

Propiedades ópticas de películas de dióxido de vanadio como recubrimiento termocrómico en ventanas

Optical properties of vanadium dioxide thin film as a windows thermochromic coating

Z. P. WU, A. MIYASHITA, S. YAMAMOTO, I. NASHIYAMA

Dpto. de Desarrollo de Materiales, JAERI/Takasaki

K. NARUMI, H. NARAMOTO

Takasaki-branch. Centro Avanzado de Ciencias de la Investigación

JAPÓN

Fecha de recepción: 7-IV-99

Fecha de aceptación: 7-IX-99

RESUMEN

Se han investigado las propiedades ópticas del dióxido de vanadio (VO_2) aplicado como películas delgadas para posibles aplicaciones en ventanas inteligentes. Cuando el VO_2 se deposita sobre sustratos de zafiro da lugar a efectos termocrómicos considerables; así, su transmitancia en el infrarrojo cambia en un 60 % después de la transición de fase del dióxido de vanadio, teniendo una dependencia menor con el espesor que la transmitancia en el ultravioleta. El efecto de aditivos sobre estas películas de dióxido de vanadio da lugar a una disminución de la temperatura de dicha transición responsable del efecto termocrómico, de manera que se produce a 30 °C con el 1,5 % de adición de Mo.

SUMMARY

The optical properties of vanadium dioxide (VO_2) thin film have been studied for the potential application of intelligent windows. The results show that VO_2 film deposited on sapphire substrates exhibits good thermochromic effects, its IR transmittance changes 60% before and after phase transition, and has less thickness dependence than UV transmittance. Doping can significantly reduce transition temperature, such as to 30 °C for 1.5% Mo doped VO_2 .

1. INTRODUCCIÓN

Las capas delgadas de VO_2 dan lugar a un efecto de transformación de fase de metal- semiconductor (MST), que va acompañada de un cambio drástico en las propiedades ópticas en intervalos térmicos próximos a los 68 °C [1,2,3]. Este fenómeno se conoce con el nombre de termocromismo, que suele tener aplicaciones para conseguir efectos de modulación de la luz, ventanas con alta eficiencia energética o vidriados de ventanas de edificios, lo que ha despertado

1. INTRODUCTION

Vanadium dioxide (VO_2) thin film undergoes a metal-to-semiconductor phase transformation (MST), accompanying a drastic changes of optical properties around the temperature of 68°C [1,2,3]. This phenomenon is referred as thermochromism. The thermochromic effect has a promising application for thermal modulation of light, energy efficient windows or building glazing, which has attracted much research interests during past few

un gran interés investigador en los últimos años [4,5]. Para su aplicación como ventanas inteligentes, la temperatura de transición (T_t) de películas de VO_2 debería reducirse a temperatura ambiente o al menos en el entorno de los 25 °C, ya que la disminución de dicha temperatura, T_t , no sólo hace posible proteger la temperatura ambiente de la irradiación exterior con ventanas que llevan incorporado este recubrimiento, sino que además permite aumentar la sensibilidad de este tipo de recubrimientos frente al medioambiente. Una serie de investigaciones realizadas previamente han mostrado que la temperatura de transición, T_t , es muy sensible a las condiciones de preparación de dicho tipo de películas y a las impurezas que contienen. La adición de determinados elementos puede reducir significativamente la temperatura de la transición termocrómica [6,7]. En este artículo, se ha dedicado una atención especial a la relación entre el espesor y las propiedades ópticas de recubrimientos de dióxido de vanadio dopados con Mo respecto a sus posibles aplicaciones en ventanas inteligentes.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Hay muchas clases de métodos de preparación de películas delgadas de VO_2 , tales como evaporación térmica o con irradiación de haz de electrones, sputtering, recubrimientos sol-gel y ablación con irradiación láser pulsada, así como implantación iónica seguida de recocido [8]. En nuestro caso, las muestras fueron depositadas en sustratos de alúmina describiéndose [9] con detalle este método de preparación. De manera resumida puede decirse que las películas fueron depositadas en alúmina cortada transversalmente. Los átomos de vanadio fueron proyectados a partir de una lámina de vanadio metálico con una distancia de 50 mm entre el blanco (o "target") y el sustrato [9]. La presión parcial de oxígeno fue fija y de unos 50 mTorr. Antes de la introducción del oxígeno la cámara de reacción fue evacuada hasta un vacío menor de 1×10^{-5} Torr. La temperatura del sustrato (T_s) fue optimizada a unos 400 °C. El espesor de la película y la cantidad de aditivo o dopante se determinaron con un programa de simulación RUMP de espectros de RBS (Espectroscopía de Retrodispersión Rutherford). Los espectros de infrarrojo se han determinado con un equipo Perkin Elmer FT-IR 1700X, los espectros ópticos en el visible se han determinado en un espectrómetro Hitachi UV. Las propiedades de la transformación de fase MST se han medido con un sistema controlado por un programa con una precisión de medida de temperaturas de 0,1 °C con velocidades de calentamiento y enfriamientos constantes.

