

花状掺杂 W-VO₂/ZnO 热致变色纳米复合薄膜研究

朱慧群 李毅 叶伟杰 李春波

Thermochromic properties of W-doped VO₂/ZnO nanocomposite films with flower structures

Zhu Hui-Qun Li Yi Ye Wei-Jie Li Chun-Bo

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica 63, 238101 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.238101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.238101>

当期内容 View Table of Contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

衬底位置对化学气相沉积法制备的磷掺杂 p 型 ZnO 纳米材料形貌和特性的影响

冯秋菊, 许瑞卓, 郭慧颖, 徐坤, 李荣, 陶鹏程, 梁红伟, 刘佳媛, 梅艺赢

2014, 63(16): 168101. 全文: [PDF](#) (4505KB)

ZnO 纳米线薄膜的合成参数、表面形貌和接触角关系研究

景蔚萱, 王兵, 牛玲玲, 齐含蒋庄德, 陈路加, 周帆

2013, 62(21): 218102. 全文: [PDF](#) (15199KB)

室温生长 ZnO 薄膜晶体管的紫外响应特性

吴萍, 张杰, 李喜峰, 陈凌翔, 汪雷, 吕建国

2013, 62(1): 018101. 全文: [PDF](#) (2868KB)

衬底温度对反应磁控溅射 W 掺杂 ZnO 薄膜的微观结构及光电性能的影响

张翊, 陈新亮, 王斐, 闫聪博, 黄茜, 赵颖, 张晓丹, 耿新华

2012, 61(23): 238101. 全文: [PDF](#) (6848KB)

脉冲磁场对水热法制备 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体的影响

王世伟, 朱明原, 钟民, 刘聪, 李瑛, 胡业旻, 金红明

2012, 61(19): 198103. 全文: [PDF](#) (7262KB)

花状掺杂 W-VO₂/ZnO 热致变色纳米复合薄膜研究*

朱慧群^{1)†} 李毅²⁾ 叶伟杰¹⁾ 李春波¹⁾

1)(五邑大学应用物理与材料学院, 江门 529020)

2)(上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

(2014年6月19日收到; 2014年7月22日收到修改稿)

为解决掺杂引起的二氧化钒薄膜的红外调制幅度下降以及二氧化钒复合薄膜相变温度需要进一步降低等问题, 采用纳米结构、掺杂改性和复合结构等多种机理协同作用的方案, 利用共溅射氧化法, 先在石英玻璃上制备高(002)取向的 ZnO 薄膜, 再在 ZnO 层上室温共溅射沉积钒钨金属薄膜, 最后经热氧化处理获得双层钨掺杂 W-VO₂/ZnO 纳米复合薄膜. 利用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、扫描电镜和变温光谱分析等对薄膜的结构、组分、形貌和光学特性进行了分析. 结果显示, W-VO₂/ZnO 纳米复合薄膜呈花状结构, 取向性提高, 在保持掺杂薄膜相变温度(约 39 °C)和热滞回线宽度(约 6 °C)较低的情况下, 其相变前后的红外透过率差量增加近 2 倍, 热致变色性能得到协同增强.

关键词: VO₂, ZnO, W 掺杂, 热致变色

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

DOI: 10.7498/aps.63.238101

1 引言

VO₂ 具有金属-半导体可逆相变特性^[1,2], 常规相变温度为 68 °C, 与室温最接近, 相变前后其由低温单斜($P2_1/C$, M_1) 红外透明态变为高温四方($P4_2/mnm$, R) 红外低透态, 且伴随着光学性质的急剧变化, 但其在可见光区的透过率变化很小, 因此, VO₂ 在热致变色智能窗材料领域备受关注^[3-5]. 由于块材 VO₂ 相变温度离室温仍偏高, 无法满足智能窗要求^[6-8]. 最近, 国内外研究组^[9-11] 和本实验室^[12] 均报道了通过掺杂可以使 VO₂ 相变温度大幅降至 40 °C 左右, 并且证实了原子半径尺寸、化合价大于 V⁴⁺ 的一些高价阳离子(如 W⁶⁺, Mo⁶⁺ 等) 是十分有效的掺杂物. 但单纯掺杂后薄

