

二氧化钒薄膜的制备及光电性能研究进展

赵瑞瑞, 杨明庆, 牛春晖, 刘力双, 郎晓萍, 吕 勇

(北京信息科技大学仪器科学与光电工程学院, 北京 100192)

摘 要: 二氧化钒(M/R 相)作为一种典型的热致相变材料,在诸多领域都有着广泛的应用。仅在 68 ℃ 左右便可发生高温金属相-低温半导体相的完全可逆相变,且相变前后材料的光学、电学等特性均会发生明显变化。基于该特性,二氧化钒可应用于设计各种近红外和中红外调制器件,如“智能窗”、光学器件、军事防护器件等,并具有极高的实用价值。二氧化钒热致变色性能的优劣在很大程度上取决于薄膜的合成方法和制备过程中的参数调控,首先总结了关于二氧化钒相变机理的探索研究,其次重点概述了近几年二氧化钒薄膜制备方法的研究进展,包括磁控溅射法、脉冲激光沉积法、溶胶-凝胶法、分子束外延法和溶剂热/水热法等,并讨论了各种制备技术的优缺点。另外,在改善薄膜的热致变色性能方面,总结概述了掺杂和复合工艺对薄膜性能的影响。最后,对二氧化钒薄膜存在的问题及其未来的研究及应用方向进行了讨论与展望。

关键词: 相变材料; 二氧化钒; 纳米材料; 薄膜; 掺杂

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)04-0353-08

引用格式: 赵瑞瑞, 杨明庆, 牛春晖, 等. 二氧化钒薄膜的制备及光电性能研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(4): 353-360.

ZHAO R R, YANG M Q, NIU C H, *et al.* Advances in Preparation and Photoelectrical Properties of Vanadium Dioxide Films[J]. Materials China, 2023, 42(4): 353-360.

Advances in Preparation and Photoelectrical Properties of Vanadium Dioxide Films

ZHAO Ruirui, YANG Mingqing, NIU Chunhui, LIU Lishuang, LANG Xiaoping, LV Yong

(School of Instrumentation Science and Opto-Electronics Engineering, Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100192, China)

Abstract: As a typical thermo-induced phase change material, vanadium dioxide (M/R phase) has wide applications in many fields. Since its phase transition temperature is low, the high temperature metal-low temperature semiconductor completely reversible phase transition could occur only at about 68 ℃, and its photoelectrical properties will change significantly after phase transition. It could be used to design many kinds of near-infrared and mid-infrared application devices, such as “smart windows”, optical devices, military protection devices, *etc.*, which is very practical significance in real lives. Advantages and disadvantages of thermochromic properties of vanadium dioxide depend largely on the synthesis method and the control of the parameters in the preparation process of the films. Firstly, the phase transition mechanisms of the vanadium dioxide were summarized, then, the latest progresses in the preparation of vanadium dioxide thin films were discussed, including magnetron sputtering, pulsed laser deposition, sol-gel, molecular beam epitaxy, and solvothermal/hydrothermal method, *etc.* The advantages and disadvantages of various preparation technologies were also discussed. In addition, in terms of improving the thermochromic properties of the films, the effects of doping and compositing processes on materials and films were also summarized. Finally, a summary and outlook were made by discussing existing problems in preparation of vanadium dioxide films and future directions of related research and application.

Key words: phase change material; vanadium dioxide; nanomaterial; thin film; doped

收稿日期: 2021-04-21 修回日期: 2021-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21607158)

第一作者: 赵瑞瑞, 女, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 杨明庆, 男, 1982 年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: yangmingqing@bistu.edu.cn

吕 勇, 男, 1971 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: lyong@bistu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104028

1 前 言

二氧化钒(VO_2)是一种典型的热致相变材料,因具有较低的相变温度(T_c),在科学和工业领域拥有极高的应用价值和广阔的应用前景。 VO_2 是一种多晶型氧化物,

包含多种同质异构体, 如四方结构 ($\text{VO}_2(\text{A})$ 和 $\text{VO}_2(\text{R})$)、单斜结构 ($\text{VO}_2(\text{D})$ 和 $\text{VO}_2(\text{M})$)、层状结构 ($\text{VO}_2(\text{B})$ 和 $\text{VO}_2(\text{C})$)。其中 M 相与 R 相 VO_2 可以在 T_c 点附近在纳秒级的时间内发生半导体态位相/金属态位相的可逆转变 (metal-insulator transition, MIT), 使其红外透过率发生改变, 电阻率也产生 4~5 个数量级的跃迁^[1]。基于其超快的瞬时响应时间与对温度的超高灵敏性, 可以用于制作光学开关、测辐射热仪等器件。 VO_2 在相变前为单斜金红石结构的半导体态, 对红外光高透射; 相变后转变为四方金红石结构的金属态, 对红外光具有高反射性, 可有效阻止近红外光, 同时, 相变前后其可见光透过率基本不变 (图 1)^[2]。因此, 将 VO_2 应用到热致变色“智能窗”领域, 可以有效平衡室内温度, 减少能源消耗, 达到解决能源和环境问题的效果^[3]; 利用 VO_2 的这一特性, 还可以制备波长为 3~5 和 8~12 μm 的红外光电探测器的激光防护材料^[4, 5], 达到保护红外探测器的效果。此外, VO_2 材料在相变过程中除了会改变近红外光

的透射率, 还会改变自身的发射率与辐射率, 因此可以作为红外自适应隐身材料^[6], 根据环境温度自发进行相变, 自动调节发射率, 提高人员的野外生存能力与隐蔽能力。

目前, VO_2 薄膜的制备方法主要包括磁控溅射法、脉冲激光沉积法、溶胶-凝胶法、溶剂热/水热法、分子束外延法、原子层沉积技术等^[7, 8]。制备过程中的各种参数 (包括反应时间与温度、退火时间与温度、反应原料等) 均可影响薄膜的性能。近年来, 为了有效调节材料的光电性能, 使其满足人们的使用需求, 特别是在降低 T_c 、提高可见光透过率 (T_{lum} , 380~780 nm) 与太阳光调控能力 (ΔT_{sol} , 300~2500 nm) 方面, 研究人员通过元素掺杂、多层复合等方式来制备 VO_2 材料及薄膜。本文将总结关于 VO_2 相变机理的探索研究, 概述 VO_2 纳米薄膜的最新研究进展, 介绍其制备方法、光电性能及其影响因素, 并就 VO_2 的实际应用与未来的发展方向进行展望。

