

激光与光电子学进展

智能窗用二氧化钒薄膜热色性能的研究进展

张化福^{1*}, 周爱萍¹, 吴志明², 蒋亚东²

¹山东理工大学物理与光电工程学院, 山东 淄博 255049;

²电子科技大学光电科学与工程学院电子薄膜与集成器件国家重点实验, 四川 成都 610054

摘要 二氧化钒薄膜在 68 °C 附近发生绝缘-金属相变时, 光学性能(尤其是红外部分的光学性能)发生显著突变。这一优异的热色性能使得二氧化钒薄膜在智能窗领域具有潜在的应用价值, 并已成为该领域的研究热点。然而, 二氧化钒薄膜存在太阳能调制效率较小、可见光透过率较低、相变温度偏高、热稳定性不高等缺点, 这大大限制了它的实际应用。为了解决这些问题, 研究人员开展了广泛而深入的工作。从主要制备方法(磁控溅射法、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法和水热法)和提高热色性能的方法(掺杂、多层膜及复合膜)等方面对二氧化钒薄膜热色性能的研究进行了综述和分析, 以期对氧化钒薄膜及智能窗等领域的研究人员提供参考。

关键词 材料; 薄膜; 二氧化钒; 智能窗; 热色性能

中图分类号 TN213

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516022

Research Progress on Thermochromic Properties of Vanadium Dioxide Thin films for Smart Windows

Zhang Huafu^{1*}, Zhou Aiping¹, Wu Zhiming², Jiang Yadong²

¹School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China;

²State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

Abstract Vanadium dioxide thin film undergoes an insulator-metal phase transition at about 68 °C, which is accompanied by an abrupt and large change of optical properties especially in the infrared region. Vanadium dioxide thin films have a potential application in smart windows due to the above unique thermochromic property. As a result, vanadium dioxide thin films have become a hot research topic in smart windows. However, several drawbacks such as small solar modulation ability, low luminous transmittance, high phase transition temperature, and undesirable thermochromic stability have hindered the practical applications of vanadium dioxide thin films in smart windows. In order to solve these issues, great efforts have been made by researchers in recent years. This review focuses on the important preparation methods (magnetron sputtering method, chemical vapour deposition method, sol-gel method, and hydrothermal method) and the strategies for improving the thermochromic properties (doping, multilayer films, and composite films). We hope that this review can provide references to the researchers who investigate the thermochromic properties of vanadium dioxide films as well as smart windows.

Key words materials; thin films; vanadium dioxide; smart windows; thermochromic properties

OCIS codes 160.4670; 310.6860; 240.0310

收稿日期: 2021-02-05; 修回日期: 2021-03-02; 录用日期: 2021-03-05

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(61235006)

通信作者: huafuzhang@126.com

1 引言

众所周知,能源和环境是当今世界的两大主题,越来越受到人们的重视。在能源消耗总量中,建筑能耗约占 1/3,并且建筑节能被认为是最直接、最具潜力的节能方式^[1]。在建筑能耗中,门窗的能耗占有很大的比重,而且窗子是建筑物中能源效率最低的组件^[2-4]。智能热色材料能根据环境温度自动调节太阳辐射能量的输入及黑体辐射能量的输出^[2]。因此,在建筑物上安装由智能热色材料制成的智能窗,可有效减小建筑物的能源消耗。

二氧化钒(VO_2)薄膜具有一级可逆相变特性。在从单斜晶体结构转变为四方金红石结构的相变过程中, VO_2 薄膜的光学透过率和反射率(尤其是在红外波段)都发生了显著突变^[5-7]。更为重要的是, VO_2 薄膜的热致相变温度(T_c)在 68 °C 附近,其值略高于室温^[8-13]。这一优异的可逆的热色性能使得 VO_2 薄膜成为智能窗领域的研究热点。早在 20 世纪 80 年代, Babulanam 等^[14]就用反应电子束蒸发法结合后续退火工艺制备了 VO_2 薄膜,并对其热色性能进行了研究。然而,到目前为止, VO_2 薄膜仍旧没能得到广泛应用。众所周知, VO_2 薄膜要在智能窗中得到商业化应用,必须同时满足以下三个标准:1) T_c 值要接近室温, VO_2 薄膜能在通常环境温度下有效调节室内温度;2) 具有较高的可见光透过率(T_{lum}),使用时不影响室内采光效果;3) 具有较大的太阳光调制效率(ΔT_{sol}),有明显的温度调节作用。此外, VO_2 薄膜还应具有好的稳定性^[15-16]和合适的薄膜色^[17-19]。

为了满足智能窗的应用要求,人们在提高 VO_2 薄膜的 T_{lum} 、增大 VO_2 薄膜的 ΔT_{sol} 、降低 VO_2 薄膜的 T_c 和提高 VO_2 薄膜的稳定性方面开展了大量的研究工作。本文先对磁控溅射法、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法和热致变色 VO_2 薄膜的常用方法进行了介绍,然后重点从掺杂、多层膜及复合膜等方面对近年来有效提高 VO_2 薄膜热色性能的方法进行了综述和分析。

2 热致变色 VO_2 薄膜的主要制备方法

VO_2 薄膜的制备方法有很多种,但考虑到实际应用对生产规模、成本及设备等因素的要求,本文主要介绍磁控溅射法、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法和热致变色法。

2.1 磁控溅射法

磁控溅射法不仅具有成膜温度低、薄膜均匀性

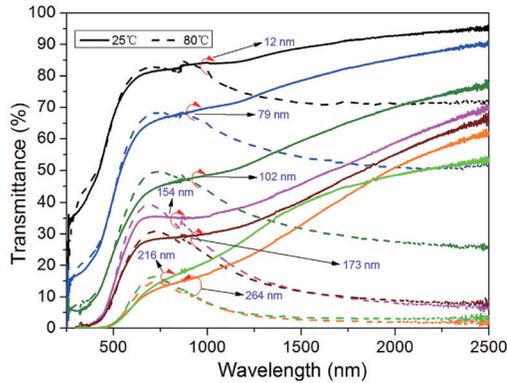
好等优点,还具有成膜速度快、易于大面积成膜的特点,是目前 VO_2 薄膜最常用的制备方法之一。利用磁控溅射法制备热致变色 VO_2 薄膜时,通常采用反应磁控溅射法^[20-23]及磁控溅射结合后续退火工艺两种方法。

Xu 等^[20]在压强为 0.6 Pa 的 Ar/ O_2 混合气氛(Ar 与 O_2 的流量比为 30:2.1)下,以纯度(质量分数)为 99.99% 的金属 V 为靶材,利用射频反应磁控溅射法在温度为 500 °C 的石英衬底上制备了 VO_2 薄膜,并研究了厚度对薄膜热色性能的影响。为了提高 VO_2 薄膜的热色性能,他们还以 TiO_2 为减反层,制备了 $\text{TiO}_2(25 \text{ nm})/\text{VO}_2(50 \text{ nm})/\text{TiO}_2(25 \text{ nm})$ 多层膜^[21]。研究结果表明,与单层 $\text{VO}_2(50 \text{ nm})$ 薄膜相比,多层膜的 T_{lum} 得到了显著提高。

Mlyuka 等^[22]利用直流反应磁控溅射技术,通过在 Ar/ O_2 混合气氛(Ar 与 O_2 的流量比约为 19:1)下同时溅射金属 V 靶和 Mg 靶,在玻璃衬底上制备了 $\text{Mg}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜。制备薄膜过程中,溅射压强约为 92 mTor(1 Tor=133.3223684 Pa,全文同),衬底温度为 450 °C,V 靶的溅射功率为 210 W,而 Mg 靶的溅射功率为 0~29 W(实验中通过改变 Mg 靶的溅射功率来控制 Mg 的掺杂量)。实验结果表明,Mg 掺杂不仅能降低薄膜的 T_c ,还能明显提高薄膜的 T_{lum} 。当 Mg 原子数分数 $x=0.07$ 时, $\text{Mg}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜的 T_c 、 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别为 45 °C、52% 和 9%,这表明实验制备的薄膜具有较好的热色性能。

上述反应磁控溅射法不需要后续退火处理,工艺相对简单,但缺点是制备温度相对较高。因此,Kolenatý 等^[23]利用高功率脉冲替代常用的直流或射频电源,在较低温度(330 °C)的玻璃衬底上制备出了具有良好热色性能的 $\text{ZrO}_2/\text{V}_{0.982}\text{W}_{0.018}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ 薄膜。Zhu 等^[24]利用直流反应磁控溅射法,通过施加 125 V 的负偏压,在 320 °C 的玻璃衬底上成功制备了不同厚度的 VO_2 薄膜。如图 1 所示,当薄膜厚度增加时, VO_2 薄膜的 ΔT_{sol} 明显增大,但 T_{lum} 显著减小,这与文献[20]的结论一致。该研究表明,仅通过改变薄膜的厚度,无法同时提高 VO_2 薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 。Chang 等^[25]利用射频反应磁控溅射法制备 VO_2 薄膜时,不以金属 V 为靶材,而是改用 V_2O_3 陶瓷靶材。实验结果表明,在 250~350 °C 的较低温度下,可在以 Cr_2O_3 作为缓冲层的玻璃衬底上制备高质量的热致变色 VO_2 薄膜。

由于金属 V 具有多个价态,V-O 体系十分复

图1 不同厚度 VO₂ 薄膜的透过率谱^[24]Fig. 1 Transmittance spectra of VO₂ films with various thicknesses^[24]

杂,因此利用反应磁控溅射法制备 VO₂ 薄膜时,成膜的条件较苛刻,制备过程中必须严格控制条件,尤其是 Ar 与 O₂ 的流量比例^[26-27]。这不利于 VO₂ 薄膜结构的优化及热色性能的提高。因此, Wu 等^[28]以贴有 Si 片的圆盘形金属 V 为靶材,利用直流反应磁控溅射结合后续退火处理的方法,在以铟锡氧化物(ITO)作为缓冲层的玻璃衬底上制备了 Si 掺杂 VO₂ 薄膜。在溅射过程中,总压强、Ar 与 O₂ 的流量比例、衬底温度分别为 1.8 Pa、98/1 和 100 °C。后续退火处理条件为:高纯 O₂ 气氛,压强 3.3 Pa,退火时间 30 min,退火温度 255 °C。当 Si 与 V 的原子数分数比为 0.17 时,制备的 VO₂ 薄膜具有较好的热色性能,其 T_{lum} 、 ΔT_{sol} 和 T_c 分别为 36.1%、9.2% 和 46.1 °C。他们还利用这种方法制备了高质量的 Al 掺杂 VO₂ 薄膜^[7] 以及 Fe 和 Mg 共掺杂的 VO₂ 薄膜^[18]。这种方法比反应磁控溅射法复杂,在制备过程中增加了后续退火处理,但成膜条件较友好,尤其是反应过程中 Ar 与 O₂ 的流量比例可在一定范围内变化^[29],这有利于薄膜性能的优化和提高。此外,研究人员还尝试了利用磁控溅射金属 V 靶的方法,先获得金属 V 膜,然后经过后续氧化退火处理,得到具有较好热色性能的 VO₂ 薄膜^[30-31]。

2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法具有成膜面积大、成膜速度快、均匀性好等优点,是目前工业上制备半导体薄膜和建筑玻璃最常用的方法之一^[32]。

