

VO₂/AZO复合薄膜的制备及其光电特性研究*袁文瑞¹⁾ 李毅^{1)2)†} 王晓华¹⁾³⁾ 郑鸿柱¹⁾ 陈少娟¹⁾ 陈建坤¹⁾ 孙瑶¹⁾
唐佳茵¹⁾ 刘飞¹⁾ 郝如龙¹⁾ 方宝英¹⁾ 肖寒¹⁾

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)

(2014年5月20日收到; 2014年6月20日收到修改稿)

采用直流磁控溅射和后退火氧化的方法在掺铝氧化锌(AZO)导电玻璃上制备了二氧化钒(VO₂)薄膜, 研究了不同的退火温度、退火时间对VO₂/AZO复合薄膜制备的影响, 并对复合薄膜的结构、组分、光电特性进行了测试与分析. 结果表明, 导电玻璃上的AZO没有改变VO₂的取向生长, 但明显改变了VO₂薄膜的表面形貌特征. 与用相同工艺和条件在普通玻璃基底上制备的VO₂薄膜相比, VO₂/AZO复合薄膜的相变温度降低约25 °C, 热滞回线宽度收窄至6 °C, 相变前后可见光透过率均在50%以上, 1500 nm处红外透过率约为55%和21%, 电阻率变化达3个数量级. 该复合薄膜表面平滑致密, 制备工艺简单, 性能稳定, 可应用于新型光电器件.

关键词: VO₂, AZO, 热致相变, 光电特性

PACS: 81.05.-t, 81.15.Cd, 68.55.-a, 74.25.Gz

DOI: 10.7498/aps.63.218101

1 引言

二氧化钒(VO₂)是一种具有热致相变特性的功能材料, 单晶在68 °C时发生从单斜结构半导体相向四方结构金属相的可逆转变^[1], 转变所需的时间仅为皮秒量级, 相变前后薄膜红外波段光透过率、反射率发生突变, 可见光区域的透过率则几乎没有变化. 这种热致相变特性使VO₂薄膜在光存储器、光调制器、光开关、激光防护和智能窗等领域有广泛的应用前景^[2-5].

纯净VO₂薄膜的相变温度是68 °C且热滞回线较宽难以满足实际应用的要求^[6,7]. 目前主要有两种手段改善VO₂薄膜的相变特性. 一种手段就是掺入杂质离子, 研究表明W⁶⁺, Mo⁶⁺, Nb⁵⁺等半径较大的阳离子可以使VO₂的费米能级上移, 能

带变窄, 一定程度上能够降低其相变温度, 其中钨掺杂的效果最明显. 但掺杂会导致VO₂在半导体相时形成区域性能级, 该能级上的电子容易吸收不同波段光子的能量, 跃迁至导带而成为离域电子, 最终使薄膜的光透过率下降, 同时也影响薄膜的光电开关特性^[8-10].

另一种手段就是通过多层结构薄膜的设计与制备来改善VO₂薄膜的相变特性. 在VO₂薄膜表面沉积ZrO₂, Si₃N₄, TiO₂得到的ZrO₂/VO₂, Si₃N₄/VO₂, TiO₂/VO₂复合薄膜具有减反功能, 可以提高薄膜的可见光透过率^[11-13], 但是近红外波段的相变特性改善有限, 并且需要额外的薄膜电极才能更方便地应用于光电子器件. Yang等^[14]曾在Ga掺杂的ZnO基底上制备出了VO₂薄膜, 电阻率热滞回线收窄至2.3 °C, 但相变温度高达60

* 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(批准号: 2006AA03Z348)、教育部科学技术研究重点项目(批准号: 207033)、上海市科学技术委员会科技攻关计划项目(批准号: 06DZ11415)、上海市教育委员会科技创新重点项目(批准号: 10ZZ94)和上海领军人才培养计划资助项目(批准号: 2011-026)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: optolyclp@263.com

°C, 并且相变前后电阻率变化幅度才2个数量级. Granqvist 等^[15]制备出了VO₂/ITO复合薄膜, 但受限于ITO的透过率, 只在1000—1700 nm范围内有一定的调控能力. 佟国香等^[16]通过磁控溅射技术和热氧化退火工艺在FTO上制备出了W掺杂的VO₂薄膜, 虽然相变温度降至35 °C, 热滞回线收窄至4 °C, 但由于FTO的透过率在波长大于1500 nm时急剧下降, 复合薄膜透过率受此限制, 在红外波段最大透过率才达到42%, 其红外调控能力有限. 相比ITO, FTO等透明导电薄膜, AZO薄膜制备工艺简单, 容易形成结构单一的晶体, 稳定性好, 元素资源丰富, 在可见光和近红外范围内透过率高、电阻率低. 若在玻璃和VO₂之间引入AZO导电缓冲层, 一方面有助于VO₂薄膜的取向生长和结晶质量的提高, 另一方面通过复合膜层的设计可以有效调节薄膜的光学、电学参数, 从而改善薄膜的热致光电特性, 更好地将VO₂热致相变的特性应用于各类光电子器件. 本文选择AZO导电玻璃作为基底, 室温下用直流磁控溅射的方法在其表面沉积纯金属钽膜, 然后在空气中进行热氧化退火, 制备了VO₂/AZO复合薄膜, 探索了不同退火条件下薄膜的结晶质量, 测试分析了该复合薄膜的结构、组分、相变特性及光电特性.

