

# VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的制备及其光电特性研究

郑鸿柱<sup>1</sup>, 李毅<sup>1,2</sup>, 陈少娟<sup>1</sup>, 陈建坤<sup>1</sup>, 袁文瑞<sup>1</sup>, 孙瑶<sup>1</sup>, 唐佳茵<sup>1</sup>, 刘飞<sup>1</sup>,  
郝如龙<sup>1</sup>, 方宝英<sup>1</sup>, 肖寒<sup>1</sup>, 王晓华<sup>1,3</sup>

(1. 上海理工大学, 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, 上海 200090)

**摘要:** 采用直流磁控溅射法在掺氟的 SnO<sub>2</sub> (FTO) 导电玻璃衬底上沉积纯钒金属薄膜, 再在常压氮氧混合气氛中退火制备 VO<sub>2</sub>/FTO 复合热致变色薄膜, 并对复合薄膜的结构、光学特性以及电学特性进行了测试分析。结果表明, 薄膜结晶程度较高, 表面平滑致密, 具有很好的一致性, 导电玻璃上的 FTO 并没有改变 VO<sub>2</sub> 择优取向生长, 但明显改变了 VO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌特征。与 VO<sub>2</sub> 薄膜的典型相变温度 68 °C 相比, VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的相变温度降低约 20 °C, 热滞回线收窄到 5 °C, 相变前后的红外透过率分别为 45% 和 22%, 相变前后电阻率的变化达 3 个数量级, VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜优良的光电特性对新型光电薄膜器件的设计开发和应用具有重要意义。

**关键词:** VO<sub>2</sub>; FTO; 氮氧混合; 热致变色; 光电特性

**中图分类号:** TB43

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)06-1593-07

自从 Morin 在贝尔实验室发现钒的氧化物具有金属半导体相变特性以来, 人们就没有间断过对钒氧化物的研究<sup>[1-3]</sup>。钒具有 VO、VO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 等 13 种不同的相, 其中 VO<sub>2</sub> 因其相变温度 ( $T=68$  °C) 最接近室温而被研究得最多。随着温度的升高, 在达到相变温度时, 由单斜晶相变成四方金红石相, V-V 金属键变为 V-V 共价键, 电导率、光透过率、磁化率、折射率等物理性质均发生较大变化, 并且这种转变是可逆的。由于 VO<sub>2</sub> 拥有这种特殊的性质, 使其具有广泛的应用前景, 诸如太阳能智能控温材料、建筑智能窗、储热光开关<sup>[4,5]</sup>、光学存储器件<sup>[6,7]</sup>、激光防护和红外探测<sup>[8,9]</sup>等。

由于钒的氧化物非常复杂, 晶化程度、晶体取向、颗粒大小和价态等调控难度大, 导致生长的 VO<sub>2</sub> 薄膜的结构和性能存在较大差异; 同时纯净 VO<sub>2</sub> 的相变温度是 68 °C, 热滞回线较宽, 这两个缺陷使得其难以满足实际应用的要求。为了有效的解决上述问题, 目前人们主要采用两种方法: 一种是掺杂<sup>[10]</sup>, 它能在一定程度上降低相变温度, 但相变前后的红外透过率差值会受到一定的影响; 另一种就是复合薄膜, 比如在 VO<sub>2</sub> 薄

膜表面沉积 ZrO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub> 得到的 ZrO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/VO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> 复合薄膜, 具有增透作用, 可以提高薄膜的可见光透过率<sup>[11,12]</sup>。大多数衬底上生长的 VO<sub>2</sub>, 晶态、晶界和基底热容量都会影响热滞回线和红外透过率, 采用单晶衬底 (如蓝宝石<sup>[13]</sup>) 有利于 VO<sub>2</sub> 薄膜取向生长和提高结晶质量, 但是单晶衬底的价格昂贵, 难以大规模应用。复合薄膜可以在一定程度上代替单晶衬底, 如 FTO 薄膜<sup>[14-16]</sup>, 它是一种透明导电氧化物, 由于具有正四面体金红石结构、可见光的透过率高、电阻率低、化学性能稳定、耐高温和价格低廉等特性, 被广泛用于液晶显示屏、光催化、薄膜太阳能电池等方面。通过复合薄膜的结构设计也可有效的调节薄膜的光学参数, 从而改善 VO<sub>2</sub> 薄膜的光学性能。此外, 与其他一些特殊功能的材料复合, 有可能会实现自清洁等新功能, 能极大的拓展 VO<sub>2</sub> 的应用领域。有关 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的研究, 佟国香<sup>[14]</sup>等人通过磁控溅射技术和热氧化法在 FTO 上制备了 W 掺杂的 VO<sub>2</sub> 薄膜, 虽然复合薄膜的相变温度下降到 35 °C, 热滞回线收窄到 4 °C, 但是 W 掺杂 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜高低温下的近红外 1100 nm 时的透过率变化量相比 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜

