

文章编号: 1672-8785(2014)08-0021-06

高性能智能窗用掺钨二氧化钒膜系的研制

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: 针对智能窗用的二氧化钒膜系需相变温度接近室温、红外调节率高、可见光透过率高等实际问题, 通过薄膜设计 (Coating designer, CODE) 软件设计了一种由掺钨 (Tungsten-doped, W-doped) 二氧化钒 (Vanadium dioxide, VO_2) 层和二氧化硅 (Silicon dioxide, SiO_2) 减反层组成的高性能智能窗膜系。系统研究了各层膜的厚度对红外调节率和可见光透过率的影响, 确定综合性能优良的膜系为玻璃 /70 nm 掺钨二氧化钒 /50 nm 二氧化硅, 并采用大面积多靶磁控溅射系统制备出了该膜系。实验测得膜系的相变温度为 38.2 °C, 红外调节率 (2400 nm 波长处) 为 40.4%, 可见光的峰值透过率为 46.3%。在太阳能红外波段, 膜系具有良好的入射调节效果。此外, 该膜系的制备方法与现有的大面积镀膜玻璃工艺兼容, 适于工业化生产。

关键词: 二氧化钒; 智能窗; 相变温度

中图分类号: O482 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2014.08.005

Development of High-performance Tungsten-doped Vanadium Dioxide Layer Stack for Smart Window

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: According to the practical requirements of the phase transition temperature close to room temperature, the good infrared transmission adjustment ability and high visible light transmittance of the VO_2 layer stacks for smart windows, a high performance smart window layer stack composed of a tungsten-doped VO_2 layer and a SiO_2 antireflection layer is designed by using a CODE (Coating designer) software. The influence of the thickness of each layer on its infrared transmission adjustment ability and visible light transmittance is studied systematically. The layer stack composed of glass/70 nm tungsten-doped VO_2 /50 nm SiO_2 is found to have the best comprehensive performance. It is prepared by using a large area magnetron sputtering system. The experimental measurement result shows that it has a phase transition temperature of 38.2 °C, an infrared transmission adjustment ability of 40.4% and a peak visible light transmittance of 46.3%. In the infrared band of sunlight, it has good incident radiation adjustment effectiveness. Moreover, the preparation method of the layer stack is compatible to the current large area glass coating process. So, it is suitable for industrial production.

收稿日期: 2014-05-23

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

Key words: vanadium dioxide; smart window; phase transition temperature

0 引言

自 1959 年 Morin^[1] 发现二氧化钒在 68 °C 温度下的相变特性以来, 二氧化钒得到了广泛关注和研究。二氧化钒的相变是一个结构相变过程, 相变过程中伴随有电学性质和光学性质的改变。温度低于 68 °C 时, 二氧化钒晶格是单斜结构, 导电性差, 红外透过率高; 温度高于 68 °C 时, 二氧化钒晶格是四方结构, 导电性好, 红外透过率低^[2]。二氧化钒薄膜在低温时具有较高的红外透过率, 而在高温时红外透过率很低。利用这一特性, 在玻璃基底上沉积具有相变特性的二氧化钒薄膜, 通过二氧化钒薄膜在不同温度下对红外光透过率的改变, 自动调节红外光的入射量以达到调节室内温度的目的。因此, 二氧化钒是一种良好的智能窗薄膜^[3-6]。

虽然早在上个世纪八十年代有人就已经提出可以将二氧化钒应用到智能窗领域^[7], 但是二氧化钒智能窗并没有面世。人们通常认为, 将二氧化钒薄膜推向实际应用的三大关键指标分别为相变温度小于 45 °C、红外调节率大于 40% 和可见光峰值透过率大于 40%。这三个指标并不是相互独立的。然而, 大量研究工作都只针对其中某个或部分关键性能进行优化改进, 牺牲了其他关键参数的性能, 少有同时考虑三大核心要素的报道。如 Jin P 等^[8]通过掺钨把相变温度调节到了 30 °C 附近, 但在 2000 nm 处红外调节率只有 18%; 而 Balu R 等^[9]通过改变二氧化钒的厚度把红外调节率提高到了 70% 左右, 但因薄膜厚度为 300 nm, 可见光几乎无法透过; 而且相变温度在 68 °C 附近, 远高于室温。仅优化部分性能往往会导致其他性能变差。因此, 需要综合考虑膜系的各项性能。