2 实 验

应用JC500-3/D型磁控溅射镀膜机, 首先采用直流磁控溅射法在AZO导电玻璃和普通玻璃表面上沉积纯金属钽膜, 然后放入退火炉中进行热氧化退火, 分别制备了VO₂/AZO复合薄膜和VO₂薄膜. 靶材为金属钽靶, 纯度为99.9%, 直径为120 mm, 厚度为5 mm. 基底分别为AZO导电玻璃和普通玻璃, 其中AZO导电玻璃采用钠钙玻璃作为基板, 一面覆盖有掺铝氧化锌(ZnO: Al)薄膜, 其中Zn: Al = 5: 95 (at. %), 厚度约为350 nm, 薄膜方块电阻为10 Ω/□, AZO薄膜在可见光和近红外范围内的透过率高达80%. 所有基底均利用超声波清洗器进行清洗, 超声波频率为40 kHz, 先在去离子水中清洗, 再按照丙酮、无水乙醇、去离子水的顺序依次清洗, 每次清洗时间均为15 min; 然后用洗耳球将基底表面水滴吹落后放入电热恒温干燥箱中, 设定温度80 °C, 干燥20 min后取出. 直流溅射电压为400 V, 溅射电流为2 A, 靶间距为80 mm, 溅射室本底真空度为3×10⁻³ Pa, 用纯度为99.999%

的高纯氩气作为溅射气体, 氩气流量为100 sccm, 溅射时工作气压稳定在4.5×10⁻¹ Pa, 基底的温度均为室温, 沉积钽金属薄膜的厚度约为300 nm. 采用上述工艺参数在普通玻璃基底和AZO导电玻璃基底上溅射金属钽膜后, 分别将样品放入SX2-4-10箱式退火炉中进行热氧化退火, 温度为380—420 °C, 时间为2—4 h, 从低成本工艺出发, 所有退火过程均在空气中进行, 不需要另外通入其他气体. 为了更好地表征薄膜内各元素的价态, 采用北京埃德万斯离子束研究所生产的LKJ-1D-150型离子束刻蚀机对复合薄膜逐层刻蚀, 刻蚀腔内本底真空为5×10⁻⁴ Pa, 用纯度为99.999%的氩气作为工作气体, 刻蚀过程中气压稳定在1.9×10⁻² Pa, 束流密度为-0.01 mA/cm², 离子能量为315 eV.

采用日本Rigaku生产的MiniFlex600型X射线衍射仪(XRD)分析样品的相组成和结晶状态, 靶源为CuKα, λ = 0.15405 nm, 工作电流40 A, 工作电压40 kV, 采用θ与2θ同步转动以及掠入射扫描方式. 利用韩国PSIA生产的XE-100型原子力显微镜(AFM)表征样品的表面形貌及表面粗糙度, 扫描频率0.8 Hz, 扫描范围3 μm×3 μm, 图像分辨率256 pxl×256 pxl. 采用美国PHI生产PHI5000C ESCA型X射线光电子能谱仪(XPS)定性分析样品表面的各元素及其各价态的相对分布, 采用Al/Mg靶, 高压14 kV, 功率250 W. 利用美国Perkin Elmer生产的Lambda1050型UV/VIS/NIR分光光度计测量样品的光学特性, 波长范围为175—3300 nm. 利用RTS-8型四探针测试仪分析测量薄膜电阻率和温度之间的关系. 测试中所有的温度控制均采用型号为KER3100-08S的热台来实现, 控制精度达±0.1 °C.

3 结果与讨论

为了在AZO导电玻璃上制备性能优良的VO₂薄膜, 在同等磁控溅射工艺条件下制备多个样品, 分别在不同的退火温度和退火时间下进行后退火处理. 表1给出了退火温度为380—420 °C、退火时间为2—4 h下VO₂/AZO复合薄膜样品的相变温度以及在波长为1500 nm时的高低红外透过率, 比较各自的相变温度和红外透过率, 可以得到最佳后退火工艺参数, 即退火温度为410 °C, 退火时间为3 h. 实验表明, 退火温度过高或过低、退火时间过长或过短均会影响复合薄膜的相变特性, 退火温

度过低或者退火时间过短的情况下, 钒金属膜氧化不充分, 结晶程度低, 复合薄膜透过率降低; 当退火温度过高或者退火时间过长时, 相变温度升高, 表

明薄膜过度被氧化, 晶体取向甚至薄膜组分发生改变. 经过多次实验, 最终确定 410 °C, 3 h 为本论文研究的最佳后退火条件.