常压化学气相沉积法容易实现大规模生产,并且具有设备简单和成本低等优点,是 VO₂ 薄膜的主要制备方法。2002 年, Manning 等^[33]以 H₂O 和 VCl₄ 为反应物,利用常压化学气相沉积法在玻璃衬底上制备了一系列具有不同物相的氧化钒薄膜。反应

物 H₂O 与 VCl₄ 的流量比及衬底温度是决定薄膜物相的两个关键条件,通过控制这两个条件可实现 VO₂、VO_x ($x=2.0\sim 2.5$)、V₆O₁₃ 和 V₂O₅ 薄膜的制备。经过研究发现,可在两组实验条件下制备 VO₂ 薄膜:一组条件是 H₂O 与 VCl₄ 的流量比为恒定值 10:1、衬底温度等于或高于 500 °C;另一组条件是衬底温度为恒定值 550 °C、H₂O 与 VCl₄ 的流量比介于 57:1 和 7:1 之间。透过率测试结果表明,实验制备的 VO₂ 薄膜具有可逆开关性能,其 T_c 为 68 °C。这一研究表明,与磁控溅射法相比^[26-27],常压化学气相沉积法制备 VO₂ 薄膜的条件较友好,这有利于薄膜性能的提高。随后,该课题组又以 VOCl₃·H₂O 和 WCl₆ 为反应物,利用常压化学气相沉积法制备了 W 掺杂 VO₂ 薄膜^[34],并利用拉曼光谱、X 射线衍射仪(XRD)及分光光度计对薄膜的热色性能进行了研究。结果表明,W 掺杂能显著降低薄膜的 T_c ,W 掺杂量(原子数分数,全文同)增加 1% 时 VO₂ 薄膜的 T_c 降低 19 °C,这表明 W 掺杂 VO₂ 薄膜在智能窗领域具有潜在的应用价值。2007 年, Binions 等^[35]以 [VO(CH₃COCH=C(O⁻)CH₃)₂] 和 WCl₆ 为反应物,利用常压化学气相沉积法在 600 °C 的玻璃衬底上制备了 W 掺杂 VO₂ 薄膜。实验表明, T_c 随 W 掺杂量的增加而减小。当 W 掺杂量在 2% 以内时, T_c 随 W 掺杂量的增加线性降低,W 掺杂量每增加 1%, T_c 就降低 (20±1) °C,这与已有报道结果^[34] 一致。但当 W 掺杂量超过 2% 时, T_c 的降低减缓,原因很可能是由于较高掺杂量的 W 在掺杂过程中会形成 W 的氧化物。当 W 掺杂量为 0.5% 时,相变前后薄膜在 2000 nm 处的透过率变化值超过了 50%,而薄膜的 T_{lum} 基本保持不变。

Vernardou 等^[36]仅以 VO(OC₃H₇)₃ 为前驱物,利用低压化学气相沉积法在以 SnO₂:F(FTO) 为缓冲层的玻璃衬底上制备了 VO₂ 薄膜。制备过程中,衬底温度较低,为 450 °C。如图 2(a) 所示,薄膜的 XRD 谱中有 FTO 及测试用 Al 托盘的衍射峰,但没有 VO₂ 的衍射峰,这表明所制备的 VO₂ 薄膜是非晶态的。该薄膜的透过率谱如图 2(b) 所示,可以看出,当温度从 25 °C 升高到 90 °C 时,薄膜的红外透过率显著减小。为了进一步研究透过率随温度的变化规律,他们测试了薄膜的透过率(光波波长为 1500 nm) 随温度的变化曲线,如图 2(b) 的插图所示。这表明实验所制备的非晶态 VO₂ 薄膜发生了热致相变。然而,薄膜在 1500 nm 波长处的透过率

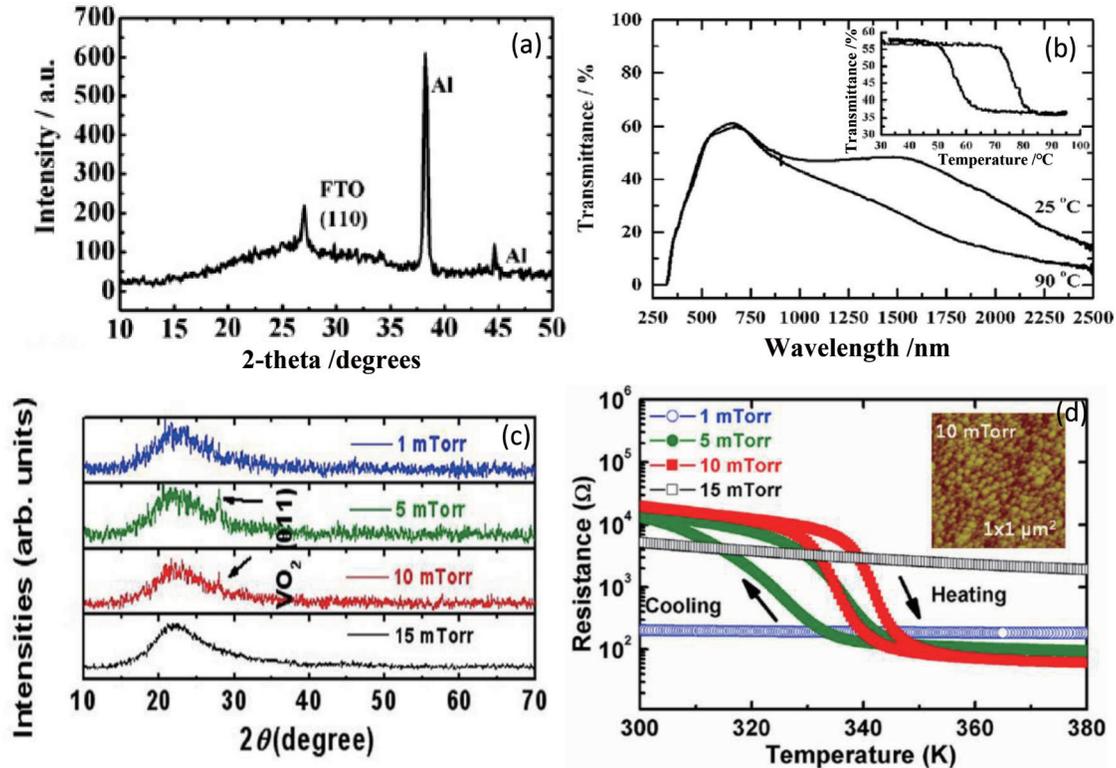


图2 VO_2 薄膜的相变性能与结构的关系。(a) FTO/ VO_2 薄膜的XRD图谱^[36]；(b) FTO/ VO_2 薄膜的透过率谱,插图给出了1500 nm处透过率随温度的变化曲线^[36]；(c)不同氧压下玻璃衬底上 VO_2 薄膜的XRD图谱^[37]；(d)不同氧压下玻璃衬底上 VO_2 薄膜的电阻随温度的变化^[37]

Fig. 2 Relationship between phase transition properties and structure of VO_2 films. (a) XRD pattern of FTO/ VO_2 film^[36]; (b) transmittance spectra of FTO/ VO_2 film with transmittance at 1500 nm versus temperature shown in inset^[36]; (c) XRD patterns of VO_2 films grown on glass at various oxygen pressures^[37]; (d) resistance versus temperature for VO_2 films grown on glass at various oxygen pressures^[37]

变化幅度较小,仅为20%,其热色性能不如水热法^[5]、磁控溅射法^[18]等方法制备的薄膜。 VO_2 薄膜的结晶质量越高,发生相变时光电性能变化就越大。Li等^[37]在不同氧压下制备了一系列 VO_2 薄膜。实验结果表明,在5 mTorr和10 mTorr氧压下制备的薄膜具有 VO_2 (011)衍射峰和相变性能;而在1 mTorr和15 mTorr氧压下制备的薄膜没有XRD峰,也没有相变性能,如图2(c)、(d)所示。这表明只有晶态 VO_2 薄膜才具有相变性能,而非晶态薄膜不会发生相变。但Vernardou等^[36]的研究工作表明,非晶态的 VO_2 薄膜也具有相变性能,这对 VO_2 相变性能的研究具有重要意义。

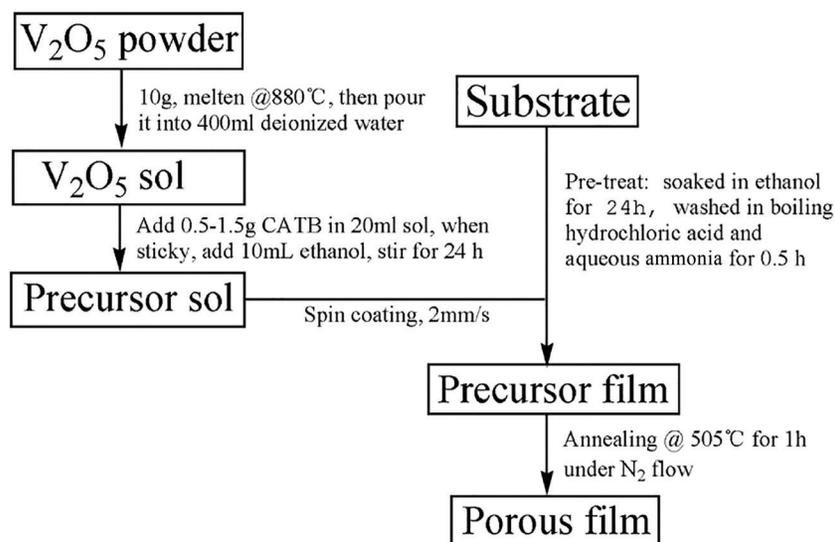
此外,Guo等^[38]在350 °C的衬底温度下利用低压化学气相沉积结合后续退火的方法制备了 VO_2 薄膜,并研究了厚度及退火温度对薄膜热色性能的影响。当厚度为60 nm、退火温度为400 °C时, VO_2 薄膜的 T_{lum} 、 ΔT_{sol} 和 T_c 分别为52.3%、9.7%和45.1 °C。当厚度为60 nm、退火温度为350 °C时, VO_2 薄膜的

T_{lum} 、 ΔT_{sol} 和 T_c 分别为52.7%、7.1%和50.9 °C。这表明低压化学气相沉积法结合后续退火处理能在较低温度下制备较高质量的热致变色 VO_2 薄膜。

2.3 溶胶-凝胶法

尽管磁控溅射法和常压化学气相沉积法被广泛应用于 VO_2 薄膜的制备,但这些方法还存在不足之处,如磁控溅射法所需的设备昂贵且不容易掺杂,常压化学气相沉积法制备的 VO_2 薄膜的质量不高。溶胶-凝胶法不仅能制备大面积薄膜,还具有设备简单、成分控制精确、易于实现掺杂等优点,也是制备 VO_2 薄膜的常用方法^[39-41]。

2012年,Xu等^[39]利用无机溶胶-凝胶法在云母衬底上制备了多孔 VO_2 薄膜,制备流程如图3所示。首先,把 V_2O_5 粉末加热至880 °C,待完全熔化后将其倒入去离子水中,经充分搅匀,形成褐色 V_2O_5 溶胶。其次,把溴代十六烷基三甲胺(CATB)加入 V_2O_5 溶胶中,变粘稠后加入适量乙醇,静止后得到砖红色前驱溶胶。然后,在预处理好的云母衬底上,通过

