VO₂ Films Grown on ZnO-coated Glass Substrates for "Smart Windows" [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, **42**(10): 6523-6531.
- [8] Jin P, Xu G, Tazawa M, et al. Design, Formation and Characterization of a Novel Multifunctional Window with VO₂ and TiO₂ Coatings [J]. *Applied Physics A*, 2003, **77**: 455-459.
- [9] 史昊杨, 朱群志, 王文婷, 等. 二氧化钒镀膜玻璃参数测量和模拟 [J]. *建筑与环境工程*, 2012, **34**: 239-245.
- [10] 罗宏杰, 高彦峰. 二氧化钒智能节能材料的溶液法制备和光学性能 [J]. *中国材料进展*, 2009, **28**(1): 38-42.
- [11] Takahashi I, Hibino M, Kudo T. Thermochromic Properties of Double-doped VO₂ Thin Films Prepared by a Wet Coating Method Using Polyvanadate-based Sols Containing W and Mo or W and Ti [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, **40**(3): 1391-1395.

(下转第 43 页)