

纳米 VO₂/ZnO 复合薄膜的热致变色特性研究*

朱慧群¹⁾²⁾ 李毅^{1)3)†} 周晟¹⁾ 黄毅泽¹⁾ 佟国香¹⁾ 孙若曦¹⁾

张宇明¹⁾ 郑秋心¹⁾ 李榴¹⁾ 沈雨剪¹⁾ 方宝英¹⁾

1) (上海理工大学, 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

2) (五邑大学, 应用物理与材料学院, 江门 529020)

3) (上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093)

(2011年5月9日收到; 2011年6月16日收到修改稿)

为提高 VO₂ 薄膜的热致变色性能, 采用纳米结构和复合结构二者相结合的方法, 通过磁控溅射技术先在玻璃衬底上制备高(002)取向 ZnO 薄膜, 再在 ZnO 层上室温沉积钒金属薄膜, 最后经热氧化处理获得纳米结构 VO₂/ZnO 复合薄膜. 利用变温拉曼光谱观察分析了 VO₂/ZnO 薄膜相变前后的晶格畸变和键态的演变过程, 讨论了薄膜的结构与热致红外开关特性和相变温度的内在关系. 结果显示, 与相同条件获得的同厚度的单层 VO₂ 薄膜相比, 纳米 VO₂/ZnO 复合薄膜具有高(002)取向, 相变前后的红外透过率差值增加 2 倍, 热滞宽度收窄约 5 °C, 相变温度降低约 8 °C. 研究结果表明这种纳米复合薄膜既可显著增强 VO₂ 薄膜的红外光开关调制能力, 同时又能明显降低薄膜的相变温度.

关键词: ZnO, VO₂, 纳米复合薄膜, 热致变色, 拉曼光谱

PACS: 81.07.-b, 81.15.Cd, 68.55.-a, 74.25.nd

1. 引言

VO₂ 是目前极具潜力和实用价值的热致变色材料^[1], 具有金属-绝缘体可逆相变特性(MIT), 常规相变临界温度为 68 °C 与室温最接近, 相变时, 由单斜晶相变成四方金红石相, V-V 金属键变为 V-V 共价键, 电导率、光吸收、磁化率、折射率等物理性质均发生较大变化, 而且材料生长温度低, 在太阳能智能控温材料、建筑智能窗、储热、光电开关、激光防护、红外探测、热敏元器件、光储存等有广阔的应用前景^[1-4].

VO₂ 薄膜的生长方法有磁控溅射^[5]、化学气相沉积^[6]、溶胶凝胶^[7]、离子注入^[8]和脉冲激光烧蚀(PLD)^[9,10]. 由于钒的氧化物非常复杂, 晶化程度、取向生长、颗粒大小、价态、纯度、化学计量配比等调控难度高, 导致这些方法生长的 VO₂ 薄膜其结构和性能差异很大, 一些热致变色特性明显的 VO₂ 薄

膜普遍比较厚, 热滞宽度比较宽, 可见光透光性较差, 相变温度偏高. 掺杂在一定程度上能降低相变温度, 但红外透过率差值大多受影响. 很多衬底上生长的 VO₂, 晶态、晶界和基底热容量会强烈影响红外透过率差值和相变时热滞, 采用单晶衬底(如蓝宝石^[10,11])有利于 VO₂ 薄膜取向生长和提高结晶质量, 从而提高红外调控能力和改变相变温度, 然而单晶衬底(如蓝宝石)的价格昂贵, 难以大规模应用. 还有大面积低温沉积等仍存在着不少问题, 这些问题极大地限制了 VO₂ 在上述领域尤其是智能节能领域的实际应用.