years[4,5]. As an intelligent window, the transition temperature(T_t) of VO_2 thin film is required to reduce to the ambient or 25°C, because the decrease of T_t not only makes it possible to protect the room temperature from outside higher temperature irradiation, but also can increase the sensitivity of the film to the environment. Previous research has shown that T_t is a very sensitive parameter to the preparation condition and the impurities in the film. Doping can reduce T_t significantly[6,7]. In this paper, an attention has been paid on the optical properties and its thickness dependence of both virginal and Mo doped VO_2 for the potential application of intelligent windows.

2. MATERIALS AND METHODS

There are many kinds of preparation methods to deposit VO_2 thin film, such as thermal and e-beam evaporation, sputtering, sol-gel coating and pulsed laser ablation as well as ion implantation following post-annealing[8], among those, pulsed laser ablation is considered as an effective way to deposit highly oriented VO_2 thin films. Therefore, in our study, the samples were deposited on sapphire substrates by this method, detailed deposition procedure can see elsewhere[9]. Briefly, the films were deposited on M-cut sapphire. Vanadium atoms were ablated from pure metallic vanadium target with the target-substrate distance of 50 mm. Oxygen partial pressure was fixed at 50 mTorr. Before the introduction of oxygen, the chamber was evacuated to the vacuum of less than 1×10^{-5} Torr. Substrate temperature(T_s) was optimized to 400 °C. Film thickness and doping amount were determined from the RUMP simulating the RBS random spectra. Infrared spectra were measured in a Perkin Elmer FT-IR 1700X spectrometer; the visible optical spectra were determined by Hitachi UV Spectrometer. MST properties were measured in a program-controlled system with the temperature accuracy of 0.1 °C under constant heating and cooling rate.

3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra el espectro de transmisión en el ultravioleta de una película de VO_2 depositada sobre alúmina cortada sobre el plano M. El espesor de la muestra es de unos 100 nm. El resultado indica que la transmitancia (T) del VO_2 en la región del visible no es elevada, sólo del 25 %. El color típico del VO_2 es amarillo-pardo. Es posible cambiar el tono del color depositando varias capas; por ejemplo, el VO_2 sobre TiO_2 muestra un color dorado-amarillo, tal y como lo hemos obtenido en nuestra investigación.

Las películas de VO_2 están consideradas como materiales inteligentes [5], con capacidad para actuar como sensores y actuadores durante el fenómeno de transición MIT inducida por cambios en la temperatura del material. Su espectro en el infrarrojo (IR) a diferentes temperaturas se muestra en la Figura 2, en la cual puede verse que la disminución brusca en $\lambda > 6,0 \mu\text{m}$ se debe al efecto de absorción del sustrato de alúmina. A menores temperaturas la película presenta una mayor transmisión en el IR con un 80% para un espesor de la película de aproximadamente 100 nm. En la figura citada se muestra claramente que en el comienzo del calentamiento, la transmitancia disminuye muy lentamente, pero cuando la temperatura excede de 60°C , la transmitancia cae bruscamente desde el 60% al 30% a partir del cual disminuye muy lentamente. Este proceso se puede demostrar mejor representando la dependencia de la transmitancia en $\lambda = 3,3 \mu\text{m}$ durante el proceso de calentamiento y

