

# 磁控溅射制备 W 掺杂 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜及其性能分析\*

佟国香<sup>1)2)</sup> 李毅<sup>1)2)†</sup> 王锋<sup>1)</sup> 黄毅泽<sup>1)</sup> 方宝英<sup>1)</sup> 王晓华<sup>1)3)</sup> 朱慧群<sup>1)</sup>  
梁倩<sup>1)</sup> 严梦<sup>1)</sup> 覃源<sup>1)</sup> 丁杰<sup>1)</sup> 陈少娟<sup>1)</sup> 陈建坤<sup>1)</sup> 郑鸿柱<sup>1)</sup> 袁文瑞<sup>1)</sup>

1) (上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

2) (上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093)

3) (上海电力学院计算机与信息工程学院, 上海 200090)

(2013年6月9日收到; 2013年7月4日收到修改稿)

为了获得相变温度低且热致变色性能优越的光学材料, 室温下在 F:SnO<sub>2</sub>(FTO) 导电玻璃基板表面沉积钨钒金属膜, 再经空气气氛下的热氧化处理, 制备了 W 掺杂 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜, 利用 X 射线光电子能谱、X 射线衍射和扫描电镜对薄膜的结构和表面形貌进行了分析. 结果表明: 高温热氧化处理过程中没有生成 W, F, V 混合氧化物, W 以替换 V 原子的方式掺杂. 与采用相同工艺和条件制备的纯 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜相比, W 掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜没有改变晶面取向, 仍具有 (110) 晶面择优取向, 相变温度下降到 35 °C 左右, 热滞回线收窄到 4 °C, 高低温下的近红外光透过率变化量提高到 28%. 薄膜的结晶程度明显提高, 表面变得平滑致密, 具有很好的一致性, 对光电薄膜器件的设计开发和工业化生产具有重要意义.

**关键词:** W 掺杂, VO<sub>2</sub>, FTO 导电玻璃, 磁控溅射

**PACS:** 81.05.-t, 42.70.-a, 68.55.-a, 74.62.Dh

**DOI:** 10.7498/aps.62.208102

## 1 引言

在钒氧化物中, VO<sub>2</sub> 的相变温度为 68 °C<sup>[1]</sup>, 最接近室温. 由于 VO<sub>2</sub> 薄膜相变可逆性较好而被广泛关注, 具体的应用包括: 热致变色智能窗材料、光电开关材料、光学传感器、光学存储器、激光防护武器、节能涂层材料等. 为使 VO<sub>2</sub> 薄膜的性能更加接近于产品的需求, 人们采用各种方法降低相变温度, 提高光学透过率, 提高电阻温度系数等特性. 研究证实: 可以通过掺杂高价阳离子 (Nb, Mo, W, F) 降低相变温度, 同时, 通过掺杂低价阳离子 (Al, Ti, Sn, Cr) 提高相变温度<sup>[2-5]</sup>. 相变温度的降低和掺杂高价阳离子的浓度呈线性关系. W 被证

实是最有效的掺杂物之一, 每增加 1 at.% 的 W, 相变温度降低约 28 °C<sup>[3,6,7]</sup>. 值得关注的是, Ti-W 共同掺杂对 V<sub>1-x-y</sub>W<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 薄膜的光学和电学特性的影响非常显著. 与 W 掺杂薄膜相比, 有效地提高了红外透射率和室温下的电阻温度系数, 但相变温度下降不明显<sup>[8]</sup>. 此外, 掺杂带来的负面影响是导致薄膜半导体态的载流子密度升高, 降低了半导体态下薄膜的可见光和红外光透过率, 同时也影响了薄膜的光电开关特性<sup>[9-12]</sup>. 为了提高 VO<sub>2</sub> 薄膜的光学透过率, 减反膜技术被应用到多层结构设计中, 例如 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 或者 ZrO<sub>2</sub> 薄膜, 在这些应用中, TiO<sub>2</sub> 被证实最有效地提高了 VO<sub>2</sub> 薄膜的光学透过率<sup>[13-16]</sup>.