膜会形成区域能级, 易受激产生离域电子吸捕红外光子, 进而导致 VO₂ 的红外透过率差量出现下降现象^[12,13], 并且低于未掺杂薄膜样品, 这极大地限制了 VO₂ 在智能节能领域的实际应用. 另一方面, 本课题组^[14] 研究报道过采用高取向、高透明金属氧化物 ZnO 作为复合层, 获得的双层超薄 VO₂/ZnO 纳米复合薄膜能够大幅提高红外透过率差量超过两倍. 基于上述研究, 本文采用杂质掺杂、纳米结构与复合结构等多种机理协同调控 VO₂ 热致变色特性的方法, 在 VO₂/ZnO 纳米复合结构下实施掺杂, 利用 VO₂/ZnO 复合薄膜具有增强红外透过率差量的特点, 以增强传统钨掺杂 VO₂ 薄膜对太阳能热辐射的调节幅度, 综合提高作为智能窗材料的热致变色薄膜的关键性能, 同时理解材料新的结构如何在纳米范围内调制和影响钨掺杂作用、复合作用和热

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA03Z348)、广东省自然科学基金(批准号: 10152902001000025)、广东高校省级重点平台和重大科研项目特色创新项目(批准号: 2014)、广东省大学生创新创业训练计划(批准号: 教发[2012]62)和江门市产业技术研究与开发项目(批准号: 江财工[2012]156)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: huiqunzhu@163.com

致变色特性的变化.

2 实 验

本实验采用单一钒、钨两种金属的复合靶, 含钨比例为 1.4%, 利用共溅射氧化法, 选择一定的溅射功率、衬底温度、气体组分和热氧化等条件, 研制新型热致变色掺杂纳米复合薄膜. 由于 W 元素与 O 原子配位时, 对温度和氧的敏感不同于非掺杂薄膜, 因此实施掺杂时要使特定的共溅射沉积工艺和热氧化工艺相匹配, 以期在纳米尺度下控制掺杂 VO_2 与 ZnO 薄膜的形核复合生长过程. 实验所用靶材的纯度为 4N, ZnO 陶瓷靶和钒钨金属复合靶的尺寸均是直径为 120 mm, 厚为 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. 本底真空压强达 10^{-4} Pa 量级, 工作压强为 0.4—0.5 Pa. 以分步法先后在石英玻璃衬底上制备 ZnO 薄膜和单层掺杂 VO_2 薄膜 (W-VO_2); 在 ZnO 层上沉积钒钨金属薄膜; 经不同热氧化合成双层掺杂 VO_2/ZnO 薄膜 ($\text{W-VO}_2/\text{ZnO}$), 具有 $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ ($x = 0-0.014$) 结构. 实验过程主要分以下三步: 第一步采用射频溅射法在 SiO_2 上室温沉积 ZnO 薄膜, 利用前期制备 ZnO 薄膜的最佳氧氩气氛和溅射功率等条件^[14], 获得晶格较完善且具有高 (002) 取向的 ZnO 复合层, 厚度约为 180 nm; 第二步采用直流共溅射方法, 在 ZnO 层和石英玻璃上以室温沉积钒钨金属薄膜层; 第三步对沉积在 ZnO 层和石英玻璃上的钒钨金属薄膜进行热氧化处理, 热氧化温度为 360—410 °C, 时间为 2—4 h, 产物为单层 $\text{W-VO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜和双层 $\text{W-VO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 薄膜, 掺杂薄膜中 VO_2 厚度约为 70 nm.

所制备的薄膜其表面形貌扫描采用 NoVa™ Nano SEM 430 型超高分辨率热场发射扫描电子显微镜 (SEM); 晶相结构分析采用 X' Pert PRO 型多功能 X 射线衍射 (XRD) 仪, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 为靶源, θ 与 2θ 同步转动以及掠入射扫描方式; 热致变色特性测试采用 Lambda 9 型 UV/VIS/NIR 分光光度计 (280—3200 nm) 和 AG6370 型光谱分析仪, AQ4305 型光源和 KER3100-08S 精密恒温工作台等设备组成的变温光学测试平台; 组分和价态分析采用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱

(XPS) 仪.

3 结果与讨论

3.1 相结构与形貌的变化

图 1 的 XRD 谱显示, 所制备的 ZnO 薄膜晶体具有高 (002) 晶面取向的六方纤锌矿结构, 在 ZnO 上室温沉积钒钨金属薄膜后, 在热氧化过程中, 氧离子不断进入钒钨金属薄膜形成钒氧化物, 同时随着氧的不断进入也填充了 ZnO 表面的氧空位, 使得 ZnO 的表面态和缺陷不断减少, 最后在 ZnO 表面形成以 VO_2 为主的双层 $\text{W-VO}_2/\text{ZnO}$ 热致变色掺杂纳米复合薄膜.

