

VO₂/TiO₂ 复合薄膜的结构和红外光学性质研究

颜家振, 黄婉霞, 李 宁

(四川大学 制造科学与工程学院, 四川 成都 610064)

摘要: 采用溶胶凝胶法在白云母沿(001)方向的解理表面制备 VO₂/TiO₂ 热致相变复合薄膜。利用 X 射线衍射仪(XRD), X 射线光电子能谱仪(XPS), 原子力显微镜(AFM)等手段分析了薄膜的微观结构和表面形貌, 通过原位傅里叶变换红外光谱(in-situ FTIR)分析复合薄膜在不同温度下的红外透过率, 研究其热致相变特性。结果表明, 复合薄膜在云母解理面表面呈 VO₂(011)/TiO₂(101)取向生长, 表面致密平整。复合薄膜在金属-半导体相变前后表现出优异的光学开关效应, 相变过程中的红外光(波长为 4 μm)透过率变化(ΔT_r)为 75.5%; 相变过程陡然, 透过率变化率(-dTr/dT)达 15.7%/°C, 滞回温宽减小到 8 °C。

关键词: 红外光学性质; 热致相变; 二氧化钒; 复合薄膜

中图分类号: O484.4 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2013)09-2485-05

Structure and infrared optical properties of VO₂/TiO₂ multilayer film

Yan Jiazen, Huang Wanxia, Li Ning

(College of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The VO₂/TiO₂ films were fabricated by a sol-gel method on the(001) oriented cleavage surface of muscovite slices. The X-ray diffractometer(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and atomic force microscopy (AFM) were used to investigate the microstructure and describe the morphology of the films. The infrared transmittance spectrums of the VO₂/TiO₂ films at different temperatures were determined by in-situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the spectrums were used to analyze the thermochromic properties of the VO₂/TiO₂ films. The results show that the composite films are preferred VO₂ (011)/TiO₂ (101) orientated on the muscovite substrate with compact structure and smooth surface. The VO₂/TiO₂ films exhibit a significant infrared optic switching of 75.5% at the wavelength of 4 μm during the metal-semiconductor phase transition (MST) process. The phase transition process of the composite film is quite sharp with a dTr/dT of 15.7%/°C, and the hysteresis width of films decreases to 8 °C.

Key words: infrared optical property; thermochromic; vanadium dioxide; multilayer film

收稿日期: 2013-01-03; 修订日期: 2013-02-05

基金项目: 国家自然科学基金(61072036); 国家自然科学基金(61271075)

作者简介: 颜家振(1982-), 男, 讲师, 博士, 主要从事功能薄膜材料方面的研究。Email:yanjiazen@scu.edu.cn

0 引言

VO_2 薄膜材料是一种具有热致相变特性的功能薄膜, 在 68 ℃发生从单斜结构半导体相向金红石结构金属相的可逆转变。随着温度的升高, 晶体结构的变化会导致 VO_2 薄膜的电阻和红外透过率陡然下降, 这种热致相变特性使 VO_2 薄膜在光存储器件、光电开关、激光防护、智能窗等领域有可观的应用前景^[1-3]。

多层结构薄膜的设计与制备是目前改善 VO_2 薄膜相变特性的一个重要方法。H. Wang^[3]以非晶 Si_3N_4 为过渡层, 获得纳米 $\text{VO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合薄膜的相变温度降低到 34 ℃, 红外透过率变化大且相变过程陡然; 在 VO_2 薄膜表面镀覆 SiO_2 , ZrO_2 得到 SiO_2/VO_2 , ZrO_2/VO_2 复合薄膜具有减反功能, 能提高薄膜的可见光透过率^[4-5]; G. Fu^[6]采用射频反应溅射法在浮法玻璃表面制备了 $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ 复合薄膜, 结果表明: 其红外透过率变化 36% ($\lambda=2 \mu\text{m}$), TiO_2 能缓延 VO_2 薄膜氧化衰减过程。