在调节相变温度方面, 除了使用掺杂方法外,

\* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2006AA03Z348)、教育部科学技术研究重点项目 (批准号: 207033)、上海市教委科学技术研究重点项目 (批准号: 10ZZ94)、上海市重点学科 (批准号: S30502)、上海市教委科研创新项目 (批准号: 12YZ094)、上海市领军人才计划和“区域光纤通信网与新型光通信系统国家重点实验室”开放基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liyi@usst.edu.cn

最近的研究报告提出了其他的非热因素导致 VO<sub>2</sub> 薄膜发生相变 - 电压触发金属绝缘相变 (MIT), 即使是在室温下, 给 VO<sub>2</sub> 薄膜施加一定高压就可以引起薄膜相变发生<sup>[17-23]</sup>. 国内外已经开展了在导电基板上制备 VO<sub>2</sub> 薄膜以探索薄膜中载流子行为的研究, 如高掺杂 Si 或 Ge 和 Pt 的导电基板, Ga 掺杂的 ZnO 基板, ITO 导电基板<sup>[24-29]</sup>. 氟掺杂氧化锡 (SnO<sub>2</sub>:F) 薄膜在可见光透过率 (高达 90% 以上)、热稳定性 (即使在 450 °C 下仍然保持高导电性能)、导电性能 (电阻率低, 薄膜的方块电阻约为 14 Ω/□) 等方面都具有非常优异的特性, 且具有和 VO<sub>2</sub> 相似的晶体结构和晶格参数, 有助于 VO<sub>2</sub> 薄膜在热致变色智能窗和近红外区域的光电特性研究. 本文选择了 FTO 作为基板, 分别选择金属钒和钨钒合金作为靶材, 在室温下采用直流磁控溅射的方法在 FTO 基板上沉积金属薄膜, 然后放入退火炉利用在空气中热氧化的方法制备 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜, 同时为进一步降低复合薄膜的相变温度和改善成膜质量, 制备了 W 掺杂 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜. 研究了 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜和 W 掺杂 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的晶体结构、相变和光学特性, 为进一步提高 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的应用特性进行了基础研究.

## 2 实验

采用直流磁控溅射的方法在室温下氩气氛中制备金属膜, 然后放到退火炉中进行热氧化退火, 制备了纯二氧化钒薄膜和钨掺杂二氧化钒薄膜, 靶材分别采用纯度为 99.99% 的金属钒靶和 1.4% 掺钨合金靶, 基板采用 FTO 导电玻璃, 该 FTO 导电玻璃采用钠钙玻璃作为基板, 一面覆盖氟掺杂氧化锡 (SnO<sub>2</sub>:F) 薄膜, 膜厚 350 nm, 玻璃厚度 2.2 mm, 薄膜的方块电阻约为 14 Ω/□, FTO 薄膜在 400—700 nm 光谱范围内的透过率达到 80% 以上. 具体工艺过程如下: 将 FTO 导电玻璃基板依次放入有机溶剂氯仿和丙酮中超声清洗 30 min, 再用无水乙醇和去离子水各超声清洗 30 min, 然后用高纯氮气吹干. 将吹干后的 FTO 导电玻璃基板放入真空溅射腔进行溅射. 溅射前, 首先将溅射腔抽成真空 (腔内压强小于  $2.5 \times 10^{-3}$  Pa), 此时通入氩气, 氩气流量为 80 mL/min, 最后使腔内工作气压稳定在  $4.1 \times 10^{-1}$  Pa. 设置直流溅射电压为 400 V, 溅射电流 2.0 A, 室温下溅射 2.5 min.

采用上述工艺分别在 FTO 基板上溅射金属钒膜和钨钒共溅合金膜后, 分别将两种样品放入

SX2-4-10 箱式电阻炉中进行退火热氧化处理, 温度为 410 °C, 退火 2 h. 样品在热氧化退火过程中炉内不需要通入任何气体, 而是在空气中进行, 以达到降低制备成本的目的.

样品的结构和定性分析采用北大青鸟集团生产的 BD90 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和美国 Perkin-Elmer 公司的 PHI-5000C ESCA 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析仪. 表面形貌分析采用美国 FEI 公司生产的 NoVa™ NanoSEM 430 型超高分辨率热场发射扫描电子显微镜 (SEM). 采用美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda 9 型 UV/VIS/NIR 分光光度计 (280—3200 nm) 分别测量了样品在 25 °C 和 80 °C 时的 600—2000 nm 范围的透过率, 以及 1100 nm 下的升温 and 降温过程中的透过率, 并绘制了透过率随温度的变化曲线.

## 3 结果与讨论

为了获得最佳工艺参数, 在同等磁控溅射工艺参数下制备多个样品, 分别在不同的退火温度和退火时间下进行后退火处理. 结果表明, 在不同的退火条件下复合薄膜的光学性能也各不相同. 表 1 给出了不同退火温度下, 退火 2 h 制备的样品的相变温度, 室温下 1100 nm 处的透过率  $T_{\text{NIR}}$ , 以及在 1100 nm 处相变前后的透过率变化量  $\Delta T_{\text{NIR}}$ . 实验表明, 退火时间过短或者退火温度过低时, 由于薄膜的晶化度不够, 氧化不充分, 薄膜颜色较深, 导致薄膜透过率降低; 而过高的退火温度和过长的退火时间导致薄膜过氧化, 表面的 VO<sub>2</sub> 薄膜容易转变为 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 使得相变温度升高, 同时相变前后的红外透过率变化量降低. 经过反复实验, 最终确定 410 °C, 退火 2 h 为最佳退火条件.

