

TiO₂ 缓冲层对掺钨氧化钒热敏智能玻璃的制备及性能影响*

刘 涛¹, 李合琴¹, 刘 丹¹, 武大伟¹, 吕晓庆¹, 宋泽润²

(1. 合肥工业大学, 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中国电子科技集团公司 43 研究所, 安徽 合肥 230022)

摘 要: 用直流磁控溅射法在玻璃基片上先沉积 TiO₂ 缓冲层, 再用直流 / 射频反应磁控共溅射法制备掺钨 VO_x 薄膜, 然后在氮气中退火。用 X 射线衍射、原子力显微镜、紫外可见光分光光度计、红外光谱仪等对薄膜的结构、表面形貌、光透过率等进行测试分析。结果表明: 在溅射气压为 1 Pa, 氧氩气体比例为 1:4, Ti 靶采用 100 W 直流电源时, 所制备的 TiO₂ 缓冲层上的掺钨 VO_x 薄膜致密, 晶粒大小均匀。掺钨 VO_x 薄膜样品的相变温度降低至 35℃, 可见光透过率较高, 对红外光的屏蔽效果明显。

关键词: 掺钨 VO_x 薄膜; TiO₂ 缓冲层; 直流/射频反应磁控共溅射; 光透过率

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2011)06-0021-04

Effects of TiO₂ buffer layers on the preparation and properties of W-doped VO_x thermosensitive intelligent glass

LIU Tao¹, LI He-qin¹, LIU Dan¹, WU Da-wei¹, LV Xiao-qing¹, SONG Ze-run²

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. No.43 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Hefei 230022, China)

Abstract: The TiO₂ buffer layers were deposited on glass substrates by magnetron sputtering, next W-doped VO_x thin films were deposited on them by direct current/radio frequency reactive magnetron co-sputtering, and then annealed in nitrogen atmosphere. The surface morphology, phase structure and light transmittance were investigated by atomic force microscopy, X-ray diffraction, ultraviolet visible spectrophotometer and infrared spectrometer. The results show that the prepared W-doped VO_x thin film is compact with uniform grain size when the sputtering pressure is 1Pa, the ratio of oxygen to argon is 1:4, and Ti target DC power is 100W. At the same time the phase transition temperature of the sample is reduced to 35℃ with high light transmittance, and the shielding effect of infrared light is obvious.

Key words: W-doped VO_x thin film; TiO₂ buffer layer; direct current/radio frequency reactive magnetron co-sputtering; light transmittance

VO₂ 在 68℃ 左右发生可逆相变^[1], 由单斜半导体结构转变成金红石金属结构, 并伴随着光学、电学等性能的突变^[2]。温度低于 68℃ 时 VO₂ 对红外光具有高透射性, 而高于 68℃ 时则对红外光具有高反射性, 基于这一特性 VO₂ 薄膜可应用于智能窗, 冬天温度低, 红外光线可进入室内, 提升了室内温度; 夏天温度高, 红外光线通过智能窗的透过率降低, 阻止了室内温度的提升, 起到冬暖夏凉的功效^[3]。

TiO₂ 具有高的化学稳定性和热稳定性, 在可

见光波段有很高的透射率, 对制备的 VO₂ 薄膜样品有增透作用, 且 TiO₂ 热膨胀系数居于玻璃和 VO₂ 之间, 适于做缓冲层以提高膜基结合力。此外, VO₂ 的相变温度可通过掺杂得到改变^[4-6], 本实验通过掺钨降低 VO₂ 薄膜的相变温度^[7-8], 以便能在室温下使用。

1 试验

试验使用 FJL560B1 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备, 基片为载玻片, 靶材为纯度

收稿日期: 2011-08-07

作者简介: 刘涛(1986-), 男, 安徽省安庆市宿松县人, 硕士生。 通讯作者: 李合琴, 教授, 博士生导师。

* 基金项目: 国家“973”项目(2008CB717802); 安徽省自然科学基金(090414182, 11040606M63)和安徽省高校自然科学基金(KJ2009A091)。