据报道^[10-13], 非掺杂复合结构薄膜能较有效地解决这些问题, 原因在于: 首先, 采用与高取向异质层复合可以代替单晶衬底(如蓝宝石), 如 ZnO 具有六角表面结构与蓝宝石类似, 通常为六边纤锌矿(hexagonal wurtzite)和立方闪锌矿(zinc-blende)结构, 这两种结构中, 每个锌或氧原子都与相邻原子组成以其为中心的正四面体结构, 可见光透光性

* 国家高技术研究发展计划(863 计划)(批准号:2006AA03Z348), 教育部科学技术研究重点项目(批准号:207033), 上海市教育委员会科研创新重点项目(批准号:10ZZ94), 广东省自然科学基金(批准号:10152902001000025), 上海市研究生创新基金(批准号:JWCXSL1001)和上海市重点学科(批准号:S30502)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: optolyelp@263.net

高,热稳定性和热传导性较好,热膨胀系数低,耐高温.其次,通过复合膜结构设计可以调节光学常数和光学性能,从而调制太阳能透过率和薄膜颜色,提高 VO_2 基薄膜透光率.此外,与特定功能异质材料复合,有可能实现自清洁等新的功能,能极大地拓展 VO_2 的应用和研究空间.目前在 VO_2 基复合薄膜的研究中,对 VO_2/ZnO 复合薄膜的研究国内还未见报道,国外 Chiu 和 Kato 小组报道显示^[12-14],获得的 VO_2/ZnO 复合薄膜比单层 VO_2 的电学调制特性更明显,电阻率热滞收窄 4°C ,但相变温度约 70°C .基于此,本实验在前期研究纳米 VO_2 薄膜有效降低相变温度和增加红外透过率差值的基础上^[15,16],采用纳米结构与复合结构相结合的实验新方案,在制备的高(002)取向 ZnO 异质层上,通过低温溅射沉积技术和热氧化处理工艺,优化 VO_2 结晶状态和组分,设法进一步减少薄膜厚度和晶粒尺寸,以获得高质量超薄 VO_2 膜层 ($< 100\text{ nm}$),使 VO_2/ZnO 复合薄膜比单层 VO_2 薄膜有较高红外调控能力,同时又具有较低的相变温度和相变热滞宽度.

本文报道在 ZnO 层上获得较小厚度和晶粒尺寸而热致相变特性较佳的 VO_2 复合薄膜的方法,讨论 VO_2/ZnO 薄膜的结构、厚度与热致红外开关特性和相变温度的内在关系,以及采用变温拉曼光谱观察分析 VO_2/ZnO 薄膜相变前后的晶格畸变和键态的演变过程.

2. 实 验

应用 JC500-3/D 型磁控溅射镀膜设备(配有 FTM-V 型薄膜厚度监测仪),采用磁控溅射法和热氧化工艺,利用分步法在玻璃片上制备 VO_2 和 VO_2/ZnO 纳米薄膜.4N 高纯 ZnO 陶瓷靶和 4N 高纯金属钽靶的尺寸为直径 120 mm,厚 5 mm.所用衬底依次用丙酮、乙醇和去离子水进行超声清洗,然后用氮气吹干后送入真空室.本底真空压强为 $6 \times 10^{-4}\text{ Pa}$,工作压力 0.4 Pa,工作气体总流量为 80 mL/min.第一步采用射频溅射法在玻璃上制备 ZnO 薄膜,5N 高纯氩气和氧气的比例为 6:1—1:3,射频功率为 100—250 W.第二步采用直流溅射法在 ZnO 层上室温沉积 V 金属薄膜层,溅射电流 1.0—3.0 A、电压 300—400 V.第三步对沉积的薄膜进行热氧化处理,退火温度 400°C ,时间 2 h,鉴于探索低成本

工艺,所有样品的后退火过程均在空气中进行,不另通入任何气体.

薄膜的相结构和结晶状态分析采用荷兰 X'Pert PRO 型多功能 X 射线衍射(XRD)仪,靶源为 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15405\text{ nm}$,由于薄膜厚度较薄,采用 θ 与 2θ 同步转动以及掠入射扫描方式.薄膜形貌分析和厚度测量采用 FEI 公司生产的 NoVa™ Nano SEM 430 型超高分辨率热场发射扫描电子显微镜(SEM).样品的拉曼光谱(Raman)研究采用法国 JY 公司的 LabRAM HR UV-NIR 型激光共焦显微拉曼光谱仪,激发波长为 488 nm,配备变温测试平台和工作软件.样品的热致相变光学特性测试采用美国 PERKIN ELMER 公司 Lambda 9 型 UV/VIS/NIR 分光光度计(280—3200 nm)和日本 YOKOGAWA 公司的 AG6370 型光谱分析仪及其 AQ4305 型光源,配备 KER3100-08S 精密恒温工作台等 MIT 测试系统.