无掺杂二氧化钒的典型相变温度是 68 °C^[10], 高于夏季玻璃的表面温度。因此, 薄膜不会发生相变, 没有红外透过率智能调节功能, 故不能实现冬暖夏凉的效果^[11]。相变温度可以通

过掺杂进行调节^[12]。通过对薄膜掺适量钨可把薄膜的相变温度调节到近室温, 但掺钨对红外调节率有一定的影响。随着掺钨量的增加, 红外调节率会降低^[13]。二氧化钒薄膜制备工艺的选择对薄膜性能影响很大。现今制备二氧化钒薄膜的方法有很多, 应用最多的是反应磁控溅射法^[14]和溶胶凝胶法^[15], 其中对氧含量的控制是成膜关键^[16]。

要提高红外调节率, 就需要增加二氧化钒薄膜的厚度, 但厚度的增加会使可见光的透过率下降。而可见光透过率过低又会导致采光效果差, 难以应用于智能窗。因此需要选择合适的掺杂量和二氧化钒薄膜厚度, 以兼顾相变温度和红外调节率。在此基础上, 再引入一层减反膜以提高可见光的透过率, 最终使三大关键指标均符合实用化要求。

1 实验

1.1 实验方案

为了使二氧化钒薄膜的相变温度、红外调节率和可见光峰值透过率三大关键指标都能达到实际应用的要求, 需逐个优化参数, 最后再进行综合调节。首先, 通过掺杂的方法把相变温度降下来, 本文以掺钨为主。此时需兼顾红外调节率参数, 确定掺杂比例, 使二者同时达到实际应用的要求。但此时可见光透过率往往不够高, 因此还需要专门针对可见光增加一层减反膜设计, 以提高可见光的透过率。但减反膜的引入会导致其他性能变化, 尤其是红外调节率的变化。

1.2 相变温度的调节

我们制备的不掺杂二氧化钒薄膜的红外调节率可达 58%(在 2400 nm 波长处), 但相变温度为 63.8 °C^[17], 离可实用的 45 °C 以下还有一定差距。为了获得相变温度接近室温的二氧化钒薄膜, 需要对其掺一定比例的钨。使用钒钨原子比为 98:2 的钒钨合金靶, 通过钒钨合金靶常温磁控溅射在玻璃衬底上沉积钒钨膜, 再经真空通氧退火, 可在玻璃衬底上获得掺钨的二氧化钒薄膜。薄膜的光学热滞回线如图 1 所示。从图中

可以看出, 钨已经成功进入二氧化钒薄膜中, 并且起到了降低相变温度的作用。相变温度为 32.6°C , 但薄膜在 2000 nm 波长处的红外调节率只有 21.6% 。

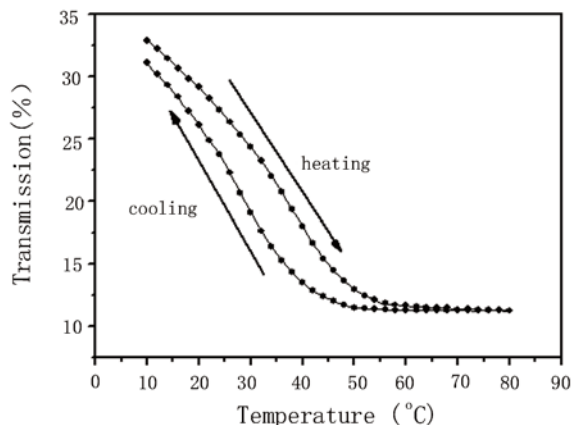
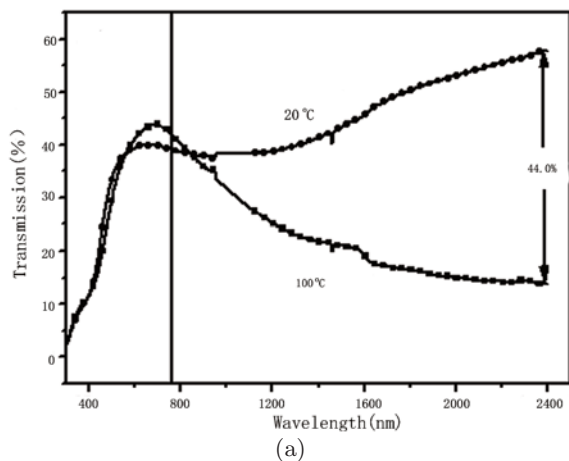


