

VO₂ 薄膜相变特性以及制备与应用的研究进展

李建国, 安忠维

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)



李建国

摘要: 二氧化钒(VO₂)薄膜是一种新型功能材料, 其在 68 °C 附近可发生低温半导体相与高温金属相(S-M)之间的可逆相变。伴随晶体结构的转变, VO₂ 薄膜的电学、光学等物理性能发生突变, 其性能的突变使得在热、电开关以及光存储方面有着广泛的应用而受到国内外越来越多的学者进行研究。但是, 氧化钒存在相态复杂, VO₂ 稳定存在相态范围狭窄, 制备高纯度的 VO₂ 薄膜是现阶段国内外学者的研究重点。就近几年国内外相关研究, 阐述了 VO₂ 薄膜的基本相变特性, 介绍了常规的 VO₂ 薄膜制备方法和新型的以原子层沉积(ALD)技术制备 VO₂ 薄膜的方法, 总结了通过改变薄膜制备工艺以及掺杂工艺降低 VO₂ 薄膜相变温度, 进一步对 VO₂ 薄膜的应用方向、未来发展趋势进行展望。

关键词: VO₂ 薄膜; 相变温度; 制备方法; 原子层沉积(ALD); 掺杂

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)11-0862-07

Phase Transition Properties of Vanadium Dioxide Film and Research Progress of VO₂ Thin Film Fabrication and Application

LI Jianguo, AN Zhongwei

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The film of VO₂ is a new functional material, and it has a reversible transition between low-temperature semiconductor phase and high-temperature metal phase(S-M) at about 68 °C. With the transition in crystal structure, the electrical and optical physical properties appear mutation. The properties of VO₂ films are widely applied in the thermal, electrical switch and optical storage, more and more scholars at home and abroad are engaged in related research. However, vanadium oxide phase states are quite complex, VO₂ stable phase is in a narrow range, so preparation of high purity VO₂ films is the researches emphasis and difficulty for all researcher. According to the domestic and international research, this paper briefly reviews the basic properties, and introduces common methods and atomic layer deposition(ALD) technology for preparation of VO₂ thin films. Then, it reviews the methods of changing the films preparation and doping process to reduce the phase transition temperature. Application and development trend of VO₂ films are discussed.

Key words: VO₂ thin film; phase transition temperature; preparation methods; atomic layer deposition; doping

1 前言

VO₂ 薄膜在 68 °C 附近具有热致半导体—金属相变特性^[1-2]。在相变过程中, VO₂ 由低温单斜金红石结构(半导体态)转变为高温四方金红石结构(金属态)(S-M 相变), 伴随晶体结构的转变, VO₂ 薄膜光学以及电学等物

理特性发生突变, 出现明显的开—关两种状态。在所有不同类型的钒氧化物中, VO₂ 因其相变温度接近室温而备受关注。当温度低于 68 °C 时, VO₂ 具有单斜结构, 呈现半导体态; 当温度高于 68 °C 时, VO₂ 具有四方金红石结构, 呈现金属态, 同时电阻率、透光率(特别是红外波段的光学透过率)、磁化率等发生突变^[3-5]。利用这些性质的突变, VO₂ 薄膜可以被广泛应用到军事^[4]、民用^[6]等各个方面, 尤其近年来, 激光探测与致盲技术的飞速发展, 也使得越来越多的人开始关注如何将 VO₂ 薄膜应用到激光防护中, 针对 VO₂ 薄膜的研究也越来越多, 因为性能优异的薄膜是其应用的前提基础。

收稿日期: 2014-06-13

基金项目: 国防基础科研基金资助项目(B0520132007)

第一作者: 李建国, 男, 1986 年生, 硕士研究生, Email:

LJG2042012@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.11.09

现阶段, VO₂ 薄膜的制备主要有溅射法、化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、溶胶凝胶法和原子层沉积法(ALD)等^[7-13]。相比于传统的薄膜制备方法,新型的以原子层沉积的方法(ALD)制备 VO₂ 薄膜,因其自限制特性从而实现薄膜厚度的精确控制、可以实现大面积成膜而受到广泛关注。

虽然 VO₂ 的相变温度已经比较接近室温,但是在应用于智能窗户、红外防护的方面,其相变温度还需进一步降低。现阶段,可以通过改变薄膜的成膜工艺和对薄膜进行适当的离子掺杂,来降低相变温度。