表 1 不同退火条件下 VO₂/AZO 复合薄膜样品的相变温度及光学特性 (λ = 1500 nm)

退火温度 $T/^\circ\text{C}$	2 h			3 h			4 h		
	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{IR}}/\%$ (20°C)	$T_{\text{IR}}/\%$ (80°C)	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{IR}}/\%$ (20°C)	$T_{\text{IR}}/\%$ (80°C)	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{IR}}/\%$ (20°C)	$T_{\text{IR}}/\%$ (80°C)
380	—	28	27	65	28	24	59	30	24
390	63	33	29	57	35	26	54	38	29
400	53	40	30	48	48	36	46	50	34
410	48	48	25	43	55	21	45	50	30
420	47	49	28	50	53	32	—	55	54

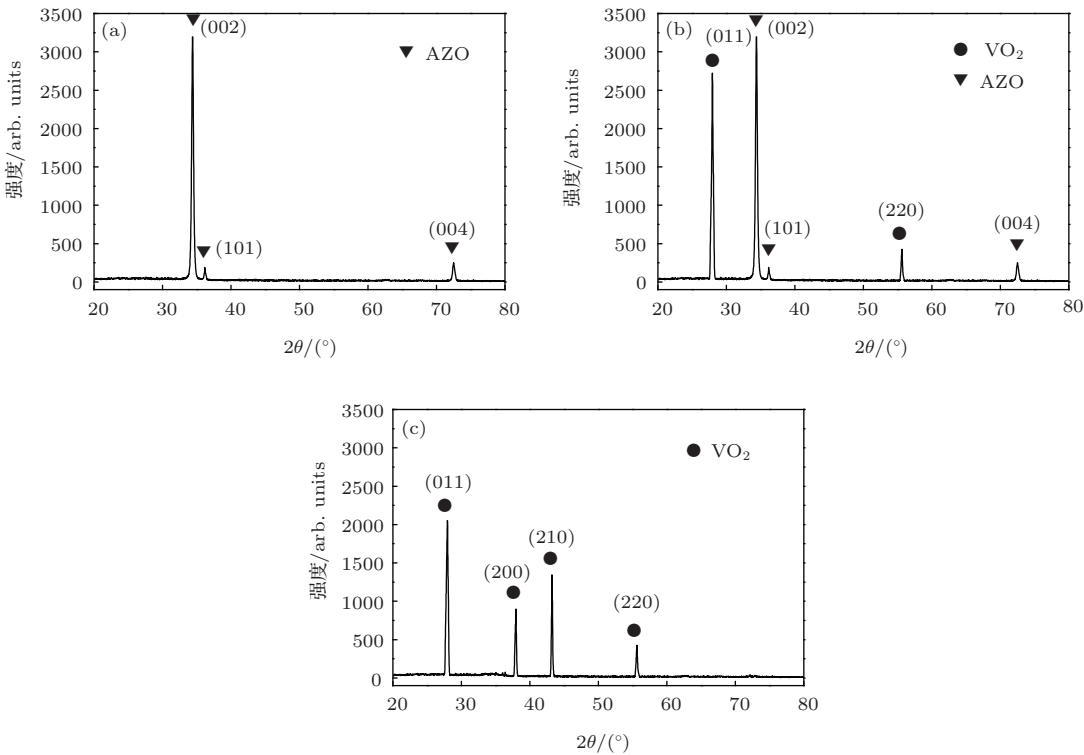


图 1 XRD 图谱 (a) AZO 薄膜; (b) VO₂/AZO 复合薄膜; (c) VO₂ 薄膜

图 1 给出了 VO₂/AZO 复合薄膜和 VO₂ 薄膜样品的 XRD 图谱. 图 1(a) 为 AZO 薄膜的 XRD 图谱, 显然 AZO 晶粒的生长具有高度的取向性. 在 34.395° 有一个明显的衍射峰, 与 ZnO 粉末的标准衍射峰值 34.48° 很接近 (标准卡 JCPDS36-1451), 这可能是由于在 AZO 薄膜中, ZnO 的离化或是在 *c* 轴方向存在拉伸应力所致, 说明此衍射峰为六方纤锌矿结构 ZnO(002) 晶面衍射峰, 并且 Al 掺

杂没有改变 ZnO 的六方密排纤锌矿结构. 图 1(c) 表明在普通玻璃基底上生长的 VO₂ 薄膜存在多个衍射峰, 分别对应 VO₂(011), (200), (210), (220) 晶面的衍射 (标准卡 JCPDS72-0514), 呈多晶态. 由于普通玻璃是非晶结构, 其表面存在微裂纹, 表面微结构不单一, 表面势能存在很大的差异, 与 VO₂ 晶格失配程度达到最大, 而 VO₂ 的生长受基底表面能的影响很大, 因此很容易形成多晶结构.

从图 1(b) 可以看出, 在 AZO 薄膜上生长的 VO_2 薄膜, 物相较为单一, 仅出现了 $\text{VO}_2(011)$, (220) 两个晶面取向峰, 无明显的其他钒价态相的衍射峰存在, 并且位于 27.963° 的 $\text{VO}_2(011)$ 晶面择优取向明显, 表明在 AZO 薄膜上生长的 VO_2 晶粒具有高的结晶度. 另外对比图 1(a) 和图 1(b) 可以发现, 样品中 AZO 的 XRD 图谱峰位和峰值均没有改变, 说明在高温热氧化退火过程中, 没有形成 Zn, Al, V 的混合氧化物, 表明 VO_2 薄膜没有与 AZO 发生化学反应, 而是在 AZO 表面直接生长为 (011) 取向的 VO_2 薄膜. 图 1(a) 中 AZO(002) 晶面、图 1(b)

