

VO₂ 热致变色薄膜的结构和光电特性研究

崔敬忠 达道安 姜万顺

(中国空间技术研究院兰州物理研究所, 兰州 730000)

(1997 年 7 月 10 日收到; 1997 年 9 月 5 日收到修改稿)

用磁控溅射方法制备了 VO₂ 热致变色薄膜. 用 X 射线衍射、X 射线光电子谱和原子力显微镜对薄膜的宏观及微观结构进行了分析, 表明 VO₂ 薄膜纯度高、相结构单一、结晶度好. 薄膜的光透过率在 2000 nm 处相变前后改变了 42%, 高/低温电阻率变化达到三个数量级以上. 薄膜的光透过谱和相变过程中电学性质变化的研究与结构分析结果相一致.

PACC: 6835; 6855; 6116

1 引 言

变色材料有很多种, 根据变色原理可分为四类, 分别为热致变色、光致变色、电致变色和压致变色^[1]. 在上述四类变色材料中, 热致变色所需激励条件最少, 因此比较适用于苛刻条件下的应用. 自从 Morin^[2]发现 VO₂ 体材料的电阻开关特性以来, VO₂ 是一种被广泛研究的热致变色材料, 一个重要原因是由于它的相变温度离室温较近 ($T_c = 68\text{ }^\circ\text{C}$). 这种材料从低温半导体态相变到高温金属态的过程中, 伴有明显的光学和电学性能的变化. 由于变化是高速、可逆相变, 所以具有广泛的应用前景. 特别是 VO₂ 热致变色薄膜可用于包括热激活电子开关和光开关器件、亚微米波段的调制器和偏振器、适时耦合光学数据处理器、透射/反射开关、高速随机存取扫描激光器及化学传感器、节能涂层等^[3].

用多种物理化学方法都可以制备 VO₂ 薄膜^[4]. 由于 V 的价态结构很复杂^[5], 而这些相的稳定条件又较接近, 因此要得到严格化学配比的 VO₂ 比较困难, 一般是各种相的混合材料. 对 VO₂ 热致变色薄膜光电特性的研究较多, 但对其电子学结构以及高分辨形貌分析还未见报道^[6], 薄膜结构与其光电性能间的关系也有待进一步研究^[7]. 本文用射频磁控溅射方法制备了 VO₂ 热致变色薄膜. 研究了制备条件对 VO₂ 薄膜结构、相变前后光学透过率变化和电阻率变化的影响. 对相变过程中电阻随温度的变化也进行了研究.

2 实 验

VO₂ 薄膜是在磁控溅射设备中制备的. 溅射射频电源输出频率为 13.56 MHz, 输出功率 0—1000 W 可调. 溅射靶材选用水冷却的金属 V 靶(直径为 100 mm, 纯度为 99.96%). 溅射气体为高纯(99.9%)Ar 和 O₂, 气体流量通过质量流量计进行动态控制和监测, Ar + O₂ 的总流量控制在 25 cm³·min. O₂ 与总的气体流量之比根据需要可进行调节. 射频功率

调节在 80 W. 溅射时真空室气体压力保持在 2 Pa 左右. 衬底选用 0.8 mm × 25 mm × 75 mm 规格的载玻片和 Si(100) 单晶片, 它们被放置在下方有电阻丝加热的衬底盘上, 衬底与地绝缘, 以便施加偏压. 衬底温度可加热到 600 ℃ 以上, 考虑到所用衬底中有玻璃, 衬底温度一般不超过 500 ℃. 衬底温度由与它相接触的铜-康铜热电偶测量^[8].