图 1 给出了 VO<sub>2</sub> 薄膜和掺钨 VO<sub>2</sub> 薄膜的 XPS 对照图谱. 从宽程扫描谱图 1(a) 可以观察到明显的钒和氧原子峰, 结合能 284.7 eV 为 C1s 峰, 以此对表面电荷效应引起的结合能位移进行校正. 图 1(b) 是 V2p-O1s 的高精度扫描谱, 对照 XPS 数据库, 可以确定峰位 515.5 和 524.0 eV 分别对应 V<sub>2p3/2</sub> 和 V<sub>2p1/2</sub>, 薄膜中的钒主要以 +4 价钒离子形式存在; 图 1(c) 和图 1(d) 分别给出了 W<sub>4d</sub> 和 W<sub>4f</sub> 的扫描谱, 峰位 247.6 eV 对应 W<sub>4d</sub>, 峰位 37.5 和 35.2 eV 分别对应 W<sub>4f5/2</sub> 和 W<sub>4f7/2</sub>, 说明掺钨薄膜中的钨元素主要以 +6 价存在. 此外, 在 241.2 eV 峰位出现了 Ar<sub>2p</sub> 对应峰, 这是因为在氩气气氛中低温溅射金属

膜时掺入了 Ar, 留在晶界和晶格间隙位置, 在随后的退火处理过程中, Ar 会不断地向外释出, 金属钒不断被氧化形成 VO<sub>2</sub> 薄膜, 而存在于晶格间隙位置的 Ar 不容易向外释放而保留下来, 造成 Ar 掺杂. 根据应力理论, 间隙中 Ar 的存在对 VO<sub>2</sub> 薄膜形成张应力, 从而对相变温度的降低产生贡献 [30]. 从图 1(b) 可以看出, V 的结合能由 516.08 eV 偏移到 515.5 eV, V<sub>2p</sub> 结合能降低. 导致结合能变化的原因

可能存在多种因素, 如得失电子、原子所处化学环境、成键情况等. 由于 W 掺杂, 引入了两个负电荷, 使得周围的电子云密度增加, 从而降低了结合能. 此外, 在 W 原子取代 V 原子与其他原子成键时, 电子结构会发生变化, 能级发生调整以达到能量最低, 从而在低于半导体导带底产生施主能级, 降低了禁带宽度, 也会降低结合能. 因此 W 掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜具有更低的相变温度.

表 1 不同退火温度下, 退火 2 h 制备的样品相变温度和在波长为 1100 nm 时的光学性能

退火温度/°C	相变温度/°C		室温下透过率 T <sub>NIR</sub> /%		高低温下透过率变化量 ΔT <sub>NIR</sub> /%	
	VO <sub>2</sub> /FTO	W 掺杂 VO <sub>2</sub> /FTO	VO <sub>2</sub> /FTO	W 掺杂 VO <sub>2</sub> /FTO	VO <sub>2</sub> /FTO	W 掺杂 VO <sub>2</sub> /FTO
380	61	44	28	24	20	22
390	58	40	30	26	22	24
400	53	35	35	30	25	27
410	50	35	41	35	25	28
420	56	38	45	38	18	20