**收稿日期:** 2015-06-20

**基金项目:** 国家“863”计划(2006AA03Z348); 教育部科学技术研究重点项目(207033); 上海市科学技术委员会科技攻关计划(06DZ11415); 上海市教育委员会科技创新重点项目(10ZZ94); 上海市领军人才计划资助课题和区域光纤通信网与新型光通信系统国家重点实验室项目

**作者简介:** 郑鸿柱, 男, 1988 年生, 硕士生, 上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093, 电话: 021-55271067, E-mail: 154982607@163.com

要小, 红外调控能力较差。王锋<sup>[17]</sup>等人采用直流磁控溅射的方法和热氧化法在 FTO 上制备了 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜, 相变温度降低约 18 °C, 热滞回线温宽收窄约 4 °C, 相变前后的红外透过率分别约为 42% 和 21%。直流磁控溅射法制备 V 金属膜与基底的结合力强、膜层致密、均匀, 而在氮氧气氛中热氧化可以精确调节氧化过程中的氮氧比, 摸索出最佳的氧化条件, 以制备出优异性能的复合薄膜。

本实验报道了一种在掺氟的 SnO<sub>2</sub> 导电玻璃上直接制备 VO<sub>2</sub>/FTO 复合热致变色薄膜的方法, 并对它的结构、形貌和光电特性进行分析。整个溅射过程中样品都处于常温状态, 摸索出的最佳后退火工艺条件, 有效减少了 VO<sub>2</sub>/FTO 复合热致变色薄膜制备时间, 相比空气中退火制备的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合热致变色薄膜质量更加优良。

## 1 实验

实验所使用的镀膜设备为 JC500-3/D 型的磁控溅射设备 (配有 FTM-V 型薄膜厚度检测仪), 采用 FTO 导电玻璃作为复合薄膜的基底, 其性能参数如下: 波长 400~700 nm 的透过率大于 90%, 方块电阻为 14 Ω/sq, 基底厚度 2.2 mm, FTO 膜层厚度 350 nm, 基底材质为钙钠玻璃。靶材为 99.99% 高纯金属钒靶, 直径 120 mm, 厚 5 mm, 直流磁控溅射使用纯度为 99.999% 的氩气, 后退火工艺中所使用的氮气和氧气纯度分别为 99.5% 和 99.9%。具体制备工艺如下: 首先将 FTO 透明导电玻璃基片置于超声波清洗器中清洗, 超声波频率设定 80 kHz, 依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中各清洗 15 min, 之后再用水清洗两次, 每次 15 min。取出后, 用高纯氮气将表面水滴吹干后放入电热恒温干燥箱中, 设定温度 80 °C, 干燥 30 min 后待基片温度降到室温时再取出。将基片放入溅射腔内, 抽溅射腔真空度为 2.3×10<sup>-3</sup> Pa, 再充入高纯氩气 (纯度为 99.999%), 最后压强稳定在 4.0×10<sup>-1</sup> Pa。溅射电流为 2 A, 电压为 400 V, 沉积钒金属薄膜厚度为 300 nm。在溅射整个过程中腔内的温度均为室温。

钒金属薄膜沉积结束后, 取出制备好的薄膜样品, 采用后退火工艺, 在不同退火时间和不同的氮氧比条件下进行退火氧化, 以摸索出最佳的退火工艺条件。表 1 给出了不同退火条件下制备的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜在波长为 1250 nm 时的光学性能。从表 1 可以看出, 不同的退火条件下 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的光学性能各不相同, 最佳工艺参数为: N<sub>2</sub> 流量 60 cm<sup>3</sup>/min 和 O<sub>2</sub> 流量 40 cm<sup>3</sup>/min, 退火温度为 400 °C, 退火时间为 1 h。实验发现不足的氧气流量或过短的退火时间会使得薄膜晶化度不高, 氧化不足, 导致薄膜的相变温度升高, 红外透过率降低。反之, 过大的氧气流量或过长的退火时间会促使晶粒合成为结构紧密的大晶团, 同样影响到了薄膜的光学性能, 氧化过量使薄膜红外透过率增大的同时相变特性消失。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1a~1e 和 1f 分别是不同退火条件下获得的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜和 FTO 薄膜的 X 射线衍射图谱, 其中靶源为 Cu Kα。通过对比可以看出, 6 个样品都出现了 8 个主要衍射峰, 峰位角 2θ 分别在 27°, 34°, 38°, 52°, 55°, 62°, 66° 和 79° 附近, 分别表征为 (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) 和 (321) 晶面的衍射。经查表可知 FTO 薄膜中的主要成分 SnO<sub>2</sub> 在以上 8 个晶面的峰位角和图 1 中 FTO 的 8 个峰位角几乎一致。因此, 在 FTO 中的掺杂物质 F 元素取代了 SnO<sub>2</sub> 中的 O 元素后, 既没有改变晶向, 也没有改变 SnO<sub>2</sub> 的金红石结构。换句话说, 掺杂元素 F 只是以基础方式替代 O 原子形成一个稳定的固溶体。也可以从 F 元素和 O 元素近似的离子半径 (F: 0.133 nm, O: 0.132 nm) 和键能 (Sn-F: ~466.52 kJ mol<sup>-1</sup>, Sn-O: ~527.60 kJ mol<sup>-1</sup>) 推断出以上的结论。复合薄膜在温度为 400 °C 下退火, 在 N<sub>2</sub> 气流量为 60 cm<sup>3</sup>/min 和 O<sub>2</sub> 流量为 40 cm<sup>3</sup>/min 条件下退火 0.5 h 以及 N<sub>2</sub> 气流量为 60 cm<sup>3</sup>/min 和 O<sub>2</sub> 流量为 30 cm<sup>3</sup>/min 条件下退火 1 h, 都新出现了 2 个主要衍射峰, 峰位角 2θ 约在 21° 和 43° 附近, 分别表征 VO<sub>2</sub>