99.9%的金属钽、钨、钛。所用气体为纯度 99.99%的 O₂ 和 Ar。沉积薄膜前,将基片依次经过丙酮、酒精、和去离子水超声清洗各 15 min。试验本底真空 1.0× 10⁻⁴ Pa,溅射镀膜前靶材预溅射 10 min。试验首先制备 TiO₂ 缓冲层,采用直流电源,通过改变氧氩气体比例制备不同工艺参数 TiO₂ 缓冲层,再在 TiO₂ 缓冲层上用双靶反应共溅射制备掺钨 VO₂ 薄膜,分别制得样品 1、2、3、4 以及无 TiO₂ 缓冲层的掺钨 VO₂ 薄膜样品 5,工艺参数如表 1 所示。所有制备的样品均经 450℃ N₂ 保护气氛退火 2 h。

表 1 薄膜样品的制备工艺参数

Table 1 Process parameters of the samples

样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
TiO ₂ 缓冲层的制备参数	氧氩比	1:4	1:2	3:4	1:1
	其他参数	溅射气压 1.0 Pa,功率 100 W,溅射时间 10 min			
掺钨 VO ₂ 薄膜的制备参数	溅射气压 1.5 Pa,氧氩比 1:30,W靶溅射功率 10W,V靶溅射功率 100W,时间 30min				

采用 D/Max-γ B 型 X-ray 衍射仪 (Cu Kα, λ = 0.15406 nm) CSPM4000 型原子力显微镜(AFM),精密电桥 JUV-2550 紫外可见分光光度计, Spectrum-100 傅里叶红外光谱仪 对样品的结构、形貌、电阻、可见光透过率以及红外透过率等进行表征分析。

2 实验结果与分析

2.1 AFM 分析

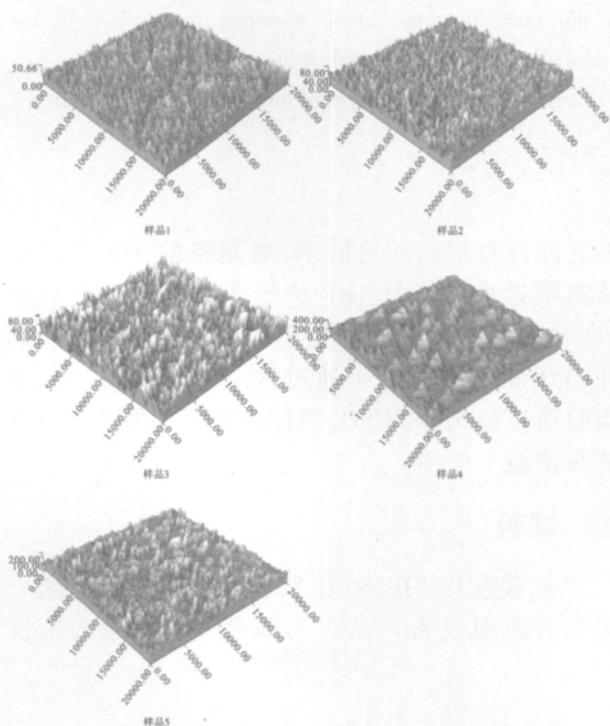


图 1 样品 1-5 的 AFM 图片

Fig.1 AFM images of the samples(1-5)

图 1 为样品 1-5 在 20000 nm× 20000 nm 范围内原子力显微镜测试的三维形貌图,样品 1-5 的平均粗糙度、颗粒的平均直径、颗粒的平均高度的分析报告如表 2 所示,添加了 TiO₂ 缓冲层后,VO₂ 薄膜生长致密,表面粗糙度降低,晶粒细小,成膜质量好。但随着制备 TiO₂ 缓冲层的氧氩比的增加,薄膜的均方根粗糙度变大,颗粒增大。因此,制备 TiO₂ 薄膜时的氧氩比例参数,对最终生成的掺钨 VO₂ 薄膜的粗糙度有着重要影响,样品 1 有最低的粗糙度和最小的平均粒径。

表 2 样品的 AFM 分析

Table 2 AFM analysis of the samples

样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
均方根粗糙度/nm	12.1	14.1	15	37.5	27.4
颗粒平均直径/nm	65.7	218	301	354	298
颗粒平均高度/nm	258	90.7	53.2	231	138