图 3 多孔 VO_2 薄膜的制备过程流程图^[39]Fig. 3 Flow chart of synthesis procedure for porous VO_2 films^[39]

旋涂的方法得到前驱薄膜。最后,在温度为 505°C 的 N_2 气氛中退火 1 h 得到多孔 VO_2 薄膜。实验发现,多孔结构能使 VO_2 薄膜的 T_c 降至 56°C ,但其对薄膜透过率的变化幅度影响不大,这有利于提高薄膜的热色性能。但从应用的角度来讲,这种多孔 VO_2 薄膜的 T_c 仍然偏高。因此,该课题组利用掺杂的方式来降低 T_c 。他们利用溶胶-凝胶法制备了 Mo-W 共掺杂的 VO_2 薄膜^[40]。XRD 测试结果表明,Mo-W 掺杂没有改变 VO_2 薄膜的结晶取向,掺杂和未掺杂薄膜都具有 (011) 择优取向。实验数据表明,当 Mo、W 的掺杂量(原子数分数,全文同)分别为 0.5% 和 0.25% 时,Mo-W 共掺杂 VO_2 薄膜的 T_c 仅为 36°C ,这有利于薄膜的实际应用。实验还发现,共掺杂降低 T_c 的效果比单掺杂的好,这对研究 VO_2 的相变性能具有重要意义。然而,令人遗憾的是,本工作只研究了单一波长 $4\ \mu\text{m}$ 的情况,而没有研究 $300\sim 2500\ \text{nm}$ 的太阳光谱。

2016 年, Liang 等^[41] 利用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上制备了 VO_2 薄膜及 W 掺杂 VO_2 薄膜,并研究了 W 掺杂量对薄膜结构、形貌及热色性能的影响。 VO_2 薄膜的 T_{lum} 、 ΔT_{sol} 和 T_c 分别为 80.6%、9.1% 和 56°C 。当 W 掺杂量增加时,薄膜的 T_c 大大降低,而 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 的降低幅度不是很大。当 W 掺杂量为 1% 时, VO_2 薄膜具有较好的热色性能,其 T_{lum} 、 ΔT_{sol} 和 T_c 分别为 71.6%、8.6% 和 35°C ,这一热色性能与磁控溅射法所制备的薄膜相当。此外,本实验制备的薄膜与水的接触角仅为 12° ,这表明薄膜具有较好的自清洁功能。然而,本实验所需要的退火温度高

达 600°C ,这在一定程度上限制了 VO_2 薄膜的应用。

Lu 等^[42] 利用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备了 Zr 掺杂 VO_2 薄膜。研究表明,随着 Zr 掺杂量的增加,薄膜的 T_c 降低,而 T_{lum} 基本保持不变。与常用的 W 掺杂^[41] 相比, Zr 掺杂的优势在于掺杂不会降低薄膜的 T_{lum} 。然而, Zr 掺杂对 T_c 的影响不大,当 Zr 掺杂量为 2% 时,薄膜的 T_c 仍然高达 50°C ,这体现了 Zr 掺杂的不足之处。

2.4 水热法

水热法不仅能精确控制 VO_2 薄膜的物相,还特别适合大面积成膜,也是制备 VO_2 薄膜常用的方法^[2]。

2012 年, Gao 等^[43] 利用水热法制备了 $\text{VO}_2\text{-Sb:SnO}_2$ 复合薄膜材料,并研究了 Sb: SnO_2 含量对薄膜热色性能的影响。在制备过程中,所需温度低,仅为 220°C ,这是水热法制备薄膜的优势。实验表明,该复合薄膜具有很高的太阳热屏蔽能力,当 Sb: SnO_2 含量(原子数分数,全文同)为 9% 时,薄膜的透过率降低了 20%,而 ΔT_{sol} 基本保持不变。然而,本工作只关注薄膜的光学性能,而没研究薄膜的 T_c 。2013 年,该课题组利用水热法在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬底上制备了 Mg 掺杂 VO_2 薄膜^[19]。实验发现,适量的 Mg 掺杂可明显提高薄膜的 T_{lum} ,并在一定程度上降低薄膜的 T_c ,但基本不改变薄膜的 ΔT_{sol} 。当 Mg 掺杂量(原子数分数,全文同)为 3.8% 时,薄膜具有好的光学性能,其 T_{lum} 高达 54.2%, ΔT_{sol} 为 10.6%。然而,该薄膜的 T_c 超过 60°C ,这不利于薄膜的实际应用。随后,该课题组又利用水热法制备了 Zr 掺杂及 Zr-W 共掺杂 VO_2 薄膜^[44],并对

其热色性能进行了系统研究。他们发现,Zr 掺杂能降低 T_c , 提高 T_{lum} , 增大 ΔT_{sol} , 如图 4 所示, 其中 DSC 表示差示扫描量热法。此外,Zr 掺杂还能在一定程度上改善薄膜的颜色。研究表明, 掺杂在提高 VO_2 薄膜热色性能的某一方面时, 往往会降低其他方面的性能^[19,28,35,40,43]。因此,Zr 掺杂有助于 VO_2 薄膜热

色性能的优化。然而,Zr 掺杂降低薄膜 T_c 的效果不明显, 9.8% 的 Zr 掺杂量下 T_c 的降低还不足 $5^\circ C$ 。为了进一步降低 T_c , 他们在 Zr 掺杂的基础上又进行了 W 掺杂。当 W 掺杂量为 1.6%、Zr 掺杂量(原子数分数, 全文同)为 8.5% 时,Zr-W 共掺杂 VO_2 薄膜的 T_c 、 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别为 $28.6^\circ C$ 、 48.6% 和 4.9% 。

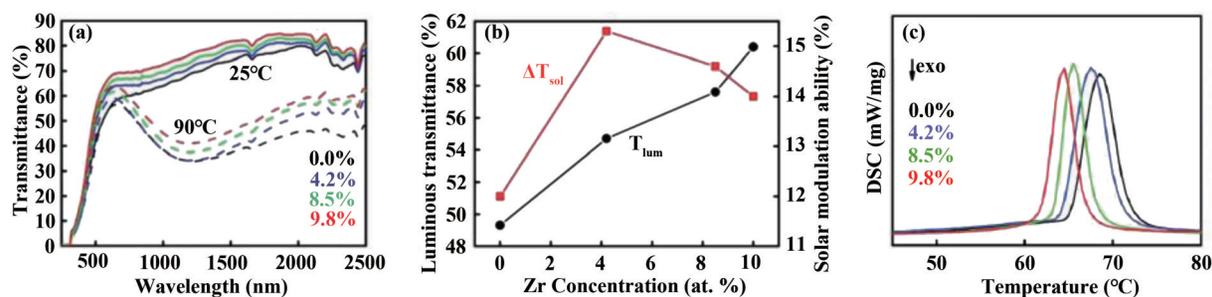


图 4 不同 Zr 掺杂量下 VO_2 薄膜的性质^[44]。(a) $25^\circ C$ 和 $90^\circ C$ 时的透过率;(b) T_{lum} 和 ΔT_{sol} ;(c) DSC 热流

Fig. 4 Properties of VO_2 films under different Zr-doping levels^[44]. (a) Transmittance spectra at $25^\circ C$ and $90^\circ C$; (b) T_{lum} and ΔT_{sol} ; (c) DSC heat flow

Wang 等^[45]利用水热法并结合退火工艺,在玻璃衬底上制备了 Tb-W 共掺杂 VO_2 薄膜。实验发现, Tb-W 共掺杂能够有效降低 VO_2 薄膜的 T_c 。并且,与 W 掺杂相比, Tb-W 共掺杂 VO_2 薄膜具有更大的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 。通过优化掺杂比例,共掺杂 VO_2 薄膜的 T_c 、 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别为 $40.8^\circ C$ 、 40% 和 6.3% 或者

$31.9^\circ C$ 、 63% 和 3.6% 。Xu 等^[46]制备了六角形结构的 VO_2 颗粒。通过改变前驱溶液的浓度,可精确控制六角形颗粒的大小。这些六角形 VO_2 颗粒具有较好的稳定性,同时还具有很小的回线宽度 ΔT , 其值仅为 $5.9^\circ C$ 。并且,通过 W 掺杂, T_c 可降低至 $28^\circ C$ 。

表 1 对 VO_2 薄膜的常用制备方法进行了比较。

表 1 VO_2 薄膜制备方法的比较

Table 1 Comparison among fabrication methods of VO_2 thin films

Method	Temperature / $^\circ C$	Advantage	Disadvantage	T_c / $^\circ C$	T_{lum} / $\%$	ΔT_{sol} / $\%$
Magnetron sputtering method ^[20-25]	250-500	• Higher-performance thin film	• Expensive equipment	45 ^[22]	52 ^[22]	9 ^[22]
		• Being compatible to various substrate	• Vacuum atmosphere	46.1 ^[23]	36.1 ^[23]	9.2 ^[23]
Atmospheric pressure chemical vapor deposition method ^[33-36]	450-600	• Being easily integrated into glass production process	• Complex equipment	45.1 ^[38]	52.3 ^[38]	9.7 ^[38]
		• No expensive vacuum systems	• Not being easy to obtain high-performance thin film			
Sol-gel method ^[39-41]	500-600	• Good controlling of chemical compositions	• Specific precursors required	36 ^[40]	80.6 ^[41]	9.1 ^[41]
		• Being easy for metal doping	• Not being easily integrated into glass production process	56 ^[41]	71.6 ^[41]	8.6 ^[41]
Hydrothermal method ^[43-46]	220-260	• Low cost	• Multiple steps	40.8 ^[45]	40 ^[45]	6.3 ^[45]
		• Low temperature	• Low impurity	>60 ^[19]	54.2 ^[19]	10.6 ^[19]
		• Being easy to control morphology and structure				

可以看出,每种制备方法都有优势和劣势。尽管需要昂贵的真空设备,但磁控溅射法制备的 VO₂ 薄膜具有较好的热色性能,并且易与玻璃生产工艺集成,是实现工业生产的一种主要制备方法。常压化学气相沉积法不需要昂贵的真空系统,且易于与现有玻璃生产工艺集成,但目前所制备的 VO₂ 薄膜的热色性能不高,这大大限制了其实际应用。溶胶-凝胶法容易实现化学成分的精确控制,且易于掺杂,但所需的前驱物的价格昂贵,而且无法与现有玻璃生产工艺集成,大规模生产难度较大。水热法是一种新的制备方法,具有成膜温度低、价格便宜、容易得到各种结构和形貌的薄膜等优点,但这种方法制备工序多、薄膜纯度低,不易与玻璃生产工艺集成,所以该方法更适用于基础研究。

3 提高 VO₂ 薄膜热色性能的方法

尽管人们对 VO₂ 薄膜的热色性能进行了大量的研究,但目前 VO₂ 薄膜仍无法在智能窗中得到推广应用。原因在于 VO₂ 薄膜的 T_c 太高,而 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 又太小。此外,不舒适的薄膜颜色(黄褐色)也是一个新的挑战。为了解决这些问题,研究人员从掺杂、多层膜及复合膜等方面开展了广泛而深入的研究工作。