表 1 不同退火条件下制备的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜在波长为 1250 nm 时的光学性能比较

Table 1 Optical properties comparison of VO<sub>2</sub>/FTO composite films at a wavelength of 1250 nm under different annealing conditions

Sample No.	Annealing condition	Phase transition temperature/°C	T <sub>infrared</sub> at 20 °C/%	T <sub>infrared</sub> at 80 °C/%
1	N <sub>2</sub> : 60 cm <sup>3</sup> /min, O <sub>2</sub> : 40 cm <sup>3</sup> /min, 0.5 h	53	25	23
2	N <sub>2</sub> : 60 cm <sup>3</sup> /min, O <sub>2</sub> : 30 cm <sup>3</sup> /min, 1 h	55	21	18
3	N <sub>2</sub> : 60 cm <sup>3</sup> /min, O <sub>2</sub> : 40 cm <sup>3</sup> /min, 1 h	48	45	22
4	N <sub>2</sub> : 60 cm <sup>3</sup> /min, O <sub>2</sub> : 50 cm <sup>3</sup> /min, 1 h	52	55	59
5	N <sub>2</sub> : 60 cm <sup>3</sup> /min, O <sub>2</sub> : 40 cm <sup>3</sup> /min, 1.5 h	-	57	57

(110)、(312) 晶面的衍射, 呈多晶态, 如图 1a 和 1b 所示。复合薄膜在 N<sub>2</sub> 气流量为 60 cm<sup>3</sup>/min 和 O<sub>2</sub> 流量为 40 cm<sup>3</sup>/min 条件下退火 1 h, (312) 衍射峰基本消失, VO<sub>2</sub> 呈 (110) 高度取向, 如图 1c 所示。复合薄膜在 N<sub>2</sub> 气流量为 60 cm<sup>3</sup>/min 和 O<sub>2</sub> 流量为 50 cm<sup>3</sup>/min 条件下退火 1 h 后, 新出现了 2 个主要衍射峰, 峰位角 2θ 约在 20° 和 22° 附近, 分别表征为 VO<sub>2</sub>(110)、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(301) 晶面衍射, 出现少量的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 呈多晶态, 如图 1d 所示。复合薄膜在 N<sub>2</sub> 气流量为 60 cm<sup>3</sup>/min 和 O<sub>2</sub> 流量为 40 cm<sup>3</sup>/min 条件下退火 1.5 h 后, 新出现了 3 个主要衍射峰, 峰位角 2θ 约在 20°、22° 和 30° 附近, 分别表征为 VO<sub>2</sub>(110)、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(301) 和 VO<sub>2</sub>(002) 晶面衍射, 也出现少量的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 形成多种成分并存的多晶复合薄膜, 如图 1e 所示。由此可见, 这些膜厚相同的样品在 V-O 合成中, 各种价态的钒氧化物存在竞争关系, 只有在 N<sub>2</sub> 气流量为 60 cm<sup>3</sup>/min 和 O<sub>2</sub> 流量为 40 cm<sup>3</sup>/min 条件下退火 1 h 时才出现 VO<sub>2</sub> 结构的 (110) 准单晶相, 该样品的 (110) 峰位对应的峰位角和半峰全宽分别约为 25.15° 和 0.15°。由于 FTO 和 VO<sub>2</sub> 都具有相似的晶体结构和晶格常数, 在 FTO 膜层上生长出 VO<sub>2</sub> 所需的成核界面能将会更少, 从而使得金红石结构的 FTO 衬底能够促进 VO<sub>2</sub> 生长。因此, 在 FTO 衬底上通过磁控溅射钒金属薄膜, 再在 400 °C 下的氮氧混合气氛中退火,