薄膜厚度用光学干涉显微镜测试, 薄膜的沉积速率可通过薄膜厚度与沉积时间之比得到. 薄膜透过率用 Lambda 9 紫外—可见—近红外光谱仪测试, 透过率的测试波段范围从 200 到 2500 nm. 在光谱仪中通过对样品原位加热可测量相变前后薄膜透过率的变化. X 射线衍射(XRD)测量是在 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行的, 入射 X 射线为 CuK α 线, 阳极电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA. X 射线光电子谱(XPS)仪的型号为 Escalab 220-IXL, X 射线靶材料为 Al, 为了提高 XPS 分辨率, 入射到样品的 X 射线经过了单色器. 表面形貌的原子力显微镜(AFM)分析是在 UHV-SPM Compact Lab 设备中超高真空条件下进行的.

3 结果与讨论

首先对所沉积的薄膜样品进行了 XRD 测量. 图 1 给出了一个 VO₂ 薄膜的 XRD 谱. 从图中可以看出存在 VO₂ 的(011), (020)和(004)晶面衍射峰, 峰宽约为 0.14°. 半峰宽较窄说明 VO₂ 薄膜的结晶很好, 结晶质量的好坏直接影响热致变色的效果, 组分一定时, 结晶越好、热致变色效应越明显. 由图 1 可知, 几个明显的衍射峰并非出自同一组晶面, 可以判断薄膜没有明显的取向生长.

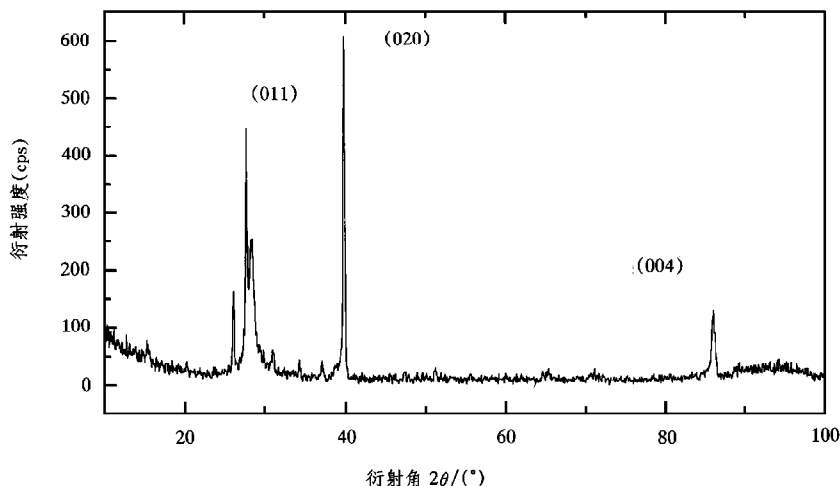


图 1 VO₂ 薄膜的 XRD 谱

对不同 O₂/(Ar + O₂) 流量比下沉积薄膜的 XRD 谱进行比较分析后发现, 当 O₂/(Ar + O₂) 流量比不同时, 会有不同的相存在. 这些相包括 V₂O₅, V₂O₃, V₈O₁₅ 等. 与测试系统中所存贮的 XRD 标准谱检索对比, 对于图 1 所示样品, 没有发现任何其他相存在, 说明在

XRD 所能达到的测量精度范围内,膜的组分非常纯,且只有 VO_2 相存在.

为了得到薄膜的相结构,对所沉积的薄膜进行了 XPS 研究.首先对样品进行了 0—650 eV 能量范围的宽程扫描.图 2 为 VO_2 薄膜样品 XPS 宽程扫描谱结果.图中显示,除了 V 和 O 的特征峰外,还有 C1s 峰存在.用 Ar^+ 对样品进行 30 s 的轰击后,C1s 峰消失,说明 C 仅存在于样品的表面,是由于暴露在大气环境下表面污染造成.这种表面污染情况在样品测试过程中普遍存在.为了得到样品的 XPS 定量结果,在 510—535 eV 能量范围进行了窄程扫描.图 3 给出 VO_2 薄膜样品的实验结果,图中曲线分别对应于原始表面、