3.1 掺杂

作为智能窗用涂层材料,VO₂ 薄膜的 T_c (一般为 50~70 °C) 最好能降低至室温(25 °C) 附近。降低 VO₂ 薄膜 T_c 最有效的方法是掺杂。掺杂包括单元素掺杂和多元素共掺杂两种方式。

在两种掺杂方式中,关于单元素掺杂的研究更为广泛和深入。在众多的掺杂元素中,W 降低 VO₂ 薄膜 T_c 的效果最佳。Liang 等^[41] 研究了 W 掺杂量对 VO₂ 薄膜热色性能的影响,如表 2 所示。可以看出,当 W 与 W+V 的摩尔比 M 从 0 增大 1% 时,薄膜的 T_c 从 56 °C 线性降低到 35 °C,即 W 的浓度增加 1% 时薄膜的 T_c 降低 21 °C,这与已有报道结果^[34-35,47-48] 一致。然而,当 M 从 1% 增大 1.5% 时,薄膜的 T_c 仅降低了 2 °C,这表明在接近室温时 W 掺杂降低 VO₂ 薄膜 T_c 的效果变差。同时,从表 2 还可看出,当 W 掺

杂浓度增加时,薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 都明显减小。这表明 W 掺杂能效降低 VO₂ 薄膜的 T_c,但同时也明显降低了薄膜的光学性能。尤其是当 T_c 接近室温时,VO₂ 薄膜的光学性能会变得很差^[34-35,47-49]。Zhang 等^[50] 利用第一性原理对 W 掺杂 VO₂ 薄膜进行了研究,其理论与上述的实验结果一致。除了 W 之外,Mo 和 Nb 等高价元素的掺杂也能有效地降低 VO₂ 薄膜的 T_c^[40,51-52]。令人遗憾的是,与 W 掺杂类似,这些元素的掺杂也会明显降低 VO₂ 薄膜的光学性能。

Chen 等^[53] 利用水热法在 PET 衬底上制备了 Ti 掺杂 VO₂。实验结果表明,适量的 Ti 掺杂能同时提高薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol},这与第一性原理的研究结果一致。与未掺杂 VO₂ 薄膜相比,Ti 掺杂量(原子数分数,全文同)为 1.1% 时 VO₂ 薄膜的 T_{lum} 提高了 15% (从 46.1% 增加到 53%),同时 ΔT_{sol} 增加了 28% (从 13.4% 增加到 17.2%)。这表明,适量的 Ti 掺杂对提高 VO₂ 薄膜的光学性能有很大作用。然而,该工作只关注了薄膜的光学性能,而没有给出 T_c 的变化情况。Du 等^[54] 利用聚合物辅助沉积法制备了 Ti 掺杂 VO₂ 薄膜,结果表明,Ti 掺杂会明显提高薄膜的 T_c。Zhou 等^[19] 利用水热法在 PET 衬底上制备了 Mg 掺杂 VO₂ 薄膜。结果表明,当 Mg 掺杂量(原子数分数,全文同)从 0 增加到 3.8% 时,VO₂ 薄膜的 T_{lum} 从 45.3% 提高到 54.2%,T_c 从 67 °C 降低到 61 °C,同时 ΔT_{sol} 保持基本不变(10.1%~11.0%)。这表明适量的 Mg 掺杂有利于薄膜整体热色性能的提高,但薄膜 T_c 的降低效果不明显^[22,55]。此外,Si^[28]、Al^[7]、Zr^[44] 掺杂也能在一定程度上提高 VO₂ 薄膜的热色性能,但同样存在着薄膜 T_c 降低效果不明显的问题。

单元素掺杂无法从整体上有效提高 VO₂ 薄膜的热色性能。考虑到 W 能有效降低 VO₂ 薄膜的 T_c,而 Mg、Ti、Zr 等能有效提高薄膜的光学性能,因此研究人员开展了 W-Mg、W-Ti、W-Zr 等^[44,56-58] 两种元素共掺杂的研究。在 W-Mg 共掺杂 VO₂ 薄膜中^[56],W 的掺杂有效降低了薄膜的 T_c,而 Mg 的掺杂提高了薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol},符合实验预期目标。这为制

表 2 不同 M 下薄膜的光学性能^[41]

Table 2 Optical properties of typical samples with different M^[41]

M (%)	Thickness (nm)	T _{lum,s} (%)	T _{lum,m} (%)	ΔT _{lum} (%)	T _{sol,s} (%)	T _{sol,m} (%)	ΔT _{sol} (%)	T _c (°C)	ΔT _c (°C)
0	226	80.6	79.2	1.5	81.4	72.3	9.1	56	—
0.5	234	78.9	77.8	1.0	79.5	71.2	8.3	42	14
1	392	71.6	70.1	1.5	71.7	63.2	8.6	35	21
1.5	259	74.5	74.3	0.2	76.7	70.6	6.1	32	24

备高质量智能窗涂层材料提供了一种可供选择的方法。然而,实验所制备的 W-Mg 掺杂 VO_2 薄膜的综合热色性能不是很好,其 T_{lum} 、 ΔT_{sol} 和 T_c 分别为 83%、4.3% 和 35 °C。薄膜的 T_{lum} 很高,但 ΔT_{sol} 太小,主要原因在于薄膜的厚度 (~50 nm) 太小。厚度越小, VO_2 薄膜的 T_{lum} 越高,但 ΔT_{sol} 会越小。作为智能窗用热致变色材料, VO_2 薄膜的厚度一般应为 80~150 nm。因此,通过适当增大 VO_2 薄膜的厚度, W-Mg 掺杂 VO_2 薄膜的光学性能(尤其是 ΔT_{sol}) 可以得到很大的提高。然而,令人遗憾的是, Wang 等^[56] 并未在这一方面进一步开展工作。W-Sr 共掺杂^[58]、W-Zr 共掺杂^[44] 跟前面的 W-Mg 共掺杂类似,也是比较有效的掺杂方法,但同样存在着 ΔT_{sol} 偏小的问题。

Ji 等^[18] 利用直流反应磁控溅射法在玻璃衬底上

制备了 Fe-Mg 共掺杂 VO_2 薄膜,其热色性能如图 5 所示,其中 S1、S2、S3、S4、S5 和 S6 分别代表 VO_2 、 $\text{V}_{0.908}\text{Fe}_{0.092}\text{O}_2$ 、 $\text{V}_{0.948}\text{Mg}_{0.052}\text{O}_2$ 、 $\text{V}_{0.878}\text{Fe}_{0.092}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{V}_{0.838}\text{Fe}_{0.092}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 和 $\text{V}_{0.696}\text{Fe}_{0.092}\text{Mg}_{0.112}\text{O}_2$, α 、 h 和 ν 分别代表吸收系数、普朗克常量和光波的频率。Fe 和 Mg 的掺杂大大增大了 VO_2 薄膜的 T_{lum} 及薄膜的光学带隙。同时,掺杂还使薄膜的吸收边发生了明显的蓝移,从而改善了薄膜的颜色,使薄膜变亮,同时褐色明显减弱。Fe-Mg 共掺杂还有效降低了 VO_2 薄膜的 T_c 。更重要的是, Fe 和 Mg 共掺杂时,两种元素的掺杂作用具有优势互补的效果。经过优化掺杂比例, Fe-Mg 共掺杂 VO_2 薄膜的 T_{lum} 、 ΔT_{sol} 和 T_c 分别达到了 42.1%、12.8% 和 38.2 °C。这表明 Fe-Mg 共掺杂 VO_2 薄膜具有较好的热色性能。然而,从应用的角度考虑, T_c 仍然略显偏高。

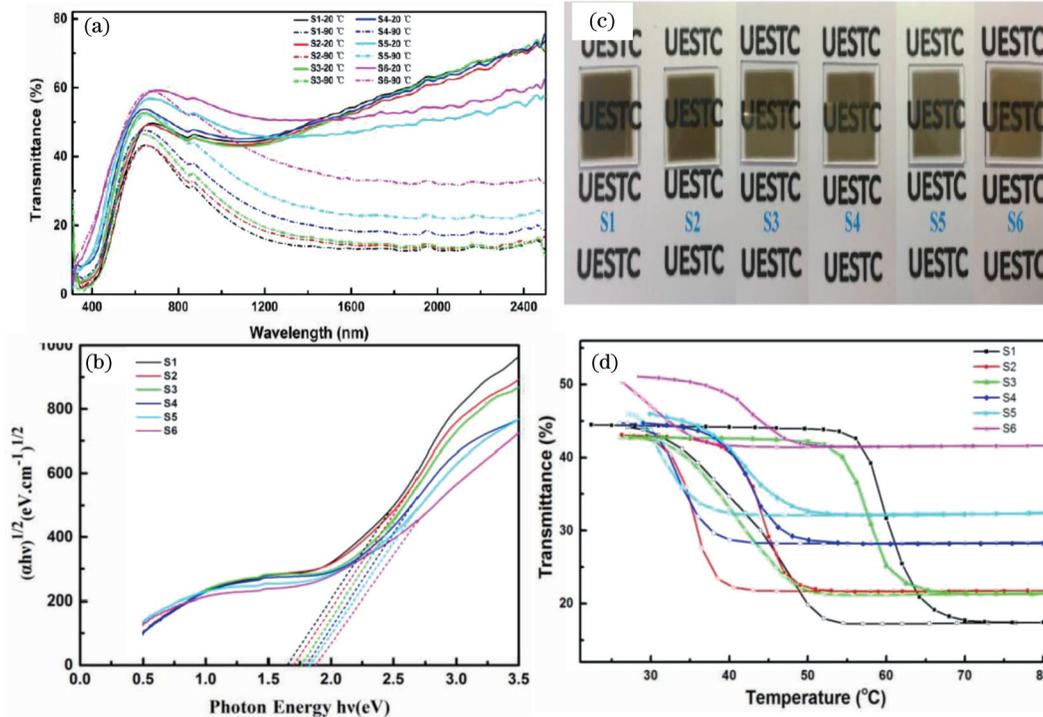


图 5 Fe-Mg 共掺杂 VO_2 薄膜的热色性能^[18]。(a) 20 °C 和 90 °C 时的透过率谱;(b) $(ah\nu)^{1/2}$ 与光子能量的关系曲线;(c) 光学照片;(d) 波长为 1100 nm 时透过率随温度的变化

Fig. 5 Thermochromic properties of Fe-Mg-codoped VO_2 films^[18]. (a) Transmittance spectra at 20 °C and 90 °C;

3.2 多层膜

研究表明,在大多数情况下,单层 VO_2 薄膜的热色性能无法满足智能窗的应用要求。因此,研究人员设计了多层膜结构以提高 VO_2 薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 。

通过在衬底和 VO_2 薄膜之间增加一层缓冲层材料,可提高 VO_2 薄膜的光学性能。Zhang 等^[59] 在

玻璃和 VO_2 薄膜之间增加了一层 TiO_2 薄膜以作为缓冲层。实验发现,当 TiO_2 缓冲层厚度从 20 nm 增大到 100 nm 时, VO_2 薄膜的 ΔT_{sol} 从 16% 增大到 23%,表明薄膜具有很好的太阳辐射调制能力。然而,不足之处是薄膜的 T_c 太高,超过 60 °C。Zhu 等^[60] 利用直流磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 VO_2 薄膜,并研究了 ZnO 缓冲层厚度对薄膜性能的