中 $\text{VO}_2(011)$ 晶面和图 1(c) 中 $\text{VO}_2(011)$ 晶面对应的半峰全宽 (FWHM) 约为 0.311° , 0.417° 和 0.485° , 根据 Debye-Scherrer 公式 $D = k\lambda/\beta \cos \theta$ 可以估算样品晶粒的平均尺寸分别为 26.441 nm, 19.413 nm 和 16.692 nm. 对 VO_2 而言, 薄膜晶粒的增大减小了晶界分布和晶体缺陷, 减弱了晶界处的原子不规则排列对晶体结构中的 $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ 键的破坏^[17]. 可见 AZO 薄膜有助于提高复合薄膜的结晶度, 能够改善薄膜的成膜质量, 并且不改变 VO_2 薄膜择优取向生长.

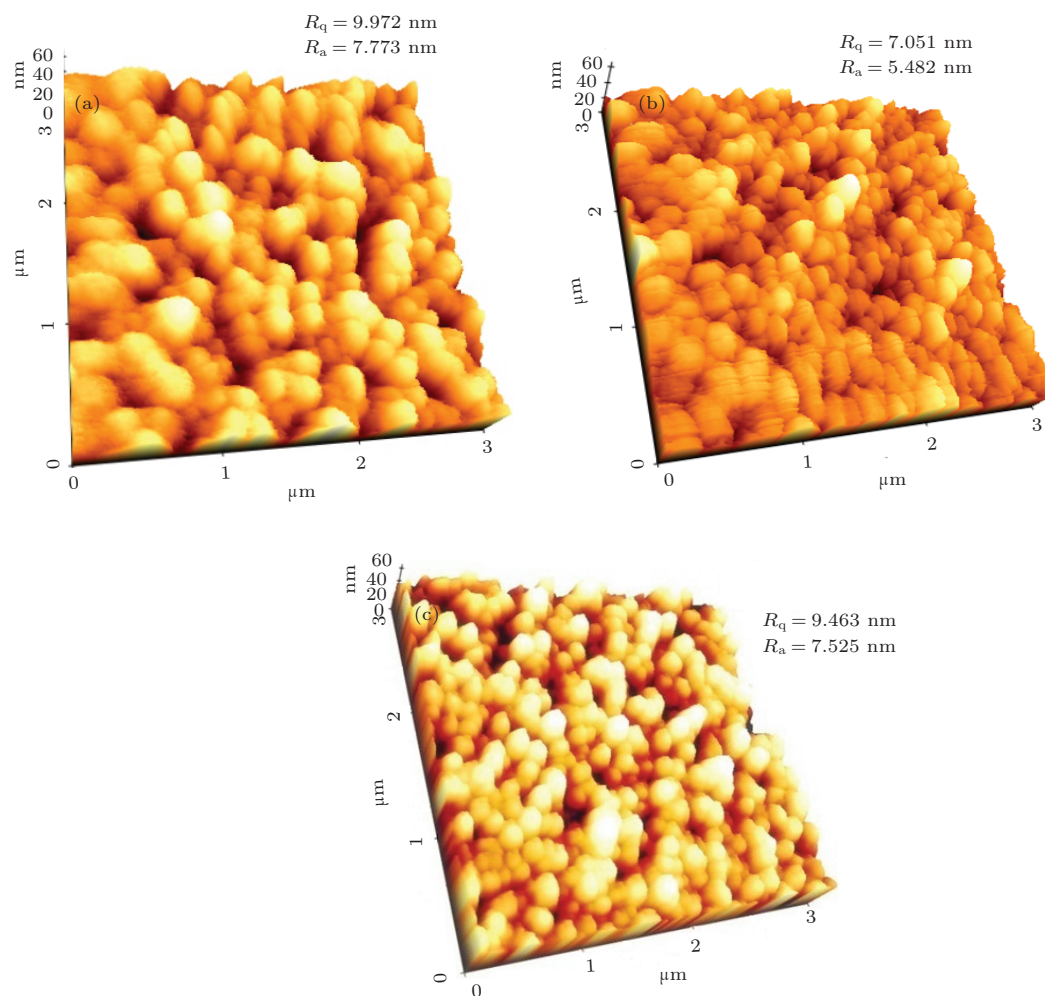


图 2 (网刊彩色) AFM 图谱 (a) AZO 薄膜; (b) VO_2/AZO 复合薄膜; (c) VO_2 薄膜

为进一步研究 VO_2/AZO 复合薄膜的结构特征, 室温下利用 AFM 采用接触式扫描模式对 AZO 导电玻璃基板、 VO_2/AZO 复合薄膜及 VO_2 薄膜的表面微结构及表面粗糙度进行表征, 如图 2 所示. 从图 2(b) 和 (c) 可以看出, 薄膜表面多取向多晶结构明显, 晶粒之间结合紧密, 缺陷少. 和 VO_2 薄

膜相比, VO_2/AZO 复合薄膜的结晶质量得到显著改善, 表面平滑致密, 晶粒有序生长, 横向尺寸增大, 相邻晶粒之间的结合更加紧密, 缺陷更少. 由于 AZO 薄膜表面存在晶格缺陷, 形核首先在具有缺陷能的晶体缺陷处形成, 并伴随部分晶格畸变能量的释放, 这样有助于 VO_2 在形核处结晶, 由于