2 VO₂ 薄膜相变基本特性

V 是一种银白色金属,在元素周期表中属 VB 族,熔点高,具有良好的延展性,耐硫酸、盐酸腐蚀,可溶于硝酸、王水、氢氟酸。常见的钒氧化物中,钒有 +2、+3、+4、+5 价,由于不同价态钒的物相晶格结构不同,钒的几种氧化物的性能差异比较大。表 1 列出了常见钒氧化物的相变温度,可以发现 VO₂ 相变温度最接近室温,因而其有着更大的应用价值。

表 1 钒氧化物的相变温度

Table 1 Phase transition temperature of vanadium oxides

Vanadium oxide	VO	V ₂ O ₃	VO ₂	V ₃ O ₅	V ₂ O ₅
Transition temperature/K	110	155	340	420	531

然而,过渡金属元素 V 与 O 形成一系列氧化物和固溶体,使得钒-氧体系十分复杂。目前发现 V-O 体系至少有 13 种不同的相。氧化钒多种相容易相互转换,使得钒氧体系的制备和分析有较大的困难,不同的温度和氧分压以及气压都影响着材料的相态。不同相的氧化钒从微观上看具有不同的晶格单元和空间结构,从宏观上看有着差异极大的电学、光学、磁学性能。

在美国橡树岭国家实验室纳米材料科学中心,借助凝聚物理学理论成功地解释了 VO₂ 的相行为。特瑟勒夫表示,他们发现 VO₂ 发生的多相竞争现象纯粹是由晶格对称所引起的,并认为在冷却时 VO₂ 晶格能够以不同的方式发生“折叠”,因此人们所观察到的现象是 VO₂ 不同的折叠形态。对于 VO₂,在 68 °C 附近发生相变,由低温的单斜晶系结构转变为高温的四方畸变金红石结构,如图 1 所示。

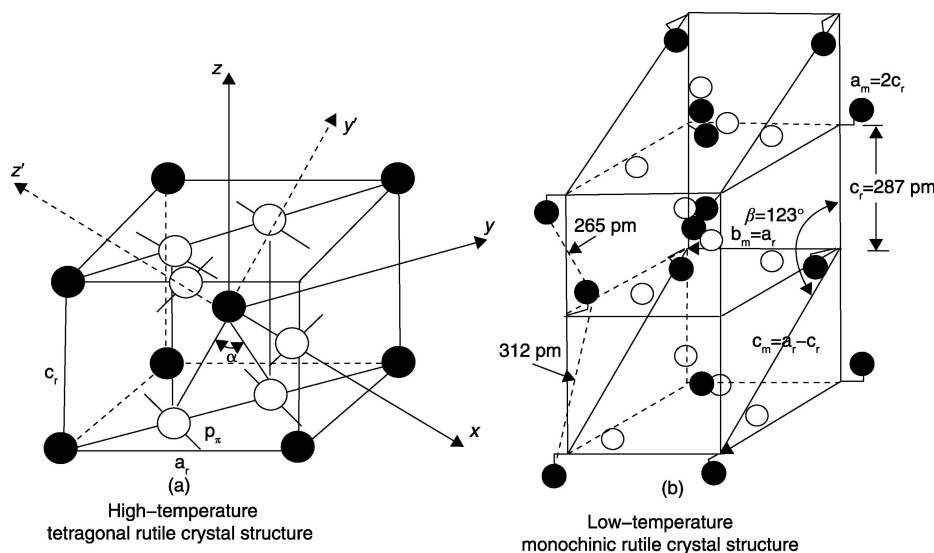


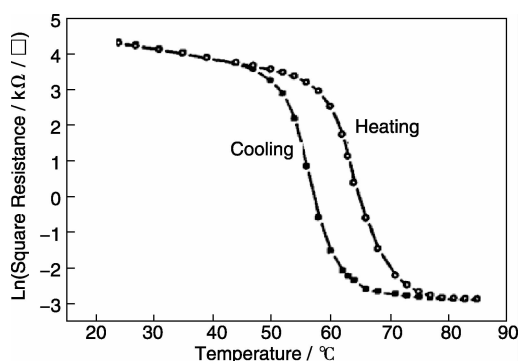
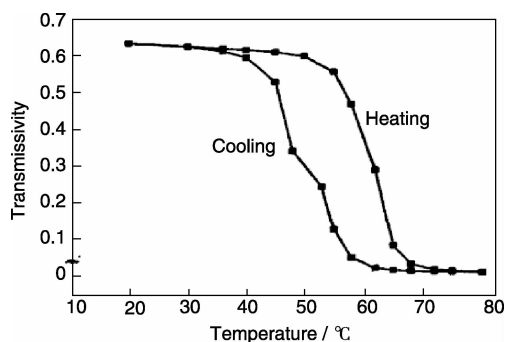
图 1 VO₂ 从四方晶系(a)相变到单斜晶系(b)