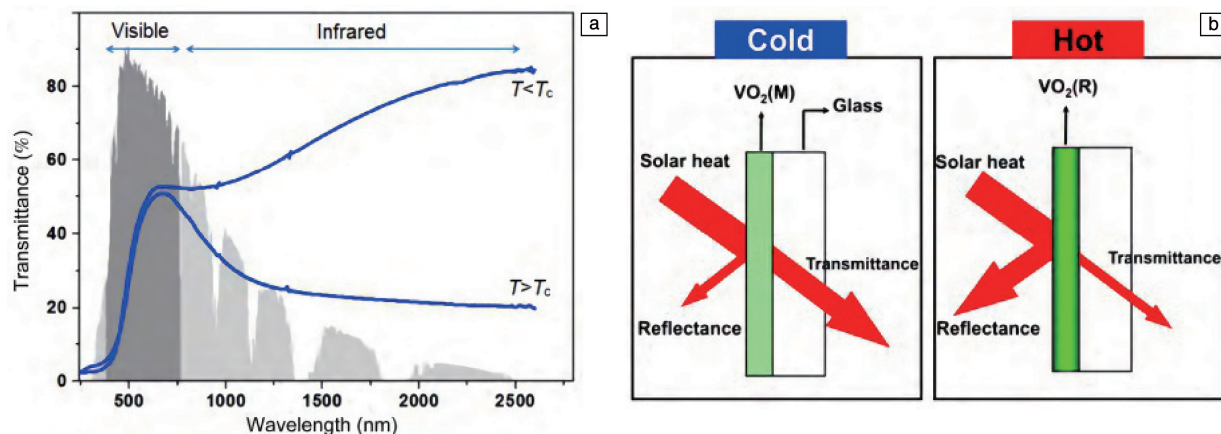


图 1 相变前后 VO_2 薄膜透过率曲线, 图中阴影部分为 AM1.5 条件下的太阳辐射能光谱(a); VO_2 智能膜节能机理: VO_2 薄膜在红外光区随着温度变化透过率不同, 高温阻隔红外, 低温透过红外(b)^[2]

Fig. 1 Typical transmittance spectra of VO_2 film at below and above phase transition temperature, shadow in fig. 1a is the solar irradiance spectrum for air mass 1.5 (a); energy saving mechanism of VO_2 smart membrane: VO_2 film shows different transmittance in infrared waveband, in infrared waveband is the source of solar heat, thus, the solar heat entering room can be regulated by responding to temperature change (b)^[2]

2 相变机理讨论

对于 VO_2 相变的物理机理已经有了大量的研究, 但是到目前为止, 关于 VO_2 相变的本质问题仍未形成统一结论, 已有相变机理主要分为 3 种: 电子关联驱动的 Mott 相变、晶体结构变化驱动的 Peierls 相变以及两者共同作用的相变^[9]。

2.1 Mott 相变机制

Mott 指出, VO_2 相变前后的能带结构也会发生变化。在金红石相能带结构中, π^* 能带部分充满电子, 并且该能带不会退化, 费米能级介于 π^* 能带与 $d//$ 能带之间的

重叠部分, 表现出金属导电性。在单斜相能带结构中, 能带发生明显的变化, $d//$ 能带分裂成 2 个能带 ($d//$ 能带和 d^* 能带), 在 $d//$ 能带和 π^* 能带之间形成一个禁带, 带宽约为 0.7 eV, 费米能级恰好落在禁带之间, 从而使得 VO_2 表现出绝缘性^[1]。

Lin 等^[10] 在钢锡氧化物衬底上制备了 M 相 VO_2 薄膜, 在不同温度下的原位 X 射线衍射结果显示, 随着温度的升高, 晶体结构的转变受到抑制, 表明 MIT 仅受电子-电子相关性驱动。Wang 等^[11] 通过在不同检测温度下采用 ^{51}V 核磁共振谱, 结合第一性原理计算, 发现电场梯度的演化源于金属相中轨道选择性 Mott 跃迁动力学。王

泽霖等^[12]在透射电镜下原位观察了单晶 VO₂ 纳米线通电时的相变过程, 推断其相变机理是载流子注入使 VO₂ 电子结构先变化, 之后原子结构随电子结构的调整而调整。研究表明, VO₂ 的金属-绝缘体转变遵循电子-电子关联机理, 即 Mott 相变。

2.2 Peierls 相变机制

晶体结构驱动的 Peierls 转变是基于电子-声子机理, 目前相关报道较少。早在 1978 年, Sommers 等^[13]对 VO₂ 分子簇进行哈伯德原子内电子库仑相互作用参数 U 的第一性原理计算, 结果证实, VO₂ 中的金属-半导体跃迁是由 Heitler-London 类型的原子内电子相关性驱动的。到 2004 年, Cavalleri 等^[14]应用超快光谱学在强相关电子系统中的结构效应和电子效应之间建立时域层次, 实验表明 Peierls 扭曲会使得低温下的 VO₂ 绝缘体具有重要的带状特性, 从而指明 VO₂ 的 MIT 相变是由晶体结构变化驱动的。

2.3 Mott-Peierls 混合相变机制

近年来, 多位研究者发现 VO₂ 的相变是由 Mott 相变机制和 Peierls 相变机制共同作用引起的。Chen^[15]使用第一性原理计算绘制 VO₂ 的 MIT 降维势能面。如图 2 所示, 在 MIT 初始阶段, σ 型 d_{z^2} 和 π 型 $d_{x^2-y^2}/d_{yz}$ 之间的明显轨道转换, 伴随着较大的 V-V 二聚化和轻微的扭转角变化, 打开约 0.2 eV 的带隙, 可将其归因于电子相关的 Mott 跃迁; 之后保持轨道占有率, 发现一条链的扭转角也迅速增大, 伴随着带隙从 0.2 到 0.8 eV 的较大变化, 可将其归因于结构驱动的 Peierls 过渡。该研究表明, 分阶段电子相关驱动的 Mott 跃迁和结构驱动的 Peierls 跃迁参与了 VO₂ 的 MIT。