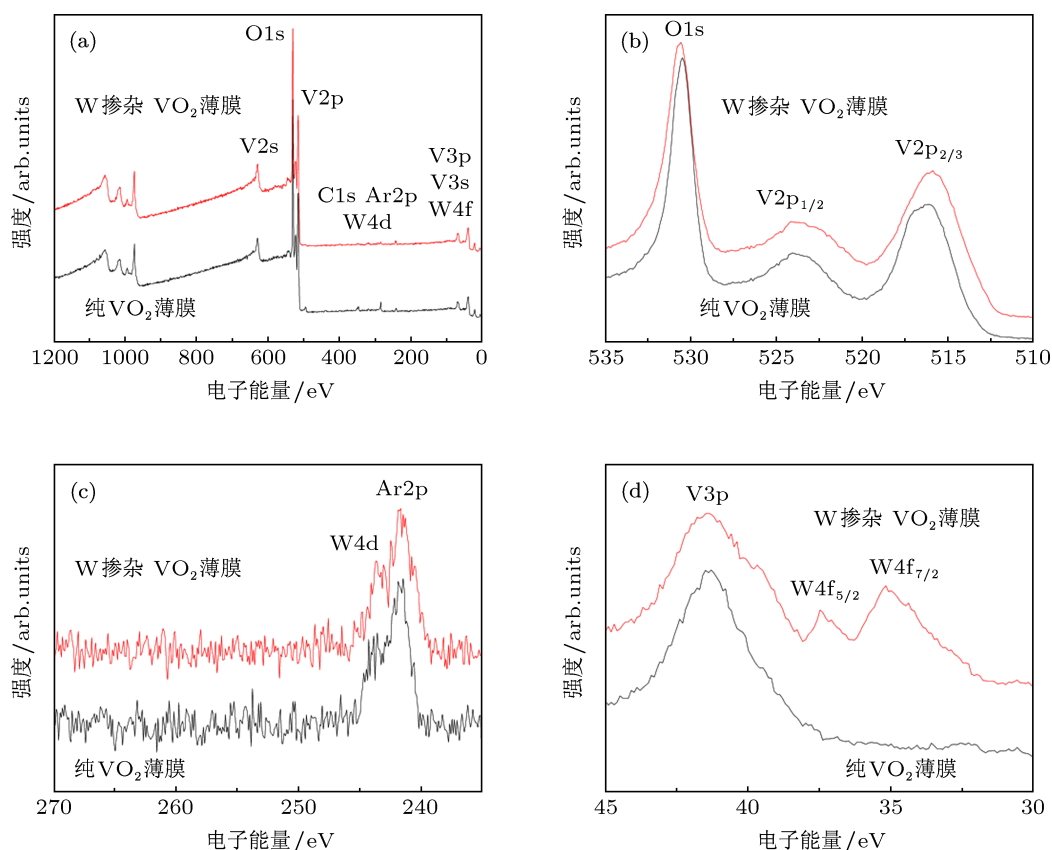


图 1 VO<sub>2</sub> 和 W 掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜的 XPS 图谱

图 2(a) 给出了 FTO 样片的 XRD 图谱. 从图 2(a) 中可以清楚地观察到 8 个四方金红石结构 SnO<sub>2</sub> 晶体对应的衍射峰, 分别为 26.597°,

33.889°, 37.968°, 51.795°, 54.780°, 61.908°, 65.994° 和 78.744°, 分别对应 SnO<sub>2</sub> 的 (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) 和 (321) 晶面 (pdf No. 77-

0447). 可以确定: FTO 由多晶  $\text{SnO}_2$  组成, F 以替换 O 原子的方式掺杂, 并没有产生新的相, 也没有改变  $\text{SnO}_2$  的金红石结构. 在 FTO 表面上生长  $\text{VO}_2$  薄膜后的 XRD 见图 2(b). 除了  $\text{SnO}_2$  对应的 8 个峰以外, 在  $2\theta = 25.123^\circ$  处出现一个很强的衍射峰, 对照 ICSD 卡, 确定为  $\text{VO}_2(110)$  晶面的衍射峰 (pdf No.81-2393).

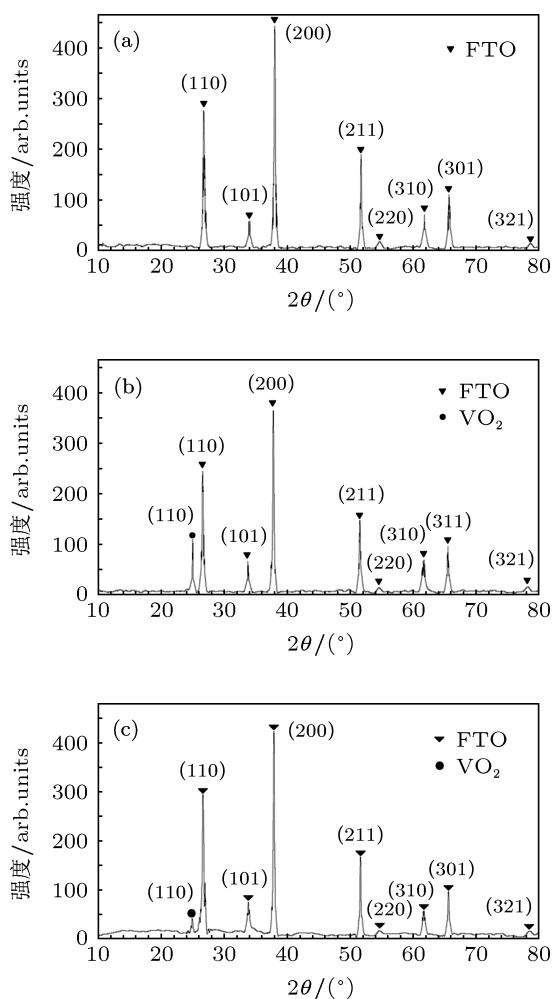


图 2 (a) FTO 的 XRD 图谱; (b)  $\text{VO}_2/\text{FTO}$  的 XRD 图谱; (c) W 掺杂  $\text{VO}_2/\text{FTO}$  的 XRD 图谱