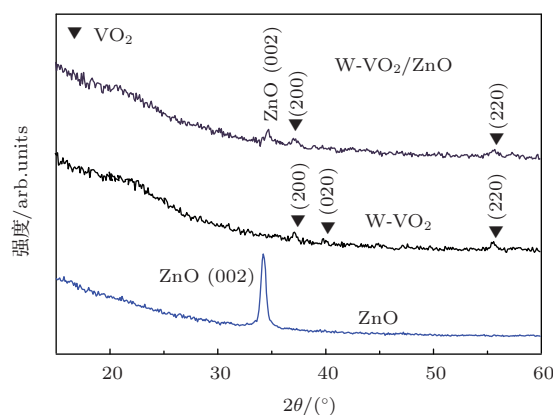


图 1 制备的 ZnO 薄膜、单层 W-VO_2 薄膜和双层 $\text{W-VO}_2/\text{ZnO}$ 薄膜的 XRD 谱

双层 $\text{W-VO}_2/\text{ZnO}$ 薄膜的相结构和结晶状态由 XRD 表征. 图 1 显示了相同厚度的双层 $\text{W-VO}_2/\text{ZnO}$ 纳米复合薄膜和单层 W-VO_2 薄膜的 XRD 谱. 从图 1 可以看出, 单层 W-VO_2 薄膜出现了 3 个主要衍射峰, 峰位角 2θ 约在 37°, 39° 和 55° 附近, 分别表征 $\text{VO}_2(200)$, $\text{VO}_2(020)$ 和 $\text{VO}_2(220)$ 晶面的衍射. 双层 $\text{W-VO}_2/\text{ZnO}$ 纳米复合薄膜只有两个衍射峰, 峰位角 2θ 约在 37° 和 55° 附近, 分别表征 $\text{VO}_2(200)$ 和 $\text{VO}_2(220)$ 晶面的衍射. 掺杂引起晶格重构, 薄膜的衍射峰均出现在 2θ 值较大处. $\text{VO}_2(020)$ 消失, 表明在异质 ZnO 层上经过热氧化合成的 $\text{W-VO}_2/\text{ZnO}$ 薄膜, 其晶格取向性比单层掺杂薄膜更为完善, V 原子与 O 原子在 ZnO 界面上按 $\text{VO}_2(200)$ 和 $\text{VO}_2(220)$ 取向生长形成了 M 相 VO_2 薄膜. XRD 谱显示, VO_2 薄膜没有和 ZnO 发生化学反应, 也没有形成 V, Zn, W 的混合氧化物, 没有产生其他新相, 这说明 W 元素成功掺入 VO_2 薄

膜中.