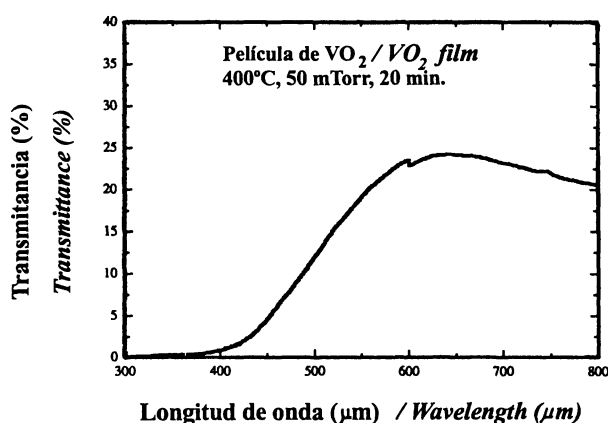


Figura 1.- Espectro UV de películas de VO_2 sobre zafiro según el plano M. Espesor de la película: 100 nm.

Figure 1. - UV spectrum of VO_2 thin film on M-cut sapphire. Film thickness is 100 nm.

3. RESULTS

Figure 1 shows the UV transmission spectrum for VO_2 deposited on M-cut sapphire. The sample thickness is about 100 nm. The result indicates that the transmittance (T) of VO_2 in visible region is not high, only 25%. The typical color of VO_2 is yellow-brown. It is possible to tune the color by depositing multiple layers, for example, VO_2 on TiO_2 exhibits the color of golden-yellow as observed in our research.

VO_2 thin films are taken as a smart materials[5] with both sensing and actuating capabilities during MIT induced by either temperature, infrared light or sunlight. The spectra of IR transmission at different temperatures are presented in Figure 2. The sharp decrease at $\lambda > 6.0 \mu\text{m}$ is due to the absorption of sapphire substrate. At lower temperature, the film is of higher IR transmittance, 80% for the film thickness around 100 nm. In this figure, it shows clearly that at the beginning of heating, the transmittance decreases very slowly, but when temperature exceeds 60°C , the transmittance drops steeply from 60% to 30% and then decreases gradually again. This process can be better demonstrated by plotting the dependence of transmittance at $3.3 \mu\text{m}$ on the heating and cooling temperature. The result

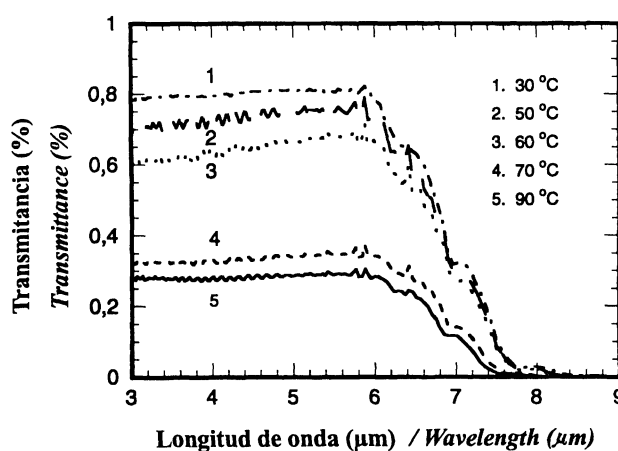


Figura 2.- Espectro de IR de películas de VO_2 bajo calentamiento. Espesor de la película: 100 nm

Figure 2.- The IR spectra of VO_2 thin film under heating. Film thickness is 100 nm

enfriamiento. El resultado obtenido en la muestra con un espesor de 250 nm se muestra en la Figura 3. A partir de esta figura, se puede ver muy claramente que durante la transición de fase, la transmitancia cambia al 65% para una temperatura cercana a los 63 °C. En comparación con la muestra de 100 nm, aunque hay una ligera disminución de la transmitancia en el UV, sin embargo la transmitancia en el IR aumenta notablemente.