文中制备的 TiO_2/VO_2 复合薄膜选择白云母为基底, 主要由于白云母片在可见光区和近、中红外光区都拥有较高的透过率, 且白云母沿主轴面(001)有极完整的解理, 暴露出规则排列的表面, 作为基底有利于其表面晶体薄膜的取向生长, 是光学开关优良的基底材料。文中采用溶胶凝胶法在白云母片解理面上制备出 VO_2/TiO_2 复合薄膜, 并研究了薄膜的微观结构和红外光学性质。

1 实验

1.1 实验原料

V_2O_5 粉末、乙酰丙酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)、钛酸丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 优质天然云母片产自四川丹巴地区。

1.2 复合薄膜制备

天然白云母片(厚度 0.1 mm)表层剥离后依次在酒精、盐酸溶液和氨水中煮沸各 0.5 h, 用去离子水反复洗涤后烘干备用。取 2.5 ml 乙酰丙酮, 60 ml 无水乙醇及定量的钛酸丁酯配制钛酸丁酯的酒精溶液。配制含 2% 水的酒精溶液 50 ml, 缓慢滴加到钛酸丁酯的酒精溶液中, 搅拌 2 h 后得到透明的 TiO_2 溶胶。将云母片浸入 Ti 溶胶中, 以 0.5 mm/s 的速度缓

慢垂直地提出, 自然晾干后在 550 ℃下加热 1 h。取 5.0 g V_2O_5 粉体, 在 780 ℃下将其熔化后迅速倒入 300 ml 去离子水中, 搅拌 2 h 后过滤, 得到深棕色 V_2O_5 溶胶。将包覆了 TiO_2 薄膜的云母片浸入溶胶中, 然后以 4 mm/s 的速度提出, 80 ℃下干燥, 重复两遍得到 V_2O_5 凝胶薄膜。样品在 Ar 气气氛中和 500 ℃下退火还原 1 h, 得到结晶的复合薄膜。单层结构 VO_2 薄膜通过直接在云母片表面沉积两遍 V_2O_5 凝胶获得。

1.3 结构表征和性能检测

采用原子力显微镜(Nanoscope Multimode SPM, Vecco)观察薄膜表面形貌; 采用 X'Pert 型 X 射线衍射仪 (CuK α 钮, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 及 Xsam800 型 XPS (Mg 钮)分析薄膜结构及成分; 采用傅里叶变换红外光谱仪(Tensor27, Bruke)及其自带的控温设备测试薄膜在不同温度下的红外透过率, 表征其透过率变化、相变温度和滞回温宽。

2 结果分析与讨论

2.1 复合薄膜结构分析

图 1 为 VO_2/TiO_2 复合薄膜在 0~1100 eV 范围的 XPS 宽程扫描谱, 出现了 V、O 原子峰和位于 287.8 eV 的 C1s 杂质峰; 谱中 460 eV 附近出现的弱峰, 为 Ti2p 峰。图 1 中的插图为 455~475 eV 的 XPS 窄程扫描

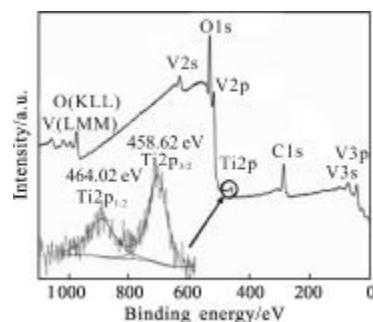


图 1 VO_2/TiO_2 复合薄膜 XPS 宽程扫描谱

Fig.1 XPS survey scanning spectrum of VO_2/TiO_2 film

谱, 464.02 eV, 458.62 eV 分别对应于 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$, $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 结合能, 参比标准结合能可知, 钛元素出现在复合薄膜表面并以 TiO_2 的形式存在, 由高温还原过程中薄膜之间的互渗造成。宽程扫描谱中没有发现云母基体表面含有的 Si, Al 等元素, 表明复合薄膜连续且致密。图 2 为 512~528 eV 范围内 V2p 峰的窄程扫描