2.2 紫外可见光谱分析

在可见光谱区内,TiO₂ 薄膜具有较高的折射率(2.0~2.7)和较低的吸收率,透明波段中心(波长为 550 nm)与太阳光的可见光谱波段基本相符合的特点^[9],因此具有减反性和增透性的 TiO₂ 薄膜是作为智能玻璃缓冲层的理想材料。采用型号 UV-2550 紫外可见分光光度计,在室温下对样品 1-5 进行 400 nm~750 nm 波段可见光透过率测试,如图 2 所示。样品 1 透过率明显高于其它样品,在 600 nm 左右处,透过率为 65%,与未添加 TiO₂ 缓冲层的样品 5 相比,增透作用明显。但随着制备 TiO₂ 氧流量的增加,薄膜样品的粗糙度增加,从而增加了样品对可见光的散射,使样品的透射率降低,故样品 1 作为智能玻璃的性能最优,现对样品 1 及样品 5 进行其它性能的对比测试。

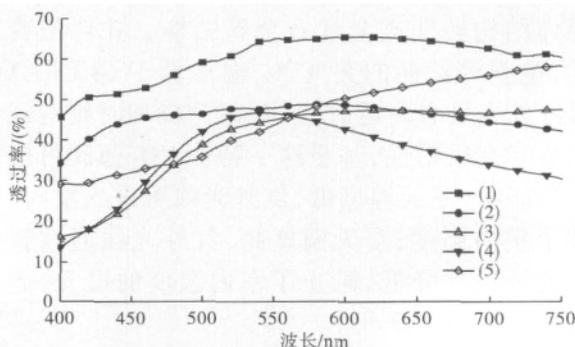


图 2 样品 1-5 的可见光透过率

Fig.2 The visible light transmittance of the samples(1-5)

2.3 XRD、电阻温度特性曲线及 FTIR 图谱分析

2.3.1 XRD 分析

图 3 为样品 1 和样品 5 的 XRD 衍射图,如

图 3 样品 5 所示, 掺 W 后薄膜的主要组成相为 VO₂, 同时出现了钒的低价氧化物 V₆O₁₁、V₄O₇、V₇O₁₃ 及 W 氧化物 WO₃ 的衍射峰, 说明掺杂的 W 元素部分生成了 WO₃ 夹杂于薄膜中。样品 1 的 XRD 图中在 45.72° 处出现 TiO₂ 的(302)晶面衍射峰。样品 5 中 VO₂ 的衍射主峰为 12.08° 处的(211)和 26.36° 处的(120), 半峰宽分别为 0.211°、0.111°, 其强度分别为 625 和 1550; 样品 1 添加 TiO₂ 缓冲层后 VO₂ 的衍射主峰为 12.1° 的(211)和 26.28° 处的(120), 半峰宽分别为 0.239° 和 0.114°, 其强度分别为 870 和 1630。表明添加 TiO₂ 缓冲层后, 衍射主峰的位置基本保持不变, 半峰宽也基本没改变, 但 VO₂ 衍射峰的强度明显高于薄膜样品 5, 表明添加 TiO₂ 缓冲层后制备的 VO₂ 薄膜的结晶性要明显优于未添加缓冲层的 VO₂ 薄膜。

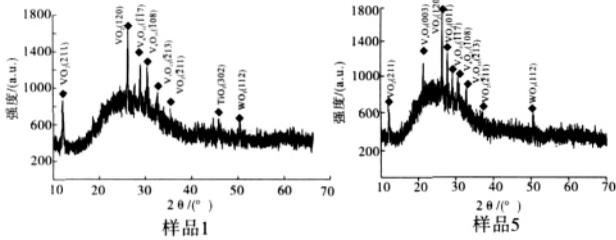


图 3 样品 1 和样品 5 的 XRD 图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of sample 1 and sample 5