影响。他们发现, ZnO 缓冲层厚度对薄膜的结晶质量和热色性能有很大影响。当缓冲层厚度从 0 增大到 235 nm 时, 薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别从 33.90% 和 8.81% 增到 40.51% 和 13.11%。Long 等^[61]在石英衬底和 VO₂ 薄膜之间增加了一层 V₂O₃ 以作为缓冲层。他们发现, 当缓冲层厚度为 60 nm 时, VO₂ 薄膜的 ΔT_{sol} 增大了 76% (从 7.5% 增大到 13.2%), 而回线宽度减小了 79% (从 21.9 °C 减小到 4.7 °C)。此外, V₂O₃ 缓冲层还提高了 VO₂ 薄膜的稳定性能。

减反层也可用来提高 VO₂ 薄膜的光学性能。2004 年, Xu 等^[62]以 ZrO₂ 作为减反层, 在 SiO₂ 衬底上制备了 ZrO₂/VO₂ 薄膜。首先, 他们利用基于传输矩阵的多层膜光学理论, 对 ZrO₂/VO₂ 薄膜的 T_{lum} 进行了计算, 并得到了薄膜厚度和折射率的最佳值。然后, 他们根据计算结果制备了 ZrO₂/VO₂ 薄膜, 并对其热色性能进行了研究, 如图 6 所示。实验结果表明, ZrO₂ 减反层能明显提高薄膜的 T_{lum} , 同时大大减小可见光的反射率。2011 年, Chen 等^[63]研究了缓冲层 SiO₂ 和 TiO₂ 对 VO₂ 薄膜热色性能的影响。与缓冲层 SiO₂ 相比, TiO₂ 具有更好的效果。与 VO₂ 薄膜相比, TiO₂/VO₂ 薄膜的 T_{lum} 增大了 21.2% (从

40.3% 增大到 61.5%)。通过优化 TiO₂ 和 VO₂ 的厚度, 薄膜的 T_{lum} 可增大到最大值即 84.8%。此外, 缓冲层 TiO₂ 还能显著提高薄膜的 ΔT_{sol} 。经过优化, ZrO₂/VO₂ 薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别达到了 58% 和 10.9%。2019 年, Xu 等^[64]首次提出利用可移动减反层来提高 VO₂ 热色性能 (如图 7 所示)。首先, 他们解释了可移动减反层的作用机理。然后, 他们从理论上对可移动减反层的效果进行了模拟计算。实验结果表明, 可移动减反层能大大提高薄膜的光学性能, 与理论符合得非常好。实验制备的 VO₂/H₂O 双层结构具有非常好的光学性能, 其 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别达到了 42.5% 和 18.2%。而且, 相对于其他多层膜结构, 这些具有可移动减反层结构的 VO₂ 薄膜的制备过程简单方便, 对 VO₂ 的实际应用具有重要意义。

为了进一步提高 VO₂ 薄膜的光学性能, 研究人员又设计了三明治结构的薄膜。2003 年, Jin 等^[21]制备了具有三明治结构的 TiO₂ (25 nm)/VO₂ (50 nm)/TiO₂ (25 nm) 多层膜结构。实验结果表明, 这种结构使 VO₂ 薄膜的 T_{lum} 提高了 86% (从 30.9% 增加到 57.6%)。2015 年, Zheng 等^[65]制备了 TiO₂(R)/VO₂(M)/TiO₂(A) 多层膜结构, 其 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别为 30.1% 和 10.2%。他们还发现, 多层膜在紫外辐射下具有超好的亲水性, 水与衬底的接触角仅约为 3.1°。这表明 TiO₂(R)/VO₂(M)/TiO₂(A) 多层膜不仅具有较好的热色性能, 还具有较好的防雾及自清洁功能。

2018 年, Chang 等^[15]利用磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 Cr₂O₃/VO₂/SiO₂ 多层膜。研究表明, 底层的 Cr₂O₃ 提高了薄膜的结晶质量及 T_{lum} , 上层的 SiO₂ 不仅有减反作用还能大大提高多层膜的稳定性。实验所制备 Cr₂O₃/VO₂/SiO₂ 多层膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别高达 54.0% 和 16.1%。此外, 他们还薄膜的稳定性能进行了研究, 如图 8 所示。在温度为 60 °C、相对湿度为 90% 的环境下, 经过 1000 h 后, 多层膜的性能保持不变, 而 VO₂ 单层膜经过 200 h 后性能已严重退化。在 25 °C 和相对湿度为 60% 的环境下, 经过 4000 次相变循环后, 多层膜的性能保持不变, 而 VO₂ 单层膜的性能明显降低。这些数据表明, Cr₂O₃/VO₂/SiO₂ 多层膜不仅具有很好的热色性能, 还具有较高的稳定性, 在智能窗中有重要的应用前景。然而, 令人遗憾的是, 他们没有给出表征多层膜热色性能的另外一个重要量 T_c 。2020 年,

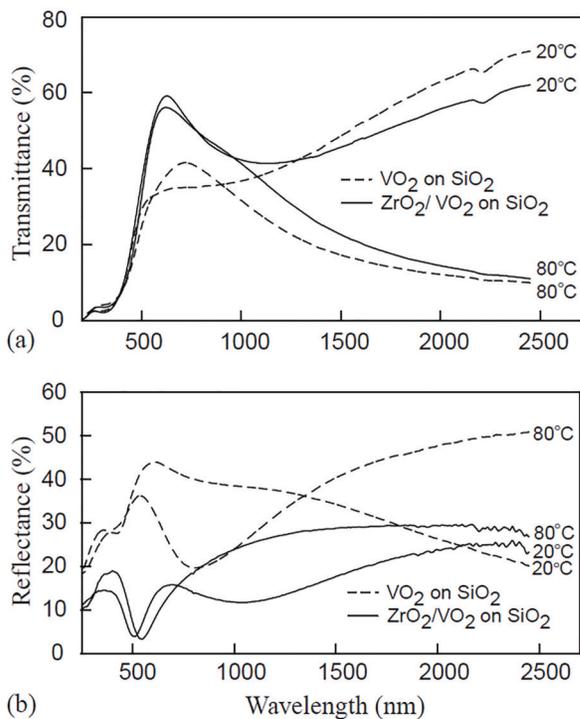


图 6 石英衬底上厚度为 50 nm 的 VO₂ 薄膜在不同条件下的透过率和反射率谱^[62]。(a) 透过率; (b) 反射率

Fig. 6 Transmittance and reflectance spectra of 50 nm thick VO₂ film on fused quartz under different conditions^[62].

(a) Transmittance; (b) reflectance

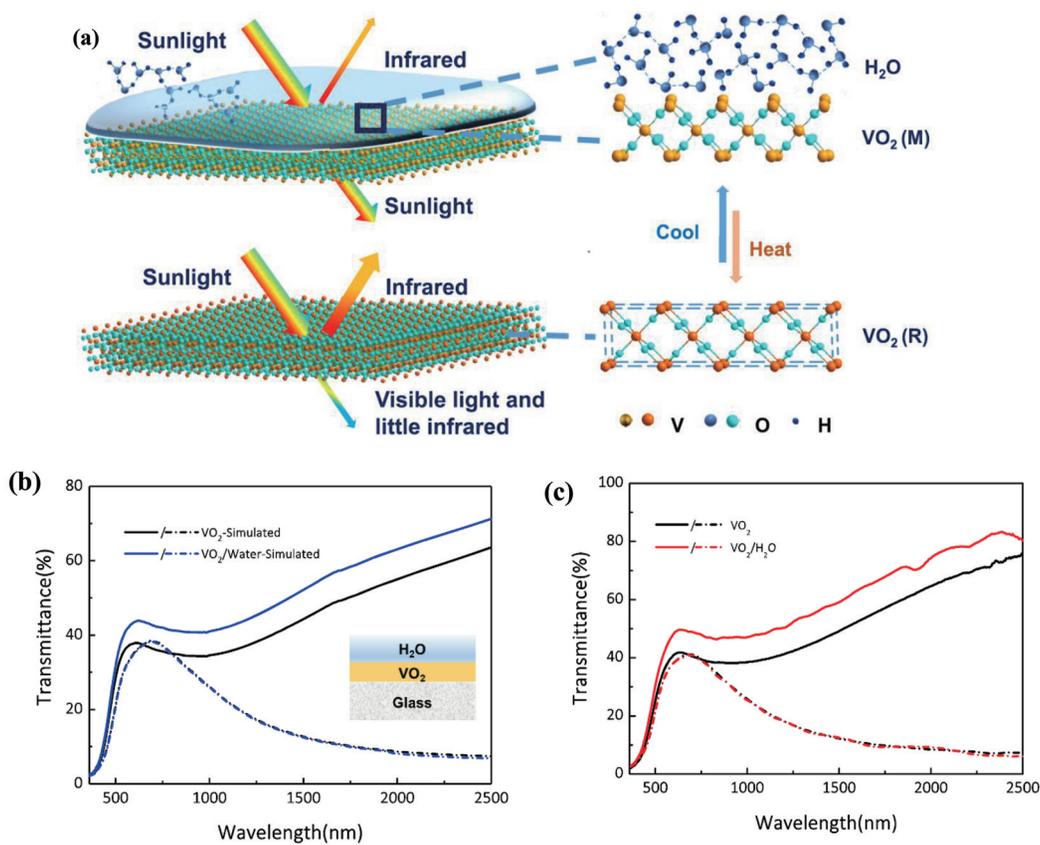


图 7 H₂O/VO₂薄膜^[64]。(a)结构示意图；(b)模拟透过率；(c)透过率

Fig. 7 H₂O/VO₂ thin films^[64]. (a) Structural diagram; (b) simulated transmittance; (c) transmittance spectra