Peierls 和 Mott 物理学的并存表明, 必须有一个能够捕获强电子相关性的理论来计算总能量。为了解 VO₂ 一阶跃迁的复杂性, Kim^[16]使用 Peierls-Hubbard 模型建立了结构能学的最小模型, 并使用密度矩阵重整化群方法精确解决了该问题, 证明了现场相互作用对物理参数的

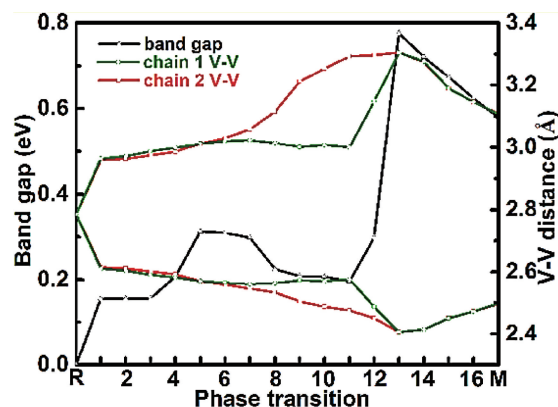


图2 VO₂ 的 MIT 降维势能面^[15]

Fig. 2 the reduced-dimension potential energy surface of the MIT of VO₂^[15]

结构能学影响最小。以上工作表明, VO₂ 相变可以更好地描述为 Mott 辅助的 Peierls 过渡。

2020 年, 杨培棣等^[17]利用连续激光抽运-太赫兹探测技术对单晶和多晶 VO₂ 的调制机理进行研究, 发现在相同抽运通量下, 单晶和多晶的 VO₂ 对太赫兹脉冲的吸收行为有明显不同, 经过系统探讨, 将单晶 VO₂ 的相变机理归结为以电子结构为主导的 Mott 型相变, 将多晶 VO₂ 的相变机理归结为以晶格畸变为主导的 Peierls 型相变。

3 VO₂ 薄膜的制备方法及其光电性能

3.1 磁控溅射法

磁控溅射法是一种重要的气相沉积技术^[18], 利用该方法制备的 VO₂ 薄膜质量好、厚度均匀、与衬底结合力强, 且可控性与重复性好^[5]。研究发现 VO₂ 薄膜的光学性能与薄膜的厚度有很大关系, Zhu 等^[19]利用直流磁控溅射法在钠钙玻璃上制备了不同厚度的 VO₂ 薄膜。从图 3 可以看出, 制备的 VO₂ 薄膜 T_c 为 53~60 °C, 随着 VO₂ 膜厚度从 12 增加到 264 nm, T_c 升高, 电阻转变幅度增加, T_{low} 减小, 而 ΔT_{sol} 增大。

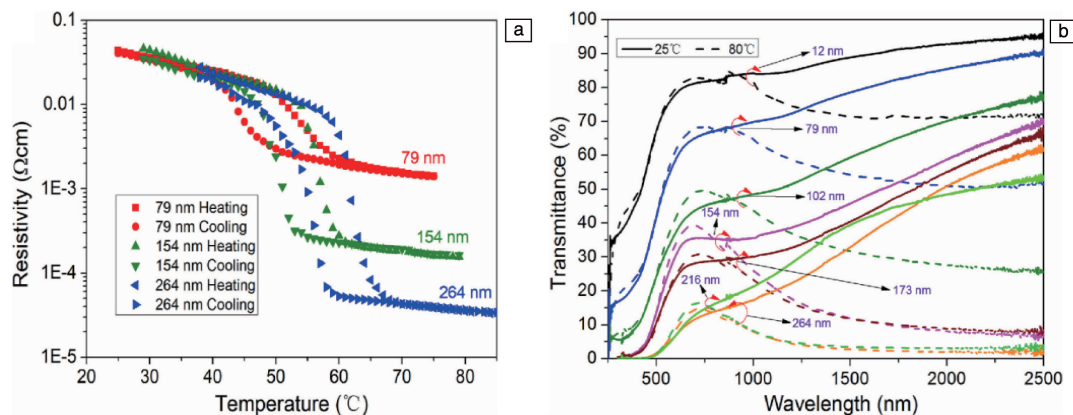


图3 不同厚度的磁控溅射 VO₂ 薄膜的电开关行为(a)与透射光谱(b)^[19]

Fig. 3 Electrical switching behavior (a) and the transmittance spectra (b) of the magnetron-sputtered VO₂ thin films with different thicknesses^[19]

Yang 等^[20]使用射频磁控溅射法在蓝宝石衬底上制备了不同厚度的 VO_2 薄膜, 对比研究了薄膜厚度对其红外光学性能的影响, 发现随着厚度的增加, 薄膜变得不均匀, 表面平均粒径和粗糙度逐渐增大。常温下, 随着薄膜厚度增加, 光学调制先升高后降低再升高, 近红外透过率逐渐下降, 这可能是因为相比于较薄的薄膜, 较厚的薄膜表面会比较粗糙, 因此会反射更多的光。该结论与 Zhu 等^[19]的研究结果一致。

除了常规的磁控溅射法, 高功率脉冲磁控溅射法因具有高质量、低沉积温度及可大规模生产的特点而引起关注^[21-23]。Lin 等^[21]采用该方法在石英玻璃基板上制备了超薄多晶 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜(厚度小于 10 nm), 制备的薄膜具有超高的 T_{lum} , 绝缘体和金属态的 T_{lum} 分别可达 75.8% 和 77.1%, 实验证明只有将基板温度提高到 485 °C, 才能成功制备更薄的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜, 且薄膜的总 T_{lum} 超过 54.8%, 可用做“智能窗”材料。