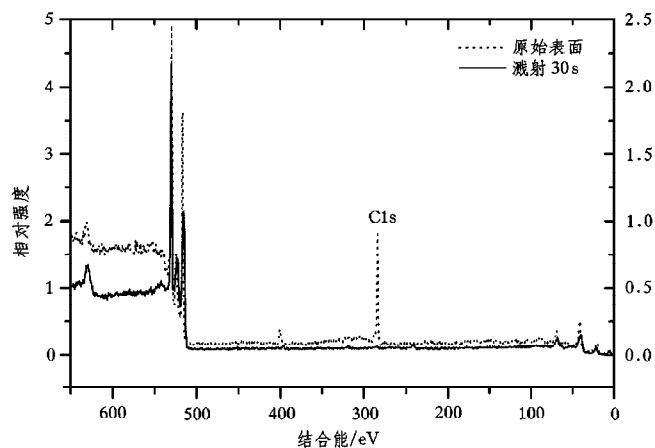


图 2 VO_2 薄膜样品 XPS 宽程扫描谱

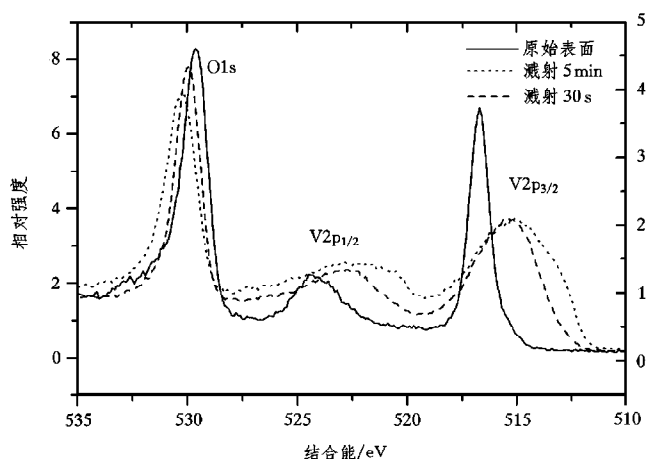


图 3 VO_2 热致变色薄膜 XPS 窄程扫描谱

Ar^+ 溅射 30 s 和溅射 5 min.从原始表面谱可看出 O1s, $\text{V}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 分别位于 529.6, 524.3 和 516.7 eV 处.随着溅射时间的增加, $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{V}2\text{p}_{1/2}$ 峰位向低能方向移动,半峰

宽增加;O1s 峰向高能方向移动,半峰宽略有增加.对照标准 XPS 谱可知^[9,10],原始表面的相结构为 V₂O₅,这是表面自然氧化造成的,因为在大气环境下,V₂O₅是所有氧化钒中最稳定的相.对 V-O 的其他化合物薄膜如 V₂O₃,VO,V₂O₅ 的测量也证实了这一点.Ar⁺轰击 30 s 后对应的 VO₂ 的 XPS 谱,根据谱线面积灵敏度因子以及 O1s 和 V2p_{3/2} 谱峰所对应的面积可以得到 O 和 V 的原子百分比分别为 73.441% 和 26.559%,与 VO₂ 比较接近.样品溅射 5 min 后的 XPS 谱的 V2p_{3/2} 峰在低能部分出现叠加峰,这是由于溅射效应引起的分解造成的.由于不同 V-O 化合物的 XPS 谱离得较近,因此用什么标准,如 V2p_{3/2} 半峰宽,面积灵敏度因子还是 V2p_{3/2} 峰位来标定 V-O 化合物一直有争论^[9].在实验中,我们沉积了一系列不同 x 的 VO _{x} 薄膜,用 XRD 测量薄膜的结构,再测量薄膜的 XPS 谱.结果发现不同相的 VO _{x} 薄膜 XPS 谱的 V2p_{3/2} 峰位随 x 的增加向高能方向移动,具有规律性.因此根据薄膜 XPS 的 V2p_{3/2} 峰位的不同和 V-O 化合物的系列^[5]就可知薄膜的相结构.