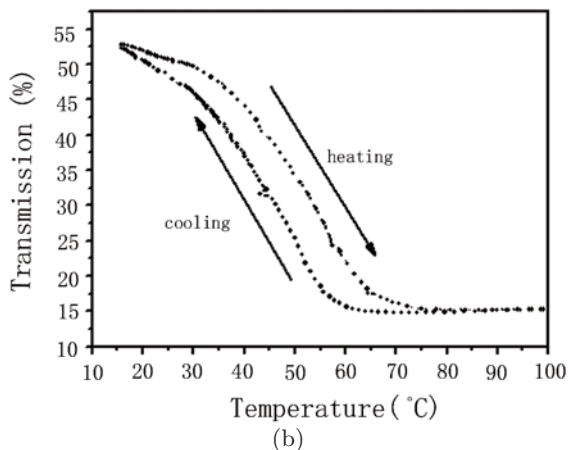
图 1 掺杂比为 2% 的掺钨二氧化钒的光学热滞回线

如果继续提高掺杂量, 虽然可以进一步降低相变温度, 但红外调节率会变得更低, 节能效果很差, 实用价值低。为了获得相变温度低、红外调节率高的薄膜, 必须选择合适的掺杂量, 以平衡相变温度和红外调节率这两个参数。我们通过研究纯金属钒靶与掺杂 2% 的钨钒 (原子比 $\text{V}:\text{W}=98:2$) 靶共溅射工艺, 获得了掺杂比适中的掺钨二氧化钒薄膜, 并使红外调节率达到了 44.0% , 如图 2 所示。

在钒靶的 500 W 与钒钨靶的 400 W 的功率配比下, 掺钨二氧化钒薄膜的相变温度为 49.3°C , 红外调节率仍然保持为 44.0% 。因此, 这种



(a)



(b)

图 2 钒靶 (功率 500 W) 与钒钨靶 (功率 400 W) 共溅射制备的掺钨二氧化钒 (a) 透射谱 (b) 在 2000 nm 处的光学热滞回线

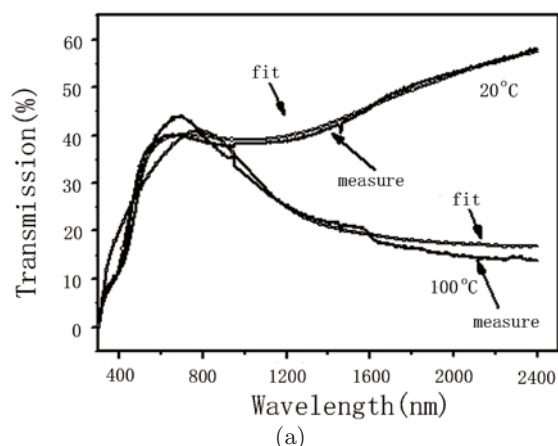
共溅射工艺可以对二氧化钒薄膜进行钨掺杂, 且能有效调节其相变温度。但在常温下该薄膜的可见峰值透过率只有 40.0% , 还不够高。通过减小薄膜的厚度虽然可以提高可见光的透过率, 但红外调节率会因受到影响而显著下降。因此, 只能通过引入减反膜来提高可见光的透过率。