谱,采用高斯曲线对 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 进行拟和得出,薄膜表面存在 V^{4+} 价和 V^{5+} 两种价态,结合能分别为 516.59 eV 和 517.9 eV,通过面积计算可以得到其中 V^{4+} 所占比例为 73.4%,说明薄膜表面主要成分为 VO_2 。

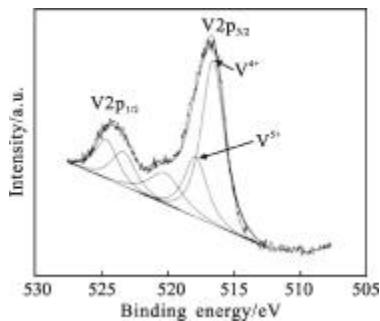


图 2 VO_2/TiO_2 复合薄膜 $\text{V}2\text{p}$ 谱峰分离图

Fig.2 High resolution scans of $\text{V}2\text{p}$ peak of VO_2/TiO_2 film

图 3 为常温下薄膜的 XRD 衍射谱,X 射线入射角度为 1.5°。**a** 为天然白云母片,谱中 $2\theta=17.8^\circ$, 26.87° , 36.01° , 45.49° 处的衍射峰对应于其(001)晶面(JCPDS 07-0042)。**b** 为表面沉积 TiO_2 薄膜后样品的衍射谱,由于 TiO_2 厚度较小,在 $2\theta=25.32^\circ$ 出现一个强度较弱的峰,对应于锐态矿 TiO_2 (101) 晶面(JCPDS 21-1272), TiO_2 薄膜在云母片表面的生长呈一定的(101)取向。沉积在云母片表面的 VO_2/TiO_2 复合薄膜(**c**)和 VO_2 薄膜(**d**)都只在 $2\theta=27.8^\circ$ 处出现了单斜结构 VO_2 (011)晶面衍射峰(JCPDS 43-1051)。比较 **c**,**d** 可得, TiO_2 薄膜层的引入并没有影响到 VO_2 薄膜的取向生长,其(011)晶面衍射峰的半高宽分别为 0.467° , 0.575° ,根据 Sherry 公式计算其晶粒尺寸 D 分别为 17.3 nm 和 14.0 nm。同时,衍射结果中并没有其他钒氧化物的峰出现,表明了 XPS 分析中存在的 V^{5+} 由样品表面的微氧化造成。

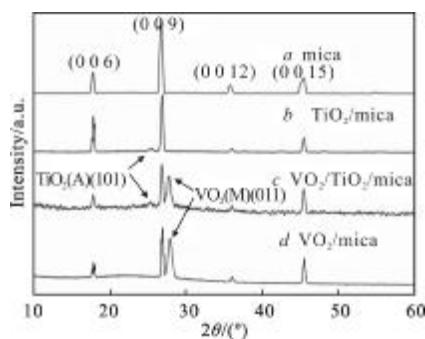


图 3 常温下云母片表面薄膜 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of the films on muscovite substrate at room temperature

2.2 热致相变特性

采用原位红外分析薄膜在不同温度下的红外光学性能,如图 4 为 VO_2/TiO_2 复合薄膜随着温度上升的透过率变化图,升温速率为 2 °C/min,从室温到 120 °C,每上升 2 °C 检测一次。当温度小于相变温时,半导体态薄膜的红外透过率没有变化,在 3500~2000 cm⁻¹ 之间的红外透过率高于 70%;64~72 °C 之间样品的透过率陡然变小, VO_2 发生了从单斜结构向金红石结构的转变,薄膜表面产生的自由电子对红外光的屏蔽作用使入射到样品表面的红外光被反射^[7-8],故而样品的红外透过率陡然降低到 3% 以下。在波数 3550~3700 cm⁻¹ 之间,样品的透过率始终较低,由云母中氢氧根(OH⁻)的强烈吸收造成。