3. 结果与讨论

作为复合薄膜的基底 ZnO 薄膜,其结晶质量直接影响主层生长,我们在玻璃上以不同溅射功率和氩氧比例沉积一系列 ZnO 薄膜试样,优选样品进行 XRD 测试,结果如图 1 所示,一方面,在相同溅射时间内,功率较大薄膜的厚度增加,XRD 峰强较大;另一方面,功率过大(如 250 W, 1:1 样品),容易产生缺陷和薄膜层内应力,降低结合力,影响取向性,表现为出现多个 XRD 峰.以(150 W, 2:1)条件沉积的薄膜较厚,XRD 峰强较大,但它有另一个峰(102)出现.发现低功率和低氧比例沉积(如 100 W, 3:1 样品)有利于 ZnO 薄膜的高(002)晶面取向生长.

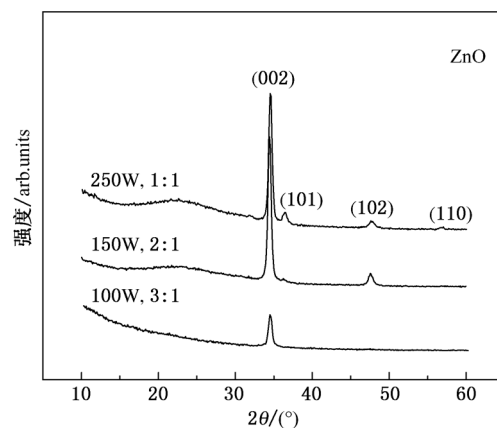


图1 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图

以图 1 中 ZnO 样品(100W, 3:1)和玻璃作为衬

底,采用相同工艺获得 VO₂/ZnO 和 VO₂ 薄膜,样品的 XRD 谱如图 2 所示. 在玻璃上生长的 VO₂ 薄膜,出现多个衍射峰,分别对应 VO₂ (110), (011), (002), (200), (210) 和 (220) 晶面的衍射^[17,18],呈多晶态. 主因在于非晶玻璃表面存在很多微裂纹,VO₂ 晶粒主要受表面能的控制形核生长,极易出现多取向生长和结晶度不理想. 而在 ZnO 层上生长的 VO₂ 复合薄膜,出现 VO₂ (002) 和 (020) 二个主要衍射峰,物相比较单一,呈 VO₂ (002) 高度取向,该晶面衍射对应的峰位和半峰全宽分别约为 29.45° 和 0.69°,根据谢乐 (Scherrer) 公式可估算出对应的晶粒平均直径 D 约为 12.5 nm.