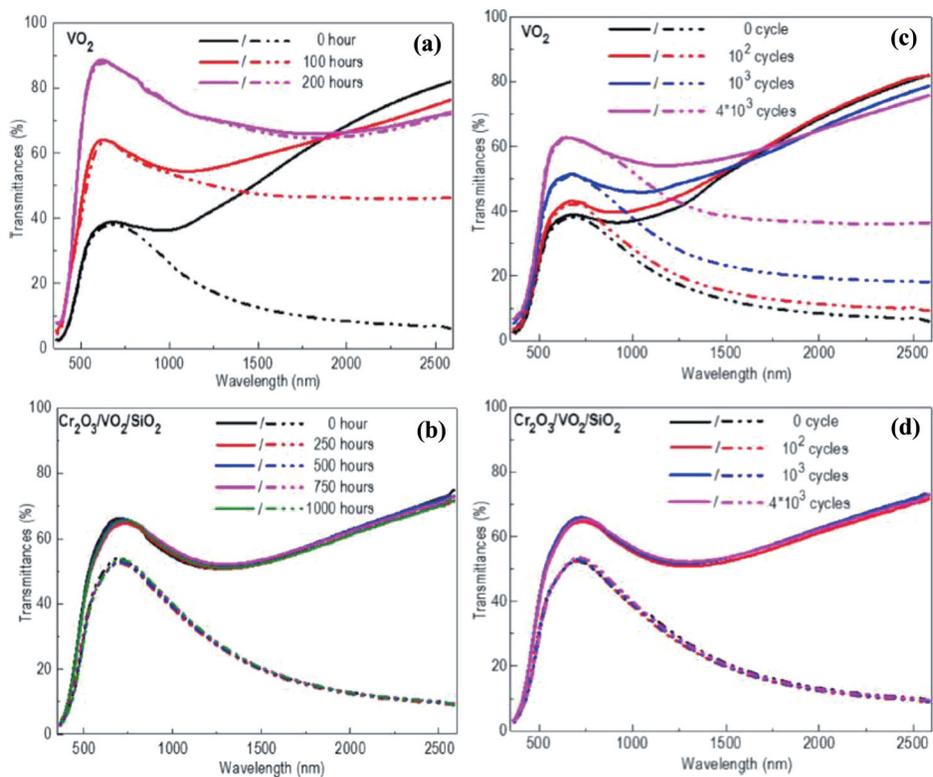


图 8 VO₂薄膜和 Cr₂O₃/VO₂/SiO₂薄膜的稳定性能测试^[15]。(a)(b)持久性测试；(c)(d)耐疲劳性能测试

Fig. 8 Stability tests of VO₂ films and Cr₂O₃/VO₂/SiO₂ films^[15]. (a)(b) Duration test; (c)(d) fatigue test

Kolenaty^[23]利用高功率脉冲磁控溅射法在 330 °C 的低温衬底上制备了 $ZrO_2/V_{0.982}W_{0.018}O_2/ZrO_2$ 多层膜。当底层和顶层 ZrO_2 薄膜的厚度都为 180 nm、 $V_{0.982}W_{0.018}O_2$ 薄膜的厚度为 69 nm 时,多层膜的 T_{lum} 、 ΔT_{sol} 和 T_c 分别为 48.0%、10.4% 和 20 °C。这表明高功率脉冲磁控溅射法制备的 $ZrO_2/V_{0.982}W_{0.018}O_2/ZrO_2$ 多层膜在智能窗中有重要的应用价值。

3.3 复合膜

除了掺杂和多层膜结构之外,VO₂基复合膜也能改善薄膜的热色性能。

Du 等^[66]利用聚合物辅助沉积法在玻璃衬底上制备了 VO₂-ZrV₂O₇ 复合薄膜。拉曼光谱、XRD 以及 X 射线光电子能谱(XPS)测试结果表明,实验制备的薄膜是由 VO₂ 和 ZrV₂O₇ 组成的复合膜。当复合膜中 Zr 与 V 的原子数分数比值从 0 增大到 0.12 时,复合膜的 T_{lum} 从 32.3% 显著地增大到 53.4%,而 T_c 从 56.1 °C 升高到 62.1 °C。Salamaty 等^[67]利用

溶胶-凝胶法在石英衬底上制备了 TiO₂@W-VO₂ 复合膜,其 T_{lum} 为 56%, ΔT_{sol} 为 18.6%。Schläefer 等^[68]利用溶胶-凝胶法制备了 VO₂-SiO₂ 复合膜,其 T_{lum} 约为 50%, ΔT_{sol} 为 12.5%~16.8%。Zhu 等^[69]制备了由 VO₂ 纳米颗粒和镍氯离子液(IL-Ni-Cl)组成的 VO₂/IL-Ni-Cl 复合膜。这种复合膜中的 VO₂ 和 IL-Ni-Cl 都具有热色性能,两者复合在一起具有更好的效果,如图 9(a)所示。另外,由图 9(a)还可以看出,高温时 IL-Ni-Cl 膜的黄光透过率大大降低。因此,当温度从 20 °C 升高到 80 °C 时,薄膜的颜色由黄色变为绿色,如图 9(b)、(c)所示。研究发现,当 VO₂ 的掺杂浓度增加时,VO₂/IL-Ni-Cl 复合膜的 T_{lum} 降低,而 ΔT_{sol} 明显增大,如图 9(d)所示;当薄膜厚度减小时,VO₂/IL-Ni-Cl 复合膜的 T_{lum} 增加,而 ΔT_{sol} 减小,如图 9(e)所示。通过优化条件,实验制备的 VO₂/IL-Ni-Cl 复合膜具有非常好的热色性能,其 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别达到了 66.44% 和 26.45%。遗憾的是,该

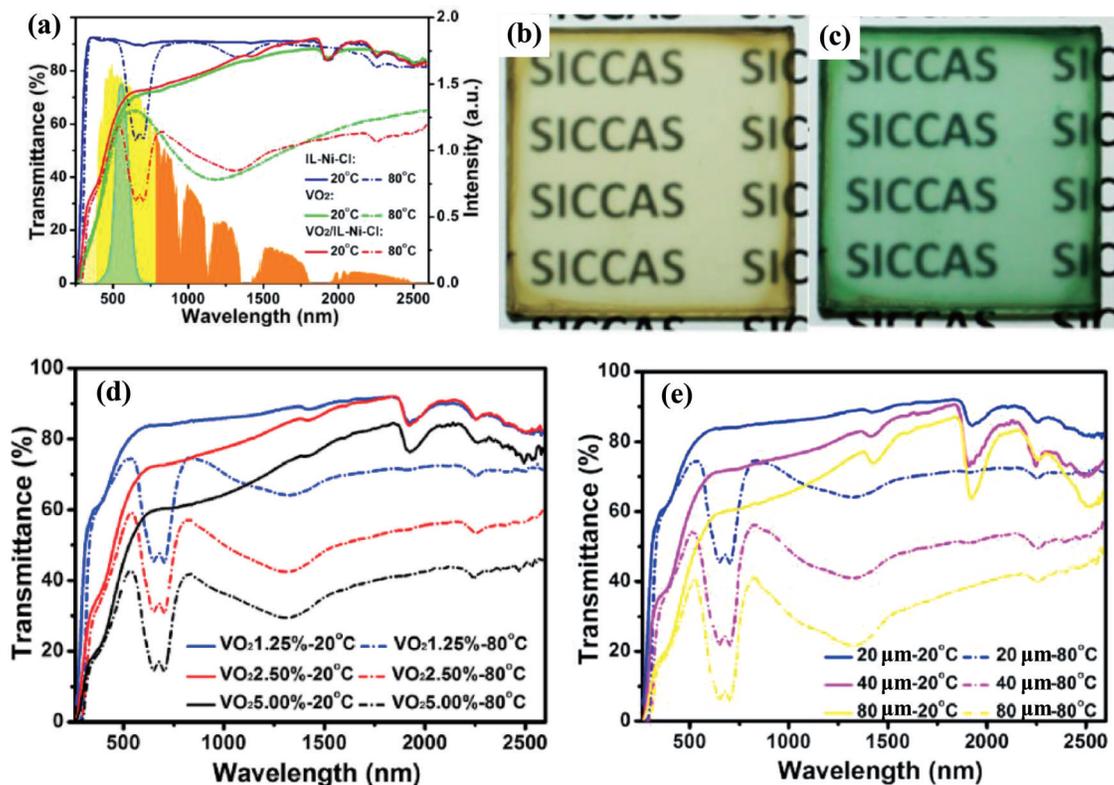


图 9 VO₂/IL-Ni-Cl 复合膜的热色性能^[69]。(a) IL-Ni-Cl 膜、VO₂ 膜和 VO₂/IL-Ni-Cl 复合膜在 20 °C 和 80 °C 时的透过率; VO₂/IL-Ni-Cl 复合膜在 (b) 20 °C 和 (c) 80 °C 时的照片; (d) 不同 VO₂ 含量和 (e) 不同厚度下 VO₂/IL-Ni-Cl 复合膜在 20 °C 和 80 °C 下的透过率谱

Fig. 9 Thermochromic properties of VO₂/IL-Ni-Cl composite films^[69]. (a) Transmittance spectra of IL-Ni-Cl film, VO₂ film, and VO₂/IL-Ni-Cl composite film at 20 °C and 80 °C; photographs of VO₂/IL-Ni-Cl composite film at (b) 20 °C and (c) 80 °C; transmittance spectra of VO₂/IL-Ni-Cl composite films with (d) different VO₂ nanoparticle contents and (e) different thicknesses at 20 °C and 80 °C

工作没有给出 $\text{VO}_2/\text{IL-Ni-Cl}$ 复合膜的 T_c 。

核壳结构是一种重要的 VO_2 基复合膜。2012年, Gao等^[70]利用溶液法在PET衬底上制备了 SiO_2/VO_2 核壳结构的复合膜。典型薄膜的 ΔT_{sol} 可达 13.6%, 同时这些薄膜还具有紫外屏蔽功能。随后, 该课题组又制备了具有不同形貌(如纳米棒、纳米球)的 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2@/\text{SiO}_2$ 核壳结构复合膜^[71]。他们发现, 在这种复合膜结构中, W 掺杂没有显著降低薄膜的 ΔT_{sol} 。在适量的 W 掺杂下, 复合膜的 T_{lum} 、 ΔT_{sol} 和 T_c 分别为 39.1%、12.9% 和 43.1 °C。这表明 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2@/\text{SiO}_2$ 核壳结构复合膜具有较好的热色性能。

2015年, Zhu等^[72]也制备了 $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2@/\text{SiO}_2$ 核壳结构的复合膜, 其透射电子显微镜(TEM)照片如图 10(a) 所示。可以看出, 每个 VO_2 纳米颗粒都被一个 SiO_2 外壳(厚度约为 3 nm) 所包围, 这意味着 VO_2 纳米颗粒会受到 SiO_2 外壳的保护。图 10(b) 给

出了图 10(a) 中圆圈所包围的纳米颗粒的高分辨率透射电镜(HRTEM)照片, 可以看出, 薄膜具有单晶结构, 对应(011)晶面的间距为 3.29×10^{-10} m。W 掺杂不会明显降低 $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2@/\text{SiO}_2$ 复合膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} , 如图 10(c) 所示, 其中 W0%, W1%, W2% 和 W3% 分别代表 W 与 V 的原子数分数比值为 0, 1%, 2% 和 3%。但 W 掺杂会大大降低 $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2@/\text{SiO}_2$ 复合膜的 T_c , 如图 10(d) 所示。当 W 掺杂量(原子数分数, 全文同)为 3% 时, 复合膜的 T_{lum} 、 ΔT_{sol} 和 T_c 分别为 50.6%、14.7% 和 25.2 °C。该研究结果表明, 核壳结构能显著提高薄膜的热色性能, 这为 VO_2 的推广应用提供了一种新方法。此外, 在实际应用时, 除了要求 VO_2 具有较好的热色性能之外, 还必须具有好的稳定性。2019年, 该课题组又制备了具有无机-有机杂化结构的 $\text{VO}_2@/\text{MgF}_2@/\text{PDA}$ 核壳复合膜^[73]。制备过程如图 11(a) 所示, 先制备 VO_2 纳米