VO₂ 薄膜样品经 Ar⁺ 5 min 溅射后分解为多相结构.利用 XPS 解谱分析可得到具体的相,解谱过程中假设谱线为 Gauss 分布,图 4 为解谱结果.最高峰分别位于 515.4 和 513.4 eV,半峰宽分别为 2.85 和 1.60 eV,它们分别对应 V₄O₇ 和 VO 相.

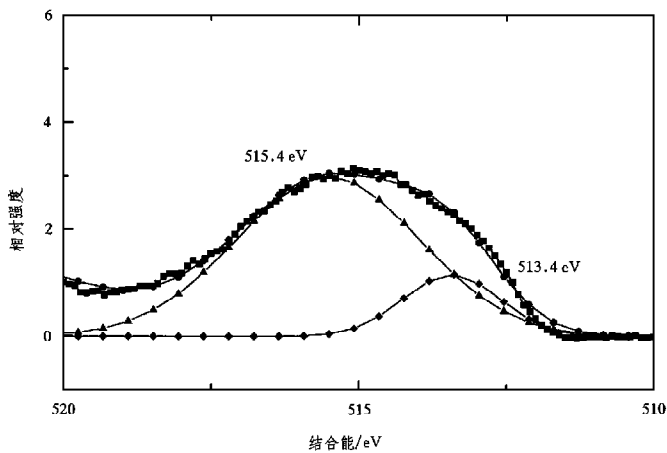


图 4 VO₂ 热致变色薄膜 Ar⁺ 5 min 溅射后 XPS 谱 —■—为实验曲线,—●—为拟合曲线,—▲—和—◆—分别代表解谱得到的两条谱线

图 5 为一个 VO₂ 薄膜样品的 AFM 像.从图中可知 VO₂ 为多晶结构,晶粒直径约为 300 nm.晶粒表面非常平整,大的晶粒表面还有平的台阶出现.晶粒排列比较致密,相邻晶界的晶向有所不同,没有发现取向生长现象.与 XRD 结果相符合.对不同衬底温度下沉积的 VO₂ 薄膜的 AFM 像比较可知,衬底温度越低薄膜的晶粒尺寸越小,单个晶面起伏也较大.

由于 V 的价态结构非常复杂,因此随着 O₂/(Ar+O₂) 的变化,会生成不同的 V-O 化合物以及它们的混合相,包括 VO,V₂O₃,V₃O₅,VO₂,V₆O₁₁,V₆O₁₃,V₄O₉,V₂O₅,V₃O₇.其中 VO,V₃O₅ 和 V₂O₃ 都为热致变色材料^[11],相变温度分别为 120,420 和 160 K.相变温

度相差较大,距离室温较远,因此对室温附近的热致变色无贡献,要得到性能较好的热致



图5 VO_2 薄膜样品的 AFM 像
(500 nm $\times$ 500 nm)

变色薄膜,应尽可能提高所沉积薄膜中的 VO_2 含量. 由于薄膜的热致变色效应可以用低温(20 $^{\circ}\text{C}$)电阻率 ρ_s 与高温(100 $^{\circ}\text{C}$)电阻率 ρ_m 之比来衡量,因此研究了 ρ_s/ρ_m 随 O_2 流量比的变化规律,以期找到 O_2 流量比最佳值,图 6 给出了实验结果. 由图 6 可知,在 O_2 流量比为 7.8% 时, ρ_s/ρ_m 为极大值 5.5×10^3 . 证明在此流量比下,最有利于生成 VO_2 相,偏离这一最佳值, ρ_s/ρ_m 都会迅速降低,相应膜中 VO_2 相组分含量也降低.

VO_2 在由低温半导体态变到高温金属态的过程中,由于自由电子导电作用的急剧增强,光学特性会发生明显的变化. 自由电子对光的吸收会引起光透过率,特别是红外波段的光透过率降低.

