

文章编号:1001-9014(2006)03-0199-04

# 纳米 VO<sub>2</sub> 薄膜的制备及其可见光透过率的改善

沈楠<sup>1</sup>, 李毅<sup>1,2</sup>, 易新建<sup>1,3</sup>

(1. 华中科技大学 光电子工程系,湖北 武汉 430074;2. 华中科技大学 控制科学与工程系,湖北 武汉 430074;  
3. 华中科技大学 图像识别与人工智能研究所,湖北 武汉 430074)

**摘要:**阐述了一种纳米 VO<sub>2</sub> 薄膜材料新型结构的制备方法.先用反应离子束溅射和退火工艺在玻璃基底上制备出具有相变特性的薄膜. HRTEM 及 XRD 显示这种薄膜含有纳米量级的 VO<sub>2</sub> 颗粒,四探针测试电阻温度关系表明该类材料相变温度已经靠近室温,变化温度下测得的红外透过曲线表明该材料在相变前后具有良好的红外光开关特性.再针对该薄膜材料较低的可见光透过率,提出 SiO<sub>2</sub> 减反膜设计,取得了较好的实验效果.为开展 VO<sub>2</sub> 薄膜材料在智能窗类光电产品的应用研究打下了基础.

**关键词:**二氧化钒薄膜;相变;离子束溅射;智能窗

**中图分类号:**TB381;TB43 **文献标识码:**A

## PREPARATION OF VO<sub>2</sub> FILMS WITH NANOSTRUCTURE AND IMPROVEMENT ON ITS VISIBLE TRANSMITTANCE

SHEN Nan<sup>1</sup>, LI Yi<sup>1,2</sup>, YI Xin-jian<sup>1,3</sup>

(1. Dept. of optoelectronic Engineering, HUST, Wuhan 430074, China;  
2. Dept. of Control Science&Engineering, HUST, Wuhan 430074, China;  
3. Institute for Pattern Recognition and Artificial Intelligence, HUST, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A method to deposit a new configuration of thermochromic VO<sub>2</sub> films material was described. By ion beam sputtering and annealing in reductive ambient, VO<sub>2</sub> films grown onto the glass substrate show an abrupt phase transformation. Nanometer-scale VO<sub>2</sub> grains are found under HRTEM and XRD observation. Four-point-test shows that the films' phase transition temperature has shifted towards room temperature. The transmittances measured on different temperatures also reveal that the material owns excellent switching response to infrared light at critical transition temperature. A design of SiO<sub>2</sub> anti-reflection coating is used to improve low visible transmittance of the films, which obtains a satisfying result in experiments. It is a basic study in the applications of VO<sub>2</sub> films to smart windows.

**Key words:** VO<sub>2</sub> thin films; phase transition; ion sputtering; smart windows

### 引言

能够根据环境温度的变化而改变太阳红外辐射能量的窗户称之为智能窗或者灵巧窗.利用智能窗可以按照需要调节进入室内的能量,它能根据室内温度自动调节对太阳光能的透过率.在冬天,当室内温度低时,红外光进入室内,提高室内温度;在夏天室内温度高时,智能窗自动降低红外光的透过率,阻止室内温度升高,起到冬暖夏凉的作用.据报道一个家庭如果把普通玻璃窗替换成智能窗,能节省 30% 的用电量,如果用在车辆上也能节省不少燃料.所以

各发达国家对该领域的研究工作十分重视<sup>[1]</sup>.

在智能窗发展过程中,热致相变型二氧化钒薄膜由于其具有独特的变色性能而受到人们越来越多的关注<sup>[2,3]</sup>.VO<sub>2</sub> 晶体在 68 °C 表现出晶系结构转变.由于晶系结构的变化,二氧化钒的光电性能也发生了很大的变化,而且这种变化可逆.当温度低于 68 °C 时,二氧化钒呈单斜晶系结构,为半导体相,红外光透过率大;当温度高于 68 °C 时,呈四方晶系结构,金属相,红外光透过率较小.二氧化钒薄膜在可见光的透过率一般为 30% ~ 40%.因此,二氧化钒材料虽然具备智能调节红外光强的性能,但是如果

收稿日期:2005-11-03,修回日期:2006-02-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60477040)

作者简介:沈楠(1981-),男,湖北武汉人,华中科技大学硕士,主要研究方向为红外传感器材料和 MOMES(微光机电系统).