可以制备高取向生长的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜。

## 2.2 AFM 分析

为进一步研究 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的结构, 采用 AFM 分别对 5 个样品的表面形貌进行观察, 从图 2 中可以观察到, 5 个样品的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜均呈柱状晶结构生长, 在垂直于薄膜表面方向颗粒尺寸参差不齐, 不同尺寸的颗粒导致了不同的薄膜表面粗糙度。实际测得 5 个样品的表面粗糙度大小依次为: 14.795, 10.949, 11.563, 9.637 和 12.089 nm。表面粗糙度正是对薄膜的这种表面生长微观结构的综合反映, 表面粗糙度影响电子与表面的碰撞几率, VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜表面越粗糙电子与之碰撞的几率就越大, 在电场方向降低的传输速度就加快, 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, 薄膜电阻率将增大。它虽然不是影响薄膜电阻率的决定因素, 但在表观上却与电阻率有很好的对应关系。从图 2 可以看出, 最佳工艺条件下生长的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜表面颗粒结合致密, 颗粒尖峰相比于其他 4 种条件下生长的薄膜要少很多, 表面较为平整, 晶团尺寸明显大得多, 约为 200 nm。由于 SnO<sub>2</sub> 和钒氧化物都具有较低的固溶度, FTO 和 VO<sub>2</sub> 的界面扩散程度不会太深, 且金红石结构的 FTO 晶体颗粒会促进 VO<sub>2</sub> 生长, 可观察到不同退火条件下的 VO<sub>2</sub> 在 FTO 膜层上都具有择优取向生长的特性。

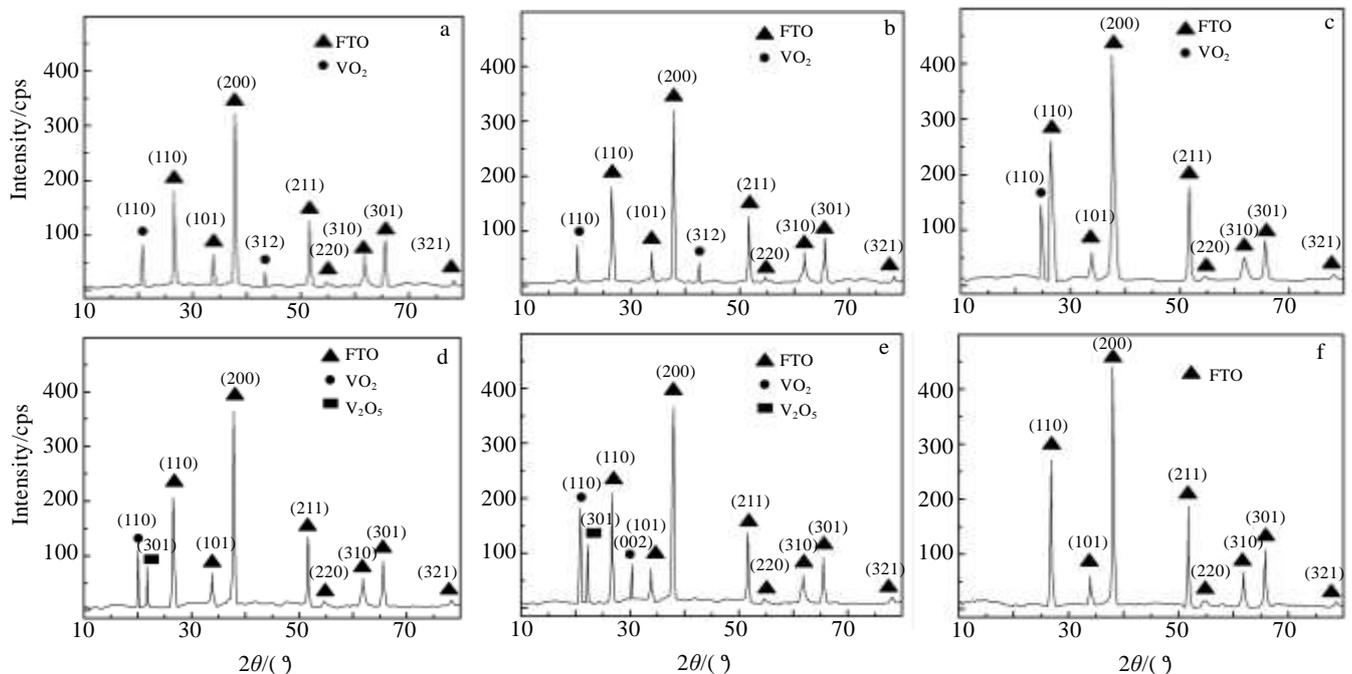


图 1 不同退火条件下获得的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of VO<sub>2</sub>/FTO composite films under different annealing conditions (a~e) and FTO thin films (f): (a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, (d) sample 4, and (e) sample 5