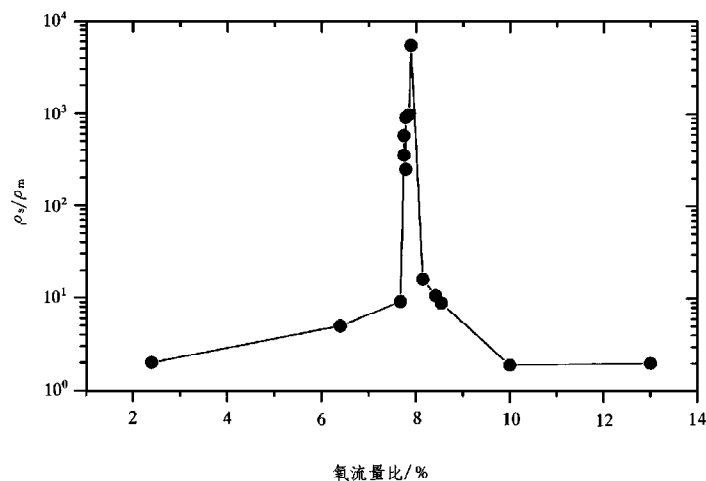


图6 ρ_s/ρ_m 的变化与 O_2 流量比的关系

图 7 所示为磁控溅射沉积的 VO_2 热致变色薄膜低温(20 $^{\circ}\text{C}$)和高温(80 $^{\circ}\text{C}$)下的透射光谱. 测试波段为 400—2500 nm. 由图 7 可知,在高、低温下,光透过率发生了明显的变化. 特别是在红外波段,波长大于 2000 nm 处,光透过率从低温态的 60% 降低到高温态的 18%. 图中波浪形透过谱线是由光的干涉效应引起的. 实验发现,波长小于 500 nm 透过率很小,接近于零,而且不随温度变化. 这是由于入射光子能量大于 VO_2 半导体态的禁带宽度,本征吸收造成的结果. 将 VO_2 的热致变色光学效应和热致变色电学效应相比较,发现越是热致变色电学效应明显(ρ_s/ρ_m 较大)的样品,其热致变色光学效应也更加显著. 当电

阻率的变化小于 10^2 以后,样品无明显的热致变色光学效应,高、低温下光透过率的改变趋于零(20—100 ℃).热致变色的电学效应和光学效应的一致性说明它们的物理本质相同,同为自由电子导电强弱所决定.不仅热致变色的稳态特性很重要,而且相变过程中的动态行为对实际应用也非常重要.

图 8 为所沉积样品的电阻随温度的变化关系.随着加热温度的升高,薄膜电阻逐渐减小,减小的速度很慢.当温度升到 63 ℃ 以后,电阻随温度的升高迅速减小.而当温度升到