Fig. 1 Transition of VO₂ from tetragonal phase(a) to monoclinic phase(b)

在相变过程中,薄膜的方块电阻可由四探针法进行测量,图 2 为 VO₂ 薄膜方块电阻随温度变化的曲线;通过傅立叶红外光谱仪可以测得 VO₂ 薄膜红外透过率随温度的变化曲线,如图 3 所示。

在图 2 中,在所测的温度范围内(20 ~ 90 °C),VO₂ 薄膜的方块电阻随温度的升高存在明显的跃变特性,这表明 VO₂ 薄膜具有半导体—金属相变特性。当薄膜处于低温态时,VO₂ 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,此时方

块电阻值较大,在逐渐升高温度的过程中,载流子浓度增加,方块电阻逐渐减小,当薄膜温度达到 60 °C 左右时,薄膜内部分颗粒由半导体相转变为金属相,载流子浓度迅速增大,方块电阻迅速下降,继续增加薄膜温度,载流子浓度继续增加,但其增加速度开始变缓。当达到 80 °C 时,薄膜内 VO₂ 颗粒均转变为金属态,载流子浓度不再增加,薄膜的方块电阻基本保持不变。降温过程是升温的逆过程,且与升温相比有一定的温度滞后现象。

图 2 VO₂ 薄膜方块电阻随温度变化曲线Fig. 2 The change of sheet resistance with temperature for VO₂ thin films图 3 VO₂ 薄膜红外透过率随温度变化曲线Fig. 3 The change of infrared transmittance with temperature for VO₂ thin film

如图 3, 随着温度的升高, 载流子浓度增加, 红外透过率逐渐下降; 当温度为 50 ~ 65 °C 时, 透过率迅速下降; 当温度高于 70 °C 时, 由于载流子浓度趋于稳定, 故红外透过率也趋于稳定, 且透过率很低。降温过程同样是升温的逆过程, 且与升温相比有一定的温度滞后现象。

3 VO₂ 薄膜制备方法

单晶块体 VO₂ 在发生相变时由于自身体积的变化会造成碎裂^[14], 限制了其研究和广泛应用。当代, 薄膜制备技术层出不穷, 可以制备 VO₂ 薄膜来克服体材料相变时造成碎裂这一不利影响。这是由于薄膜具有优良的延展性, 即使经历反复相变过程也不会受到破坏^[15]。此外薄膜材料具有体积小, 重量轻, 制备方法多种多样等优势。

VO₂ 薄膜的制备主要有溅射法、化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、溶胶凝胶法和原子层沉积法 (ALD) 等。

3.1 溅射法

溅射制膜方法实际上是物理气相沉积 (PVD) 一种形式, 惰性气体轰击靶材料使其获得的能量大于其自身的

溅射阈值, 靶材的原子就会被轰击出来, 经过一段飞行而沉积在衬底的表面, 形成薄膜。采用离子束溅射优点是薄膜的纯度高、衬底温升低、工艺易于复制而且可制备成分复杂的多层薄膜等。但也有不足, 比如装置相对复杂, 沉积速率低, 成本也相对较高。

溅射法制备 VO₂ 薄膜^[15-17], 通常使用纯度很高的 V (V₂O₅ 或 V₂O₄) 为靶材, 用 O₂-Ar-H₂ 或 O₂-N₂ (O₂, Ar) 离子体溅射, 然后在惰性气氛中 (N₂、Ar 等) 退火形成 VO₂ 薄膜。衬底可选用 C-Si 片、SiO₂/Si 片、Al₂O₃ 单晶等材料, 加热温度一般在 250 ~ 550 °C。其衬底温度、气体分压及退火工艺是影响所制备 VO₂ 薄膜性能的主要因素。现主要采用直流磁控溅射、射频溅射、离子束溅射等方法制备 VO₂ 薄膜。