1.3 可见光透过率的提升

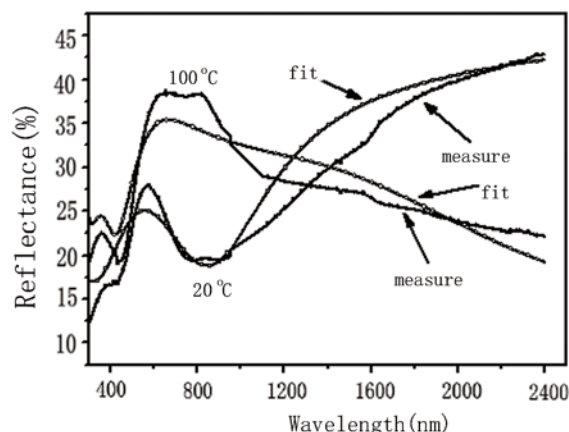
1.3.1 光学参数的提取

引入减反膜时, 采用不同的镀膜方法甚至不同的工艺制备出来的薄膜的光学性质差别很大, 尤其在相变前后差异更大。如果不采用真实的光学参数来模拟设计, 得到的结果往往与设计结果偏差很大, 起不到有效的指导作用。

因此, 为了使膜系设计接近实际情况, 首先要得到材料的真实光学参数。二氧化钒薄膜相变前后的光学性质截然不同, 特别是在近红外波段。相变前 (20°C 室温下) 薄膜的红外透过率较高, 而相变后 (100°C 高温下) 薄膜的红外透过率变得很低。因此, 二氧化钒的光学参数是随温度变化而变化的。我们在玻璃衬底上制备出了掺钨二氧化钒单层膜, 并采用 CODE 膜系设计软件, 根据薄膜在 20°C 下的透射谱、反射谱和在 100°C 下的透射谱、反射谱分别提取了薄膜相变前和相变后的光学参数折射率 n 和消光系数 k 。透射谱、反射谱测试曲线和相应的拟合曲线如图 3 所示。从图中可以看出, 反射谱和透射



(a)



(b)

图 3 掺钨二氧化钒薄膜的绝缘体相 (20 °C) 和金属相 (100 °C) 的拟合 (a) 透射谱拟合 (b) 反射谱拟合

谱都拟合得较好, 因此拟合出的折射率可以用于膜系设计。

图 4 为采用上述方法提取的二氧化钒绝缘体相和金属相的光学参数。从图中可以看出, 与光学介质类似, 二氧化钒绝缘体相的光学参数在可见光及近红外波段随波长的变化很小, 折射率 n 在 2.5~3 之间。与介质不同的是, 二氧化钒绝缘体相具有微弱吸收, 消光系数 k 在 0.5 左右。二氧化钒金属相的光学参数随波长的变化与金属的光学参数类似, 在红外波段自由载流子吸收明显, 折射率和消光系数都随波长的增大而增大。因此, 在红外波段, 二氧化钒在绝缘体相时对红外辐射的透过率大而在金属相时对红外辐射的透过率小。

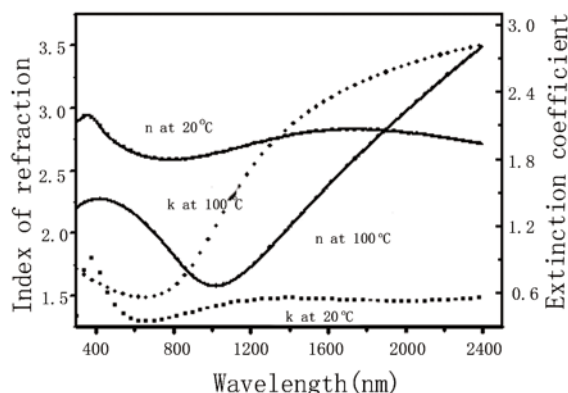


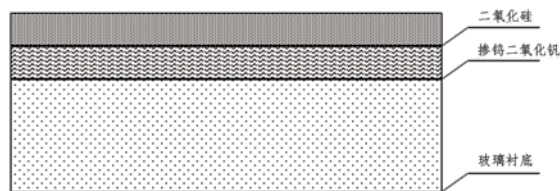
图 4 掺钨二氧化钒薄膜绝缘体相 (20 °C) 和金属相 (100 °C) 的折射率 n 和消光系数 k