$\text{SnO}_2(110)$  晶面具有高密度缺陷和呈现复杂的表面重建现象, 也具有更高的表面能. 室温下在  $\text{SnO}_2(110)$  晶面沉积金属钒膜有助于减少  $\text{SnO}_2(110)$  的表面态和缺陷<sup>[31]</sup>. 在温度  $410^\circ\text{C}$  下热氧化 2 h 的退火处理过程中, 氧离子不断进入金属钒膜形成钒氧化物, 同时随着氧的不断进入也填充了  $\text{SnO}_2(110)$  表面的氧空位, 使得  $\text{SnO}_2(110)$  的表面态和缺陷不断减少, 最后在 FTO 表面形成二氧化钒为主的钒氧化物. XRD 表明, 在高温退火处理过程中没有形成 V, Sn, F 的混合氧化物, 说明  $\text{VO}_2$  薄膜没有和 FTO 基板发生化学反应, 而是在 FTO 表面择优取向 (110) 生长了  $\text{VO}_2$  薄膜.

从 W 掺杂  $\text{VO}_2$  薄膜的 XRD 图谱可以观察到, W 掺杂  $\text{VO}_2$  薄膜中没有产生新相,  $\text{VO}_2(110)$  晶面的衍射峰出现在  $2\theta = 25.016^\circ$ , 没有改变薄膜的 (110) 取向. 由于 W 原子半径大于 V 原子半径, W 原子替代 V 原子后, 衍射峰的晶面间距变大, 导致峰位 (110) 对应的  $2\theta$  值变小.

图 (3a) 是 FTO 表面形貌 SEM 图, 显示出颗粒分布比较均匀的多孔薄膜, 晶粒之间边界清晰, 平均直径 30 nm 左右.  $\text{VO}_2/\text{FTO}$  薄膜的表面形貌如图 3(b), 显示与 FTO 表面形貌相似的晶粒排列, 晶粒尺寸明显增大, 观察到晶粒尺寸大小不规则, 约 30—100 nm. W 掺杂对颗粒的形貌产生了较大影响, W 掺杂  $\text{VO}_2$  薄膜的 SEM 图 (图 3(c)) 表明, 薄膜结晶程度进一步提高, 晶粒尺寸变得均匀、一致, 表面平整度显著提高 (图 4 所示). 由于  $\text{SnO}_2$  和钒氧化物都具有较低的固溶度, 高温 ( $410^\circ\text{C}$ ) 退火处理过程中 FTO 和  $\text{VO}_2$  的界面扩散程度不会太深, 金红石结构的 FTO 晶体颗粒与  $\text{VO}_2$  具有相似的晶体结构和相近的晶格参数, 从而促进了  $\text{VO}_2$  以及 W 掺杂  $\text{VO}_2$  薄膜在 FTO 膜层上择优取向生长.

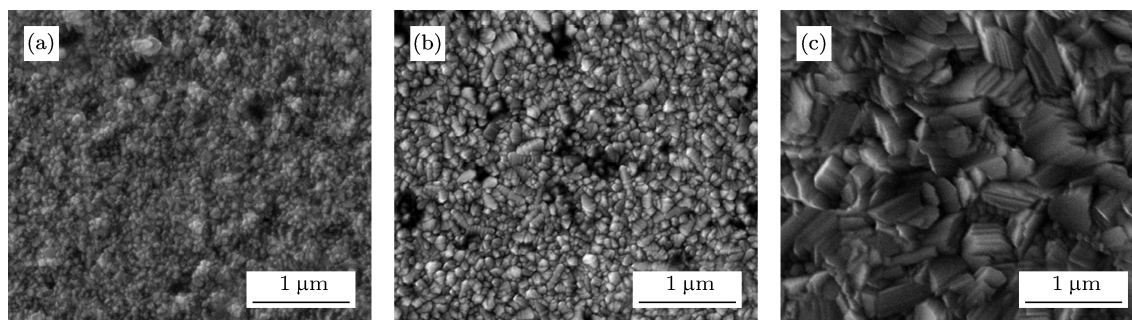


图 3 (a) FTO 的 SEM 图; (b)  $\text{VO}_2$  薄膜的 SEM 图; (c) W 掺杂  $\text{VO}_2$  薄膜的 SEM 图