周少波等^[18]采用离子束溅射法制备了 VO₂ 薄膜。分析显示此薄膜中含有少量 V₂O₅, 相变温度为 30 °C, 很好的达到了降低相变温度的目的。但是, 随着相变温度的降低, 其相变前后的物理性质突变量降低, 例如相变前后电阻突变量只达到 10^{1.5} ~ 10², 阻碍了其进一步防范的应用。

沈楠, 李毅等^[19]同样利用溅射法制备 V₂O₅ 薄膜, 其不同的是, 他们直接在 O₂ 的气氛下进行溅射, 所制备高纯的 V₂O₅ 薄膜, 之后在 Ar 的保护下进行退火, 高价钒氧化物发生分解而制备 VO₂ 薄膜。如此制备 VO₂ 薄膜, 关键要掌握退火工艺, 选择合适的气氛以及合适的退火温度, 以实现还原 V₂O₅ 薄膜至 VO₂ 薄膜的目的。

Kunio Okimura 等人则报道了一种更为先进的感应耦合等离子体辅助溅射的方法^[16-17,20]。当基底为 Al₂O₃ (蓝宝石) 或者单晶 Si 时, 所制备的 V₂O₅ 薄膜是单一组分的 VO₂, 相变前后, 物理特性突变量保持较大, 例如, 相变时最大电阻变化达到了 4 个数量级。除此之外, 而且工艺控制简单, 参数设定范围较广, 使得这种方法将相变 VO₂ 与集成电路技术相结合集成, 很具发展前景。

3.2 化学气相沉积法 (CVD)

化学气相沉积法是较为传统的制备薄膜的技术, 其原理是利用气态的先驱反应物, 通过原子、分子间化学反应, 使得气态前驱体中的某些成分分解, 而在基体上形成薄膜。对于 VO₂ 薄膜的制备, 同样可以选择气化的前驱体在基片上进行沉积, 其沉积速率受基片与蒸发源间的距离、蒸发源的温度以及系统填充气体分压等影响。现阶段, 常采用常压化学气相沉积 (APCVD)^[21-22] 和金属有机化合物气相沉积 (MOCVD)^[23]。

化学气相沉积法制备 VO₂ 薄膜常使用的钒源有 V

(C₅H₇O)₄、VOCl₃、VCl₄ 等。除此之外,近几年,乙酰丙酮钒化合物作为钒源进行化学气相沉积法而受到广泛关注,常用的有 VO(acac)₂^[24]、V(acac)₃^[25]。

Christopher S. Blackan^[26]等利用常压化学气相沉积法(APCVD),制备掺杂 W 的 VO₂ 薄膜。采用 VCl₄、WCl₆ 和水在 550 °C 下进行气相沉积,制备不同厚度的 VO₂ 薄膜,经四探针法以及 FT-IR 测其电阻与红外透过率随温度的变化表明,选择适当的前驱体以及适当比例的 W 掺杂可以实现降低相变温度,增大相变过程中的变化幅值。

3.3 脉冲激光沉积法(PLD)

近年来,脉冲激光沉积(Pulse Laser Deposition, PLD)工艺得到了一定的发展,它是物理沉积的一种。在真空环境中利用激光对物体(靶材料)进行轰击,然后将轰击出来的物质沉淀在不同的衬底上,得到沉淀或者薄膜的一种手段。

Kim D H 等人采用 PLD 法在 Al₂O₃ 基底上制备了相变性能优异的 VO₂ 薄膜^[27]。

赵萍等^[28]同样采用了 PLD 技术,在 1 Pa 的 O₂ 分压下,600 °C 生长 15 min 成功制备了单相的 VO₂,对不同条件下生长的样品进行表征和比对后发现,激光能量能够直接影响薄膜的性质,一般激光能量在 500 ~ 600 MJ 之间时制备的薄膜电学性质最好。这种技术最大的优点是可制备具有良好可控性的高纯度薄膜,沉积膜表面平坦,膜中残余应力小,但难以得到大面积的多晶薄膜^[29]。

3.4 溶胶-凝胶法(Sol-Gel)

Sol-Gel 是一种操作简单,成本低廉的薄膜制备方法。制备的薄膜具有高纯度,符合化学计量比和易掺杂等特点。袁宁一、尹大川等^[30-31]通过将 V₂O₅ 熔体急淬于水中制成溶胶再使用浸涂法或旋涂法制得 V₂O₅ 凝胶,最后在真空中热处理获得 V₂O₅ 薄膜。