1.3.2 减反膜设计

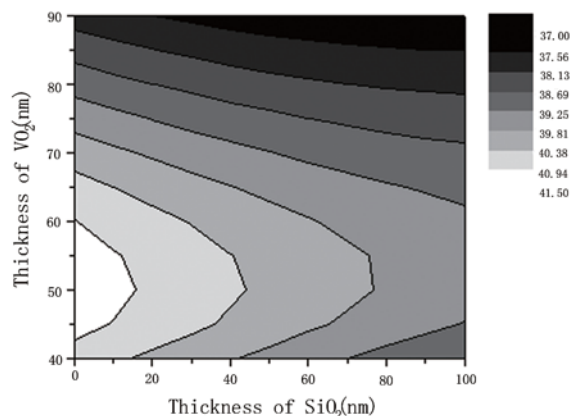
减反膜理论设计时采用的二氧化硅薄膜光学参数提取方法与 1.3 节的提取方法相同。基于二氧化硅薄膜的光学参数和高、低温两套二氧化钒薄膜的光学参数, 以在玻璃衬底上镀制一层掺钨二氧化钒薄膜和一层二氧化硅减反膜为基本模型, 如图 5(a) 所示, 采用 CODE 对薄膜的可见光透过率和红外调节率性能进行系统模拟研究。通过改变二氧化钒薄膜的厚度和二氧化硅减反层的厚度, 研究其对薄膜红外调节率、可见峰值透过率和金属相 (100 °C) 的影响。图 5(b)、5(c) 分别是红外调节率 (在 2400 nm 波长处) 和可见峰值透过率随掺钨二氧化钒层的厚度和二氧化硅减反层厚度的变化关系。

图 5(b) 表明, 当没有二氧化硅减反层 (即二氧化硅的厚度为 0) 时, 红外调节率随掺钨二氧化钒厚度的变化而变化。当掺钨二氧化钒的厚度小于 50 nm 时, 随着厚度的增大, 薄膜的红外调节率增加, 因为这时掺钨二氧化钒的量在变大, 调节能力变强。当其厚度大于 50 nm 时, 薄膜的红外调节率随掺钨二氧化钒厚度的增大而减小, 因为薄膜变厚之后, 吸收率变大, 总体透过率便下降, 从而导致红外调节率变小。当掺钨二氧化钒的厚度为 40~80 nm 时, 红外调节率大于 40.0%。二氧化硅减反层的引入对红外调节率会有一定影响, 会造成红外调节率轻微减小, 这是因为 0~100 nm 厚度的二氧化硅主要是针对可见波段进行减反的, 对红外调节率的影响非常有

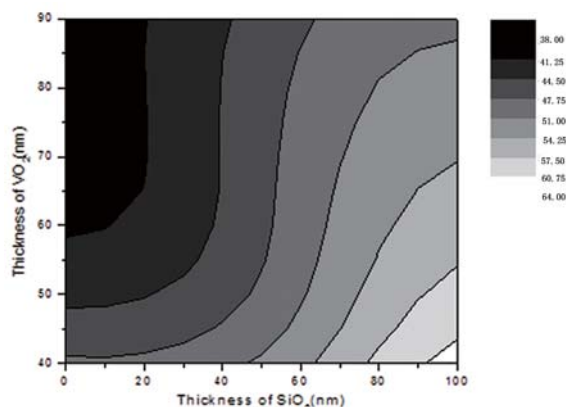
限。例如当掺钨二氧化钒厚度为 70 nm 时, 没有二氧化硅层时红外调节率为 40.1%, 当二氧化硅为 100 nm 时红外调节率为 38.8%, 两者仅相差 1 个百分点。



(a) 理论上的红外调节率 (在 2400 nm 波长处)