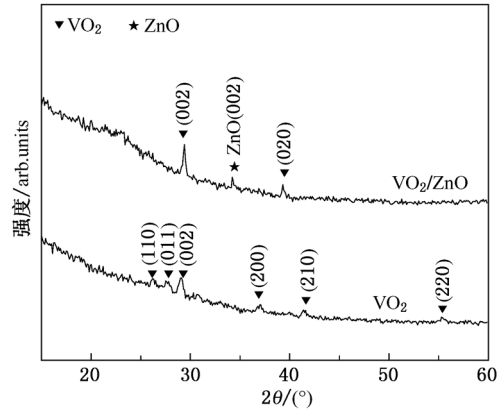


图2 VO₂/ZnO 和 VO₂ 薄膜的 X 射线衍射图

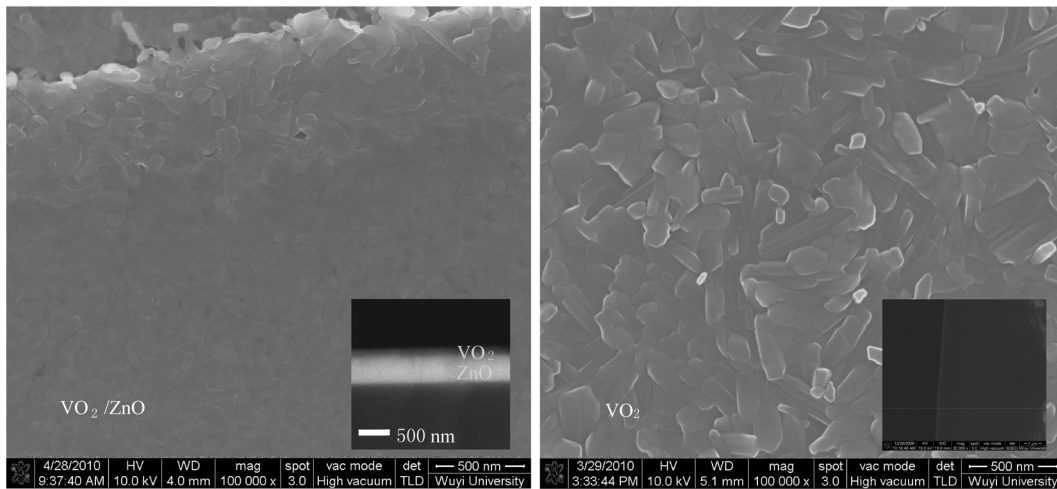


图3 VO₂/ZnO 和 VO₂ 薄膜的 SEM 图

图 2 的 VO₂/ZnO 薄膜与 VO₂ 薄膜的表面形貌 SEM 照片如图 3 所示,从 SEM 图中可观察到 VO₂ 薄膜中晶团尺寸较大,呈长形片状结构. 而 VO₂/ZnO 薄膜的 VO₂ 晶团尺寸明显减小,约为 50 nm,呈纳米晶颗粒结构. 利用 SEM 横断面扫描,观察到两种薄膜的 VO₂ 膜层厚度基本相同,约 68 nm,如图 3 中插图所示.

要进一步研究 VO₂/ZnO 薄膜的结构、键态特征及其随温度变化的演变,拉曼光谱是一个非常有用的工具. 室温相 VO₂ 为单斜结构,高温相 VO₂ 为金红石结构,其光学活性振动模 A_g 和 B_g 具有拉曼活性^[19]. 由于薄膜材料的拉曼位移受到组分、颗粒尺寸、晶格缺陷等的影响,因此生长于不同界面上的 VO₂ 薄膜的拉曼峰相对于块材晶体有很大的不同,所观察到的拉曼线的数目、峰强 I 和频移量均表现出差异^[20].

图 4 为上述 VO₂/ZnO 和 VO₂ 薄膜的拉曼光谱,

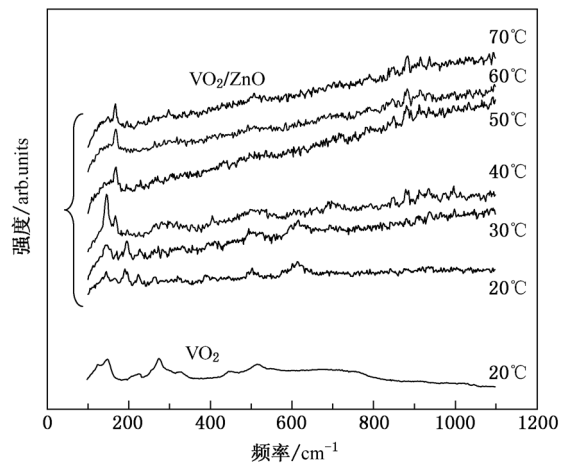


图4 VO₂/ZnO 和 VO₂ 薄膜的拉曼光谱

图中最下方两条谱线为 VO₂/ZnO 和 VO₂ 薄膜的室温(20°C)拉曼光谱,对于单层 VO₂ 薄膜,我们观察到 6 个位于 150, 227, 275, 329, 446 和 517 cm⁻¹ 附近