AZO 晶粒和 VO_2 晶粒之间的 Gibbs 自由能存在差异, VO_2 原子在 AZO 薄膜表面继续扩散与迁移, 通过表面或者晶界的原子扩散, 原子被输运到接触区, 最后融合为晶化的小颗粒, 随着结晶过程的持续, 薄膜表面的小颗粒出现了联结、合并和融合等现象, 颗粒变大, 为了使表面自由能最小, 薄膜表面的颗粒呈圆包状. 由 AFM 测试可知, VO_2/AZO

复合薄膜的轮廓算术平均粗糙度 R_a 为 5.482 nm, 均方根表面粗糙度 R_q 相比 VO_2 薄膜降低了 2.741 nm. 表面粗糙度的减小直接导致薄膜表面散射、反射减小, 所引起的光损耗也会相应地减少, 从而导致透过率升高. 从 AFM 结果及分析来看, AZO 有助于 VO_2 薄膜结晶和生长, 也明显改变了它的表面形貌, 这和 XRD 分析的结果一致.

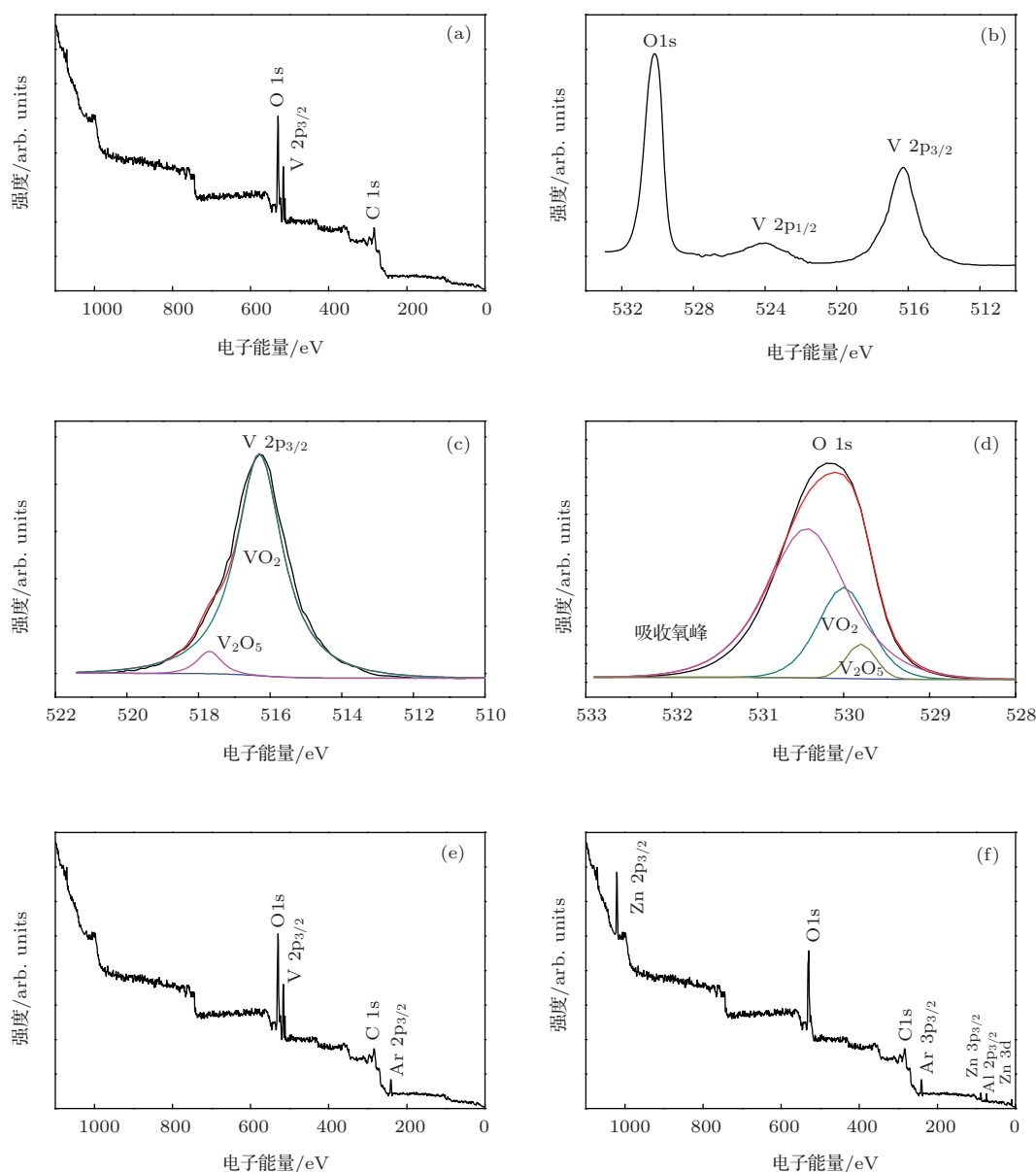


图3 VO_2/AZO 复合薄膜的 XPS 图谱 (a) VO_2 表面的宽程扫描; (b) VO_2 表面的窄程扫描; (c) VO_2 表面 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 分峰拟合; (d) VO_2 表面 $\text{O}1\text{s}$ 分峰拟合; (e) VO_2 内部的宽程扫描; (f) VO_2/AZO 界面的宽程扫描