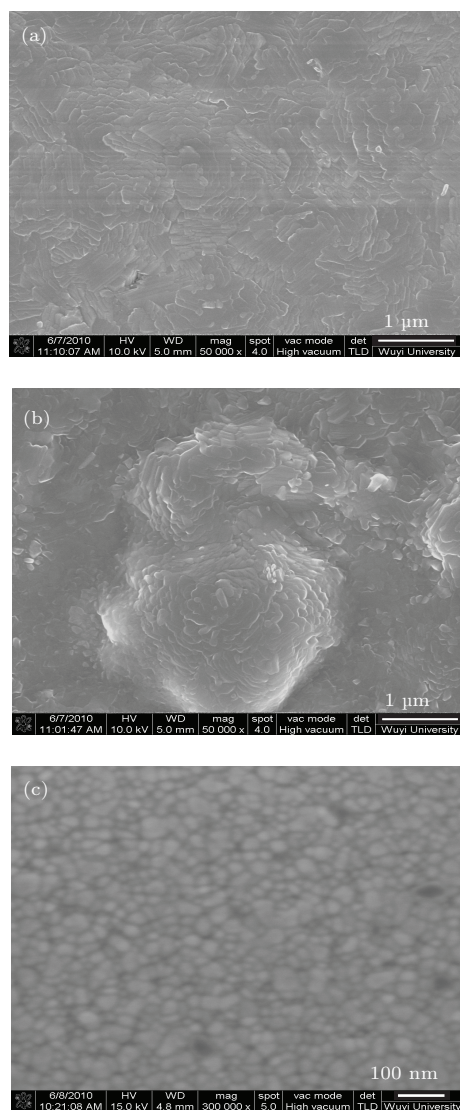


图2 花状结构的单层与双层掺钨薄膜、ZnO薄膜的表面形貌 (a)单层W-VO₂薄膜; (b)双层W-VO₂/ZnO薄膜; (c) ZnO薄膜

对比图1所示的衍射峰位置, 单层W-VO₂薄膜和双层W-VO₂/ZnO纳米复合薄膜的(200)衍射峰对应的 2θ 值分别约为 37.15° 和 37.11° , 半高全宽分别约为 0.213° 和 0.382° , 根据Bragg公式和Scherer公式, 得到其对应的晶面间距 d_{200} 分别为 0.24181 nm 和 0.24207 nm , 对应的晶粒平均直径分别约为 41 nm 和 23 nm . 此结果显示, 双层W-VO₂/ZnO复合薄膜的晶粒尺寸减少近一半, 出现纳米化效应, 即由于ZnO的界面作用, 双层复合薄膜的纳米晶粒更加小, 纳米花的片状花瓣尺寸明显减少(图2). 此外, 由于W元素掺入VO₂薄膜中, 使得晶面间距 d_{200} 值增大, 内部的切向压应力增

加, 薄膜自适应组织生长呈花状结构, 相对于单层薄膜W-VO₂, 双层W-VO₂/ZnO纳米复合薄膜的 d_{200} 值进一步增大, 内部的切向压应力更大, 花状结构更加明显突出(图2).

图2是薄膜表面形貌SEM照片. 图2(a)显示, 在SiO₂衬底上生长的单层掺钨W-VO₂薄膜中, 钨离子改变了薄膜相和衬底相的界面能, 掺钨薄膜为寻求最低异质成核能量势垒路径^[15,16], 会出现自组织生长形成花状结构, 其花瓣片单元尺寸约为 $150\text{--}400\text{ nm}$. 图2(c)是ZnO异质层的表面形貌SEM图. 从图2(c)可以看到, 所制备的ZnO薄膜的晶团尺寸比较均匀, 控制在 15 nm 左右, 垂直衬底表面生长. 在此纳米ZnO异质层上, 钨钼金属薄膜热氧化生成VO₂的成核过程中, 双层掺钨W-VO₂/ZnO薄膜自组织生长形成花状结构薄膜, 如图2(b)所示, 其纳米花瓣为薄片状, 尺寸约为 $100\text{--}300\text{ nm}$, 明显比单层W-VO₂薄膜的花瓣片尺寸小, 且纳米花状结构突出, 花状更加明显、精细、紧密, 自组织更加有序, 有ZnO柱状基底模板痕迹, 形貌发生显著变化. 这说明在双层掺钨复合薄膜W-VO₂/ZnO中, 这种自组织成核没有受到ZnO复合层的影响, 掺钨后不但出现花状结构, 而且更加紧密, 双层薄膜样品的单元尺寸变小, 呈花瓣片状自组织生长. 双层掺钨复合薄膜是基于钨掺杂成核生长和VO₂/ZnO复合结构的协同机制下形成的综合产物.

3.2 XPS分析

双层W-VO₂/ZnO掺钨纳米复合薄膜的价态和组分由XPS表征, 图3给出了W-VO₂/ZnO复合薄膜的表面宽程XPS, 表明样品表面的主要元素为V, W, Zn, O, C, 其中C是表面吸附造成. 图3所示的全谱图中W 4f峰并不明显, 这是因为W的含量太少, 且XPS检测的只是表面成分, 造成所测得的钨含量很低, 右插图W 4f附近放大图, 峰位 35.6 eV 和 37.3 eV 分别对应W 4f_{7/2}和W 4f_{5/2}, 说明W元素主要是以+6价离子的形式存在. 左插图V 2p-O 1s窄程扫描谱, 峰位 530 eV 对应O 1s, 可作为氧化钨薄膜XPS标定^[17], V 2p的自旋作用分裂成V 2p_{3/2}和V 2p_{1/2}两个典型氧化钨特征峰^[18], 其中代表V价态信息的特征峰V 2p_{3/2}的电子结合能约为 516.3 eV , 较靠近VO₂的该特征峰, 与文献^[17, 18]报道的峰位一致, 说明薄膜中