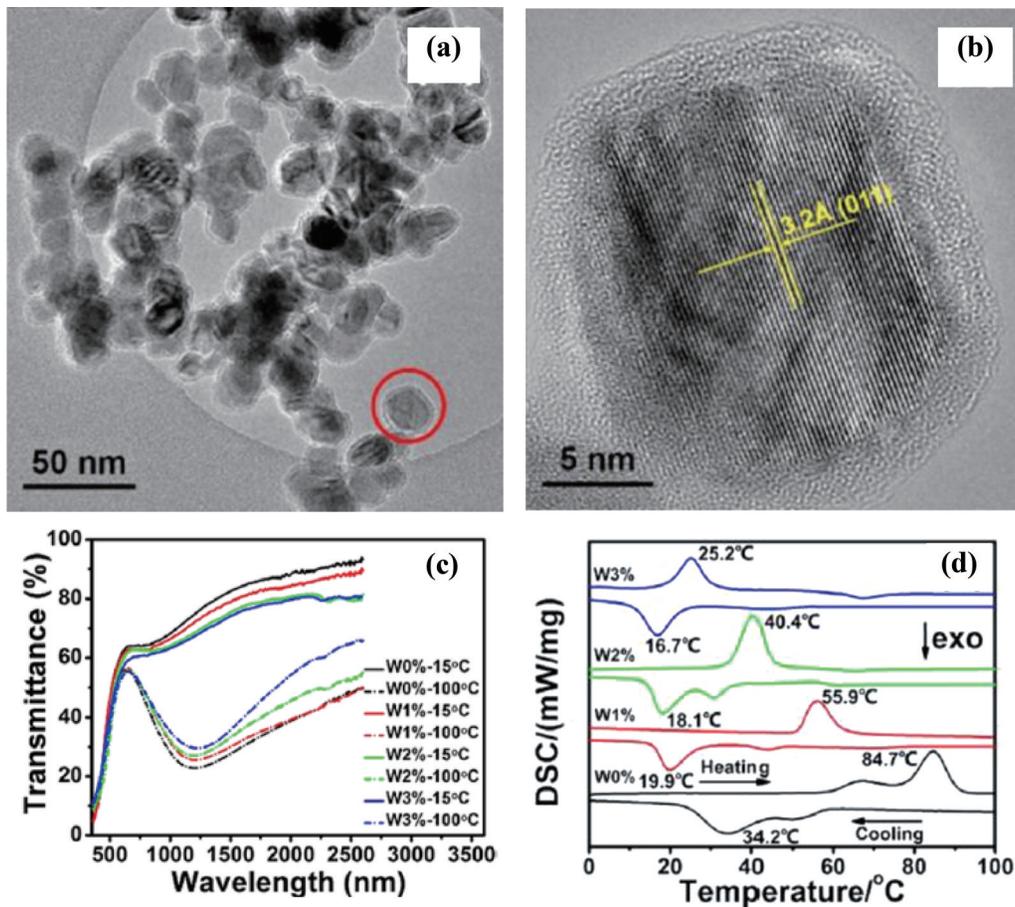


图 10 $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2@/\text{SiO}_2$ 薄膜的 TEM 照片及热色性能^[72]。(a) $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$ 的 TEM 照片; (b) 图 10(a) 中圆圈所包围的纳米颗粒的 HRTEM 照片; (c) $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2@/\text{SiO}_2$ 薄膜在低温和高温时的透过率谱; (d) $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2@/\text{SiO}_2$ 薄膜的 DSC 曲线

Fig. 10 TEM images and thermochromic properties of $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2@/\text{SiO}_2$ films^[72]. (a) TEM images of $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$; (b) HRTEM image of nanoparticle circled in Fig. 10(a); (c) transmittance spectra at low and high temperature of $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2@/\text{SiO}_2$ film; (d) DSC curves of $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2@/\text{SiO}_2$

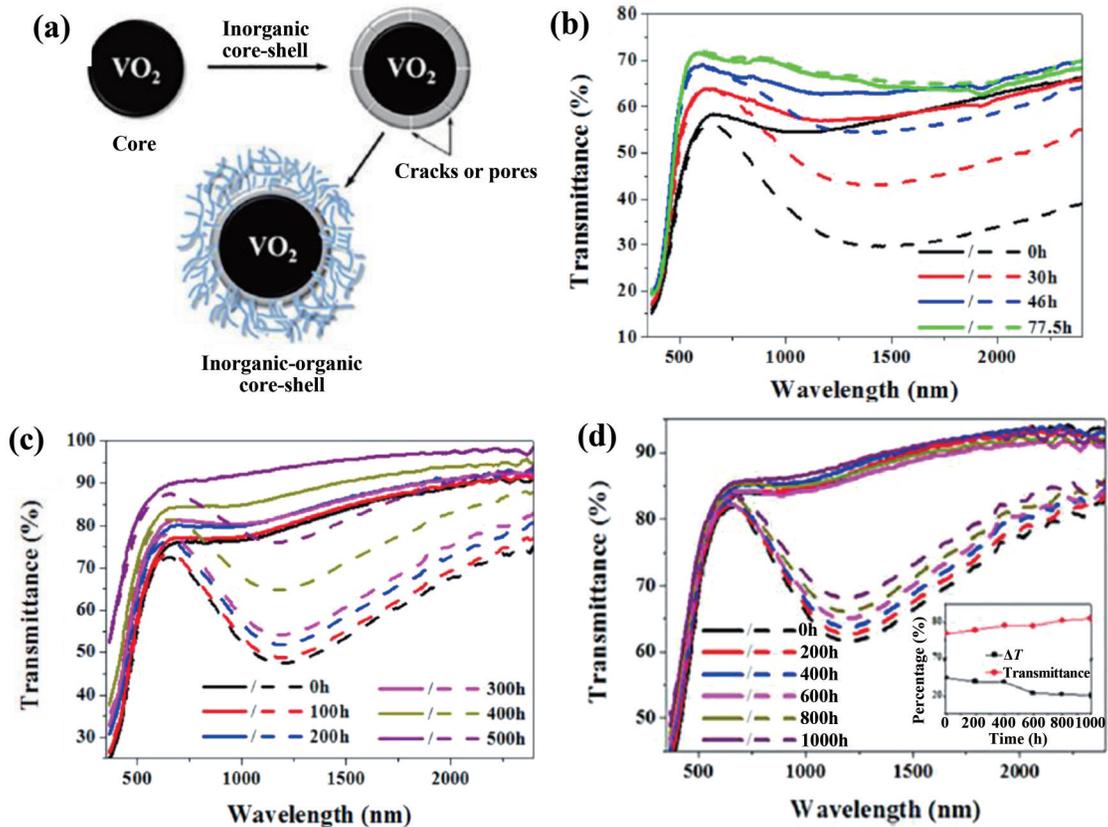


图 11 $\text{VO}_2@MgF_2@PDA$ 核壳复合膜的制备过程及热色性能^[73]。(a) $\text{VO}_2@MgF_2@PDA$ 核壳复合膜的制备过程；(b) VO_2 的稳定性能测试；(c) $\text{VO}_2@MgF_2$ 的稳定性能测试；(d) $\text{VO}_2@MgF_2@PDA$ 核壳复合膜的稳定性能测试

Fig. 11 Synthesis procedures and thermochromic properties of $\text{VO}_2@MgF_2@PDA$ core-shell composite film^[73]. (a) Synthesis procedure of $\text{VO}_2@MgF_2@PDA$ core-shell structure; (b) stability test of VO_2 ; (c) stability test of $\text{VO}_2@MgF_2$; (d) stability test of $\text{VO}_2@MgF_2@PDA$ core-shell composite film

颗粒并将其作为核,然后在核外面包裹一层 MgF_2 以作为壳,再在 MgF_2 外面包裹一层有机物聚多巴胺 (PDA),从而形成无机-有机杂化结构的 $\text{VO}_2@MgF_2@PDA$ 核壳复合膜。他们对薄膜的稳定性能(环境温度为 60°C ,相对湿度为 90%)进行了研究,测试结果如图 11(b)~(d)所示。可以看出,经过 77.5 h 后, VO_2 薄膜基本不再具有热色性能,如图 11(b)所示;经过 500 h 后, $\text{VO}_2@MgF_2$ 薄膜的热色性能出现严重退化,如图 11(c)所示;而经过 1000 h 后, $\text{VO}_2@MgF_2@PDA$ 复合膜的热色性能变化不大,如图 11(d)所示。这表明 $\text{VO}_2@MgF_2@PDA$ 核壳复合膜具有较好的稳定性。

通过以上研究可以看出,在提高 VO_2 薄膜热色性能方面,掺杂、多层膜及复合膜都有优点和缺点。单元素掺杂(尤其是 W 掺杂)能有效降低 VO_2 薄膜的 T_c ,但这往往是以牺牲其光学性能为代价的。多元素共掺杂能在保持光学性能基本不变的前提下,有效降低 VO_2 薄膜的 T_c ,其是提高 VO_2 薄膜热色性

能的一种有效方法。多层膜结构能显著提高 VO_2 薄膜的 T_{lum} ,但对 VO_2 薄膜 ΔT_{sol} 和 T_c 的作用不大,需要借助掺杂来实现 T_c 的降低。复合膜(尤其是核壳结构的复合膜)可以大大提高 VO_2 薄膜的热色性能,是一种非常有效的方法。

4 结束语

自从 20 世纪 80 年代研究人员报道 VO_2 薄膜具有热色性能以来, VO_2 薄膜成为智能窗领域的研究热点。多年来,研究人员在 VO_2 薄膜的制备方法、降低薄膜的 T_c 、提高薄膜的光学性能和稳定性等方面开展了大量的工作,并取得了一些重要进展。然而,大多研究只侧重 VO_2 薄膜的 T_c 、 T_{lum} 、 ΔT_{sol} 、稳定性和颜色等热色性能的某些方面。众所周知, VO_2 薄膜的热色性能是一个统一的整体,只有整体性能达到智能窗的应用标准, VO_2 薄膜才能在实际中得到推广应用。然而,掺杂、多层膜、复合膜等方法在提高 VO_2 薄膜热色性能的某一方面时往往会导致

其他方面的热色性能变差。因此,如何使 T_c 降至室温附近同时得到光学性能好且稳定性高的 VO_2 薄膜是亟待解决的问题。多元素共掺杂与多层膜设计相结合、制备新型 VO_2 基复合膜及开发新的薄膜制备技术是该领域的主要发展方向。