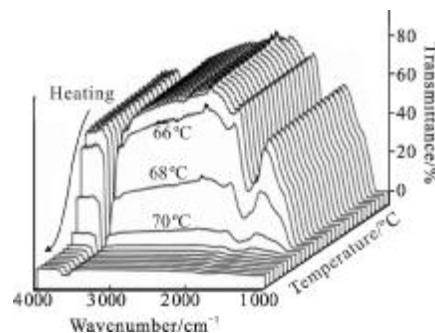


图 4 升温过程中 VO_2/TiO_2 复合薄膜样品的红外透射谱

Fig.4 Infrared transmittance spectrum of VO_2/TiO_2 film sample as temperature increasing

为了研究 VO_2 薄膜的相变过程,取样品升温和降温过程中对 2500 cm⁻¹($\lambda=4 \mu\text{m}$)红外光的透过率,绘制薄膜的透过率-温度滞回曲线如图 5 所示,由图可以看出 VO_2 薄膜的红外透过率从相变前的 82% 下降到金属态的 8%,透过率变化 ΔT_r 为 74%; VO_2/TiO_2

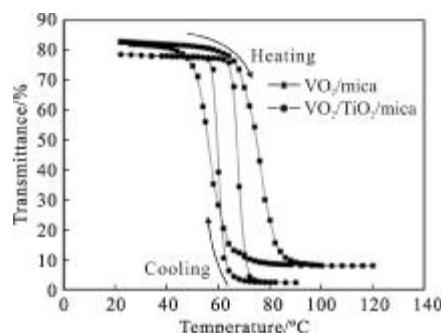


图 5 VO_2 和 VO_2/TiO_2 薄膜的透过率-温度滞回曲线

Fig.5 Transmittance vs temperature hysteresis loop curves of the VO_2 film and VO_2/TiO_2 film

复合薄膜从 78% 下降到 2.5%, ΔT_r 75.5%。引入 TiO_2 中间层使复合薄膜在常温下的红外透过率稍微降低, 相对于单层 VO_2 薄膜降低了 4%, 而高温下降低了 5.5%, VO_2/TiO_2 复合薄膜的相变过程中的 ΔT_r 反而增加了 1.5%。

通过对薄膜透过率-温度滞回曲线进行微分来计算相变特性参数, 如图 6 所示, 纵坐标 $(-\frac{dT_r}{dT})$ 表示薄膜的红外透过率随温度的变化率, 其值表征了相变过程的陡然性。根据 Shiqing Xu 等^[9]对相变温度和滞回温宽的定义, 相变温度为薄膜在升温和降温过程中的相变点的平均值, 滞回温宽为两者的差。 VO_2/TiO_2 复合薄膜在升温过程和降温过程中透过变化率最大的点(相变点)分别为 A、B 两点, 其横坐标 T_A, T_B 。相变温度表示为 $(T_A+T_B)/2$, 滞回温宽表示为 T_A-T_B 。图 6 中 A、B、C、D 四点的坐标分别为 (68, 14.2), (60, 15.7), (76, 6.1), (56, 6.0), 可以计算出 VO_2/TiO_2 复合薄膜的相变温度为 64 °C, 而 VO_2 薄膜为 66 °C, 两者相差不大, 均低于理论相变温度 68 °C。 VO_2/TiO_2 复合薄膜的滞回温宽为 8 °C, VO_2 薄膜为 20 °C。升温过程中, VO_2/TiO_2 薄膜在 64~72 °C 内完成了相变, VO_2 薄膜在 68~90 °C 之间持续平缓地发生相变, VO_2/TiO_2 复合薄膜的相变过程更加陡然, 最高 $-\frac{dT_r}{dT}$ 达到了 15.7%/°C(B 点), 而单层 VO_2 薄膜的最大值为 6.1%/°C(C 点)。