钨主要是以+4价离子的形式存在. XPS结果显示, W-VO₂/ZnO 薄膜主要由VO₂ 和W⁶⁺ 构成, W元素以高价阳离子形式掺入复合薄膜中, 这与上述XRD的结果一致. 可见, 在ZnO复合层上, 掺杂机理能够基本得到保持, 在成核过程中, W原子取代V原子与O原子成键, 通过更加紧密的花状结构以调整最优化V—O原子排布方式以达到能量最低, 从而内部具有适当的应力和有效缺陷数目, 引起电子结构和能级的变化. 对比文献[19]报道的以相同方法制备的纯VO₂ 薄膜的V 2p_{3/2} 结合能(约516.8 eV)可知, 掺杂使得W-VO₂/ZnO复合薄膜中V 2p_{3/2} 的结合能下降. 我们知道, 禁带宽度主要

取决于薄膜的晶格结构、内部应力、原子组成和成键状态以及杂质和缺陷的影响[9,20,21], 因此, 材料的有效缺陷和掺杂产生的内应力会导致半导体态VO₂ 禁带中载流子浓度的显著变化, 进而影响材料的带隙, 从而影响材料的光学特性. W原子取代V原子的晶格位置后, 被束缚在W⁶⁺ 杂质周围的负电荷在靠近半导体导带底处产生施主能级, 破坏半导体的导带中原本晶格点阵的周期性, 降低了材料的带隙宽度, 导致受热激发产生的载流子浓度增加, 进而可以在更低的温度下发生半导体-金属态的相转变.

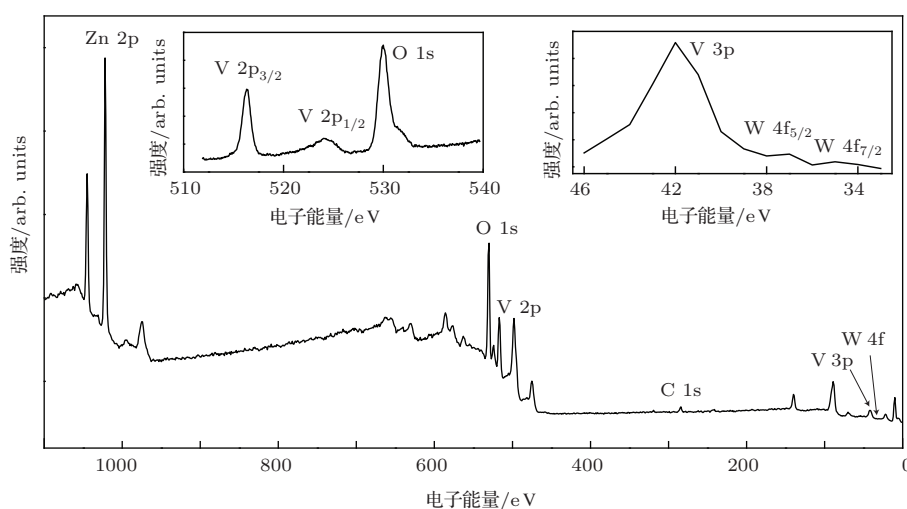


图3 双层W-VO₂/ZnO薄膜的XPS

SEM, XRD, XPS的分析结果表明, 钨以W⁶⁺ 的形式成功掺入到VO₂ 中, 引起电子结构的变化, 禁带宽度减少, 能级发生调整以达到能量最低, “纳米+复合+掺杂”结构显著改变了薄膜的形貌、取向性和晶粒尺寸, 使得所形成的双层W-VO₂/ZnO纳米复合薄膜呈更紧密的纳米花自组织结构, 片状花瓣尺寸变小, 对应的晶粒单元尺寸缩减近一半, 薄膜呈纯M相纳米VO₂ 结构, 晶相位置、取向性保持良好并有改善.

3.3 红外光学特性的变化

ZnO薄膜具有高透明度, 外观上, ZnO薄膜的透明度极高, 肉眼几乎看不见ZnO薄膜的存在. 图4是所制备的ZnO薄膜的吸收谱, 图中显示所有测试的ZnO薄膜样品的吸收谱在375 nm附近都具有相似陡峭的吸收边, 对应的光学禁带宽度

为3.36 eV, 对可见光的吸收几乎为零, 这表明薄膜中的纳米晶粒尺寸均匀, 对太阳光可见光部分不吸收, 可见光的透过率十分高, 而且对紫外光基本完全吸收. ZnO薄膜的上述光学测试在高低温条件下没有变化, 对可见光和红外光的透过率稳定在80%以上, 不吸收. 图4内插图给出了所制备的ZnO薄膜的透过率, 扫描范围是280—3200 nm, 2728 nm附近的谱谷是石英玻璃衬底的背景信号. 图4显示ZnO薄膜在280—375 nm范围截止透过, 在375—3200 nm的宽范围内透过率稳定在80%—95%之间, 平均约90%. 可见, 所制备的(002)高取向ZnO薄膜在可见光和近红外范围均具有稳定的高透过率.