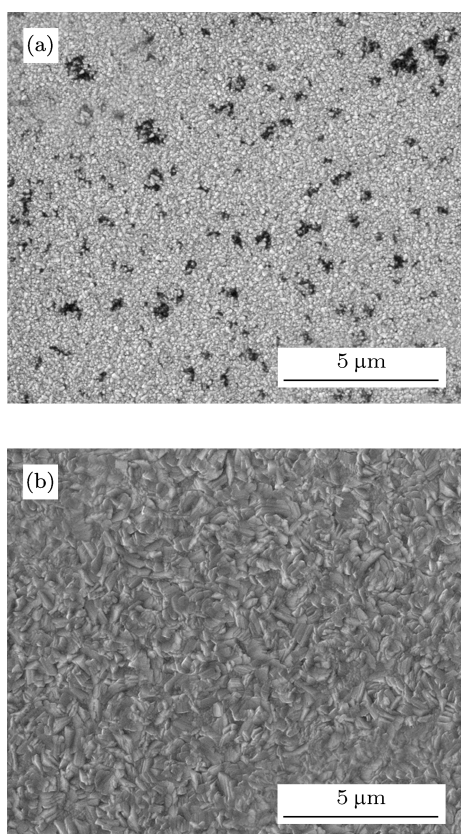


图4 (a) VO<sub>2</sub> 薄膜, (b) W 掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜表面平整度对比

FTO, VO<sub>2</sub> 薄膜和 W 掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜在 600—2000 nm 范围内的透过率曲线如图 5 所示. FTO 在高温 (80 °C) 和低温 (25 °C) 情况下透过率变化不大. FTO 的可见光透过率在 80% 以上, 近红外波段的透过率保持在 70% 以上, 随着波长增加, 透过率迅速下降, 2000 nm 处下降到 10%. 因此 VO<sub>2</sub>/FTO 复合膜的透过率受此限制. 可见光及近红外波段 VO<sub>2</sub> 薄膜起主导作用, VO<sub>2</sub>/FTO 复合膜在室温下 900—1250 nm 波段最大透过率可以达到约 42%, 红外波段受到 FTO 限制, 透过率呈现下降趋势, 到 2000 nm 附近下降到 10% 以下, 到 2000 nm 时透过率几乎为 0. 红外波段的高低温透过率变化量约 25%. W 掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜透过率曲线与 VO<sub>2</sub> 薄膜相似, 但总体透过率下降, 近红外波段的最大透过率为 37% 左右, 红外波段的高低温透过率变化量约 28%. 相变温度从原来的 51 °C 下降到 35 °C 左右, 热滞回线宽度也得到了明显的改善. 图 6 是 1100 nm 时透过率随温度的变化曲线.

掺杂可以改变材料的禁带宽度, 进而影响材料的光学特性. 由于禁带宽度主要取决于薄膜中的原子组成和成键状态, 但也受到杂质和缺陷的影响,

材料中的缺陷和外部的掺杂可显著改变载流子浓度进而影响材料的带隙. W 原子取代一个 V 原子的晶格位置后, 将会在半导体的导带中引入两个负电荷, 被束缚在 W<sup>6+</sup> 杂质周围, 破坏了原本晶格点阵的周期性, 在低于半导体导带底产生施主能级, 降低了禁带宽度, 从而在更低的温度下实现半导体到金属态的转变. 由于 W 原子的掺杂导致常温下半导体态 VO<sub>2</sub> 禁带中受热激发产生的载流子浓度增加, 载流子对红外光的屏蔽作用致使 VO<sub>2</sub> 薄膜在常温下对红外光透过率下降 [32].

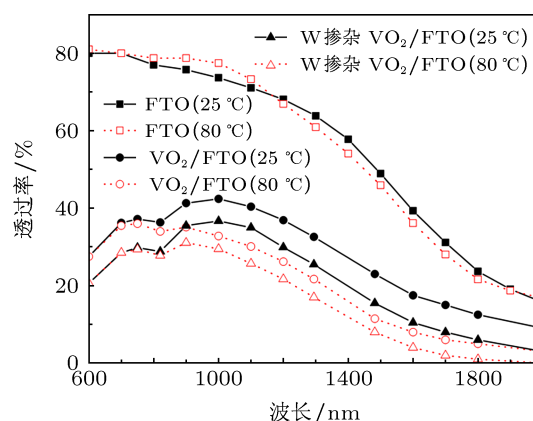


图5 FTO, VO<sub>2</sub>/FTO 和 W 掺杂 VO<sub>2</sub>/FTO 的透过率随波长的变化曲线

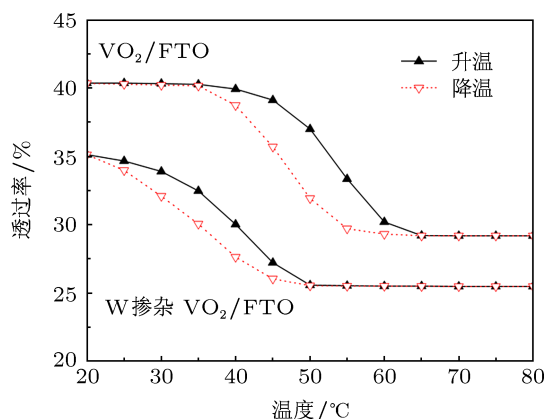


图6 VO<sub>2</sub> 薄膜和 W 掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜的透过率随温度的变化曲线