2.3.2 电阻温度曲线

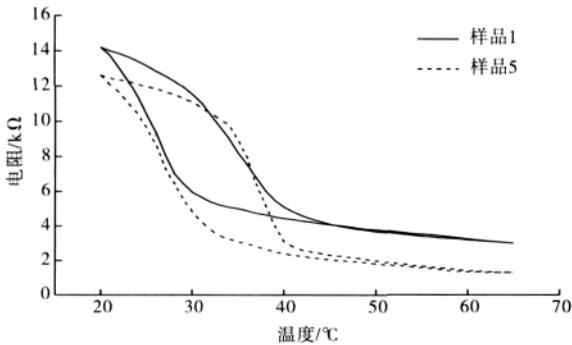


图 4 样品 1 和样品 5 的电阻—温度曲线

Fig.4 Resistance-temperature curves of sample 1 and sample 5

图 4 为样品 1 和 5 的电阻温度特性曲线, 样品 1 在 35°C 发生相变, 样品 5 在 37°C 发生相变, 相变前后电阻值突变效果明显, 表明通过掺钨, VO₂ 薄膜的相变温度降低, 而通过添加 TiO₂ 缓冲层后, 能使相变温度进一步降低。样品 1 电阻值在相变前后皆高于样品 5, 在室温(25°C)时电阻值为 13.1 kΩ, 相变后(40°C)为 5.1 kΩ, 而样品 5 室温时电阻值为 11.9 kΩ, 相变后为 3.1 kΩ。此外样品 1 的相变热滞宽度(12°C)小于样品 5 的相变热滞宽度(16°C), 热滞宽度与 VO₂ 薄膜的晶粒结构有关, 晶粒尺寸大、及取向分布越宽则热滞温宽越

大^[10], 表明在 TiO₂ 缓冲层上生长的多晶 VO₂ 薄膜晶粒尺寸比较均匀。

2.3.3 FTIR 图谱

在低于相变温度时, 由于半导体禁带的存在使得 VO₂ 薄膜对光子有一定透过率, 尤其红外波段的光子透过率相对较高, 通过掺杂引入了 W⁶⁺, 在 VO₂ 晶体中形成了区域性能级, 区域能级上的电子容易受激发跃迁至导带, 成为离域电子, 将吸收不同波段光子的能量, 从而使掺杂 VO₂ 薄膜的光透过率减小^[4]。采用 Spectrum-100 傅里叶红外光谱仪对样品 1 和 5 进行在 450~4000(cm⁻¹)波数范围的红外光谱透过率进行测试, 如图 5 所示。

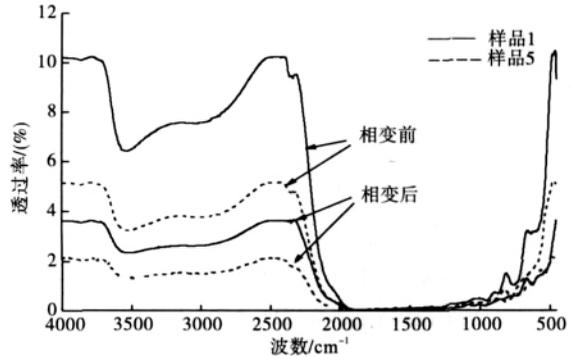


图 5 样品 1 和 5 在相变前后的红外透过率

Fig.5 Infrared transmittance of sample 1 and sample 5 before and after phase transition

样品 1 在波数 4000(cm⁻¹)处室温时和相变后(40°C)的红外透过率分别为 10.2%和 3.6%, 而样品 5 在室温时和相变后红外透过率分别为 5.1%和 2.1%, 样品 1 比样品 5 相变前后的红外透过率都有提升, 尤其是室温时的透过率提升更明显。VO₂ 对红外的屏蔽效果可采用相变前后红外光的相对透过率来评价^[11], 如式所示: $\tau(\lambda) = \frac{T_{LH} - T_{HL}}{T_{HL}}$ 式中 T_{LH} 表示相变前的透过率, T_{HL} 表示相变后的透过率^[12]。则样品 1 和样品 5 在波数 4000(cm⁻¹)处红外相对透过率分别为 64.6%和 58.8%, 可见样品 1 对红外的屏蔽效果要优于样品 5。

3 结论

实验在 TiO₂ 缓冲层制备出了性能优良的掺钨 VO₂ 智能玻璃样品, 得出的结论如下:

- (1) 在 TiO₂ 缓冲层上生长的 VO₂ 薄膜样品晶粒致密均匀, 表面粗糙度较低, 晶粒的结晶性变好。
- (2) 掺钨 VO₂ 薄膜在 37°C 发生相变; 添加 TiO₂ 缓冲层后, 在 35°C 发生相变, 且电阻值提高, 相变前后阻值突变明显, 热滞有所缩小。