Con un incremento posterior del espesor de la película, su color cambia a marrón-oscuro, debido a la disminución en la transmitancia en el UV en un 5% para un espesor de 750 nm. Aun así, la transmitancia en la región del IR todavía se mantiene en valores elevados del 48%, mostrándose el resultado correspondiente en la Figura 4. Debe destacarse que con un aumento del espesor de la película, la transmisión, T , disminuye para esta muestra a una temperatura de 58 °C.

Como es bien conocido, el parámetro T_i es el más importante en la utilización práctica de láminas delgadas de VO_2 , siendo un parámetro especialmente sensible a las condiciones de preparación del óxido de vanadio, estructura de la película, tensiones y presencia de impurezas, etc. Entre éstos factores, el dopado es el camino más efectivo para reducir la T_i [10]. En nuestro experimento el dopado con Mo se ha llevado a cabo directamente calentando una placa de Mo. Debido a la baja presión de oxidación del Mo es fácil oxidarle y evaporarle como MO_x . Como resultado de este proceso, se deposita simultáneamente con el VO_x en el sustrato para formar Mo dopado con VO_2 . La cantidad de dopante puede ser controlado por la temperatura de calentamiento de la placa de Mo.

measured from the sample with the thickness of 250 nm is shown in Figure 3. From the figure, One can see clearly that during the phase transition, transmittance changes 65% around temperature of 63 °C. Compared with 100 nm sample, though there is a slight decrease of UV transmittance, the ratio of IR transmittance has much increased.

With the further increase of film thickness, the color of the film becomes dark-brown, because of reduced UV transmittance, 5% for the thickness of 750 nm. But transmittance at IR region still keeps as high as 48%, the results is shown in Figure 4. It should be noted that with the increase of film thickness, T_i decreases, for this sample, to 58 °C.

As is well known, T_i is a mostly important parameter for VO_2 thin films, which is also a sensitive parameter to various factors, such as preparing condition, film structure, stress and impurity etc. Among these, doping is the most effective way to reduce T_i [10]. In our experiment, Mo doping was carried out by directly heating the Mo plate. Because of the low oxidation pressure of Mo, it is easy to be oxidized and evaporated as MO_x . As a result, it is deposited simultaneously with VO_x on the substrate to form Mo doped VO_2 . The doping amount can be controlled by the heating temperature of Mo plate.

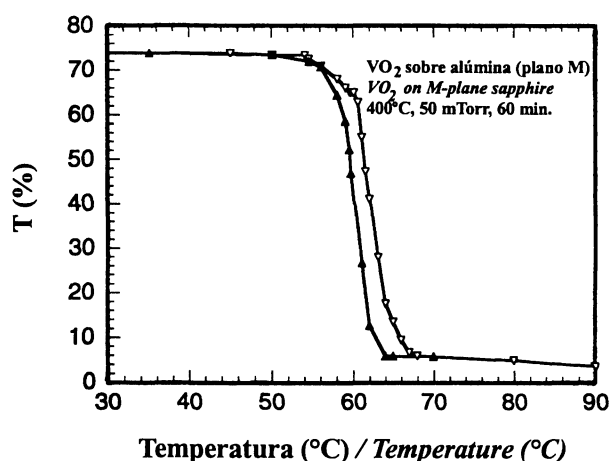


Figura 3.- Transmisión en el IR de la variación de la temperatura de tratamiento de películas de VO_2 desde 30 °C - 90 °C. Espesor de la película: 250 nm.

Figure 3.- IR transmittance variation of VO_2 thin film under temperature circling in the range of 30 °C - 90 °C. Film thickness is 250 nm.