## 4 结论

本文给出了一种低成本、易于实现的 VO<sub>2</sub> 薄膜制备方法. 利用钨钒合金作为靶材, 在室温下采用直流磁控溅射的方法在 FTO 表面沉积掺钨的金属钒薄膜, 然后在 410 °C 下的空气气氛中热氧化 2 h 制备了 (110) 择优取向的 W 掺杂 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜. 由于 FTO 和 VO<sub>2</sub> 具有相似的晶体结构和

相近的晶格参数,在FTO表面制备的薄膜所受应力较小,FTO薄膜起到了缓冲层的作用,并提供了有利的成核条件及取向诱导作用,在FTO基板上更容易获得化学配比单一、纯度高、择优取向的VO<sub>2</sub>薄膜.掺钨VO<sub>2</sub>/FTO复合薄膜中,由于钨以W<sup>6+</sup>和替换V的方式存在,掺钨没有改变VO<sub>2</sub>薄膜的取向,而是有效地降低了薄膜的相变温度,更接近于室温(约为35°C),热滞回线宽度收窄到4°C左右,

相变前后的红外透过率变化量达到28%,进一步改善了VO<sub>2</sub>/FTO复合薄膜的红外开关特性.SEM分析表明,掺钨VO<sub>2</sub>/FTO复合薄膜相比未掺杂的VO<sub>2</sub>/FTO复合薄膜,结晶度明显提高,薄膜致密,一致性好,适合于大面积薄膜的制备.由于FTO薄膜的导电特性和良好的导热特性,在FTO上成功地沉积接近室温相变特性的W掺杂VO<sub>2</sub>薄膜对光电薄膜器件的设计与开发具有较大的应用价值.

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Lu S W, Hou L S, Gan F X 1999 *Thin Solid Films* **353** 40
- [3] Burkhardt W, Christmann T, Meyer B K, Niessner W, Schalch D, Scharmann A 1999 *Thin Solid Films* **345** 229
- [4] Gherida M, Vincent H, Marezio M, Launay J L 1977 *J. Solid State Chem.* **22** 423
- [5] Villeneuve G, Bordet A, Casalot A, Hagenmuller P 1971 *Mater. Res. Bull.* **6** 119
- [6] Wang X J, Liu Y Y, Li D H, Feng B H, He Z W, Qi Z 2013 *Chin. Phys. B* **22** 066803
- [7] Burkhardt W, Christmann T, Franke S, Kriegseis W, Merster D, Meyer B K, Niessner W, Schalch D, Scharmann A 2002 *Thin Solid Films* **402** 226
- [8] Soltani M, Chaker M, Haddad E, Kruzelecky RV, Margot J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1958
- [9] Guinneton F, Sauques L, Valmalette J C, Cros F, Gavarrı J R 2004 *Thin Solid Films* **446** 287
- [10] Li J H, Yuan N Y, Xie T B, Dan D D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1794 (in Chinese) [李金华, 袁宁一, 谢太斌, 但迪迪 2007 物理学报 **56** 1794]
- [11] Soltani M, Chaker M 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 859
- [12] Zhou S, Li Y, Zhu H Q, Sun R X, Zhang Y M, Huang Y Z, Li L, Shen Y J, Zhen Q X, Tong G X, Fang B Y 2012 *Surf. Coat. Technol.* **206** 2922.
- [13] Suzuki H, Yamaguchi K, Miyazaki H 2007 *Compos. Sci. Technol.* **67** 1617
- [14] Saitzek S, Guinneton F, Sauques L, Aguir K, Gavarrı J R 2007 *Opt. Mater.* **30** 407
- [15] Xu G, Jin P, Tazawa M, Yoshimura K 2004 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83** 29
- [16] Brook L A, Evans P, Foster H A, Pemble M E, Steele A, Sheel D W, Yates H M 2007 *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **187** 53
- [17] Duchene J, Terraillon M, Pailly P, Adam G 1971 *Appl. Phys. Lett.* **19** 115
- [18] Fisher B 1975 *J. Phys. C* **8** 2072
- [19] Chae B G, Kim H T, Youn D H, Kang K Y 2005 *Physica B* **369** 76
- [20] Ruzmetov D, Gopalakrishnan G, Deng J, Narayanamurti V, Ramanathan S 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 094305
- [21] Okimura K, Ezreena N, Sasakawa Y, Sakai J 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 065003
- [22] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 8837
- [23] Kim H T, Chae B G, Youn D H, Kim G, Kang K Y, Lee S J, Kim K, Lim Y S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 242101
- [24] Ruzmetov D, Gopalakrishnan G, Deng J D, Narayanamurti V, Ramanathan S 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 083702
- [25] Yang Z, Ko C, Ramanathan S 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 073708
- [26] Lee M J, Park Y, Suh D S, Lee E H, Seo S, Kim D C, Jung R, Kang B S, Ahn S E, Lee C B, Seo D H, Cha Y K, Yoo I K, Kim J S, Park B H 2007 *Adv. Mater.* **19** 3919
- [27] Yang T H, Jin C M, Zhou H H, Narayan R J, Narayan J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 702101
- [28] Heinilehto S T, Lappalainen J H, Jantunen H M, Lantto V 2011 *J. Electroceram* **27** 7
- [29] Zhu H Q, Li Y, Zhou S, Huang Y Z, Tong G X, Sun R X, Zhang Y M, Zheng Q X, Li L, Shen Y J, Fang B Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 098104 (in Chinese) [朱慧群, 李毅, 周晟, 黄毅泽, 佟国香, 孙若曦, 张宇明, 郑秋心, 李榴, 沈雨剪, 方宝英 2011 物理学报 **60** 098104]
- [30] Bowman R M, Gregg J M 1998 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **9** 187
- [31] Atrei A, Bardi U, Tarducci C, Rovida G 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 3121
- [32] Continenza A, Massidda S, Posternak M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15699