但是使用 Sol-Gel 制备的薄膜,使用致密度差,厚度不易控制,且容易存在气泡或开裂等缺陷^[32]。

3.5 原子层沉积法(ALD)

原子层沉积是通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应器并在沉积基体上化学吸附并反应而形成沉积膜的一种方法。原子层沉积的表面反应具有自限制性(self-limiting),薄膜的厚度只取决于沉积脉冲循环次数,所以对薄膜厚度可以实现简单准确的控制,除此之外,ALD 可以实现大面积成膜以及台阶覆盖能力。

Geert Rampelberg 等人^[33]利用 ALD 方法,选用 {V(NtMe)₄} 作为 V 源,以 O₃ 为 O 源在 150 °C 低温下在 SiO₂ 基底上沉积 VO₂ 薄膜的沉积,并在 450 °C 进行热处理,薄膜在 67 °C 发生了相变,其电阻突变量达到 10²。

Pritesh Dagur 等^[34]利用 ALD 方法在玻璃基板上,以 [VO(acac)₂] 为钒源, H₂O 做为氧源制备 VO₂ 薄膜,其有明显相变特性。

对于以上的薄膜的制备方法,优缺点各异。蒸发法制备薄膜方法简单,易成膜,但是其机械强度低、膜层附着较差;脉冲激光沉积法制备薄膜可控性高、纯度高,薄膜组分易控制,薄膜沉积速率快且制备的薄膜表面平坦,膜中残余应力小,但其设备昂贵、难以得到大面积的多晶薄膜;溶胶-凝胶法制备薄膜工艺简单、成本低,膜的表面均匀性较好,方便大面积成膜,但其实验条件不易控制,过程麻烦,原料较贵,制备的薄膜致密度差,膜厚不易控制,薄膜表面易存在气泡或有开裂现象,薄膜的开关性能较差;溅射法制备的薄膜其质量较高,膜厚分布均匀,膜厚控制方便,薄膜的致密性、膜层与基片的附着等较好,但其制备薄膜的窗口条件较窄,实验过程中可能存在受热不均或功率控制不当而引起靶表面开裂、变形等现象;原子层沉积法(ALD)制备薄膜,因其具有独特的自限制特性,不仅可以实现大面积成膜,而且其厚度可以精确控制而受到广大学者的研究,并应用于钒氧化物薄膜的制备^[35-36]。

4 相变温度

现阶段由于 VO₂ 薄膜相变温度与实际应用相比比较高而限制了 VO₂ 薄膜的广泛应用,所以要想实现 VO₂ 大规模的应用,降低相变温度依旧是关于 VO₂ 的研究重点。目前研究表明,改变相变温度的方法主要有掺杂和改善成膜工艺两种,通过控制薄膜的制备参数,优化制备工艺或者在 VO₂ 薄膜中掺杂其它离子,可有效实现对 VO₂ 薄膜的相变温度的控制^[37-38]。

研究表明^[37-38],掺杂可以改变 VO₂ 的相变温度,如掺杂 W⁶⁺, Mo⁶⁺, Nb⁵⁺, F⁻, Ge⁴⁺, Fe²⁺, Au⁺, Cu²⁺, Ga⁴⁺, Ta⁵⁺, Ru⁴⁺ 等,可以提高或降低相变温度。由于不同掺杂离子引起的结构畸变和能级变化不同,因而不同掺杂离子降低相变温度的幅度也不同,吴卫和等研究^[39]发现:掺杂离子半径大于 V⁴⁺ 或掺杂离子电荷数高于 V⁴⁺,有利于降低 VO₂ 的相变温度;反之,掺杂离子半径小于 V⁴⁺ 或掺杂离子电荷数低于 V⁴⁺,则会升高 VO₂ 相变温度。同一种离子不同离子浓度的掺杂其相变温度不同,则其在不同温度下电学性质也不同,如表 2。

通过掺杂降低相变温度以外,还可以通过不断的改善成膜工艺降低 VO₂ 相变温度。梁继然等^[40]通过选择不同的升温方式进行 VO₂ 薄膜的制备,比较了快速升温与常规升温方式得到 VO₂ 薄膜相变温度。

表 2 含不同 W 掺杂量的 VO₂ 粉体在不同温度下的电阻 (kΩ)Table 2 The resistance of VO₂ powder containing different amount of doped W at different temperature (kΩ)