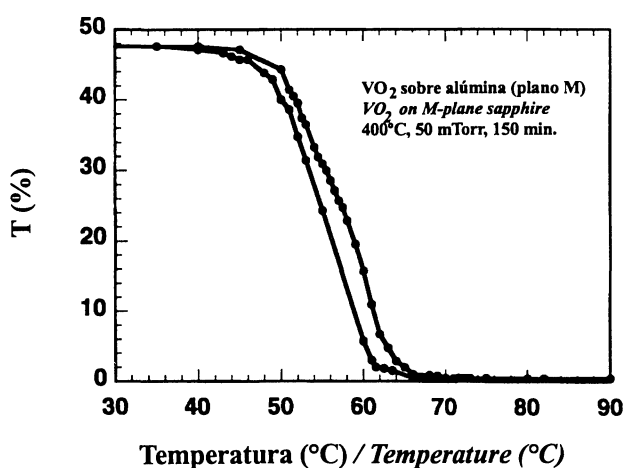


Figura 4.- Transmisión en el IR de películas de VO_2 bajo un ciclo térmico en el intervalo de 30 °C - 90 °C. Espesor de la película: 750 nm.

Figure 4.- IR transmittance variation of VO_2 thin film under temperature circling in the range of 30 °C - 90 °C. Film thickness is 750 nm.

La Figura 5 presenta el resultado de las medidas eléctricas para dos láminas: una virgen y otra dopada con un 1,5 at% de Mo. La T_t se cambia desde 68 °C para VO_2 sin dopar a unos 30 °C, pero, al mismo tiempo, las propiedades de la transición de fase se degradan, tal y como puede verse en dicha figura. Cómo mantener la transición de fase activa sin que se degraden las propiedades es un objetivo preferente de la investigación actual en películas de VO_2 y un problema que aún no está resuelto.

Figure 5 presents the result of electrical measurement for both virginal and 1.5at% Mo doped VO_2 . T_t shifts from 68 °C for undoped VO_2 to 30 °C, but at the same time, the phase transition properties are degraded as the figure shows. How to keep the phase transition properties after decreasing T_t is a hot research topic and also a long standing and unsolved issue in the research of VO_2 thin film.

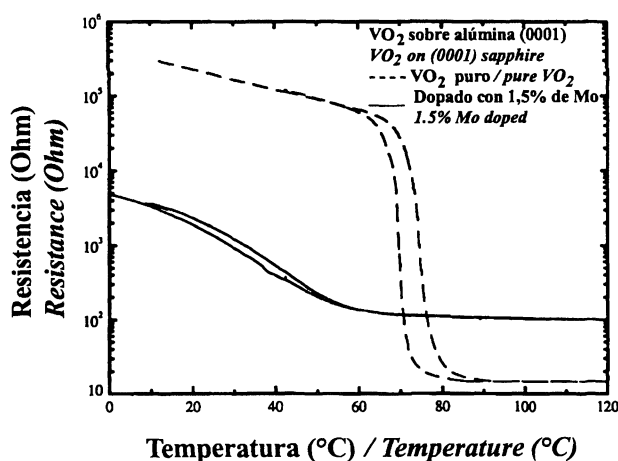


Figura 5.- Efecto del dopado con Mo sobre la temperatura de transición de fase de películas de VO_2 . Espesor de la película: 250 nm.

Figure 5. -The effect of Mo doping on the phase transition temperature of VO_2 thin film. Film thickness is 250 nm.

4. CONCLUSIONES

Las propiedades de transición de fase de películas de VO_2 han sido estudiadas para su potencial uso como recubrimientos con respuesta termocrómica. Los primeros resultados muestran que las películas de VO_2 sobre sustratos de zafiro presentan buenas propiedades termocrómicas. La transmisión en el IR cambia hasta un 60% antes y después de la transición de fase y presenta menor dependencia con el espesor que la transmisión en el ultravioleta. Este dopado puede reducir significativamente la temperatura de transformación, T_t , incluso a temperatura ambiente.

AGRADECIMIENTO

Nuestro agradecimiento a los Dres. Jesús M^a Rincón y Maximina Romero, investigadores del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, España por la traducción de este artículo al español y sus sugerencias para la publicación del mismo.