# Preparation of W-doped VO<sub>2</sub>/FTO composite thin films by DC magnetron sputtering and characterization analyses of the films\*

Tong Guo-Xiang<sup>1)2)</sup> Li Yi<sup>1)2)†</sup> Wang Feng<sup>1)</sup> Huang Yi-Ze<sup>1)</sup> Fang Bao-Ying<sup>1)</sup>  
Wang Xiao-Hua<sup>1)3)</sup> Zhu Hui-Qun<sup>1)</sup> Liang Qian<sup>1)</sup> Yan Meng<sup>1)</sup> Qin Yuan<sup>1)</sup>  
Ding Jie<sup>1)</sup> Chen Shao-Juan<sup>1)</sup> Chen Jian-Kun<sup>1)</sup>  
Zheng Hong-Zhu<sup>1)</sup> Yuan Wen-Rui<sup>1)</sup>

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

2) (Shanghai Key Laboratory of Modern Optical Systems, Shanghai 200093, China)

3) (Department of Computer and Information Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

(Received 9 June 2013; revised manuscript received 4 July 2013)

## Abstract

In order to obtain low phase transition temperature and superior thermochromic optical material, W-doped VO<sub>2</sub>/FTO composite thin films are prepared by depositing metallic vanadium on FTO (F:SnO<sub>2</sub>) conductive glass substrate in argon atmosphere at room temperature and then annealed in air ambient. XPS, XRD and SEM are used for analyzing the structures and surface morphologies of the films. The results indicate that no mixed oxides of V, W and F are produced during high-temperature thermal oxidation. W is doped by replacing V atoms. Compared with the pure VO<sub>2</sub>/FTO composite thin film prepared using the same process, the crystal orientation of W-doped VO<sub>2</sub> thin film is not changed and still retains preferred crystal orientation in the (110) direction. The phase transition temperature drops down to about 35 °C, and the thermal hysteresis loop narrows to 4 °C. The variation of IR transmittance between the high temperature and the low temperature reaches 28%. SEM results show that the crystallinity of the thin film is improved significantly, showing smooth, compact and uniform surface morphology. This brings about many new opportunities for optoelectronic devices and industrial production.

**Keywords:** W-doped, VO<sub>2</sub>, FTO conductive glass, magnetron sputtering

**PACS:** 81.05.-t, 42.70.-a, 68.55.-a, 74.62.Dh

**DOI:** 10.7498/aps.62.208102

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z348), the Foundation for Key Program of Ministry of Education China (Grant No. 207033), the Key Science and Technology Research Project of Shanghai Committee, China (Grant No. 10ZZ94), the Shanghai Leading Academic Discipline Project, China (Grant No. S30502), the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant No. 12YZ094), the Shanghai Talent Leading Plan, China, and the State Key Laboratory of Advanced Optical Communication Systems and Networks, China.

† Corresponding author. E-mail: liyi@usst.edu.cn