的 VO_2 特征峰^[19], 而对于 VO_2/ZnO 复合薄膜, 我们观察到了 8 个 VO_2 拉曼主峰, 分别在 145, 192, 223, 265, 319, 404, 503, 615 cm^{-1} 附近^[19], 新出现的 192 cm^{-1} 和 615 cm^{-1} 强峰, 前者 192 cm^{-1} 为点阵模式的 $\text{—V}^{4+}\text{—O—V}^{4+}\text{—}$ 桥键振动引起, 单层 VO_2 没有此峰, 原因在于复合薄膜中 VO_2 质量提高以及 VO_2 颗粒减少使表面积增加, 导致这部分低频特征振动模 (A_g) 的散射信号更明显; 后者 615 cm^{-1} 为 VO_2 重要的特征峰, 对应于 $\text{V}^{4+}\text{—O—V}^{4+}$ 的拉伸振动, 该振动模 (A_g) 表现强烈, 表明相应结构单元的质量较大, 纯度较高, VO_2 的晶化程度和晶体结构因 ZnO 而得到完善^[19-20]. 值得注意的是, VO_2/ZnO 薄膜的各拉曼峰位普遍红移, 说明复合薄膜的晶体颗粒尺寸 D 值进一步减小, 产生声子限域效应.

当温度上升时, VO_2/ZnO 薄膜的拉曼峰位和强度发生变化, 图 4 上部分为 VO_2/ZnO 薄膜在 20—70 $^{\circ}\text{C}$ 温区的变温激光拉曼光谱图, 从这些谱图可以清楚看出 VO_2 振动模随温度变化的演变过程及其强弱对比. 在图 4 中最显著的谱带变化在 145 cm^{-1} , 192 cm^{-1} , 615 cm^{-1} 和 898 cm^{-1} 附近, 前两个低频振动的散射信号比 (I_{145}/I_{192}) 随着温度的增加而不断变化, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时 145 cm^{-1} 增强到最高, 192 cm^{-1} 减弱到接近最低, (I_{145}/I_{192}) 达到最大, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时 145 cm^{-1} 突然消失, (I_{145}/I_{192}) 约为零, 代表外模 $\text{—V}^{4+}\text{—O—V}^{4+}\text{—}$ 桥键振动模式在 40 $^{\circ}\text{C}$ 附近发生突变; 有趣的是, 高频拉曼峰 615 cm^{-1} 和 898 cm^{-1} 也发生类似的 (I_{615}/I_{898}) 强弱起伏, 615 cm^{-1} 强拉曼主特征峰在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时基本消失, 而新的 898 cm^{-1} 峰由 30 $^{\circ}\text{C}$ 开始显现, 40 $^{\circ}\text{C}$ 达到最大, 50 $^{\circ}\text{C}$ 之后峰强基本保持不变, (I_{615}/I_{898}) 由大变零, 表明内模振动模式同样在 40 $^{\circ}\text{C}$ 附近发生突变. 由于结构的变化导致了 VO_2 的拉曼谱带的位置及其强弱的变化^[21], 可以估计, VO_2/ZnO 复合薄膜的晶格畸变而诱导的金属-绝缘体相变发生在 30—50 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 40 $^{\circ}\text{C}$ 附近最突出, 比常规块材 VO_2 的 (68 $^{\circ}\text{C}$) 大幅下降.

VO_2/ZnO 薄膜发生相变前后, 呈现出热光效应和新的光学特性. 图 5 是 VO_2/ZnO 和 VO_2 薄膜在 20 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 的透射光谱, 图 5 中, VO_2/ZnO 薄膜在高低温之间的红外透率差值 ΔT 显著增加. 可见光 (350—760 nm) 透过率随温度的变化很少, 与单层 VO_2 薄膜比较, 纳米 VO_2/ZnO 薄膜的吸收边发生微弱蓝移, 这是量子限域效应.