图3是 VO_2/AZO 复合薄膜样品的 XPS 图谱, 以 $\text{C } 1\text{s} = 284.6 \text{ eV}$ 为基准进行结合能校正. 图3(a)为宽程扫描谱, 与标准结合能数据库对比, 530 eV 和 516.3 eV 对应的是 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 峰, 从宽谱来看, 薄膜表面含有大量的钒氧化物. 宽程扫

描谱中没有发现 AZO 基底中 Zn, Al 等元素, 表明复合薄膜连续且致密. 图3(b)为 510—536 eV 范围内的窄程扫描谱, 结合能 524.7 eV 处较小峰值对应 $\text{V}^{5+}2\text{p}_{1/2}$, 说明存在少量的 V_2O_5 . 图3(c)和图(d)分别对应的是 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 峰和 $\text{O}1\text{s}$ 峰的分峰拟合图样,

可进一步说明复合薄膜样品中的主要成分为 VO_2 , 同时样品表面还含有少量的 V_2O_5 . 另外前述XRD测试的结果中没有出现除 V^{4+} 以外的钒价态, 表明XPS分析中存在的 V^{5+} 是由样品表面的微氧化造成的. 图3(e)是复合薄膜经离子束刻蚀15 min后表面的XPS宽程扫描谱, 对比图3(a)可以发现, 刻蚀后的薄膜表面能够检测到Ar离子, 这是由于在刻蚀过程中, Ar渗入到薄膜晶格间隙内而保留下来. 图3(f)是 VO_2 界面处的XPS图谱, 主要含有Zn, O, C, Al等元素. 通过逐层刻蚀检测, VO_2 薄膜内不含零价的钒元素.

在热激励的方式下对薄膜的相变特性进行了测试, 图4是AZO, VO_2 和 VO_2/AZO 在20 °C和80 °C时的透射光谱. AZO在20 °C和80 °C情况下透过率变化不大, 在可见光和近红外区域透过率均在80%左右, 在80 °C和波长为1500—2500 nm的范围内才有所下降, 但下降幅度较小. 因此 VO_2/AZO 复合薄膜的透过率在此波段由 VO_2 薄膜起主导作用. 在20 °C和80 °C时, 可见光范围内, 和 VO_2 薄膜一样, VO_2/AZO 复合薄膜的透过率变化很小, 但在700—2500 nm范围内, 20 °C时的透过率均保持在49%以上, 近红外波段最大透过率为56%, 但在80 °C时透过率随着波长增加急剧减小, 2500 nm处透过率降至11%. 在1500 nm处, 高低温透过率差值约为34%, 相变温度也降低到43 °C.

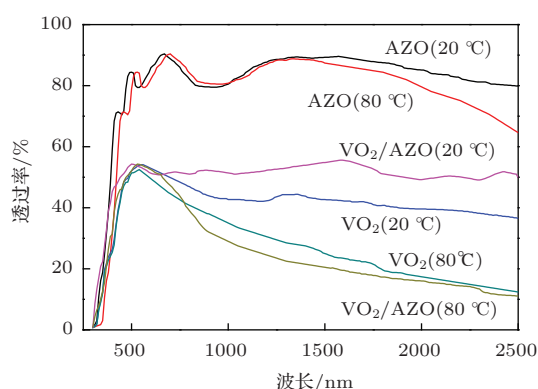


图4 (网刊彩色) AZO, VO_2 , VO_2/AZO 薄膜的透射光谱

VO_2/AZO 和 VO_2 薄膜在波长为1500 nm处透过率随温度的变化关系, 即薄膜的透过率热滞回线, 如图5所示, 显然所获得的两种薄膜具有明显的相变特性, 并且相变过程具有可逆性, 但由于 VO_2 在由金属相转变为半导体相时所需的热量低而存在热滞效应. 从图5中可以看出两种薄膜

的热滞回线形状相似, 但热滞回线的中心位置、高度、宽度均不同, VO_2/AZO 复合薄膜的热滞回线中心位置所对应的相变温度为43 °C. 图5中 VO_2 薄膜热滞回线宽度为10 °C, 高低温红外透过率分别为25%和43%, 差值只有18%. 而 VO_2/AZO 复合薄膜高低温红外透过率分别为21%, 55%, 差值达34%, 大约是单层 VO_2 薄膜的2倍, 热滞回线宽度为6 °C, 明显收窄. 从前述XRD分析中可以知道, AZO薄膜的晶向较为单一, VO_2 和它的晶格匹配率远小于和非晶结构的玻璃的匹配率, 晶格匹配率越大, VO_2 晶胞 c 值越小. 在 VO_2 晶体中, c 值代表 V^{4+} 沿 c 轴同极结合而成的 $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ 的键长, c 值减小就是 $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ 键长减小, 使两个 V^{4+} 的 d 轨道重叠宽度增加, 从而使四方相更稳定, 单斜相结构变得不稳定, 相变更容易发生. 因此 c 值较小的 VO_2/AZO 复合薄膜具有更低的相变温度, 与实验结果相符. 此外, 晶粒尺寸的增大会导致薄膜单位体积内晶粒的数量和晶界减少, 来自这些晶界的阻碍作用会减弱, 晶体相变时克服能垒所需额外的热能更少, 更容易完成相变. 由于 VO_2 薄膜与AZO基底的热膨胀系数的差值比普通玻璃之间的热膨胀系数要小, 复合薄膜内产生的内应力也会更小, 从而薄膜相变时对温度的响应速度会更快, 也就是热滞回线的宽度更窄, 这与Brasard等^[17]的结论一致.