W atom content/%	Temperature/°C					
	30	40	50	60	70	80
0	3 820	3 741	3 653	3 552	0.32	0.14
1	3 541	3 376	3 253	2.68	2.08	1.05
2	4 053	3 971	5.71	4.28	3.01	2.78
4	3 258	3 149	13.16	9.57	6.14	5.21
6	3 709	42.61	36.42	29.4	19.6	12.1

原子层沉积 (ALD) 的方法制备 VO₂ 薄膜具有可以大面积成膜, 膜厚精确控制的优点, 除此之外, ALD 技术可以实现均匀掺杂, 并且精确控制掺杂比例, 进而实现降低相变温度。

5 应用与发展趋势

随着对 VO₂ 薄膜的研究日益增多, 对于 VO₂ 薄膜的认知也越来越深刻, 针对不同的应用方向, 其研究的重点也不尽相同, 在不同应用条件下有针对性的研究与应用将是 VO₂ 薄膜研究发展趋势。

5.1 智能窗户

VO₂ 薄膜的热致相变特性使得红外光在其相变前后透过率发生突变。如果将 VO₂ 有效地贴附于建筑玻璃、汽车玻璃表面, 则可有效地控制内部温度而节省更多不可再生资源。

目前该方向的应用存在以下问题: ①实现 VO₂ 薄膜的智能控温的首要前提是 VO₂ 相变温度可以进一步降低至室温附近; ②在智能窗户应用上, 在实现对室内温度控制的同时, 更要控制它的可见光透过率。一般情况下, VO₂ 薄膜的可见光透过率仅为 30%~40%; ③大面积且高质量薄膜的制备是该领域应用的必要条件。

针对以上问题, 目前的研究主要是通过掺杂合理的离子或者改变成膜工艺来进一步降低相变温度, 在制备 VO₂ 薄膜时, 不仅要合理降低其相变温度, 同时要通过增透膜或者镀制减反射膜来进一步增大薄膜的可见光透过率, 不断研究薄膜制备方法与工艺, 从而实现高质量大面积成膜。

5.2 激光防护

VO₂ 薄膜的热致相变特性使其可以应用于激光防护。通过薄膜的制备工艺将 VO₂ 薄膜涂覆于红外探测器以及传感器表面, 不仅可以有效的对可见光进行透过, 而且可以阻止大功率激光武器对光学元器件以及光学系统的伤害。

该领域的应用目前也存在着如下问题: ①相变温度偏高; ②响应时间偏长; ③相变前后光学透过率还有待进一步提高。在降低其相变温度的基础上, 要加强薄膜的耐用性, 增大防护带宽, 缩短响应时间, 进一步缩短薄膜由高温金属相到低温半导体相的恢复时间, 提高损坏阈值, 提高薄膜的冷态透过率, 以保证被防护仪器的正常工作。

VO₂ 薄膜除了可以应用于智能窗户、激光防护外, 还可以根据其可逆相变特性制备可擦除存储介质^[41]、红外辐射测热计和热敏电阻、红外光调制材料、非制冷红外焦平面、抗静电涂层、电致变色显示材料、可变反射镜^[42]等。

6 结 语

现今, 对 VO₂ 薄膜的研究已经取得了较为丰硕的成果。但是由于钒氧化物价态结构复杂, 因此, 研发制备高质量薄膜的方法与工艺, 并且在此基础上提高制备可重复性, 降低制造成本, 提高生产效率是当前 VO₂ 研究的重点之一。目前, 通过掺杂金属离子, 可以改变 VO₂ 的相变温度使其更加接近室温。因此, 寻找最佳的掺杂元素与掺杂浓度也将成为今后研究的重点。随着 VO₂ 薄膜制备方法的改进, VO₂ 薄膜可以在太阳能控温材料、激光防护、可擦写光盘、锂离子电池的电极材料、生物医用等方面取得更广泛的应用。通过探索, 可以发现更多的应用领域, 使其更好地造福于人类。

参考文献 References

- [1] Morin F J. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature[J]. *Physical Review Letters*, 1959, 3(1): 34-36.
- [2] Chain E E. Optical Properties of Vanadium Dioxide and Vanadium Pentoxide Thin Films[J]. *Applied Optics*, 1991, 30(19): 2 782-2 787.
- [3] Chae B G, Youn D H, Kim H T, et al. Fabrication and Electrical Properties of Pure VO₂ Phase Films[J]. *ArXiv preprint cond-mat/0311616*, 2003.
- [4] Ning Yonggang(宁永刚), Sun Xiaquan(孙晓泉). 二氧化钒薄膜在激光防护上的应用研究[J]. *Infrared and Laser Engineering* (红外与激光工程), 2006, 34(5): 530-534.
- [5] He Shan(何山), Wei Liuya(韦柳娅), Fu Qun(傅群), et al. 二氧化钒和三氧化二钒研究进展[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2003, 19(2): 113-118.
- [6] Kato K, Song P K, Odaka H, et al. Study on Thermo-chromic VO₂ Films Grown on ZnO-Coated Glass Substrates for "Smart Windows" [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42(10R): 6 523.