Received date: 2005-11-23, revised date: 2006-02-27

要应用在窗户玻璃上必须解决以下两个问题:(1)有必要降低二氧化钒材料的相变温度  $68^{\circ}\text{C}$ , 最好稍高于室温。(2) 必须提高其可见光的透过率, 目标是  $40\% \sim 60\%$  的可见光透过率。

本文利用离子束溅射法和后退火工艺在玻璃基底上制备出具有优良热致相变光电性能的  $\text{VO}_2$  薄膜, 在制备过程中由于工艺方法的改进, 得到了不同与以往报道的纳米级材料组织结构, 这种  $\text{VO}_2$  薄膜的相变温度稍高于室温, 在红外光谱范围内, 低温态透过率(半导体相)和高温态透过率(金属相)相差较大; 在可见光区, 通过镀制  $\text{SiO}_2$  减反膜, 获得了令人比较满意的可见光透过率。通过相变热滞回线测试、电子显微镜分析和可见-红外发光谱分析, 增加了使该材料能够在智能窗上获得应用的可能性。

## 1 实验

### 1.1 薄膜制备

本实验样品是使用国产 LD-3 双 Kaufman 离子源溅射镀膜设备在玻璃基底上先镀一层氮化硅薄膜<sup>[4]</sup>, 然后在上述氮化硅薄膜上溅射沉积氧化钒薄膜, 最后在自制管式退火炉中退火后制备而成。

具体制备过程: 先将玻璃片通过标准的 RCA 清洗, 去除玻璃片表面的污染有机物、灰尘以及其他杂质; 采用通常的离子束溅射法, 在玻璃片上先沉积一层氮化硅薄膜, 实验采用氮化硅靶材, 溅射时间为 30 分钟。其薄膜厚度约为 300 纳米; 在上述氮化硅薄膜上沉积氧化钒薄膜, 溅射采用的靶材为 99.999% 的高纯钒靶, 溅射时间 20 分钟, 在氧气和氩气混合气氛中进行, 其薄膜厚度约为 200 纳米; 最后取出已沉积氧化钒薄膜的玻璃片, 在流动氩气氛中退火处理, 退火温度低于  $450^{\circ}\text{C}$ 。退火结束后, 衬底在氩气中自然冷却。

为了增加样品的可见光透过率, 在已获得的氧化钒薄膜样品上镀制  $\text{SiO}_2$  减反膜。采用氧化硅靶材,  $\text{SiO}_2$  薄膜厚度按光学减反膜设计原理镀制。

### 1.2 测试分析

采用 4 探针电阻率测试仪、日本 JSM-5610LV 扫描电子显微镜、日本 JEM-2010(HT) 透射电子显微镜、日本 XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 测试样品的电学性能和结构。又分别采用日本 HITACHI 公司的双光束紫外/可见分光光度计和美国尼高利公司的 NEXUS 智能傅里叶红外/近红外光谱仪, 测试样品从可见到红外光透过率的变化情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应机理

采用离子束溅射和退火工艺制备  $\text{VO}_2$  薄膜材料, 与参考文献[4]制备方法的不同在于: 文献[4]是先溅射钒膜, 然后在氧的气氛下退火, 其反应是  $\text{V} + \text{O}_2 \rightarrow \text{VO}_2$ , 属于氧化反应。而我们的溅射过程是直接含氧的气氛下进行, 生成了以  $\text{V}_2\text{O}_5$  为主的高价氧化物薄膜, 然后在氩的气氛下退火, 发生了高价氧化物的热分解反应, 例如  $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{VO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  等。

### 2.2 电学性能及结构表征

电阻温度曲线如图 1 所示。在图 1 中, 曲线 1 (●) 代表升温情况下的电阻温度曲线, 曲线 2 (■) 代表降温情况下的电阻温度曲线。从图中可以看出, 在低温(半导体态)及高温(金属态)下两曲线部分重合, 中间形成热滞回线区。