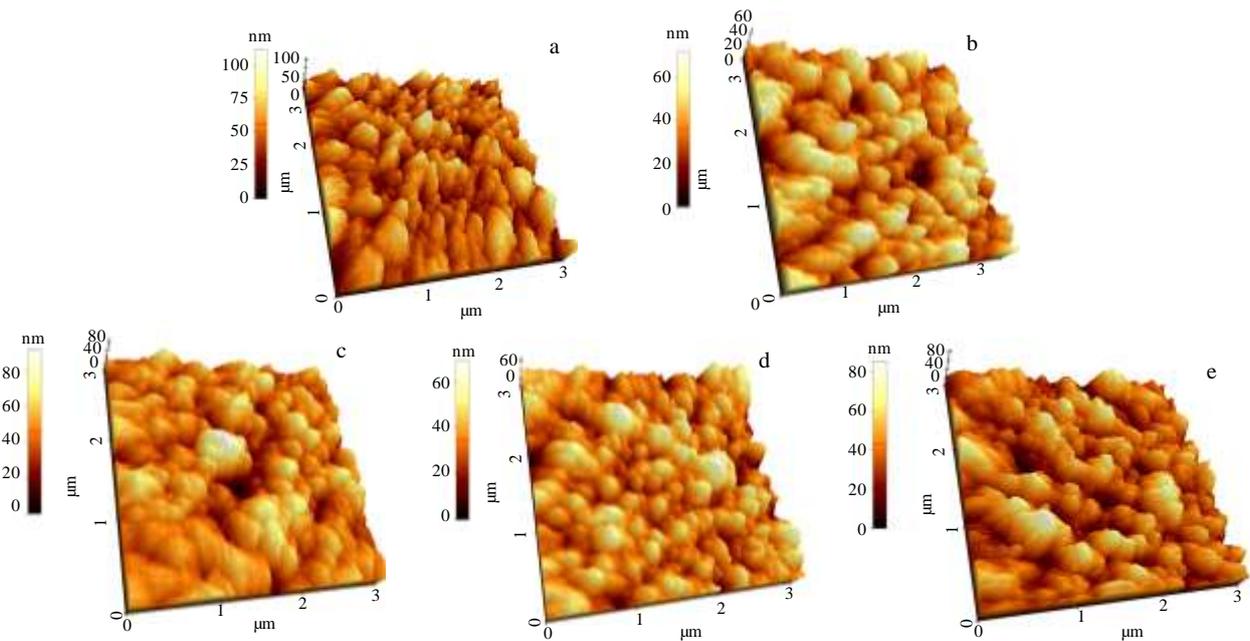


图 2 不同退火条件下获得的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的 AFM 形貌

Fig.2 AFM morphologies of VO<sub>2</sub>/FTO composite films under different annealing conditions: (a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, (d) sample 4, and (e) sample 5

### 2.3 光学特性

利用精密恒温工作台和数字型精密温度计分别对样品薄膜进行加热和读出其表面温度,在不同温度下测得相应的透过率,最终得到特定波长下透过率随温度变化的曲线。图 3 是 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜和典型的 VO<sub>2</sub> 薄膜在波长为 1250 nm 的透过率随温度变化曲线,即薄膜透过率的热滞回线。

观察图 3,可以看出 2 种薄膜的热滞回线形状相差较小,但回线的中心位置、高度和宽度差异较大,最佳工艺条件下制备的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的热滞回线中心位置对应的相变温度约 48 °C,热滞回线温宽约 5 °C,相比 VO<sub>2</sub> 薄膜相变温度降低约 20 °C,热滞回线收窄约

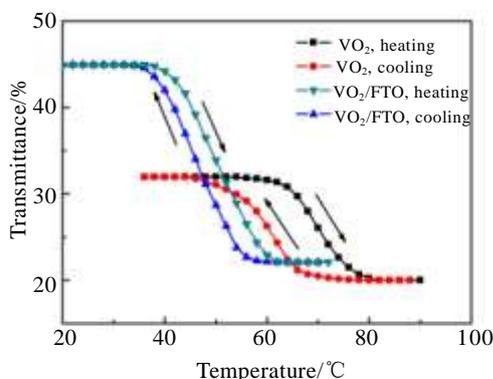


图 3 VO<sub>2</sub> 和 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的透过率-温度变化曲线

Fig.3 Transmittance-temperature curves of VO<sub>2</sub> and VO<sub>2</sub>/FTO composite films

5 °C。VO<sub>2</sub> 薄膜在高温 (80 °C) 和低温 (20 °C) 的红外透过率分别约为 20% 和 32%, 差量只有 12%, 而 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜高低温的红外透过分别约为 22% 和 48%, 差量可达 26%。由于 F 只是以替换 O<sup>2-</sup> 的方式对 SnO<sub>2</sub> 进行少量的掺杂, 因而衬底材料结构基本上可以看作 SnO<sub>2</sub>, 而 SnO<sub>2</sub> 和钒氧化物都具有很低的溶解度, 况且, 当温度升高到 1100 K (593 °C) 时, 金属 Sn 才会从 4×1 重构表面分解, 样品热氧化温度为 400 °C, 因而不会在热氧化过程中生成 V 和 Sn 的混合物, 这一点从 XRD 图谱中也可以获得验证, Atrei 等人的实验结果也给出了相同的报告<sup>[18]</sup>。Atrei 小组利用 XPD 和 LEIS 技术定性分析了 SnO<sub>2</sub> (110) -4×1 表面上沉积的钒氧化物薄膜, 得出的结论是: 在高达 800 K (427 °C) 的退火处理过程中, 钒氧化物薄膜没有和 SnO<sub>2</sub> 衬底发生化学反应。作者在 FTO 表面上制备的 VO<sub>2</sub> 薄膜具有高度的 (110) 取向, 由于 FTO 和 VO<sub>2</sub> 具有相似的晶体结构和晶格常数, 在 FTO 膜层上生长出 VO<sub>2</sub> 所需的成核界面能变小, 金红石结构的 FTO 衬底促进了 VO<sub>2</sub> 的生长。文献<sup>[18-19]</sup>报道了在 Sn (110) 表面沉积了 (110) 晶面取向的 VO<sub>2</sub> 薄膜, 具有类似的晶格常数。在氧化钒薄膜生长机制中 SnO<sub>2</sub> 非化学计量比的 (110) 表面扮演着重要的角色。SnO<sub>2</sub> (110) -4×1 重构表面氧桥缺失, 在 Sn-O 层最上层有序地排列着氧空位, 表面活性高, 有利于稳定生长类金红石型结构的 VO<sub>2</sub>。FTO 表面生长的 VO<sub>2</sub> 薄膜与 SnO<sub>2</sub> 表面生长的 VO<sub>2</sub> 薄膜一样表现为