- [7] Kusano E, Theil J A. Effects of Microstructure and Nonstoichiometry on Electrical Properties of Vanadium Dioxide Films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1989, 7(3): 1 314 – 1 317.
- [8] De Natale J F, Hood P J, Harker A B. Formation and Characterization of Grain-Oriented VO₂ Thin Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 66(12): 5 844 – 5 850.
- [9] Case F C. A Novel Deposition Technique for Switchable Vanadium Sesquioxide (V₂O₃) Thin Films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1991, 9(3): 461 – 465.
- [10] Liu D Q, Zheng W F, Chen H F, *et al.* Preparation and Properties of Variable Emissivity Thermochromic VO₂ Thin Films[J]. *Infrared Technology*, 2010, 32(3): 181 – 184.
- [11] Dagur P, Mane A U, Shivashankar S A. Thin Films of VO₂ on Glass by Atomic Layer Deposition; Microstructure and Electrical Properties[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(1): e1223 – e1228.
- [12] Badot J C, Mantoux A, Baffier N, *et al.* Electrical Properties of V₂O₅ Thin Films Obtained by Atomic Layer Deposition (ALD) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(23): 3 411 – 3 415.
- [13] Adler David. Mechanisms for Metal-Nonmetal Transactions in Transition-Metal Oxides and Sulfides[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1968, 40(4): 714 – 736.
- [14] Shang Dong(尚东), Lin Libin(林理彬), He Jie(何捷), *et al.* 特型二氧化钒薄膜的制备及电阻温度系数的研究[J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)* (四川大学学报(自然科学版)), 2005, 42(3): 523 – 527.
- [15] Nihei Y, Sasakawa Y, Okimura K. Advantages of Inductively Coupled Plasma-Assisted Sputtering for Preparation of Stoichiometric VO₂ Films with Metal-Insulator Transition[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(11): 3 572 – 3 576.
- [16] Okimura K, Kubo N. Growth of VO₂ Films with Metal-Insulator Transition on Silicon Substrates in Inductively Coupled Plasma-Assisted Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(12): 4 992 – 4 995.
- [17] Okimura K, Kubo N. Preparation of VO₂ Films with Metal-Insulator Transition on Sapphire and Silicon Substrates by Inductively Coupled Plasma-Assisted Sputtering[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(8L): L1150.
- [18] Zhou Shaobo(周少波), Wang Shuangbao(王双保), Chen Sihai(陈四海), *et al.* 新型 VO₂ 相变薄膜的制备[J]. *Micronano-electronic Technology*(微纳电子技术), 2004, 41(9): 29 – 31.
- [19] Shen Nan(沈楠), Li Yi(李毅), Yi Xinjian(易新建). 纳米 VO₂ 薄膜的制备及其可见光透过率的改善[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*(红外与毫米波学报), 2006, 25(3): 199 – 202.
- [20] Nihei Y, Sasakawa Y, Okimura K. Advantages of Inductively Coupled Plasma-Assisted Sputtering for Preparation of Stoichiometric VO₂ Films with Metal-Insulator Transition[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(11): 3 572 – 3 576.
- [21] Manning T D, Parkin I P, Pemble M E, *et al.* Intelligent Window Coatings: Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten-Doped Vanadium Dioxide[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(4): 744 – 749.
- [22] Manning T D, Parkin I P, Blackman C, *et al.* APCVD of Thermochromic Vanadium Dioxide Thin Films-Solid Solutions V_{2-x}M_xO₂ (M = Mo, Nb) or Composites VO₂: SnO₂[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(42): 4 560 – 4 566.
- [23] Sahana M B, Dharmaprakash M S, Shivashankar S A. Microstructure and Properties of VO₂ Thin Films Deposited by MOCVD from Vanadyl Acetylacetonate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(2): 333 – 338.
- [24] Maruyama T, Ikuta Y. Vanadium Dioxide Thin Films Prepared by Chemical Vapour Deposition from Vanadium (III) Acetylacetonate [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(18): 5 073 – 5 078.
- [25] Binions R, Hyett G, Piccirillo C, *et al.* Doped and Un-Doped Vanadium Dioxide Thin Films Prepared by Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition from Vanadyl Acetylacetonate and Tungsten Hexachloride; the Effects of Thickness and Crystallographic Orientation on Thermochromic Properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(44): 4 652 – 4 660.
- [26] Blackman C S, Piccirillo C, Binions R, *et al.* Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition of Thermochromic Tungsten Doped Vanadium Dioxide Thin Films for Use in Architectural Glazing[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(16): 4 565 – 4 570.
- [27] Kim D H, Kwok H S. Pulsed Laser Deposition of VO₂ Thin Films [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(25): 3 188 – 3 190.
- [28] Zhao Ping(赵萍), Li Lijun(李立珺), Zhang Yang(张洋). 二氧化钒薄膜的制备及性能表征[J]. *Modern Electronics Technique*(现代电子技术), 2011, 34(6): 148 – 150.
- [29] Garry G, Durand O, Lordereau A. Structural, Electrical and Optical Properties of Pulsed Laser Deposited VO₂ Thin Films on R-and C-Sapphire Planes[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 453: 427 – 430.
- [30] Yin Dachuan(尹大川), Xu Niankan(许念坎). VO₂ 薄膜的主要制备工艺参数研究[J]. *Functional Materials*(功能材料), 1997, 28(1): 52 – 55.
- [31] Yuan Ningyi(袁宁一), Lin Chenglu(林成鲁). 氧化钒薄膜的制备方法及其结构性能[J]. *Journal of Jiangsu Institute of Petrochemical Technology*(江苏石油化工学院学报), 2000, 12(4): 1 – 4.
- [32] Yin D, Xu N, Zhang J, *et al.* High Quality Vanadium Dioxide Films Prepared by an Inorganic Sol-Gel Method[J]. *Materials Research Bulletin*, 1996, 31(3): 335 – 340.
- [33] Rampelberg G, Schaekers M, Martens K, *et al.* Semiconductor-Metal Transition in Thin VO₂ Films Grown by Ozone Based Atomic Layer Deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(16): 162902.