VO_2/ZnO 和 VO_2 薄膜在某波长处 (如 1500

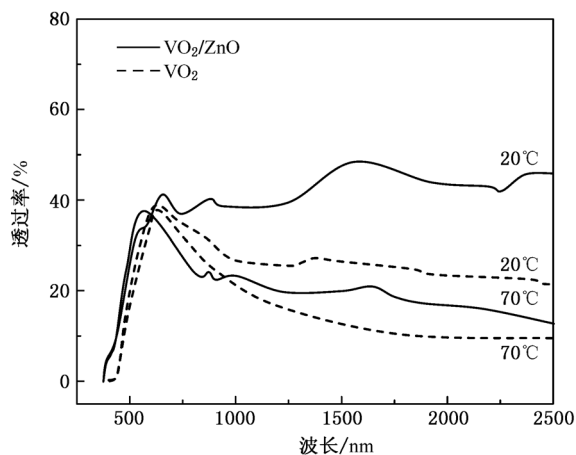


图 5 VO_2/ZnO 和 VO_2 薄膜的透射光谱

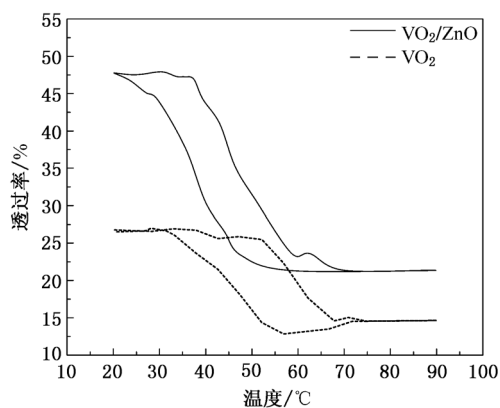


图 6 VO_2/ZnO 和 VO_2 薄膜透过率热滞回线

nm) 的透过率 T 随温度 t 的周期变化关系, 即薄膜的透过率热滞回线, 如图 6 所示, 两种薄膜的热滞回线形状、中心位置和宽度差异很大, VO_2/ZnO 薄膜回线中心位置对应的相变温度 t_c 比 VO_2 薄膜降低约 8 $^{\circ}\text{C}$, 与拉曼光谱分析结果一致. 单层 VO_2 薄膜在低温 (20 $^{\circ}\text{C}$) 和高温 (70 $^{\circ}\text{C}$) 的红外光透过率 T_L 和 T_H 分别约为 13% 和 26%, 其差量 ΔT 仅 13%, 而复合薄膜的 T_L 和 T_H 分别约为 20% 和 48%, ΔT 约 28%, 比单层 VO_2 薄膜的 ΔT 增加 2 倍多, 而热滞明显收窄约 5 $^{\circ}\text{C}$. 这归因于复合薄膜的结晶质量的提高、 VO_2 厚度及其粒径的减少, 一方面纳米 VO_2 颗粒表面原子数多、表面能高, 原子扩散能垒降低, 从而导致相变可在较低温度下发生, 同时纳米颗粒表面较强的声子散射, 促使导热系数下降, 另一方面薄膜厚度减少, 降低热传递过程中的损耗, 这两方面均导致热滞宽度和 t_c 降低. 此外, 在 ZnO 上生长的 VO_2 其化学计量、纯度和晶体结构明显得到改善, 使得 VO_2/ZnO 样品的 VO_2 红外光透过率调制

能力明显优于同厚度的单层 VO₂ 薄膜.

3. 结 论

采用磁控溅射技术和退火工艺在玻璃衬底上成功获得纳米 VO₂/ZnO 复合薄膜. 实验结果表明, 纳米 VO₂/ZnO 复合薄膜的结晶性与取向性、键态与结构等均明显得到改善, 晶粒进一步纳米化, 与相同条件获得的同厚度的单层 VO₂ 薄膜相

比, 其红外透过率差值增加 2 倍多, 热滞宽度收窄约 5 °C, 相变温度降低约 8 °C. 这种复合结构和纳米结构相结合的方法不仅显著增加薄层 (< 100 nm) VO₂ 薄膜的红外光开关调控能力, 克服了低厚度薄膜热致变色特性普遍较差的问题, 而且明显降低相变温度, 减少热滞宽度, 适合大面积低温沉积, 工艺简单而且成本低, 对制造新一代智能窗、热致变色复合光电薄膜与器件等具有借鉴意义.