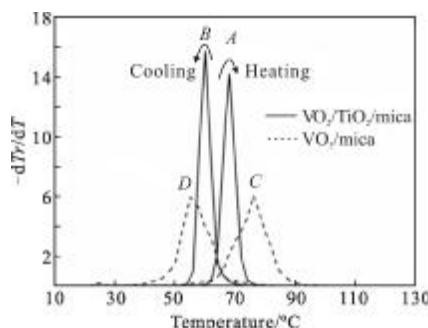


图 6 VO_2 和 VO_2/TiO_2 薄膜滞回曲线的微分曲线

Fig.6 Differential curves of hysteresis loop for the VO_2 film and VO_2/TiO_2 film

理论上讲, VO_2 单晶能在小于 1°C 内实现从半导体态到金属态的转变^[10]。但由于钒的氧化物存在形式较多, 难以得到单一的 VO_2 相, 同时制备工艺的限制导致 VO_2 薄膜一般为多晶膜, 多晶薄膜的质量和表面形貌直接影响到 VO_2 相变的陡然性和滞回

温宽^[10-11]。图 7 为云母片表面薄膜的原子力显微图。图(a)为在云母片表面得到的 TiO_2 薄膜, 薄膜中颗粒分布均匀致密, 颗粒大小为 30 nm 左右, 样品表面粗糙度 RMS 为 0.95 nm。图(b)为 VO_2/TiO_2 复合薄膜, 图(c)为 VO_2 薄膜。图(c)中的薄膜由塔状颗粒状构成, 表面颗粒之间相对独立, 且垂直于云母片表面生长, 表面粗糙度 9.25 nm; 而图(b)中, 薄膜同样由塔状颗粒排列而成, 尺寸大于图(c), 且颗粒间发生了明显的连接, 表面粗糙度较小, 为 3.12 nm。比较可知, TiO_2 薄膜中间层的引入导致在云母片表面制备的 VO_2 薄膜更加

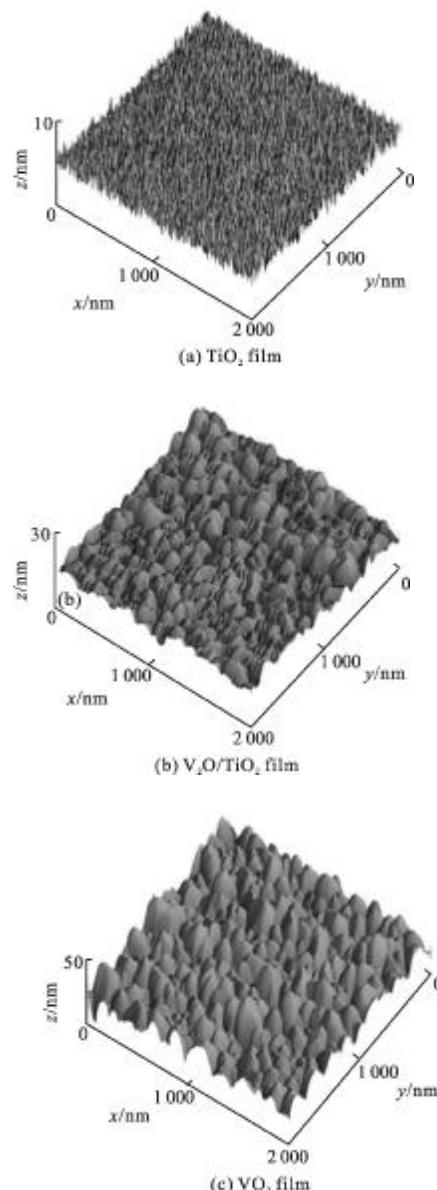


图 7 薄膜的原子力表面形貌图 (2 000 nm×2 000 nm)

Fig.7 Surface morphology pictures of films by AFM
(2 000 nm×2 000 nm)

光滑平整,主要原因在于 TiO_2 薄膜层降低了界面能量^[12],改善了薄膜对基底材料的润湿性,使其倾向于平行于基底以层状模式生长。 XRD 分析结果亦表明, VO_2/TiO_2 复合薄膜中 VO_2 的晶粒大于单层 VO_2 薄膜,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 V-V 键的破坏^[13]。表面平整,颗粒较大的多晶膜,其热致相变特性更加接近单晶 VO_2 ,故而复合薄膜的相变发生的更加陡然,滞回温宽更小。