内部张应力。张应力可能来自于薄膜和衬底之间的晶格失配和热膨胀失配。VO<sub>2</sub>薄膜的光开关特性对微观结构和内应力非常敏感,表现为张应力的内部应变会导致降低 *c* 轴的长度。因为 VO<sub>2</sub> 在金红石结构的金属状态下 *c* 代表相邻钒原子沿 *c* 轴方向的距离, V<sup>4+</sup>~V<sup>4+</sup> 距离随着 *c* 的减小而减小。根据文献[20], Muraoka 和 Hiroi 认为 *c* 轴的减小导致 d 轨道重叠,从而增加了 d 轨道的带宽,使得金红石结构的金属相更稳定。因此, VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的相变温度变低的一个原因是 *c* 轴距离的减小。另一方面在复合薄膜中,随着 VO<sub>2</sub> 颗粒尺寸的增大,在多晶 VO<sub>2</sub> 薄膜相变时,会降低晶界导致晶相转变传递的不连续性,从而减少推动晶相转变传递所需要的额外热能,使相变更容易越过晶界。因此薄膜晶粒越大,晶界密度越小,导致相变反应速度快,热滞回线窄,这与作者的实验结果相符。因此,使得 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的红外透过率调制能力优于相同条件下的 VO<sub>2</sub> 薄膜。

#### 2.4 电学特性

图4分别表示对 VO<sub>2</sub> 薄膜和最佳工艺条件下制备的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜分别施加 -0.1~0.1, -0.5~0.5, -1~1 和 -5~5 V 电压下所产生的电流变化趋势。VO<sub>2</sub> 薄膜在低温 20 °C 和高温 50 °C 条件下,电流随电压变化的幅度都非常小,呈高阻态。对 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜分别施加 -0.1~0.1, -0.5~0.5 和 -1~1 V, 在低温 20 °C 条件下电流随电压变化的幅度也非常小,呈高阻态;但在高温 50 °C 条件下电流随电压变化的幅度非常大,呈低阻态。如图4中 d 所示,对 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜施加 -5~5 V 电压,在低温 20 °C 条件下电流随电压变化的幅度非常小,呈高阻态;在高温 50 °C 条件下,电流随电压变化的幅度非常大,呈低阻态,当电流增大到 100 mA 后,随着电压的变化电流不再变化。

从图4中可以看出,VO<sub>2</sub> 薄膜(不论是 20 °C 还是 50 °C 条件下,VO<sub>2</sub> 薄膜都为半导体相)与外界通过欧姆接触形成的电流与电压呈线性关系。VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜在温度为 20 °C 条件下,与外界通过欧姆接触形成的电

流与电压也呈线性关系;在温度 50 °C 条件下,VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜发生了从半导体到金属的相变,电阻率急剧减小,对其分别施加电压 -0.1~0.1 V、-0.5~0.5 V 和 -1~1 V 条件下,与外界通过欧姆接触形成的电流电压呈线性关系,可以看到此时的电流随电压变化的幅度非常大。Mott-Hubbard 相变机制认为<sup>[21]</sup>,当晶体中电子浓度低于临界值时,晶体处于半导体相具有半导体的特性;当晶体中电子浓度高于这个临界值时,晶体由半导体相转变为金属相,从而具有金属的特性。在多晶薄膜里氧空位通常作为陷阱存在且能够被载流子注入,而氧空位作为施主,在氧空位积聚的区域成为 N 型导电。高温 50 °C 条件下,电流小于 100 mA 时,VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜中移动的陷阱形成传导通道,晶体中电子浓度高于临界值,呈现低阻态;当电压超过了 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的阈值电压,高电流通过薄膜表面导致导电通道中的大部分电子脱离了缺陷,使得 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜晶体中电子浓度低于临界值,呈现高阻态。出现了图4中 d 的 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的 *I-V* 特性不再呈现完美的线性关系,即当超过了阈值电压后继续增大电压,电流不再变化。