从上述样品我们可以看到, 通过此种工艺制备的薄膜相变温度已经前移到靠近  $30^{\circ}\text{C}$ , 电阻的转变达到 2 个数量级以上。

图 2 表示了高分辨率透射电子显微镜照片。从中可以看出, 所制备的薄膜为多晶薄膜, 晶粒非常细小, 达到纳米量级。这说明我们制备的  $\text{VO}_2$  薄膜不同于以往的实验报道(晶粒一般为微米大小), 得到的是一种新型的纳米晶粒薄膜材料, 并且具有良好的可重复性。

为了研究薄膜的成分, 对样品进行 XRD 试验, 结果如图 3 所示。

图 3 表示了样品的成分分析。XRD 测试谱中有

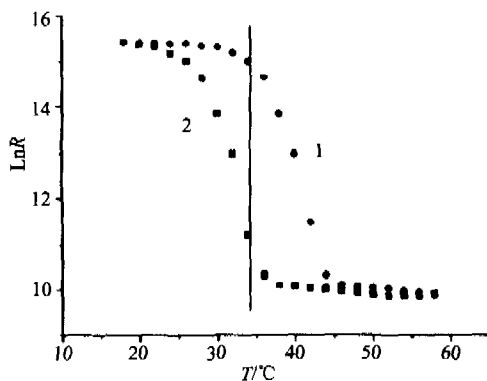


图 1 相变温度为  $34^{\circ}\text{C}$  样品的电阻温度曲线  
1——升温曲线(●) 2——降温曲线(■)

Fig. 1 The dependence of temperature resistance of the sample with phase transition temperature at  $34^{\circ}\text{C}$   
1——temperature increasing curve(●) 2——temperature decreasing curve(■)

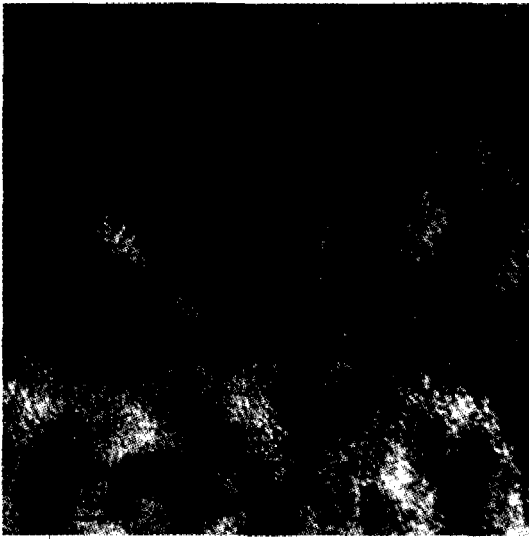


图2 样品的 HRTEM 显微形貌图  
Fig. 2 The HRTEM microphotography of sample

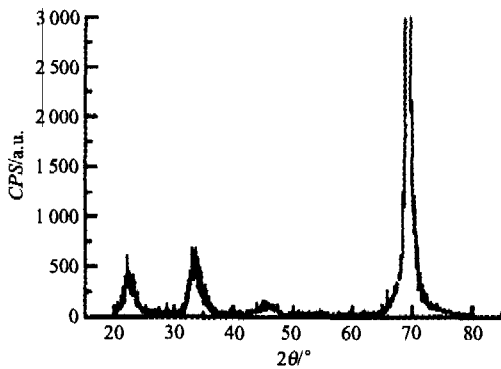


图3 样品的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD spectra of sample

VO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰出现,说明此工艺制备的材料中含有少量的 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 在衍射谱底部的一些宽峰,一般来说它们对应着一些非晶体. 其中可能也有少量其它钒的氧化物.

VO<sub>2</sub> 薄膜的相变温度一般通过掺杂进行调节<sup>[5,6]</sup>,掺入高价态离子(如 Nb<sup>3+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, W<sup>6+</sup> 等)可降低其相变温度. 这里,我们改变思路做新的尝试,无需掺杂,只调节沉积工艺参数来改变薄膜的晶体结构,得到了纳米结构的物相. 同时我们发现它们的相变温度向室温转移. 这种材料具有比较好的热致变色效果,并且这种变化是可逆的.