3 结 论

(1) 微观结构分析表明,采用溶胶凝胶法在云母片表面制备的 VO_2/TiO_2 复合薄膜连续致密,且复合薄膜具有 $\text{VO}_2(011)/\text{TiO}_2(101)$ 择优生长取向。

(2) VO_2/TiO_2 复合薄膜中纳米结构 TiO_2 中间层的引入,导致复合薄膜中 VO_2 层趋于平行于基底表面生长,颗粒粒径变大,表面粗糙度降低。

(3) 微观结构的变化导致复合薄膜具有更加优异的热致相变特性,相对于云母表面单层 VO_2 薄膜: VO_2/TiO_2 复合薄膜相变过程中红外光 ($\lambda=4 \mu\text{m}$) 透过率变化增加到 75.5%;相变发生的更加陡然,透过率变化率从 6.1%/°C 提高到 15.7%/°C;滞回温宽从 20 °C 降低到 8 °C。

参 考 文 献:

- [1] Liu Dongqing, Cheng Haifeng, Zheng Wenwei, et al. Applications of VO_2 in adaptive infrared stealth technology [J]. Infrared and Laser Engineering, 2012, 40(11): 2898-2902. (in Chinese)
刘东青,程海峰,郑文伟,等.二氧化钒在红外自适应隐身技术中的应用[J].红外与激光工程,2012,40(11): 2898-2902.
- [2] Wang Bin, Lai Jianjun, Chen Sihai. Development of high TCR vanadium oxide thin film [J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40(5): 876-879. (in Chinese)
王彬,赖建军,陈四海.高 TCR 氧化钒薄膜研究进展[J].红外与激光工程,2011,40(5): 876-879.
- [3] Wang H, Yi X, Li Y. Fabrication of VO_2 films with low transition temperature for optical switching applications [J]. Optics Communications, 2005, 256(4): 305-309.
沈楠,李毅,易新建.纳米 VO_2 薄膜的制备及其可见光透率的改善[J].红外与毫米波学报,2005,25(4): 305-309.
- [4] Shen Nan, Li Yi, Yi Xinjian. Preparation of VO_2 films with nanostructure and improvement on its visible transmittance [J]. J Infrared Millim Waves, 2006, 25(3): 199-202. (in Chinese)
沈楠,李毅,易新建.纳米 VO_2 薄膜的制备及其可见光透率的改善[J].红外与毫米波学报,2006,25(3): 199-202.
- [5] Xu G, Jin P, Tazawa M, et al. Optimization of antireflection coating for VO_2 -based energy efficient window [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2004, 83(1): 29-37.
- [6] Fu G, Polity A, Volbers N, et al. Annealing effects on VO_2 thin films deposited by reactive sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 2519-2522.
- [7] Continenza A, Massidda S, Posternak M. Self-energy corrections in VO_2 within a model GW scheme [J]. Phys Rev B, 1999, 60(23): 15699-15704.
- [8] Guinneton F, Sauques L, Valmalette J C, et al. Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure [J]. Thin Solid Films, 2004, 446(2): 287-295.
- [9] Xu Shiqing, Ma Hongping, Dai Shixun, et al. Study on optical and electrical switching properties and phase transition mechanism of Mo^{6+} -doped vanadium dioxide thin films [J]. J Mater Sci, 2004, 39(2): 489-493.
- [10] Goodenough J B. The two components of the crystallographic transition in VO_2 [J]. J Solid State Chem, 1971, 3(4): 490-500.
- [11] Sahana M B, Subbanna S N, Shivashankar S A. Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO_2 deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition [J]. J Appl Phys, 2002, 92 (11): 6495-6504.
- [12] Suh J Y, Lopez R, Feldman L C, et al. Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO_2 nanoparticles and thin films [J]. J Appl Phys, 2004, 96(2): 1209-1213.
- [13] Brassard D, Fourmaux S, Jacques M J, et al. Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO_2 thin films [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(5): 051910.