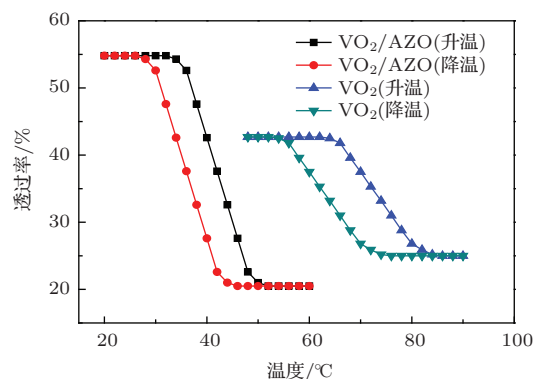


图5 (网刊彩色) VO_2 薄膜和 VO_2/AZO 复合薄膜的1500 nm处透过率-温度曲线

VO_2/AZO 和 VO_2 薄膜的电阻率随温度的变化曲线如图6所示, 在20—80 °C的温度范围内, 薄膜的电阻率随温度的升高发生了明显的变化. 从20 °C开始, 由热激发效应引起的载流子浓度增加, 迁移率逐渐增大, 光射入薄膜时与这些载流子的碰撞概率增大, 同时薄膜表面产生的自由电子对红外光的屏蔽作用加强^[8], 使入射到样品表面的红外光

被反射,从而导致透过率下降.与此同时,薄膜的电阻率逐渐降低,呈负电阻温度特性,当温度达到 40 °C 左右时,电阻率急剧下降,接近 50 °C 时,下降幅度又逐渐减小,最后几乎不变,整个过程伴随载流子浓度的变化,电阻率变化幅度高达 3 个数量级.电阻的形成源自载流子与晶格、表面、晶界、杂质等的碰撞.对薄膜而言,其表面的特征尺寸与某一温度下电子的平均自由程相当时,电子与薄膜表面之间的碰撞会在很大程度上影响薄膜的电阻率,也就是电阻率会随着薄膜的表面状态而改变.表面粗糙度正是对薄膜的这种表面微结构的综合反映,表面高低起伏越大,粗糙度值就越大,电子与薄膜表面碰撞的概率就越大,在电场方向的传输速度就减慢,导致薄膜电导率下降,相应电阻率升高,也就是说,表面粗糙度越大,薄膜电阻率就越大.从 AFM 结果很容易知道 VO₂/AZO 复合薄膜的电阻率在同一温度下比 VO₂ 薄膜的电阻率小.从晶界的角度也可以来解释两种 VO₂ 薄膜电阻率之间的差异,晶界密度越大,对电子造成的散射就会越显著,薄膜的电阻率会相应地增大.

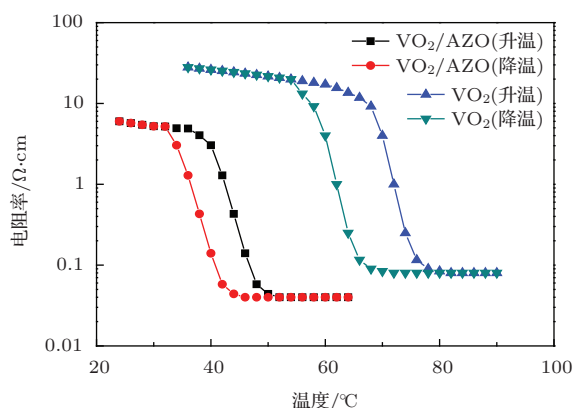


图6 (网刊彩色) VO₂ 和 VO₂/AZO 复合薄膜的电阻率-温度曲线

4 结 论

本文选择 AZO 导电玻璃作为基底,室温下采用直流磁控溅射的方法在其表面沉积金属钒膜,再在 410 °C 的空气气氛中热氧化退火 3 h,成功制备了 (011) 择优取向的 VO₂/AZO 复合薄膜.与用相同工艺和条件在普通玻璃基底上制备的 VO₂ 薄膜相比,VO₂/AZO 复合薄膜晶体生长更具取向性,表面晶粒尺寸增大,粗糙度下降,相变温度降低至 43 °C,热滞回线宽度收窄至 6 °C,相变前后可见光透过率均在 50% 以上,1500 nm 处红外透过率差值为 34%,电阻率变化达 3 个数量级.在 VO₂ 薄膜

与玻璃基底之间引入 AZO 缓冲层,从根本上改善了 VO₂ 薄膜的晶体结构,使得复合薄膜表面晶体取向性更明显,晶粒尺寸增大,表面粗糙度减小.这种复合薄膜结构明显改善了 VO₂ 薄膜热致变色性能,增强了 VO₂/AZO 复合薄膜的红外光开关调控能力,而且工艺简单、成本低,易于大面积成膜,对新型智能窗、光电开关、光调制器等光电薄膜器件的设计开发和应用具有重要借鉴意义.