图5是 VO<sub>2</sub> 薄膜和 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的电阻率随温度变化的曲线。VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜电阻率变化曲线与 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻率变化曲线相类似,VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜电阻率突变数量级达3个数量级,热致回线收窄约 5 °C,相变温度降低约 48 °C。可以看出 VO<sub>2</sub> 相变前后,电子填充水平发生了显著的变化。当薄膜处于低温时,VO<sub>2</sub> 处于半导体相,大部分电子被限制在原子周围,薄膜内载流子浓度很低,此时电阻率较大。在逐渐升温过程中,热激发效应引起的载流子浓度增加, d 电子自由运动的能力逐渐加强,电阻率逐渐减小,当薄膜温度达到相变温度附近时,发生半导体-金属相转变导致薄膜内载流子浓度急剧增加,薄膜电阻率急剧减小。VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻率变化曲线存在热滞回效应,是由于 VO<sub>2</sub> 在由金属相转变为半导体相时所需的热量低引起的。FTO 中的 F 只是以替换 O<sup>2-</sup> 的方式对 SnO<sub>2</sub> 进行少量的掺杂,在 SnO<sub>2</sub> 晶

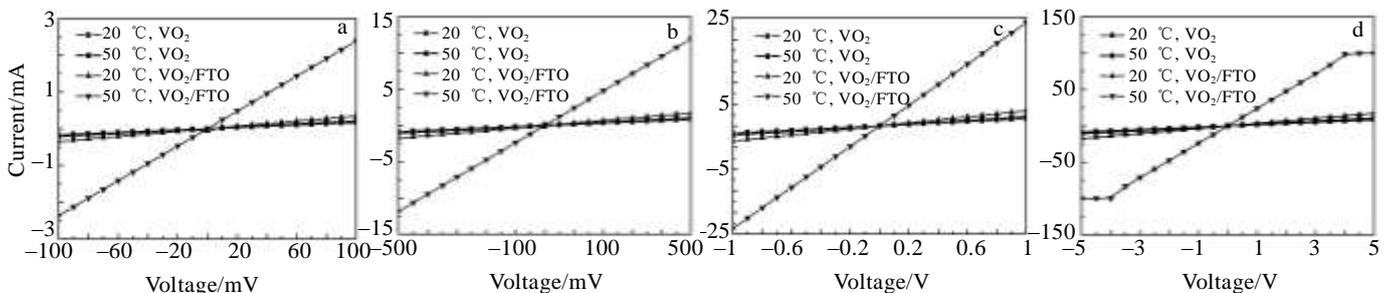


图4 VO<sub>2</sub>/FTO 复合薄膜的电流-电压变化曲线

Fig.4 Current-voltage curves of VO<sub>2</sub>/FTO composite films with different voltages: (a) -0.1~0.1 V, (b) -0.5~0.5 V, (c) -1~1 V, and (d) -5~5 V

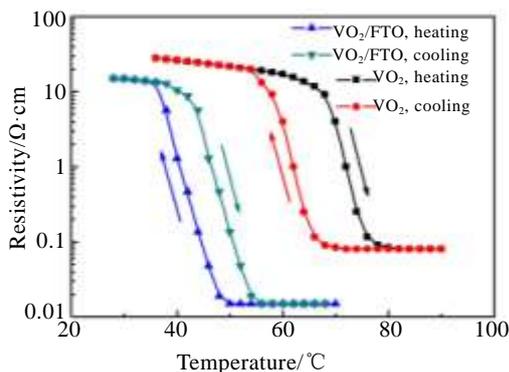


图 5  $\text{VO}_2$  和  $\text{VO}_2/\text{FTO}$  复合薄膜的电阻率-温度变化曲线  
Fig.5 Resistivity-temperature curves of  $\text{VO}_2$  and  $\text{VO}_2/\text{FTO}$  composite films

体里会产生一个额外的未配对的d电子, 尽管阴离子有使这个d电子局限在某一区域的趋势, 但是大量F<sup>-</sup>的导电路径仍不会因此而过多的改变, 因此这个多的d电子使 $\text{SnO}_2$ 表现出金属性能, 电阻率相比 $\text{VO}_2$ 薄膜减小。 $\text{VO}_2/\text{FTO}$ 复合薄膜相比 $\text{VO}_2$ 薄膜晶粒尺寸更大, 相变更容易完成, 导致了电阻率热滞回线更窄。这与图3和图4得出的结论一致。

### 3 结 论

1) 本研究采用复合薄膜结构, 在 FTO 衬底上常温溅射沉积钒金属薄膜, 摸索出 400 °C 条件下的最佳的后退火工艺条件:  $\text{N}_2$  流量  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、 $\text{O}_2$  流量  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$  和退火时间 1 h。制备  $\text{VO}_2/\text{FTO}$  复合薄膜的时间相比于空气中退火时间大大缩短, 且  $\text{VO}_2/\text{FTO}$  复合薄膜相变温度降低, 红外透过率差值增大。