3.2 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积法主要是通过脉冲激光烧蚀特定的靶材并使之以等离子体的形式沉积在基片上, 适用于氧化膜的制备。

康朝阳等^[24]采用脉冲激光沉积法在蓝宝石衬底上制备了厚度为 60 nm 的 VO_2 薄膜。该薄膜结晶性良好, 表面致密平整, 颗粒尺寸较小, 相变前后方阻变化高达 4 个数量级, 具有优异的开关效应。同时, 薄膜在可见光区域平均透过率达 40% 以上, 在近红外区域, 相变前后红外透过率变化高达 56%。此外, 升温 and 降温过程的 T_c 分别为 66 和 63 °C, 迟滞回线宽度仅为 3 °C, 表现出良好的 MIT 特性。

使用非晶态基材很难生产高取向的 $\text{VO}_2(\text{M1})$ 薄膜, Masina 等^[25]利用 5 Hz 的 KrF 激光烧蚀 VO_2 靶材, 在康宁玻璃上成功沉积了 $\text{VO}_2(\text{M1})$ 薄膜。进一步研究了激光波长对沉积在康宁玻璃上的 VO_2 取向的影响, 发现 532 nm 的激光波长导致了最高的 a 轴结构 VO_2 在约 62 °C 下表现出最高的 MIT 性质, 最低迟滞宽度约为 9 °C。

3.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法^[26]是将含有选定元素的化合物作为前驱体, 与稳定剂混合搅拌形成溶液, 然后进行水解、缩合化学反应后在溶液中形成溶胶, 溶胶通过聚合转化为凝胶, 再将凝胶涂覆在衬底上, 通过后续的退火处理得到薄膜。近年来, 该方法被成功应用在玻璃、功能陶瓷、超导材料等领域。采用溶胶-凝胶法制备 VO_2 薄膜时, 使用的前驱体化合物包括金属醇盐、金属氧化物、无机金属盐等。

与其他前驱体相比, V_2O_5 价格便宜, Li 等^[27]以 V_2O_5

为原料制备了前驱体, 并通过溶胶-凝胶法在白云母基底上制备了 VO_2 薄膜。该薄膜微观结构均匀, 晶粒尺寸为 20~50 nm, T_c 约为 61 °C, 波长在 4000 nm 处的透光调制率约为 70%, 并且在低于 200 °C 的空气中较为稳定。

除了 V_2O_5 , 乙酰丙酮氧钒 ($\text{VO}(\text{acac})$) 也是一种常见的前驱体, 具有成本低、毒性低的特点。Berezina 等^[28]报道了一种以乙酰丙酮溶胶-凝胶法辅以氮气退火在硅衬底上制备 VO_2 薄膜的方法。当厚度为 80 nm 时, 薄膜表面非常光滑, 没有大颗粒, 电导率的跃迁超过 2 个数量, 这与其他在硅衬底上制备的 VO_2 薄膜的报道结果一致。但此制备方法热处理温度较高, 最高可达 600 °C。

3.4 溶剂热/水热法

溶剂热/水热法一般是以溶剂/水为介质, V_2O_5 或者钒醇盐为钒源, 与还原剂介质(草酸、水合肼等)在适合的反应条件下发生反应, 经过洗涤、干燥等处理得到 VO_2 纳米粉末, 再经过退火处理得到单斜晶相结构的 VO_2 粉末, 将退火后的 VO_2 纳米粉末与聚乙烯吡咯烷酮等分散剂混合便可以制得 VO_2 薄膜^[29]。

Zou 等^[30]使用 NH_4VO_3 为原料、乙二醇为还原剂, 在较低温度(160 °C)的水热条件下先合成了钒前驱体, 之后将产物研磨成粉体, 在 200 °C 的环境下加热 30 min 得到 $\text{VO}_2(\text{M})$, 此实验的退火温度相对较低。Wu 等^[31]以棉花为模板, 通过水热法合成了孔径为 2~10 nm 的介孔 VO_2 纳米晶体, 然后将介孔 VO_2 粉末与 PVP 混合后通过旋涂法制备出基于 VO_2 的纳米复合膜, 实验发现水热温度会影响薄膜孔隙率与晶体尺寸, 较大的孔隙率可以导致较高的可见光透射率。通过进一步表征发现, 在较高的水热温度下获得的 VO_2 纳米粒子制备的薄膜 T_{lum} 达 56%, 太阳光调制能力达 12.9%。

3.5 分子束外延法

分子束外延法是由真空蒸发技术发展而来的制备薄膜的方法, 该方法制备的薄膜表面平整、结晶性好, 可用来生产超薄薄膜。Zhang 等^[32]采用分子束外延法在石英玻璃上生成了相对平坦的不同厚度的 VO_2 薄膜, 这些薄膜具有不同的相变特性。Bian 等^[33]同样采用该方法在蓝宝石衬底上制备了不同厚度的 VO_2 薄膜。图 4a 展示了厚度约分别为 15, 30, 45 和 60 nm 时薄膜的表面形貌照片, 厚度为 15 nm 时, 能观察到样品表面有不规则晶粒和纳米级裂纹; 而当薄膜厚度大于 30 nm 时, 样品由均匀致密的球状颗粒晶体组成; 薄膜的 T_c 随厚度的增加而上升, 当薄膜厚度为 45 nm 时, 样品性能最优, 如图 4b 所示, 其电阻率跃迁幅度接近 4 个数量级, 迟滞回线宽度约 5 °C, T_c 约 63.5 °C, 这与蓝宝石衬底上生长的高质量 VO_2 薄膜的最佳结果相似。