- [34] Pritesh Dagur, Anil U Mane, Shivashankar S A. Thin Films of VO_2 on Glass by Atomic Layer Deposition: Microstructure and Electrical Properties [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275: e1223.
- [35] Leskelä M, Ritala M. Atomic Layer Deposition (ALD): From Precursors to Thin Film Structures[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 409(1): 138–146.
- [36] Keränen J, Carniti P, Gervasini A, et al. Preparation by Atomic Layer Deposition and Characterization of Active Sites in Nanodispersed Vanadia/Titania/Silica Catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2004, 91: 67–71.
- [37] Li Yuqiong(李玉琼), Sun Zhenrong(孙真荣), Kang Haifeng(康海峰), et al. 掺 Er^{3+} 玻璃的光限幅特性研究[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 5.
- [38] Liang Jiran(梁继然), Hu Ming(胡明), Wang Xiaodong(王晓东), et al. 纳米二氧化钒薄膜的电学与光学相变特性[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2010, 30(4): 1 002.
- [39] Wu Weihe(吴卫和), Wang Deping(王德平), Huang Wenchan(黄文昂), et al. 掺杂与热处理温度对 VO_2 薄膜性能的影响[J]. *Journal of Building Materials*(建筑材料学报), 2006, 9(5): 548–554.
- [40] Liang Jiran(梁继然), Hu Ming(胡明), Wang Xiaodong(王晓东), et al. 不同升温热处理方式二氧化钒薄膜的制备与光学相变性能[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*(红外与毫米波学报), 2010, 29(6): 457.
- [41] Chen Changqi(陈长琦), Fang Yingcui(方应翠), Zhu Wu(朱武), et al. 二氧化钒相变分析及应用[J]. *Vacuum*(真空), 2001, 6: 9.
- [42] Zhang Chi(张驰), Liu Meidong(刘梅冬), Zeng Yike(曾亦可), et al. VO_2 薄膜的研究和应用进展[J]. *Materials Review*(材料导报), 2003, 17(专辑 I): 214.

(编辑 盖少飞 易毅刚)