### 2.3 光学性能

样品透过率在相变前后变化趋势如图4和图5所示. 图4为样品在相变前后的可见光透射特性,图5为样品在相变前后的红外光透射特性[分别在

16℃(相变前温度)和40℃(相变后温度)下测量得到]. 在可见光500nm以上,相变后透过率有一定提高. 在红外光区,低温下2500nm附近透过率达到73%;在高温下,氧化钒薄膜由于呈现金属相,薄膜的光谱透过率显著下降,在2500nm附近透过率小于15%,由此可以看出,我们的氧化钒薄膜红外波段的光谱透过率在高低温时最大改变接近60%,在冬夏两季可起到自动调节室内温度的作用.

由以上电学性能和光学性能分析表明,我们制备的二氧化钒薄膜相变温度已经接近室温,并对红外光有良好的开关特性,但是其可见光透过率仍然偏低. 一种解决办法是对二氧化钒薄膜进行氟离子置换,但是据国外文献报道这种方法透过率的增加仍然不够大,大概在35%左右<sup>[7]</sup>. 另一种方法是在二氧化钒薄膜上镀制合适的减反膜<sup>[8]</sup>,这方面不仅国内还没看到文献报道,而且国外研究的也比较少.

### 2.4 镀制 SiO<sub>2</sub> 减反膜后其可见光透过率

经过一系列实验,我们发现减反膜的厚度在100~300nm之间是比较合适的. 图6为未镀减反膜

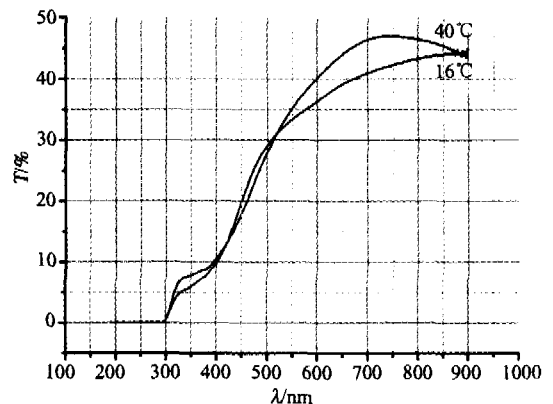


图4 样品在相变前后的可见光透射特性  
Fig. 4 Visible transmittance spectra of sample before and after phase transition

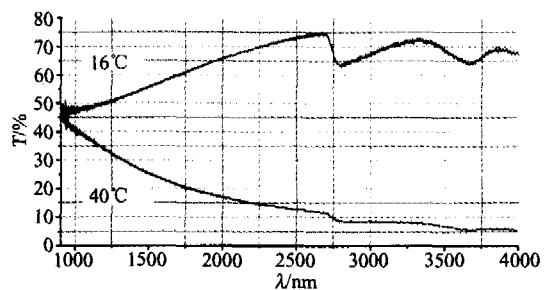


图5 样品在相变前后的红外光透射特性  
Fig. 5 Infrared transmittance spectra of sample before and after phase transition

与镀了减反膜的样品在相变前后可见光的透射谱. 从图中可以看出, 低温时(半导体相)650nm 处的透过率由 39% 增大到 61%, 并且高温时(金属相)透过率也从 44% 增大到 58%, 可见光透过率(500 ~ 760nm)得到了明显的改善.

我们认为减反膜的作用有两个: 减少了样品的反射率; 使透过率的峰值向可见光段(380 ~ 760nm)偏移. 同时我们还观察到, 无论是低温(半导体相)还是高温(金属相),  $\text{SiO}_2$  减反膜都能较好的改善样品的透过率性能.

$\text{SiO}_2$  减反膜并不会降低氧化钒薄膜的红外开关性能<sup>[8]</sup>, 这种开关效应甚至会更加明显, 一种解释是在镀制  $\text{SiO}_2$  减反膜的时候, 氧化钒薄膜晶粒有个再结晶的过程, 从而加强了氧化钒薄膜的红外开关性能, 其中的机理需要作进一步研究. 同时其他透明薄膜如  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ <sup>[7]</sup> 等能否更好的改善氧化钒薄膜样品的可见光透过率, 这也是我们以后研究的主要内容.