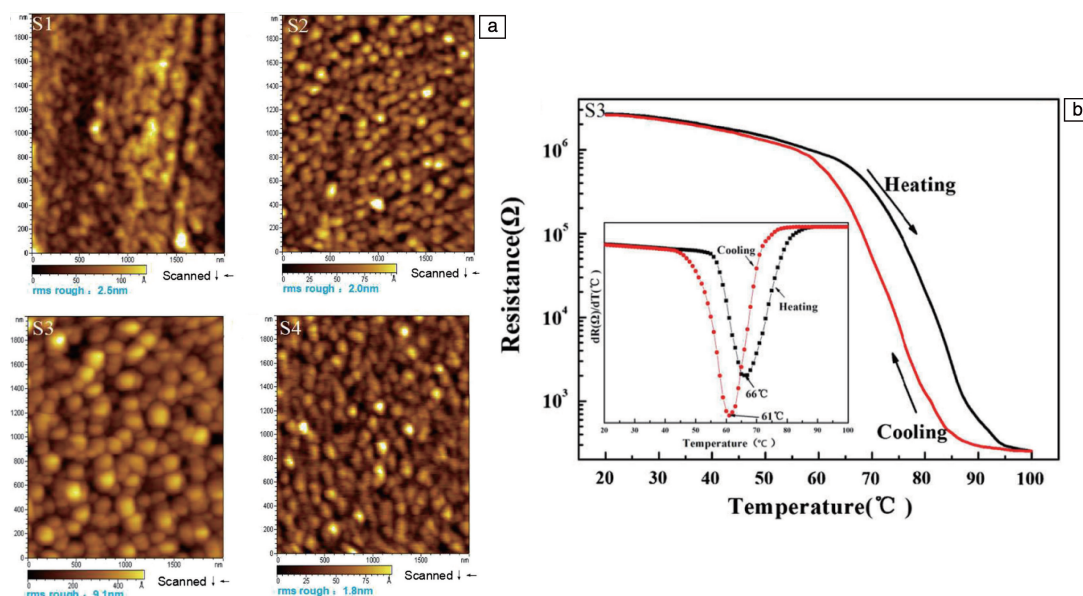


图4 不同厚度 VO₂ 薄膜表面形貌照片, S1~S4 分别代表薄膜厚度约为 15, 30, 45 和 60 nm (a); 厚度为 45 nm 时, VO₂ 薄膜的迟滞回线, 内置插图为加热过程和冷却过程中薄膜的 $d(R)/d(T)$ 与 T 曲线 (b) [33]

Fig. 4 The surface images of VO₂ films with different thicknesses, S1~S4 represent the thickness of 15, 30, 45 and 60 nm, respectively (a); the hysteresis loop diagram of the VO₂ film when the thickness is 45 nm, the differential $d(R)/d(T)$ versus temperature curves for heating and cooling branches are shown in the corresponding insets (b) [33]

3.6 原子层沉积技术

原子层沉积技术又称原子层外延法, 具有厚度可控、三维均匀性好、成膜温度低等优点。李建国等[34]采用原子层沉积技术于不同的沉积温度和退火条件下在玻璃基底上制备了 VO₂ 薄膜, 发现薄膜的相变特性与微观结构和晶体取向有着直接关系, 在 450 °C 沉积且采用自然冷却所制备的薄膜结晶性好, 相变前后电阻变化大。Li 等[35]利用原子层沉积法将无定形氧化钒 (V_xO_y) 膜成功沉积在玻璃基板上, 然后于 300 °C 的 O₂ 流中加热获得 V₂O₅ 结晶膜, 随后在减压条件下于 500 °C 的 O₂ 中将 V₂O₅ 结晶膜进一步退火, 使得 V₂O₅ 转变为 VO₂。经过测试得知, VO₂ 薄膜在 65 °C 可以产生可逆相变, 以 1550 nm 的波长为例, 薄膜高温下的透过率为 30%, 低温下透过率为 70% 左右, 迟滞带宽约为 5 °C, 具有优异的热致变色性能。

4 提高 VO₂ 薄膜性能的策略

4.1 元素掺杂

VO₂ 的 T_c 为 68 °C, 而在实际应用中, 具有低 T_c 的

材料不仅能更好地保护光电器件, 还能更有效地隔离近红外光, 所以对热致相变材料来说, T_c 应尽可能地接近环境温度 (20~30 °C)。为降低材料的 T_c , 掺杂其他元素是一种有效的策略, 不仅可以降低 T_c , 还可以改变薄膜材料的迟滞回线宽度与其它光学性能。研究表明, 掺杂高价的元素, 例如 W⁶⁺ 和 Nb⁵⁺, 会使 T_c 变小; 掺杂低价的元素, 例如 Fe³⁺ 和 Al³⁺, 会使 T_c 上升。表 1 列举了几种掺杂元素对材料 T_c 的影响[36]。

在众多可掺杂元素中, W⁶⁺ 是最有效的, Peng 等[37]曾指出平均每掺杂 1% (体积分数) 的 W⁶⁺ 将使材料的 T_c 降低 20 °C 左右。Zhu 等[38]采用直流磁控溅射法在熔融石英上沉积了掺 W 的 VO₂ 薄膜, 该薄膜的 T_c 约为 35.5 °C, 在 2500 nm 处的红外光透过率调制达 56%。用 800 nm、60 fs 的脉冲激光进行激光损伤实验, 发现掺 W 的 VO₂ 薄膜的激光光致损伤阈约为 0.14 J·cm⁻²。

溶胶-凝胶法制备薄膜可以精确控制元素掺杂量, 因此在制备掺杂型 VO₂ 薄膜中更加实用。Liang 等[39]通过采用溶胶-凝胶工艺辅以后续退火处理, 制备了掺 W 的 VO₂

表 1 掺杂元素对 VO₂ 薄膜相变温度 (T_c) 的影响

Table 1 The effect of doping several elements on the phase-transition temperature (T_c) of VO₂ film

Doping elements	W ⁶⁺	F ⁻	Mo ⁶⁺	Nb ⁵⁺	Os ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Mg ²⁺	Ti ⁴⁺	Ge ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺
$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$	-23	-20	-10	-7.8	-7	-4.3	-14	0	+5	+3	+3	+3

薄膜, 该薄膜表现出优异的亲水性和良好的光学性能。该薄膜颗粒范围为 30~150 nm, T_{lum} 约为 80%, 太阳光调节效率约为 9.10%, 当 W^{6+} 掺杂量为 2% (体积分数) 时, T_c 降低至 32 °C, 可满足实际应用要求。