(b) 可见峰值透过率



(c) 随二氧化钒和二氧化硅薄膜厚度的变化

图 5 高性能智能窗膜系的示意图

在可见光波段, 二氧化硅减反层的影响非常明显, 如图 5(c) 所示。当二氧化钒的厚度在 70 nm 时, 无二氧化硅减反层时薄膜的可见峰值透过率为 39.9%, 而当二氧化硅减反层厚度为 100 nm 时, 膜系的可见峰值透过率为 55.0%。峰值透过率增加 15 个百分点, 提升了 37.8%。因此, 二氧化硅减反层的厚度主要对可见波段造成影响。

从模拟结果中可以发现, 当掺钨二氧化钒薄膜的厚度在 65~75 nm 之间、二氧化硅厚度在 40~60 nm 之间时, 红外调节率可以达到 38.7%~39.8%, 可见峰值透过率可以达到 44.7%~49.2%。其中, 当掺钨二氧化钒的厚度为 70 nm、二氧化硅厚度为 50 nm 时, 红外调节率为 39.3%, 可见峰值透过率为 46.8%。薄膜的综合性能优良, 因此选定该膜系进行实验验证。

1.4 膜系制备

根据理论模拟的结果, 选择掺钨二氧化钒的 70 nm 厚度和二氧化硅层的 50 nm 厚度进行实际镀膜实验。通过多靶磁控溅射镀膜系统^[13]在玻璃衬底上镀制掺钨金属钒薄膜, 然后在真空管式退火炉中退火生成二氧化钒薄膜。镀膜系统所用的钒靶和钒钨都是尺寸为 320 mm×140 mm 的平面靶, 其中钒靶的纯度为 99.99%, 钒钨靶中钒和钨的原子比是 98:2。衬底为普通浮法玻璃衬底。溅射工艺气体为氩气, 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, 钒靶溅射功率为 500 W, 溅射电压为 350 V, 钒钨靶的溅射功率为 400 W, 溅射电压为 309 V。镀膜完成后, 金属钒钨薄膜的厚度约为 50 nm。

把沉积在玻璃衬底上的金属钒钨薄膜样品置于大管径管式退火炉中。将退火炉抽真空到 1.5 Pa 后, 以每分钟 20 °C 的升温速率升温到 650 °C; 然后进入真空退火阶段, 保持恒温 60 min 后, 进入自然降温阶段; 当降温到 100 °C 之后, 再以每分钟 20 °C 的升温速率升温到 530 °C, 然后进入恒温退火阶段。在恒温退火过程中, 给炉内通入 20 sccm 氧气, 氧气的气压为 22 Pa, 恒温 30 min。恒温阶段结束后, 停止氧气通入, 进入自然降温阶段。当降温到 100 °C 之后, 充入空气, 取出样品。退火完成后, 将样品放入镀膜系统中镀制厚度为 50 nm 的二氧化硅减反层。

1.5 样品测试

膜系性能由变温光谱测试系统测试。采用 OceanOptics NIRQUEST256 近红外光谱仪测定膜系的变温光谱, 观察二氧化钒相变的光学热滞

回线, 标定膜系的相变温度和红外调节率; 采用 ideaoptics PG2000 可见光谱仪测定二氧化钒薄膜的室温透射谱和高温透射谱, 标定膜系的可见光透过率。

2 结果与分析

镀制膜系的室温 (20 °C) 和高温 (100 °C) 的透射谱如图 6 所示。由近红外透射谱可以发现, 室温时二氧化钒薄膜的红外透过率较高, 2400 nm 波长处的透过率为 51.0%。这是因为二氧化钒在室温下是单斜结构, 载流子浓度低, 自由载流子吸收很弱, 故其红外透过率高; 当温度超过相变温度后, 2400 nm 波长处的透过率为 10.6%, 二氧化钒发生相变, 由单斜结构变为四方结构, 载流子浓度变高, 自由载流子吸收增强, 故其红外透过率低。在 2400 nm 波长处, 红外调节率为 40.4%, 略高于模拟计算结果 39.3%。在可见光波段, 高温和低温时的透过率几乎一致, 在可见光波段峰值透过率为 46.3%。在 2400 nm 波长处, 高温金属相 (100 °C 时) 时的红外透过率低至 10.6%, 与模拟结果相符。因此, 此膜系具有很好的智能窗综合性能, 对高的太阳能红外入射量能起调节作用, 可以减少夏天制冷和冬天制热的耗能, 而且该膜有一定的可见光透过作用, 能够减少照明能耗。