图5和图6测试比较了双层掺杂薄膜与单层掺杂薄膜在相变过程的透过率随样品温度的变化, 发现在相变前后, W-VO₂/ZnO复合薄膜热致

变色效应显著增强. 图5给出了W-VO₂/ZnO复合薄膜的高温(80 °C)透过率T_H和低温(20 °C)透过率T_L随波长λ的变化. 扫描范围为280—2500 nm. 从图5可以看出, 超薄W-VO₂/ZnO复合薄膜表现出强烈的VO₂金属-半导体特性, 在红外波段(2500 nm)的高温透过率T_H和低温透过率T_L分别约为16%和38%, 其透过率差量ΔT(ΔT = T_L - T_H)为22%. W-VO₂/ZnO复合薄膜的热滞回线如图5内插图所示, 图中显示其相变温度约为39 °C, 可逆相变过程中热滞回线宽度为6 °C.

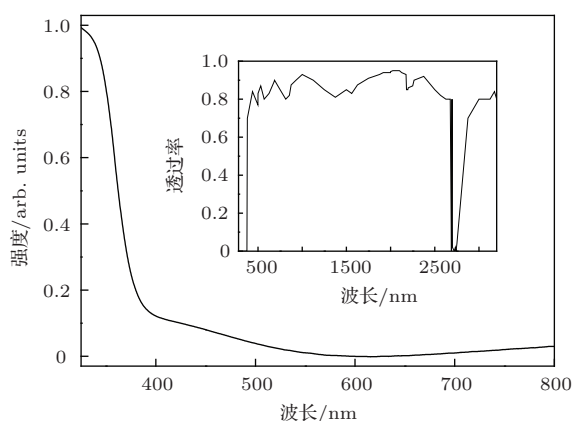


图4 ZnO薄膜的吸收谱和透过率谱(插图)

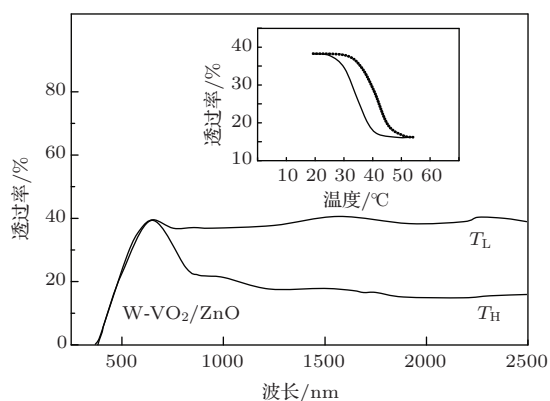


图5 W-VO₂/ZnO薄膜透过率曲线

从图6可以看出, 对于相同厚度的单层W-VO₂薄膜, 其在红外波段(如2500 nm)的高温透过率和低温透过率分别约为15%和27%, 透过率差量ΔT为12%, 内插图图为W-VO₂薄膜的热滞回线, 图中显示其相变温度约为35 °C, 可逆相变过程中热滞回线宽度为4 °C.

对比图5和图6可见, W-VO₂/ZnO复合薄膜的ΔT增加接近两倍, 不仅补偿了掺杂损失, 而且

大幅提高了掺杂薄膜的ΔT, 同时, 能够保持掺杂薄膜相变温度较低、热滞回线较窄的优势, 而且, 与单层W-VO₂薄膜相比, 可见光的透过率最大值提高5%, 且随温度的变化极少. 上述这些热致变色特性的变化是由于掺杂和复合两种机制协同作用的结果, 与掺杂、复合过程的薄膜生长和薄膜质量等有关. 传统单一掺杂能够使相变温度降低, 但对红外透过率差量有负面影响, 更难以提高红外透过率差量. 本文实验结果表明, 掺杂与ZnO异质复合相结合的方法提供了有效解决这一问题的途径. 由于ZnO具有独特的六角柱状生长结构, 可以抑制VO₂晶粒的长大, ZnO表面晶界间隙、亚晶界等使得VO₂晶体的颗粒产生纳米化(图2(b)), 出现纳米声子局域效应^[14]; 此外, 钨原子掺入取代钒原子晶格重构时, VO₂尺寸减小, 缩小的花瓣片在自组织形成紧密花状结构时形核势垒低, 相变时片状横向生长的应变能小, 进而使得热滞回线宽度减小^[14,18]. 再者, 从反射率和透过率的理论计算可知, $T = (1 - R) \exp(-3\pi^3 r^3 (n^2 - 1)^2 d / (4\lambda^4))$ ^[22], 对于一定的薄膜厚度d和入射光波λ, 减小晶粒的平均粒径r, 透过率随之增加, 因此纳米化的双层W-VO₂/ZnO薄膜的低温相透过率T_L较大; 随着样品温度的升高, 相变过程中, 高温相纳米VO₂具有金属晶粒的量子尺寸效应和等离子体共振吸收^[23,24], 对红外区域的吸收和漫反射等比单层W-VO₂薄膜强, 使得高温透过率T_H降低, ΔT大幅提高; 同时ZnO复合层还改善了VO₂的晶体结构, 因此W-VO₂/ZnO材料的红外调控能力得到显著增强.