除了掺杂单一元素, VO_2 薄膜的制备还可以多元素掺杂, 王俊生等^[40]采用水热法制备了 Mo-F 共掺杂 VO_2 粉体, 研究发现, 煅烧温度、水热时间、反应物浓度与比例、掺杂元素种类都会影响 VO_2 的生成。其中约 600 °C 的煅烧温度比较适合制备 M 型 VO_2 ; 水热时间的增长有利于 M 型 VO_2 的生成; 掺杂元素可以降低 VO_2 的 T_c , 当 Mo-F 掺杂原子比为 1.5% 时 VO_2 的 T_c 为 48.6 °C。

4.2 多层复合薄膜

复合薄膜的设计是另一种可降低 VO_2 薄膜 T_c 的有效策略。而且与掺杂其他元素相比, 多层薄膜的设计还可

以提高 T_{lum} 与太阳光调制能力。

Dang 等^[41]在预先沉积了 Al 掺杂的 ZnO 薄膜的石英玻璃基板上制备了 W 掺杂的 VO_2 薄膜, 并研究了溅射功率对双层复合膜晶体结构、表面形貌和光学性能的影响。随着溅射功率的增加, 双层膜的结晶度先升高后降低, 膜的厚度会逐渐增加, T_{lum} 持续下降, ΔT_{sol} 先升高后降低。当溅射功率为 150 W 时, 双层复合膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别为 30.14% 和 11.95%, 分别比 W 掺杂的 VO_2 单层膜提高了 2.77% 和 1.71%。

Wang 等^[42]在玻璃上制备了高透明度、节能且超疏水的纳米结构 SiO_2/VO_2 复合膜, 相比于原始 VO_2 层, 该复合膜红外光调节性能、太阳光调制能力和疏水性能得到了提高。图 5 为不同薄膜的透射光谱, 2000 nm 处的迟滞回线以及相应的迟滞回线一阶微分曲线图, 可以得出

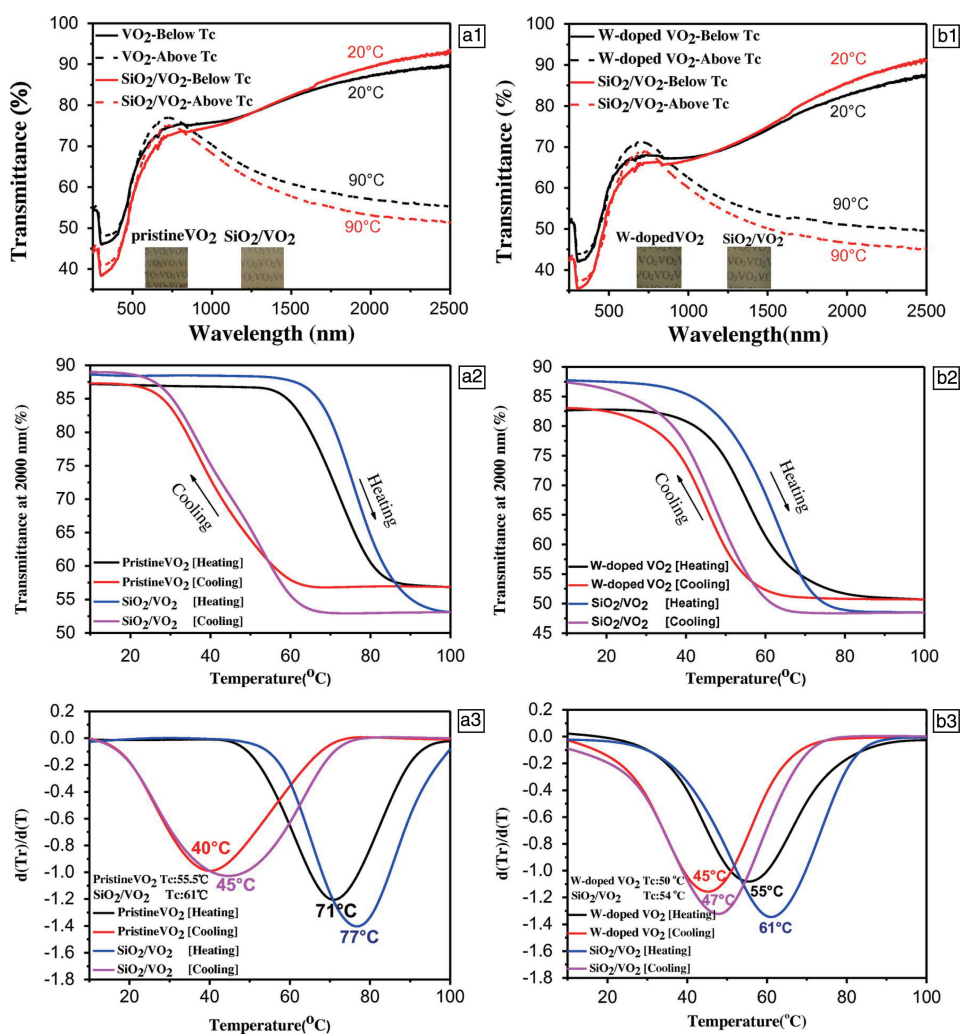


图 5 原始 VO_2 和 SiO_2/VO_2 复合薄膜的透射光谱 (a1), 2000 nm 处的热滞回线 (a2) 及对应的 $d(Tr)/d(T)$ & T 曲线 (a3); W 掺杂的 VO_2 和 SiO_2/VO_2 复合薄膜的透射光谱 (b1), 2000 nm 处的热滞回线 (b2) 及对应的 $d(Tr)/d(T)$ & T 曲线 (b3)^[42]

Fig. 5 Transmittance spectra (a1), hysteresis loops at 2000 nm (a2), corresponding $d(Tr)/d(T)$ & T curves (a3) for pristine VO_2 and SiO_2/VO_2 composite films; transmittance spectra (b1), hysteresis loops at 2000 nm (b2), and corresponding $d(Tr)/d(T)$ & T curves (b3) for tungsten-doped VO_2 and SiO_2/VO_2 composite films^[42]