- [1] Nag J, Haglund Jr R F 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 1
- [2] Kyoung J, Seo M, Park H, Koo S, Kim H, Park Y, Kim B J, Ahn K, Park N, Kim H, Kim D S 2010 *Optics Express* **18** 16452
- [3] Saeli M, Binions R, Piccirillo C 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 7291
- [4] Granqvist C G, Lansaker P C, Mlyuka N R 2009 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93** 2032
- [5] Chen S H, Lai J J, Dai J, Ma H, Hongchen Wang H C, Yi X J 2009 *Optics Express* **17** 24153
- [6] Piccirillo C, Binions R, Parkin I P 2008 *Thin Solid Films* **516** 1992
- [7] Beteille F, Livage J 1998 *J. Sol - Gel. Sci. Technol.* **13** 915
- [8] Lopez R, Boatner L A, Haynes T E 2002 *J. Appl. Phys.* , **92** 4031
- [9] Ruzmetov D, Senanayake S D, Narayanamurti V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 195442
- [10] Li J, Dho J 2010 *J. Crystal Growth* **312** 3287
- [11] Du J, Gao Y, Luo H 2011 *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95** 1604
- [12] Chiu T W, Tonooka K, Kikuchi N 2010 *Thin Solid Films* **518** 7441
- [13] Chiu T W, Tonooka K, Kikuchi N 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 6834
- [14] Kato K, Song P K, Odaka H, Shigesato Y 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 6523
- [15] Wang H F, Li Y, Yu X J, Zhu H Q, Huang Y Z 2009 *Proc. of SPIE* **7509** 75090P - 1
- [16] Li Y, Yi X J, Zhang T X 2005 *Chinese Optics Lett.* **3** 719
- [17] Pan M X, Chao X Zh, Li Y X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1956 (in Chinese) [潘梦霄、曹兴忠、李养贤 2004 物理学报 **53** 1956]
- [18] Yuan N Y, Li J H, Lin C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 0852 (in Chinese) [袁宁一、李金华、林成鲁 2002 物理学报 **51** 0852]
- [19] Schilbe P 2002 *Physica B* **316 -317** 600
- [20] Rama N, Ramachandra Rao M S 2010 *Solid State Comm.* **150** 1041
- [21] Song T T, He J, Lin L B, Chen J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6480 (in Chinese) [宋婷婷、何捷、林理彬、陈军 2010 物理学报 **59** 6480]

Study on thermochromic properties of VO₂/ZnO nanocrystalline composite films*

Zhu Hui-Qun¹⁾²⁾ Li Yi^{1)3)†} Zhou Sheng¹⁾ Huang Yi-Ze¹⁾ Tong Guo-Xiang¹⁾ Sun Ruo-Xi¹⁾

Zhang Yu-Ming¹⁾ Zheng Qiu-Xin¹⁾ Li Liu¹⁾ Shen Yu-Jian¹⁾ Fang Bao-Ying¹⁾

1)(College of Optical – Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2)(School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen Guangdong 529020, China)

3)(Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China)

(Received 9 May 2011; revised manuscript received 16 June 2011)

Abstract

Based on thermo-optical phase transition effect, VO₂/ZnO nanostructure composite films are designed and successfully prepared by depositing ZnO films with high (002) orientation on soda-lime glass substrates first, and then the vanadium dioxide films are fabricated by depositing vanadium metal films on ZnO films at room temperature and thermal oxidation treatment. The thermochromic properties of VO₂/ZnO nanocomposite films are measured and compared with the single-layer VO₂ films on SiO₂ glass substrates with the same thickness. The lattice distortion and bonding state of the VO₂/ZnO nanocomposite films before and after phase transition are observed and analyzed by Raman spectroscopy at the different temperatures. The relations of infrared switching properties and phase transition temperature to nanostructure and film thickness are discussed. The results show that the thermochromic optical properties are improved significantly. VO₂/ZnO nano-composite films have high (002) orientation so that the infrared transmittance before phase transition is more than twice as large as that after phase transition, and the width of thermal hysteresis is narrowed by about 5°C and phase transition temperature is decreased about 8°C. It suggests that the nano-composite films can significantly reduce the phase transition temperature and enhance the infrared light switch modulation capabilities of VO₂ thin films.

Keywords: ZnO, VO₂, nano-composite film, thermochromism, Raman spectrum

PACS: 81.07.-b, 81.15.Cd, 68.55.-a, 74.25.nd

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z348), the Key Program of Research and Innovation of Shanghai Education Commission (Grant No. 10ZZ94), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 10152902001000025), the Shanghai Leading Academic Discipline Project (Grant No. S30502), and the Innovation Fund Project For Graduate Student of Shanghai (Grant No. JWCXSL1001).

† Corresponding author. E-mail: optolyclp@263.net