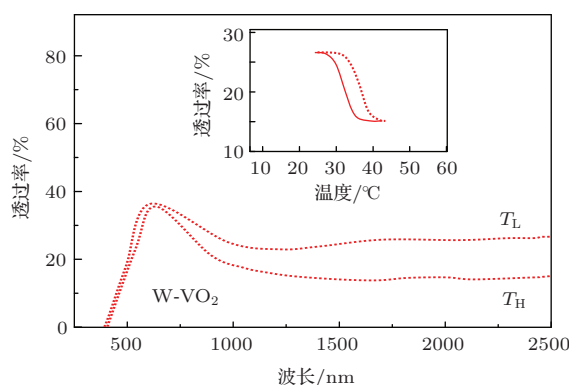


图6 W-VO₂薄膜透过率曲线

综上所述, 利用掺杂与复合等机理协同作用, 有效提高和改善了VO₂薄膜的热致变色的综合性

能. 对于相同工艺制备的厚度相同的薄膜, 与单层掺钨薄膜 W-VO₂ 相比, 双层 W-VO₂/ZnO 复合薄膜红外透过率差量大幅增加至近两倍; 与未掺杂 VO₂/ZnO 双层复合薄膜比较, 双层 W-VO₂/ZnO 复合薄膜相变温度大幅下降至 39 °C, 热滞回线明显收窄至 6 °C; 与纯 VO₂ 薄膜比较, 双层 W-VO₂/ZnO 复合薄膜红外透过率差量大幅增加, 相变温度和热滞回线宽度大幅下降. 综合各方面效果, 双层掺杂纳米复合薄膜的综合性能得到显著优化.

4 结 论

本文设计了“纳米+掺杂+复合”相结合薄膜体系, 采用室温共溅射沉积和热氧化工艺相结合的方案, 利用分步法成功研制出具有热致变色特性的超薄 W-VO₂/ZnO/SiO₂ 掺钨纳米复合薄膜, 薄膜呈花状结构, 花瓣片尺寸小, 复合层 ZnO 改善了 VO₂ 的取向生长和薄膜质量, 并使 VO₂ 晶粒减小约一半, 产生纳米化效应, 该薄膜在相变前后红外 (2500 nm) 透过率差量比单层纯掺钨薄膜大近两倍, 表明了相变的尺寸效应. 由于钨掺杂、VO₂ 与 ZnO 界面协同作用, W-VO₂/ZnO/SiO₂ 薄膜既具有双层复合薄膜的高红外调制能力, 又具有掺钨薄膜的相变温度低和热滞回线窄的特点; 克服了传统掺杂引起的透过率损失问题, 大幅提高了掺钨薄膜的红外透过率差量; 降低了超薄 VO₂/ZnO 的相变温度和热滞回线宽度. 整体而言, 掺杂纳米复合光学薄膜的相变温度、红外光透过率差量、热滞回线宽度等热致变色性能得到协同增强, 提升了它在智能窗的应用潜力.