该复合膜的 T_c 为 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{lum} 高于 60% , 足以满足玻璃照明的要求。与原始 VO_2 膜和 W 掺杂的 VO_2 膜相比, 该复合膜在 2000 nm 处的近红外开关效率达 40% , 近红外调控能力分别提高了 13.9% 和 22.1% , 而太阳光调制能力分别提高了 10.9% 和 22.9% 。

将不同功能的薄膜与 VO_2 薄膜进行复合, 可制备出多功能的多层薄膜。Yao 等^[43] 将减反射空心 SiO_2 层、 VO_2 层、疏水性 SiO_2 层、聚乙烯醇和聚丙烯酸层复合制备了 HSi/V/FSi/P 多层涂层, 实验研究了浸入 VO_2 溶

胶的样品不同提拉速度对实验结果的影响。如图 6a 所示, 随着提拉速度的提高, 涂层的 T_{lum} 从 71.1% 降低到 55.0% , 但是 ΔT_{sol} 与近红外光调节率 (ΔT_{IR}) 会先上升后下降, 其中当提拉速率为 $100\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, ΔT_{sol} (16.0%) 和 ΔT_{IR} (34.0%) 最佳。从图 6b 可以看出, 涂覆 HSi 层后, 复合膜的综合透射率得到显著提高 (约 50%), 表明 HSi 层有效起到了减反射的作用, 此外, FSi 层的加入增加了复合涂层的稳定性。

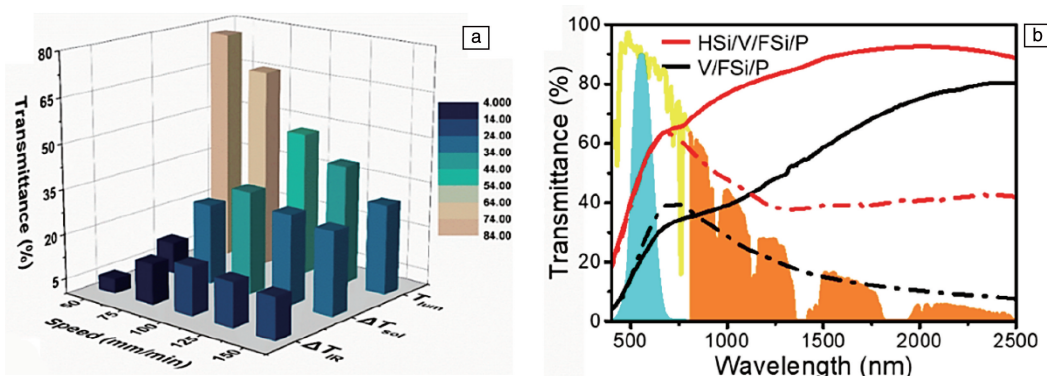


图6 不同提拉速度制备的 HSi/V/FSi/P 涂层的光学性能(a), HSi/V/FSi/P 和 V/FSi/P 涂层分别在 20 和 100 $^{\circ}\text{C}$ 下的透射光谱(b)^[43]
Fig. 6 Optical properties of HSi/V/FSi/P coatings with different withdrawal speeds (a), transmission spectra of HSi/V/FSi/P and V/FSi/P coatings at 20 and 100 $^{\circ}\text{C}$ (b)^[43]

5 结 语

尽管关于 VO_2 材料的研究非常广泛与深入, 多种方法可制备 VO_2 薄膜, 但是每种方法仍存在一定局限性。磁控溅射法易于控制, 具有良好的可操作性, 但制备时间长, 需要退火或激光烧结处理。脉冲激光沉积法不受靶材种类限制, 可单独改变参数, 制备高质量的 VO_2 薄膜, 但对设备精度要求高, 设备昂贵, 不适合大规模生产。溶胶-凝胶法作为最具实用前景的液相沉积工艺之一, 操作简单、成本低廉, 也不需要复杂的工艺, 在大规模生产中具有一定的优势, 但该工艺制备的薄膜的性能有待提高, 重复性和一致性仍需提高。溶剂热/水热法制备的 VO_2 较温和且成本低, 但制膜工艺繁琐, 薄膜的性能亦有待提高。采用简单方法制备出满足实际应用需求并可大批量生产 VO_2 薄膜的工艺还需继续探究。

通过掺杂或者与其他功能材料结合可以改变薄膜的性能, 但提高一个性能指标往往会牺牲另一个性能指标, 有意掺杂其他元素通常会伴随着光电特性变化幅度的恶化以及迟滞宽度的扩大。通过控制 VO_2 纳米材料的尺寸、表面缺陷以及晶界条件可以有效调节薄膜的相变行为。为使 VO_2 薄膜有效应用于实际, 需从以下几个方面改进:

(1) 提高 VO_2 薄膜的稳定性。基于 VO_2 的光电特性, VO_2 薄膜在实际应用中往往会暴露于空气中, 与水等其他物质接触, 而目前相关研究较少, 需要找出高品质、稳定的 VO_2 薄膜制备方法, 增加材料的耐用性。

(2) 提升 VO_2 薄膜的性能。与环境温度相比, VO_2 的相变温度较高, 对于薄膜的实用性而言, 需保持低相变温度, 高相变幅度。

(3) 降低成本, 增大生产规模。目前一些制备工艺成本高、设备复杂、成膜面积小, 不能大规模生产, 需要寻找更好的制备方式, 在提高薄膜性能的同时降低生产成本。

参考文献 References

- [1] 罗明海, 徐马记, 黄其伟, 等. 物理学报[J], 2016, 65(4): 5-12.
LUO M H, XU M J, HUANG Q W, *et al.* Acta Physica Sinica[J], 2016, 65(4): 5-12.
- [2] 陈长, 曹传祥, 罗宏杰, 等. 科学通报[J], 2016, 61(15): 1661-1680.
CHEN C, CAO C X, LUO H J, *et al.* Chinese Science Bulletin[J], 2016, 61(15): 1661-1680.
- [3] 刘鹏, 梁丽萍, 徐耀. 光学学报[J], 2019, 39(4): 317-324.
LIU P, LIANG L P, XU Y. Acta Optics[J], 2019, 39(4): 317-