光学热滞回线是薄膜在 2000 nm 波长处的透过率随温度变化的一条回线, 包含升温 and 降温过程, 可以准确反映掺钨二氧化钒的相变温度。我们镀制的膜系的光学热滞回线如图 7 所示。图中, 掺钨二氧化钒薄膜在升温过程中的相变温度为 41.8 °C, 在降温过程中的相变温度为 34.5 °C, 因此实际镀制膜系的相变温度为 38.2 °C。在夏天时, 全国大部分地区的最高温度都超过 30 °C, 而且在阳光直射的情况下, 玻璃表面温度会高于气温。因此, 这种膜系的红外透过率会随着气温的升高而降低, 可以作为智能窗薄膜, 起调节太阳能红外入射量的作用, 减少夏天制冷和冬天制热的能耗。

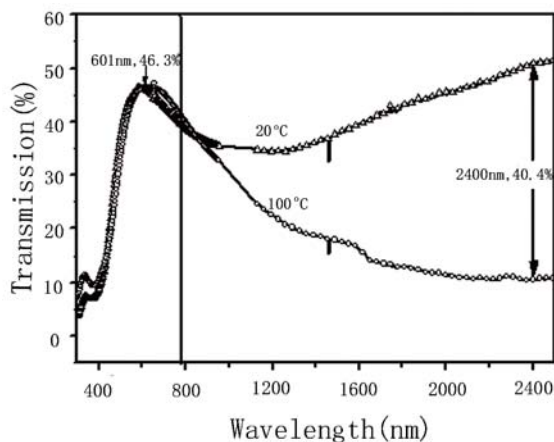


图 6 镀制的玻璃 /70 nm 掺钨二氧化钒 /50 nm 二氧化硅膜系在室温和高温下的可见光及近红外透射谱

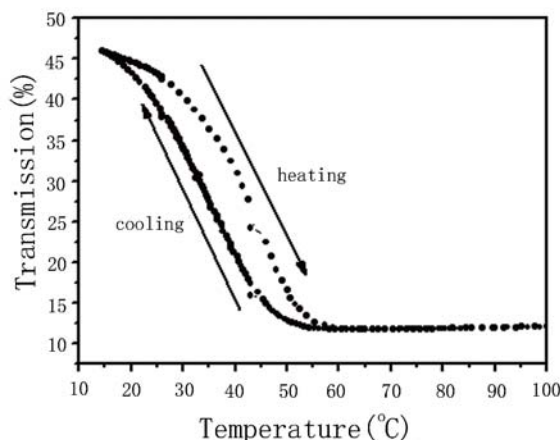


图 7 镀制的玻璃 /70nm 掺钨二氧化钒 /50nm 二氧化硅膜系的光学热滞回线

3 结论

结合二氧化硅减反膜层的设计, 首先从理论上模拟了掺钨二氧化钒薄膜各层膜的厚度对膜系性能的影响; 然后确定相变温度、红外调节率和可见光峰值透过率。综合性能良好的膜系为 70 nm 厚的掺 0.9% 钨的二氧化钒薄膜加上 50 nm 厚的二氧化硅减反膜。采用大面积多靶磁控溅射系统后, 实际镀制膜系的相变温度为 38.2 °C, 红外调节率为 40.2%, 可见峰值透过率为 46%, 高温金属相 (100 °C 时) 的红外透过率在 2400 nm 波长处低至 10.6%, 是一种性能优良、能够满足实际应用需求的智能窗薄膜。并且该膜系的制备方法与现有的大面积镀膜玻璃工艺兼容, 适合工业化生产。

(下转第 31 页)