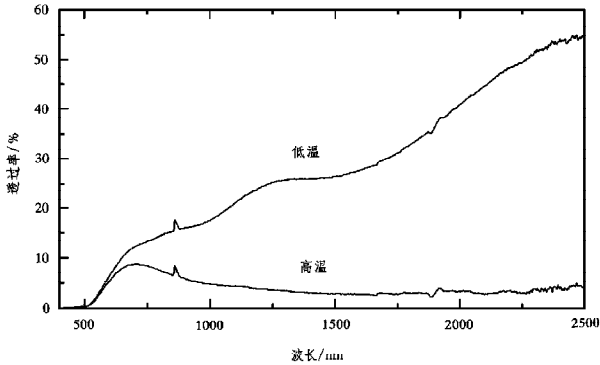


图 7 VO₂ 热致变色薄膜低温和高温透射光谱

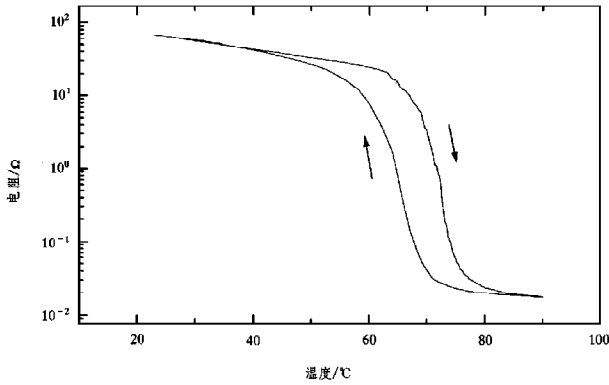


图 8 VO₂ 薄膜样品电阻随温度的变化关系

76 ℃ 之后,电阻随温度升高而下降的速度又开始减慢.降温时,随着温度的降低,电阻逐渐增大,当温度小于 72 ℃ 时,电阻随温度下降而上升的速度加快,当降低到小于 56 ℃ 时,电阻的增加速度又开始变慢.随着温度的进一步降低,电阻恢复到原来低温状态时的值.由上所述可以发现,VO₂ 薄膜的热致变色是可逆相变过程,变色后随着温度的降低,电阻可恢复到相变前的状态.相变过程中升温 and 降温曲线不重合,有一个弛豫过程.这种现象可称为热滞现象^[12],图 8 中的曲线称为热滞回线.升温 and 降温所对应的相变温度不同,相

差 $\Delta T_c = 7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 它们的中心所对应的温度为 $T_c = 68\text{ }^{\circ}\text{C}$, 与 VO_2 体材料的相变温度相符合. 研究发现, 所沉积薄膜由于沉积条件不同, 相变温度也有所变化. 变化范围为 $58\text{--}68\text{ }^{\circ}\text{C}$, 比较分散. 所沉积薄膜的最大热滞宽度为 $14\text{ }^{\circ}\text{C}$. 从应用角度考虑, 降低 ΔT_c 更有利于热致变色效应的应用.

4 结 论

用 XRD, XPS 和 AFM 对磁控溅射沉积的 VO_2 热致变色薄膜的结构研究表明, VO_2 薄膜组分很纯、相结构单一、结晶度高、多晶晶面平坦, 有利于热致变色. 与薄膜光电特性的研究结果相一致.

对本所光学测试实验室陶业坚高级工程师、表面工程中心杨得全博士、谢舒平、郭云同志在光谱测试和 XPS, AFM 测试中的大力帮助表示感谢.

- [1] C. B. Greenberg, *Thin Solid Films*, **251**(1994), 81.
- [2] F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.*, **3**(1959), 34.
- [3] C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **193/194**(1990), 730.
- [4] I. Takahashi, M. Hibino, T. Kudo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(1996), L438.
- [5] C. R. Aita, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**(1993), 1540.
- [6] G. Chiarello, R. Barberi, A. Amoddeo *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **99**(1996), 15.
- [7] P. Jin, S. Tanemura, *Jpn. J. Phys.*, **33**(1994), 1478.
- [8] 崔敬忠、达道安、姜万顺, 真空与低温, **3**(1997), 128.
- [9] J. Mendiadua, R. Casanova, Y. Barhaux, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **71**(1995), 249.
- [10] G. A. Sawatzki, D. Post, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 1546.
- [11] S. M. Babulanam, T. S. Eriksson, G. A. Niklasson *et al.*, *Solar Energy Materials*, **16**(1987), 347.
- [12] E. Kusano, J. A. Theil, J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**(1988), 1663.

STUDY OF STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF VO_2 THERMOCHROMIC THIN FILMS

CUI JING-ZHONG DA DAO-AN JIANG WAN-SHUN

(Lanzhou Institute of Physics, Chinese Academy of Space Technology, Lanzhou 730000)

(Received 10 July 1997; revised manuscript received 5 September 1997)

ABSTRACT

VO_2 thermochromic thin films have been deposited by using the magnetron sputtering method. Both macro, micro and electronic structures of the films have been characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy. The results show that the films have high purity, monophasic and excellent polycrystallinity, which are coincident with the optical and electrical properties.

PACC: 6835; 6855; 6116