### 3 结论

通过以上分析, 我们可以看出二氧化钒薄膜是一种很好的智能窗材料. 我们看到二氧化钒相变温度的降低、可见光透过率的提高以及相变前后的红外开关特性对二氧化钒材料在智能窗方面的应用起

着关键性的作用. 本文提供了一种在玻璃基底上镀氧化钒薄膜的工艺方法, 既综合了离子束溅射法的优点, 又利用了退火法的优点, 离子束溅射法可以制备均匀致密的薄膜, 而退火法相对于掺杂法更易于调整薄膜的相变点且工艺也更简单易行. 从电阻温度曲线可以看出, 此种薄膜的相变点已经明显向室温靠拢, 达到 30℃ 左右; 通过 SEM 和 HRTEM 分析表明, 该薄膜致密均匀, 晶粒细小, 已经达到纳米数量级. 在红外光谱范围内, 高温态透过率和低温态透过率相差比较大, 最大改变接近 60%; 针对该薄膜材料在可见光波段较低的透过率, 设计了一种  $\text{SiO}_2$  减反膜, 使其可见光区透过率(500 ~ 760nm)得到了明显的改善. 这类材料在智能窗领域、光电转换材料、光存储、激光保护和视窗太阳能控制方面有广泛的应用前景.

### REFERENCES

- [1] Gang Xu, Ping Jin, Masato Tazawa, *et al.* Optimization of antireflection coating for  $\text{VO}_2$ -based energy efficient window [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **83**(1): 29—37.
- [2] WANG Hong-Chen, YI Xin-Jian, CHEN Si-Hai, *et al.* Fabrication of 128-element uncooled  $\text{VO}_x$  thermal IR detectors [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (王宏臣, 易新建, 陈四海, 等. 128 元非制冷氧化钒红外探测器的制作. *红外与毫米波学报*), 2004, **23**(2): 99—102.
- [3] PAN Mei, ZHONG Hong-Mei, WANG Shao-Wei, *et al.* Influence of oxygen content on the properties of crystal lattice and phase transition in  $\text{VO}_{2-x}$  nanopowders [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (潘梅, 钟红梅, 王少伟, 等. 氧含量对  $\text{VO}_{2-x}$  晶格特性和结构相变影响的研究. *红外与毫米波学报*), 2005, **24**(2): 93—96.
- [4] WANG Hong-Chen, YI Xin-Jian, HUANG Guang, *et al.* A new method for preparation of vanadium oxide thin film [J]. *Semiconductor Optoelectronics* (王宏臣, 易新建, 黄光, 等. 一种制备氧化钒薄膜的新工艺. *半导体光电*), 2003, **24**(4): 280—282.
- [5] Burhard W, Christmann T, Meyer BK. W- and F-doped  $\text{VO}_2$  films studied by photoelectron spectrometry [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **345**(2): 229—235.
- [6] Jin P, Tazawa M, Keyama M, *et al.* High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method [J]. *Materials Research Bulletin*, 1996, **34**(2): 335—340.
- [7] Khan KA, Granqvist CG. Thermochromic sputter-deposited vanadium oxyfluoride coatings with low luminous absorbance [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(1): 4—6.
- [8] Lee MH, Cho JS. Better thermochromic glazing of windows with anti-reflection coating [J]. *Thin Solid Film*, 2000, **365**(1): 5—6.

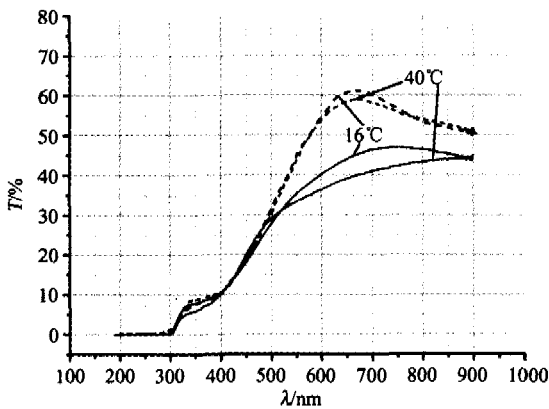


图6 未镀减反膜(实线)和镀了减反膜(虚线)的样品在相变前后的可见光透射谱  
Fig.6 Visible transmittance spectra of sample before and after phase transition with(dashed curves) and without(solid curves) anti-reflection coating