- 324.
- [4] 王雅琴, 姚刚, 黄子健, 等. 物理学报[J], 2016, 65(5): 268–273.
WANG Y Q, YAO G, HUANG Z J, *et al.* Acta Physica Sinica[J], 2016, 65(5): 268–273.
- [5] LIU Z, LU Y, HOU D. Research Progress of VO₂ Thin Film as Laser Protecting Material [C]. Shanghai: Young Scientists Forum, 2017.
- [6] 嵇海宁, 刘东青, 张朝阳, 等. 化工进展[J], 2017, 36(11): 4099–4105.
JI H N, LIU D Q, ZHANG C Y, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2017, 36(11): 4099–4105.
- [7] ZHE Q, LIN Y, YUE Z, *et al.* Materials Research Bulletin[J], 2018, 109: 195–212.
- [8] ZENG W, CHEN N, XIE W. CrystEngComm[J], 2020, 22(5): 851–869.
- [9] KUMAR S, STRACHAN J P, KILCOYNE A L D, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2016, 108(7): 073102.
- [10] LIN T G, ZHANG Y F. Vacuum[J], 2019, 163: 338–341.
- [11] WANG Y, XI X K, LI Z F, *et al.* New Journal of Physics[J], 2018, 20(7): 073026.
- [12] 王泽霖, 张振华, 赵喆, 等. 物理学报[J], 2018, 67(17): 224–233.
WANG Z L, ZHANG Z H, ZHAO Z, *et al.* Journal of Physics[J], 2018, 67(17): 224–233.
- [13] SOMMERS C, DONIACH S. Solid State Communications[J], 1978, 28(1): 133–135.
- [14] CAVALLERI A, DEKORSY T, CHONG H, *et al.* Physical Review B Condensed Matter & Materials Physics[J], 2004, 70(16): 161102.
- [15] CHEN S. Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2015, 6(18): 3650–3656.
- [16] KIM C. Predicting the Temperature-Strain Phase Diagram of VO₂ from First Principles[D]. New York: Columbia University, 2018.
- [17] 杨培棣, 欧阳琛, 洪天舒, 等. 物理学报[J], 2020, 69(20): 88–95.
YANG P D, OUYANG C, HONG T S, *et al.* Acta Physica Sinica[J], 2020, 69(20): 88–95.
- [18] ZHOU H, LI J, BAO S, *et al.* Applied Surface Science[J], 2016, 363(Feb. 15): 532–542.
- [19] ZHU M, WANG H, LI C, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2019, 359: 396–402.
- [20] YANG Z H, YANG Q L, YANG L, *et al.* Science China Technological Sciences[J], 2020, 63(8): 1591–1598.
- [21] LIN T G, ZHANG Y F, ZHENG D C. Vacuum[J], 2018, 156: 449–455.
- [22] VU T D, LIU S, ZENG X, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(6): 8145–8153.
- [23] DOU S, ZHANG W, REN F, *et al.* Materials Chemistry and Physics [J], 2020, 259(3): 124042.
- [24] 康朝阳, 张聪, 程静云, 等. 真空科学与技术学报[J], 2017, 37(6): 623–627.
KANG C Y, ZHANG C, CHENG J Y, *et al.* Chinese Journal of Vacuum Science and Technology[J], 2017, 37(6): 623–627.
- [25] MASINA B N, AKANDE A A, MWAKIKUNGA B. MRS Advances [J], 2020, 5(21/22): 1121–1132.
- [26] FALLAH V M, MIRKAZEMI S M, EFTEKHARI Y B. International Journal of Applied Ceramic Technology[J], 2019, 16(3): 943–950.
- [27] LI D, HUANG W, SONG L, *et al.* Journal of Sol-Gel Science & Technology[J], 2015, 75(1): 189–197.
- [28] BEREZINA O, KIRIENKO D, PERGAMENT A, *et al.* Thin Solid Films[J], 2015, 574(Jan. 1): 15–19.
- [29] JI H, LIU D, ZHANG C, *et al.* Science of Advanced Materials[J], 2017, 9(6): 861–867.
- [30] ZOU J, PENG Y, LIN H. Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(13): 4250–4254.
- [31] WU S W, TIAN S Q, LIU B S, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2018, 176(1): 427–434.
- [32] ZHANG D, SUN H J, WANG M H, *et al.* Materials[J], 2017, 10(3): 314.
- [33] BIAN J, WANG M, SUN H, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2016, 51(13): 6149–6155.
- [34] 李建国, 惠龙飞, 冯昊, 等. 真空科学与技术学报[J], 2015, 35(2): 243–249.
LI J G, HUI L F, FENG H, *et al.* Chinese Journal of Vacuum Science and Technology[J], 2015, 35(2): 243–249.
- [35] LI J, AN Z, ZHANG W, *et al.* Applied Surface Science[J], 2020, 529(1): 147108.
- [36] MIYAZAKI K, SHIBUYA K, SUZUKI M, *et al.* Japanese Journal of Applied Physics[J], 2014, 53(7): 071102.
- [37] PENG Z F, WANG Y, DU Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2009, 480(2): 537–540.
- [38] ZHU M D, SHAN C, LI C, *et al.* Materials[J], 2018, 11(9): 1724.
- [39] LIANG Z, ZHAO L, MENG W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 694: 124–131.
- [40] 王俊生, 郑威猛, 宋云龙, 等. 广东化工[J], 2020, 47(14): 18–20.
WANG J S, ZHENG W M, SONG Y L, *et al.* Guangdong Chemical Industry[J], 2020, 47(14): 18–20.
- [41] DANG Y, ZHAO L, LIU J. Ceramics International[J], 2019, 46(7): 9079–9085.
- [42] WANG C, ZHAO L, LIANG Z, *et al.* Science & Technology of Advanced Materials[J], 2017, 18(1): 563–573.
- [43] YAO L, QU Z, SUN R, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2019, 2(10): 7467–7473.

(编辑 费蒙飞)