参考文献

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Gao Y F, Luo H J, Zhang Z T 2012 *Nano Energy* **1** 221
- [3] Granqvist C G, Lansaker P C, Mlyuka N R 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 2032
- [4] Zhu N W, Hu M, Xia X X, Wei X Y, Liang J R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 048108

- [5] Wang X J, Liu Y Y, Li D H, Feng B H, He Z W, Qi Z 2013 *Chin. Phys. B* **22** 066803
- [6] Joyeeta N, Haglund Jr R F 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 264016
- [7] Saeli M, Binions R, Piccirillo C 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 7291
- [8] 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 *Opt. Express* **18** 16452
- [9] Peng Z F, Wang Y, Du Y Y, Lu D, Sun D Z 2009 *J. Alloys Compd.* **480** 537
- [10] Li J, Liu C Y, Mao L J 2009 *J. Solid State Chem.* **182** 2835
- [11] Wang Y L, Chen X K, Li M C 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5344
- [12] Zhou S, Li Y, Zhu H Q, Sun R X, Zhang Y M, Zheng Q X, Li L, Shen Y J, Fang B Y 2012 *Surf. Coat. Technol.* **206** 2922
- [13] Shi J Q, Zhou S X, You B, Wu L M 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 1856
- [14] 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]
- [15] Kiri P, Warwick M E A, Ridley I, Binions R 2011 *Thin Solid Films* **520** 1363
- [16] Yan J Z, Zhang Y, Liu Y S, Zhang Y B, Huang W X, Tu M J 2008 *Rare Metal Mater. Eng.* **37** 1648 (in Chinese) [颜家振, 张月, 刘阳思, 张玉波, 黄婉霞, 涂铭旌 2008 稀有金属材料与工程 **37** 1648]
- [17] Wang L X, Li J P, He X L, Gao X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2846 (in Chinese) [王利霞, 李建平, 何秀丽, 高晓光 2006 物理学报 **55** 2846]
- [18] Xu X, Yin A Y, Du X L 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 2750
- [19] Zhu H Q, Li Y, Guo G X, Fang B Y, Wang X H 2013 *Adv. Mater. -Rapid Commun.* **7** 1015
- [20] Case F C 1987 *Appl. Opt.* **26** 1550
- [21] Yan J Z, Zhang Y, Huang W X, Tu M J 2008 *Thin Solid Films* **516** 8554
- [22] He Q, Xu X D, Wen Y J, Jiang Y D, Ao T H, Fan T J, Huang L, Ma C Q, Sun Z Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 056802 (in Chinese) [何琼, 许向东, 温粤江, 蒋亚东, 敖天宏, 樊泰君, 黄龙, 马春前, 孙自强 2013 物理学报 **62** 056802]
- [23] Pauli S A, Herger R, Willmott P R, Donev E U, Suh J Y, Haglund Jr R F 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 073527
- [24] Lopez R, Feldman L C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 177403

Thermochromic properties of W-doped VO₂/ZnO nanocomposite films with flower structures*

Zhu Hui-Qun^{1)†} Li Yi²⁾ Ye Wei-Jie¹⁾ Li Chun-Bo¹⁾

1) (School of Applied Physics and Material, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

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

(Received 19 June 2014; revised manuscript received 22 July 2014)

Abstract

Based on the nanocomposite structure and doping modification, we have studied the preparation technology of high performance nanocomposite thin film and its characterization methods. The W-doped VO₂/ZnO nanocomposite thin films are prepared successfully on SiO₂ substrates by the three-step method. The structure and morphology of the W-doped VO₂/ZnO/SiO₂ films are analyzed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscope. Results show that the films are mainly composed of VO₂ and high valence cation W⁶⁺ replacing the V ion in the W-doped VO₂/ZnO/SiO₂ films. It is found that the flake nanocrystallines resemble a flower in shape, and its size and orientational growth are reduced. The thermochromic properties of W-doped VO₂/ZnO films are measured and compared with the single-layer W-doped VO₂ films on SiO₂ substrates with the same thickness. The variation of infrared transmittance of the W-doped VO₂/ZnO/SiO₂ nanocomposite film is increased nearly two times, the phase transition temperature reduced approximately to 39 °C, and the width of the thermal hysteresis loop is about 6 °C. The W-doped VO₂/ZnO/SiO₂ nanocomposite film has a high infrared modulation ability, a lower phase transition temperature, and a narrower thermal hysteresis loop. Thus the potential application of this nanocomposite film is significantly improved.

Keywords: VO₂, ZnO, W-doped, thermochromism

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

DOI: 10.7498/aps.63.238101

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z348), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 10152902001000025), the Distinctive Innovations Project of Provincial Key Platform and Major Scientific Research Project of Universities in Guangdong Province, China (Grant No. 2014), the Innovation and Entrepreneurship Training Project for Undergraduate of Guangdong Province, China (Grant No. JF [2012]62), and the Industrial Technology Research and Development Project of Jiangmen City, China (Grant No. JCG [2012]156).

† Corresponding author. E-mail: huiqunzhu@163.com