参考文献

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Wang H C, Yi X J, Li Y 2005 *Opt. Commun.* **256** 305
- [3] Lee Y W, Kim B J, Lim J W, Jin Y S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 162903
- [4] 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]
- [5] Liu Z Q, Chang S J, Wang X L, Fan F, Li W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 130702 (in Chinese) [刘志强, 常胜江, 王晓雷, 范飞, 李伟 2013 物理学报 **62** 130702]
- [6] Fujita S, Jovaini A, Godoy S, Suzuki A 2012 *Phys. Lett. A* **376** 2808
- [7] Marvel R E, Appavoo K, Choi B K, Nag J, Haglund R F Jr 2013 *Appl. Phys. A* **111** 975
- [8] Qin Y, Li Y, Fang B Y, Tong G X, Wang X H, Ding J, Wang F, Yan M, Liang Q, Chen S J, Chen J K, Zheng H Z, Yuan W R 2013 *Acta Opt. Sin.* **33** 351 (in Chinese) [覃源, 李毅, 方宝英, 佟国香, 王晓华, 丁杰, 王峰, 严梦, 梁倩, 陈少娟, 陈建坤, 郑鸿柱, 袁文瑞 2013 光学学报 **33** 351]
- [9] Wang X J, Liu Y Y, Li D H, Feng B H, He Z W, Qi Z 2013 *Chin. Phys. B* **22** 066803
- [10] 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. Int.* **206** 2922
- [11] Xu G, Jin P, Tazawa M 2004 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83** 29
- [12] Shen N, Li Y, Yi X J 2006 *J. Infra. Milli. Waves* **25** 199 (in Chinese) [沈楠, 李毅, 易新建 2006 红外与毫米波学报 **25** 199]
- [13] Bayati M R, Molaei R, Wu F, Budai J D, Liu Y, Narayan R J, Narayan J 2013 *Acta Mater.* **61** 7805
- [14] Yang T H, Jin C M, Zhou H H, Narayan R J, Narayan J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 072101
- [15] Granqvist C G, Pehlivan B, Ji Y X, Li S Y, G. A. Niklasson G A 2014 *Thin Solid Films* **559** 2
- [16] Tong G X, Li Y, Wang F, Huang Y Z, Fang B Y, Wang X H, Zhu H Q, Liang Q, Yan M, Qin Y, Ding J, Chen S J, Chen J K, Zheng H Z, Yuan W R 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 208102 (in Chinese) [佟国香, 李毅, 王峰, 黄毅泽, 方宝英, 王晓华, 朱慧群, 梁倩, 严梦, 覃源, 丁杰, 陈少娟, 陈建坤, 郑鸿柱, 袁文瑞 2013 物理学报 **62** 208102]
- [17] Brasard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M, Kieffer J C, Khakani M A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 051910

Fabrication and optical-electrical properties of VO₂/AZO composite films*

Yuan Wen-Rui¹⁾ Li Yi^{1)2)†} Wang Xiao-Hua¹⁾³⁾ Zheng Hong-Zhu¹⁾ Chen Shao-Juan¹⁾
Chen Jian-Kun¹⁾ Sun Yao¹⁾ Tang Jia-Yin¹⁾ Liu Fei¹⁾ Hao Ru-Long¹⁾
Fang Bao-Ying¹⁾ Xiao Han¹⁾

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 20 May 2014; revised manuscript received 20 June 2014)

Abstract

Vanadium dioxide (VO₂) thin films have been fabricated on the ZnO-doped Al conductive glass (AZO) substrates by DC magnetron sputtering and after thermal annealing. Effect of different annealing temperature and time on the VO₂/AZO composite films has been studied, then the structure, components and optical-electrical properties of the composite films are tested and analyzed by suitable instruments. Results show that the AZO film deposited on the conductive glass substrate does not change the preferred orientation growth of the VO₂ thin film, but its surface morphology characteristics are changed. Compared with those fabricated on ordinary glass substrates by the same processes and conditions, the phase transition temperature of the VO₂/AZO composite film is decreased by about 25 °C, and the width of thermal hysteresis is narrowed to about 6 °C. Before and after phase transition, the visible light transmittance remains higher than 50%, and the infrared transmittances at a wavelength of 1500nm are 55% and 21% respectively. Furthermore, the resistivity rangeability is also up to three orders of magnitude before and after phase transition. In conclusion, the VO₂/AZO composite films are easy to be fabricated and have a high degree of stability, smoothness and compact surface morphology, thus they may be used to make new photoelectric devices

Keywords: VO₂, AZO, thermochromic, optical-electrical properties

PACS: 81.05.-t, 81.15.Cd, 68.55.-a, 74.25.Gz

DOI: 10.7498/aps.63.218101

* 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 Science and Technology Research Projects of Shanghai Science and Technology Commission, China (Grant No. 06DZ11415), the Key Science and Technology Research Project of Shanghai Committee, China (Grant No. 10ZZ94), and the Shanghai Talent Leading Plan, China (Grant No. 2011-026).

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