(3) 添加 TiO₂ 缓冲层后掺钨 VO₂ 薄膜光学性能提高,在 600 nm 左右可见光透过率为 65%,相变前后红外光相对透过率在 4000 cm⁻¹ 处为 64.6%,屏蔽效果更加明显。

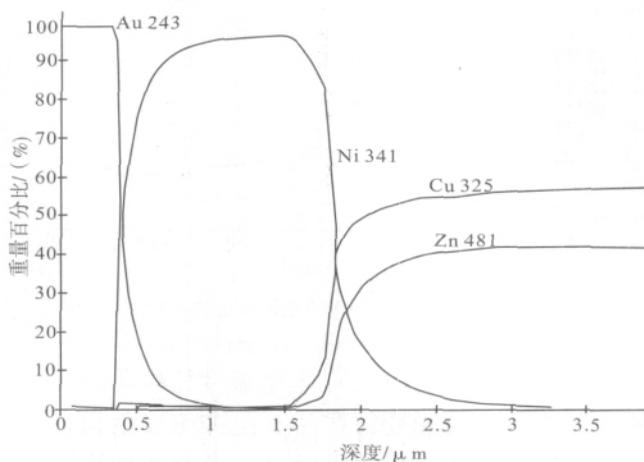
参考文献

[1] Morin F J. Oxide which show a metal-insulator transition at the neel temperature[J]. Phys Review Letter, 1959, 13 (1):34- 36.
 [2] Nagashina K, Yanagida T, Tanaka H *et al.* [J]. J Appl Phys, 2006, 100(6):063 714.
 [3] 刘东青, 郑文伟, 程海峰, 等. 热致变色二氧化钒薄膜的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23:105- 114.
 [4] 范樵乔, 黄维钢, 涂铭旌. 掺杂 VO₂ 的特性、制备方法及应用[J]. 四川冶金, 2006, 28(3):13- 16.
 [5] 尚东, 林理彬, 何捷, 等. 特型二氧化钒薄膜的制备及电阻温度系数的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2005, 42(3):523- 527.
 [6] Nag J, Haglund R F. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles [J]. Journal of Physics, 2008, 20

(26):1- 14.
 [7] Soltani M, Chaker M, Haddad E *et al*, Margot J. Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(11): 1958- 1960.
 [8] Burkhardt W, Christmann T, Franke S *et al.* Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films[J]. Thin Solid Films, 2002, 402:226- 231.
 [9] 王鹤, 杨宏, 于化丛, 等. 单晶硅太阳能电池纳米晶减反膜的研究 [J]. 固体电子学研究与进展, 2003, 23(3) : 316- 319.
 [10] Jiang L J. A micromachined thermo-optical light modulator based on semiconductor-to-metal phase transition [D]. United States: New Jersey Institute of Technology, 2004.
 [11] Guinneton F, Sauques L *et al.* [J]. Thin Solid Films, 2004, 446:287- 295.
 [12] 黄维刚, 王燕. 磁控溅射法在玻璃基片制备 VO₂ 薄膜的结构与性能[J]. 功能材料, 2010, 5(41):797- 799.

辉光放电发射光谱法材料表面逐层分析

本单位专业从事材料分析测试,拥有一大批先进进口仪器和专业的技术团队,可对各种材料(有机高分子材料、金属材料、有机溶剂等)进行定性定量分析与性能测试。其中辉光放电发射光谱仪,可对样品进行表面剖析,逐层检测材料表面不同层面上的化学成分以及材料表面覆盖层厚度,可快速检测材料表面或基体中的大部分金属元素与 C、N、O、P 等非金属元素,检测厚度范围从几十纳米到 100 多微米。本中心在真空镀膜检测领域内拥有科研院所、电镀企业等广泛的客户,竭诚提供各种镀层分析入其他项目的检测服务。



上图为黄铜基体上镀镍与金复合镀层的样品分析图谱

温州市工业科学研究院分析测试中心
 地址:温州市鹿城区水心十七中路 69 号

邮编:325028 电话/传真:0577-88528625