4. CONCLUSIONS

The phase transition properties of VO_2 thin film have been studied as a potential thermochromic coating. The results have shown that VO_2 film on sapphire substrate is of good thermochromism. The IR transmittance changes 60% before and after phase transition, and exhibits less thickness dependence than UV transmittance. Doping can significantly reduce T_t , even to room temperature.

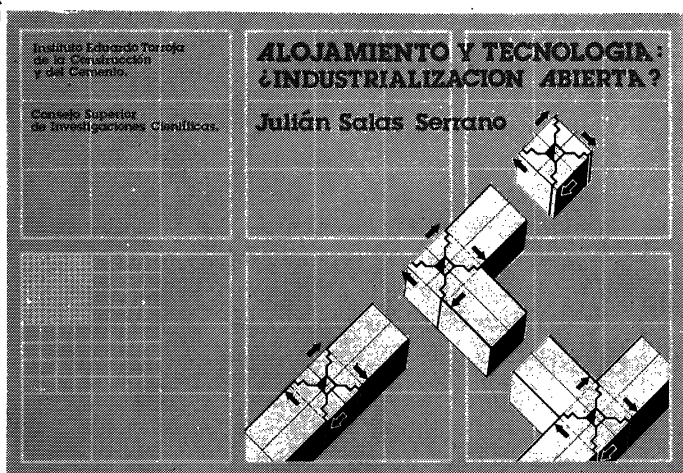
ACKNOWLEDGEMENT

We would like to thank Drs. Jesús M^a Rincón and Maximina Romero, Institute Eduardo Torroja of Construction Sciences, CSIC, Spain for his kind suggestions and help in translating this manuscript to spanish.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Manno, D., Serra, A., Giulio, M.D., Micocci, G., Tarrino, A. y Tepore, A. (1997): J. Appl. Phys., 81: 2709.
[2] Lu, S., Hou, L. y Gan, F. (1993): J. Mater. Sci., 28: 2169.
[3] Wu, Z. P., Nashiyama, I. y Naramoto, H. (1999): Materiales de Construcción, N°: 253
[4] Lampert, C.M. y Granqvist, C.G. (1990): Large-area chromogenis: Materials and devices for transmittance control Vol. 154, (SPIE Optical engineering Press, Bullingham, 1990)
[5] Varadam, V.K. (1994): Proc. SPIE 2189
[6] Takahashi, I., Hibino, M. Kudo, T. (1996): Jpn. J. Appl. Phys., 35: L438.
[7] Jin, P., Nakano, S. y Tahemuru, S. (1998): Thin Solid Films, 324: 151.
[8] Borek, M., Qian, F., Nagabushnam, V. y Singh, R.K. (1993): Appl. Phys. Lett, 63: 3288.
[9] Wu, Z.P., Yamamoto, S., Miyashita, A., Zhang, Z.J., Narumi, K. y Naramoto, H. (1998): J. Phys: Cond. Matt., 10: L765.
[10] Futaki, H. y Aoki, M. (1969): Jpn. J. Appl. Phys. 8: 1008.

publicación del IETCC/CSIC

	SUMARIO: Prólogo Prof. G. Ciribini. Introducción Capítulo 1.— La industrialización en las proclamas y manifiestos de arquitectura. Capítulo 2.— ¿Réquiem por la construcción industrializada? Capítulo 3.— Algunos conceptos básicos. Capítulo 4.— ¿Proyecto tradicional, construcción industrializada? Capítulo 5.— Componentes. Capítulo 6.— La coordinación dimensional hoy. Capítulo 7.— Flexibilidad, intercambiabilidad y catálogos. Capítulo 8.— Industrialización, normativa y calidad. Capítulo 9.— Reflexiones finales. publicación del INSTITUTO EDUARDO TORROJA
ALOJAMIENTO Y TECNOLOGIA: ¿INDUSTRIALIZACION ABIERTA? JULIAN SALAS, ING. IND. (I.E.T.c.c.) Un volumen de 160 páginas, 109 figuras y 16 tablas. Tamaño 240 × 168 mm. Encuadernado en rústica.	