2) 在相同退火温度和时间下, 不同的氮氧比气氛对生成薄膜的组分和表面特征影响较大。

3) 磁控溅射制备得到的金属钒膜在常压不同气氛中退火处理, 可以制备出光电特性较好的  $\text{VO}_2/\text{FTO}$  复合薄膜。由于 FTO 具有类似  $\text{VO}_2$  的金红石结构, 在实验结果中也可观察到复合薄膜结晶性和取向性都比较好, 表明复合薄膜并没有改变  $\text{VO}_2$  薄膜在 FTO 表面择优取向生长, 但明显改变了  $\text{VO}_2$  薄膜的表面形貌特征。相关光电特性说明  $\text{VO}_2/\text{FTO}$  复合薄膜可用于新型光电器件的设计和开发, 在智能窗的应用方面也有重要的借鉴意义。

#### 参考文献 References

- [1] Morin F J. *Physical Review Letters*[J], 1959, 3(34): 34
- [2] Soltani M, Chaker M, Haddad E. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 2006, 24(3): 612
- [3] Yan Meng(严 梦), Li Yi(李 毅), Fang Baoying(方宝英) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 737
- [4] Pollack S A, Chang D B, Chudnovky F A *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1995, 78(6): 3592
- [5] Lee C E, Atkins R A, Gibler W N *et al. Appl Opt*[J], 1989, 28(21): 4511
- [6] Eden D D. *Optical Engineering*[J], 1981, 20(3): 377
- [7] Roach W R. *Applied Physics Letters*[J], 1971, 19(11): 453
- [8] Kakiuchida H, Jin P, Tazawa M *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2008, 92(10): 1279
- [9] Luo Rongrong(罗蓉蓉), He Peng(何 鹏), Huang Wanxia(黄婉霞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1327
- [10] Zhou Sheng(周 晟), Li Yi(李 毅), Zhu Huiqun(朱慧群) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 143
- [11] Xu G, Jin P, Tazawa M *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2004, 83(1): 29
- [12] Suzuki H, Yamaguchi K, Miyazaki H *et al. Composites Science and Technology*[J], 2007, 67(15): 3487
- [13] Hu Keyan(胡克艳), Xu Jun(徐 军), Tang Huili(唐慧丽) *et al. Acta Phys Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(6): 066 201
- [14] Tong Guoxiang(佟国香), Li Yi(李 毅), Wang Feng(王 锋) *et al. Acta Phys Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(20): 208 102
- [15] Kawashima T, Matsui H, Tanabe N *et al. Thin Solid Films*[J], 2003, 445(2): 241
- [16] Icli K C, Yavuz H I, Ozenbas M *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2014, 210(1): 22
- [17] Wang Feng(王 锋), Li Yi(李 毅), Ding Jie(丁 杰) *et al. Journal of Infrared and Millimeter Waves*(红外与毫米波学报)[J], 2014, 33(2): 143
- [18] Atrei A, Bardi U, Tarducci C *et al. J Phys Chem B*[J], 2000, 104(14): 3121
- [19] Atrei A, Cecconi T, Cortigiani B *et al. Surface Science*[J], 2002, 513(1): 149
- [20] Muraoka Y, Hiroi Z. *Applied Physics Letters*[J], 2002, 80(4): 583
- [21] Mott N F. *Reviews of Modern Physics*[J], 1968, 40(4): 677

## Preparation and Optical-Electrical Properties of VO<sub>2</sub>/FTO Composite Films

Zheng Hongzhu<sup>1</sup>, Li Yi<sup>1,2</sup>, Chen Shaojuan<sup>1</sup>, Chen Jiankun<sup>1</sup>, Yuan Wenrui<sup>1</sup>, Sun Yao<sup>1</sup>, Tang Jiayin<sup>1</sup>, Liu Fei<sup>1</sup>, Hao Rulong<sup>1</sup>,  
Fang Baoying<sup>1</sup>, Xiao Han<sup>1</sup>, Wang Xiaohua<sup>1,3</sup>

(1. University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

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

(3. Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** The pure vanadium metal thin films were fabricated on the F-doped SnO<sub>2</sub> conductive glass (FTO) substrates by DC magnetron sputtering at room temperature, and then the VO<sub>2</sub>/FTO composite films were prepared by annealing in a mixture of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. The structure and optical-electrical properties of the composite films were analyzed by instruments. Results show that the crystallinity of the thin film is improved significantly with smooth and uniform surface morphology. VO<sub>2</sub>/FTO composite films do not change the preferred orientation growth of VO<sub>2</sub> thin films, but significantly change its surface morphology characteristics. Compared with the VO<sub>2</sub> thin films, the phase transition temperature of the VO<sub>2</sub>/FTO composite films is decreased by about 20 °C, the width of thermal hysteresis is narrowed by about 5 °C, and the infrared transmittances before and after phase transition are 45% and 22%, respectively. The resistivity variation is up to three orders of magnitude before and after transition. These characteristics bring about new opportunities for optoelectronic devices and industrial production.

**Key words:** VO<sub>2</sub>; FTO; N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixture; thermochromics; optical-electrical properties

---

Corresponding author: Li Yi, Ph. D., Professor, College of Optical Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, P. R. China, Tel: 0086-21-33621219, E-mail: optolyclp@263.net