参 考 文 献

- [1] Jiang Y. Current building energy consumption in China and effective energy efficiency measures[J]. *Hv & Ac*, 2005, 35(5): 30-40.
江亿. 我国建筑耗能状况及有效的节能途径[J]. *暖通空调*, 2005, 35(5): 30-40.
- [2] Xu F, Cao X, Luo H J, et al. Recent advances in VO_2 -based thermochromic composites for smart windows[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(8): 1903-1919.
- [3] Kamalisarvestani M, Saidur R, Mekhilef S, et al. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 26: 353-364.
- [4] Wang C, Zhao L, Wang S M, et al. Recent research of vanadium dioxide thin film smart window[J]. *Materials Review*, 2017, 31(S1): 257-262, 272.
王超, 赵丽, 王世敏, 等. 二氧化钒薄膜智能窗的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(S1): 257-262, 272.
- [5] Gao Y F, Cao C X, Dai L, et al. Phase and shape controlled VO_2 nanostructures by antimony doping [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(9): 8708-8715.
- [6] Saeli M, Piccirillo C, Parkin I P, et al. Nano-composite thermochromic thin films and their application in energy-efficient glazing[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(2): 141-151.
- [7] Ji C H, Wu Z M, Wu X F, et al. Al-doped VO_2 films as smart window coatings: reduced phase transition temperature and improved thermochromic performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176: 174-180.
- [8] Wu J, Huang W X, Shi Q W, et al. Effect of annealing temperature on thermochromic properties of vanadium dioxide thin films deposited by organic sol-gel method[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 268: 556-560.
- [9] Kang L T, Gao Y F, Zhang Z T, et al. Effects of annealing parameters on optical properties of thermochromic VO_2 films prepared in aqueous solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(4): 1901-1911.
- [10] Huang Z L, Chen C H, Lü C, et al. Tungsten-doped vanadium dioxide thin films on borosilicate glass for smart window application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 564: 158-161.
- [11] Gong J, Zong R, Li H, et al. Vanadium dioxide based tunable metamaterial broadband absorber in terahertz frequency[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(3): 0316001.
龚江, 宗容, 李辉, 等. 基于二氧化钒的太赫兹超材料动态可调宽带吸收器[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(3): 0316001.
- [12] Li H, Yu J, Chen Z. Broadband tunable terahertz absorber based on hybrid graphene-vanadium dioxide metamaterials[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(9): 0903001.
李辉, 余江, 陈哲. 基于混合石墨烯-二氧化钒超材料的太赫兹可调宽带吸收器[J]. *中国激光*, 2020, 47(9): 0903001.
- [13] Jiang W, Li Y, Chen P Z, et al. Design of thermochromic smart radiation device based on VO_2 phase change [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(1): 0131001.
蒋蔚, 李毅, 陈培祖, 等. 基于 VO_2 相变的热致型智能辐射器设计[J]. *光学学报*, 2017, 37(1): 0131001.
- [14] Babulanam S M, Eriksson T S, Niklasson G A, et al. Thermochromic VO_2 films for energy-efficient windows[J]. *Solar Energy Materials*, 1987, 16(5): 347-363.
- [15] Chang T C, Cao X, Dedon L R, et al. Optical design and stability study for ultrahigh-performance and long-lived vanadium dioxide-based thermochromic coatings[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 256-264.
- [16] Zhan Y J, Xiao X D, Lu Y, et al. Enhanced thermal stability and thermochromic properties of VO_x -based thin films by room-temperature magnetron sputtering [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 174: 102-111.
- [17] Jiang M, Bao S H, Cao X, et al. Improved luminous transmittance and diminished yellow color in VO_2 energy efficient smart thin films by Zn doping[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(4): 6331-6334.
- [18] Ji C H, Wu Z M, Lu L L, et al. High thermochromic performance of Fe/Mg co-doped VO_2 thin films for smart window applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(24): 6502-6509.
- [19] Zhou J D, Gao Y F, Liu X L, et al. Mg-doped VO_2

- nanoparticles: hydrothermal synthesis, enhanced visible transmittance and decreased metal-insulator transition temperature[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(20): 7505-7511.
- [20] Xu G, Jin P, Tazawa M, et al. Tailoring of luminous transmittance upon switching for thermochromic VO₂ films by thickness control[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(1): 186-187.
- [21] Jin P, Xu G, Tazawa M, et al. Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with VO₂ and TiO₂ coatings[J]. *Applied Physics A*, 2003, 77(3/4): 455-459.
- [22] Mlyuka N R, Niklasson G A, Granqvist C G. Mg doping of thermochromic VO₂ films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(17): 171909.
- [23] Kolenatý D, Vlček J, Bárta T, et al. High-performance thermochromic VO₂-based coatings with a low transition temperature deposited on glass by a scalable technique[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 11107.
- [24] Zhu M D, Wang H, Li C, et al. Thickness-modulated thermochromism of vanadium dioxide thin films grown by magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 359: 396-402.
- [25] Chang T C, Cao X, Li N, et al. Facile and low-temperature fabrication of thermochromic Cr₂O₃/VO₂ smart coatings: enhanced solar modulation ability, high luminous transmittance and UV-shielding function[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(31): 26029-26037.
- [26] Brassard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M, et al. Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(5): 051910.
- [27] Ruzmetov D, Zawilski K T, Narayanamurti V, et al. Structure-functional property relationships in rf-sputtered vanadium dioxide thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(11): 113715.
- [28] Wu X F, Wu Z M, Zhang H F, et al. Enhancement of VO₂ thermochromic properties by Si doping[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276: 248-253.
- [29] Zhang H F, Wu Z M, Yan D W, et al. Tunable hysteresis in metal-insulator transition of nanostructured vanadium oxide thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 552: 218-224.
- [30] Ji Y X, Niklasson G A, Granqvist C G, et al. Thermochromic VO₂ films by thermal oxidation of vanadium in SO₂[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 144: 713-716.
- [31] Gu D E, Li Y T, Zhou X, et al. Facile fabrication of composite vanadium oxide thin films with enhanced thermochromic properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 37617-37625.
- [32] Warwick M E A, Binions R. Chemical vapour deposition of thermochromic vanadium dioxide thin films for energy efficient glazing[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 214: 53-66.
- [33] 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.
- [34] Manning T D, Parkin I P. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of tungsten doped vanadium(IV) oxide from VOCl₃, water and WCl₆[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(16): 2554-2559.
- [35] Binions R, Piccirillo C, Parkin I P. Tungsten doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(22/23): 9369-9372.
- [36] Vernardou D, Louloudakis D, Spanakis E, et al. Thermochromic amorphous VO₂ coatings grown by APCVD using a single-precursor[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 128: 36-40.
- [37] Li J, Dho J. Anomalous optical switching and thermal hysteresis behaviors of VO₂ films on glass substrate[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(23): 231909.
- [38] Guo B B, Chen L L, Shi S Q, et al. Low temperature fabrication of thermochromic VO₂ thin films by low-pressure chemical vapor deposition[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(18): 10798-10805.
- [39] Xu Y J, Huang W X, Shi Q W, et al. Effects of porous nano-structure on the metal-insulator transition in VO₂ films[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 259: 256-260.
- [40] Yan J Z, Zhang Y, Huang W X, et al. Effect of Mo-W co-doping on semiconductor-metal phase transition

- temperature of vanadium dioxide film[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(23): 8554-8558.
- [41] Liang Z H, Zhao L, Meng W F, et al. Tungsten-doped vanadium dioxide thin films as smart windows with self-cleaning and energy-saving functions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 124-131.
- [42] Lu W W, Zhao G L, Song B, et al. Preparation and thermochromic properties of sol-gel-derived Zr-doped VO₂ films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 320: 311-314.
- [43] Gao Y F, Wang S B, Kang L T, et al. VO₂-Sb:SnO₂ composite thermochromic smart glass foil[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8234-8237.
- [44] Shen N, Chen S, Chen Z, et al. The synthesis and performance of Zr-doped and W-Zr-codoped VO₂ nanoparticles and derived flexible foils[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(36): 15087-15093.
- [45] Wang N, Goh Q S, Lee P L, et al. One-step hydrothermal synthesis of rare earth/W-codoped VO₂ nanoparticles: reduced phase transition temperature and improved thermochromic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 711: 222-228.
- [46] Xu H Y, Xu K W, Ma F, et al. Hexagonal VO₂ particles: synthesis, mechanism and thermochromic properties[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(18): 10064-10071.
- [47] Ji S D, Zhang F, Jin P. Preparation of high performance pure single phase VO₂ nanopowder by hydrothermally reducing the V₂O₅ gel[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(12): 3520-3526.
- [48] Piccirillo C, Binions R, Parkin I P. Synthesis and characterisation of W-doped VO₂ by aerosol assisted chemical vapour deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(8): 1992-1997.
- [49] Yan J Z, Zhang Y, Liu Y S, et al. Preparation of W doped VO₂ films and study on its thermochromic properties[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(9): 1648-1651.
- 颜家振, 张月, 刘阳思, 等. 掺钨 VO₂ 薄膜制备及其热致相变特性研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(9): 1648-1651.
- [50] Zhang J J, He H Y, Xie Y, et al. Theoretical study on the tungsten-induced reduction of transition temperature and the degradation of optical properties for VO₂[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 138(11): 114705.
- [51] Batista C, Ribeiro R M, Teixeira V. Synthesis and characterization of VO₂-based thermochromic thin films for energy-efficient windows[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 301.
- [52] Piccirillo C, Binions R, Parkin I P. Nb-doped VO₂ thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapour deposition[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 2007(25): 4050-4055.
- [53] Chen S, Dai L, Liu J J, et al. The visible transmittance and solar modulation ability of VO₂ flexible foils simultaneously improved by Ti doping: an optimization and first principle study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(40): 17537-17543.
- [54] Du J, Gao Y F, Luo H J, et al. Significant changes in phase-transition hysteresis for Ti-doped VO₂ films prepared by polymer-assisted deposition[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(2): 469-475.
- [55] Li S Y, Niklasson G A, Granqvist C G. Thermochromic undoped and Mg-doped VO₂ thin films and nanoparticles: optical properties and performance limits for energy efficient windows[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(5): 053513.
- [56] Wang N, Liu S Y, Zeng X T, et al. Mg/W-codoped vanadium dioxide thin films with enhanced visible transmittance and low phase transition temperature [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(26): 6771-6777.
- [57] Soltani M, Chaker M, Haddad E, et al. Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(11): 1958-1960.
- [58] Dietrich M K, Kuhl F, Polity A, et al. Optimizing thermochromic VO₂ by co-doping with W and Sr for smart window applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(14): 141907.
- [59] Zhang D P, Yang K, Li Y, et al. Employing TiO₂ buffer layer to improve VO₂ film phase transition performance and infrared solar energy modulation ability[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 684: 719-725.
- [60] Zhu M D, Qi H J, Wang B, et al. Thermochromism of vanadium dioxide films controlled by the thickness of ZnO buffer layer under low substrate temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 740: 844-851.
- [61] Long S W, Cao X, Sun G Y, et al. Effects of V₂O₅ buffer layers on sputtered VO₂ smart windows:

- improved thermochromic properties, tunable width of hysteresis loops and enhanced durability[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 764-772.
- [62] Xu G, Jin P, Tazawa M, et al. Optimization of antireflection coating for VO₂-based energy efficient window[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 83(1): 29-37.
- [63] Chen Z, Gao Y F, Kang L T, et al. VO₂-based double-layered films for smart windows: optical design, all-solution preparation and improved properties [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95 (9): 2677-2684.
- [64] Xu F, Cao X, Shao Z W, et al. Highly enhanced thermochromic performance of VO₂ film using “movable” antireflective coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(5): 4712-4718.
- [65] Zheng J Y, Bao S H, Jin P. TiO₂(R)/VO₂(M)/TiO₂ (A) multilayer film as smart window: combination of energy-saving, antifogging and self-cleaning functions [J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 136-145.
- [66] Du J, Gao Y F, Luo H J, et al. Formation and metal-to-insulator transition properties of VO₂-ZrV₂O₇ composite films by polymer-assisted deposition [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95 (7): 1604-1609.
- [67] Salamati M, Kamyabjou G, Mohamadi M, et al. Preparation of TiO₂@W-VO₂ thermochromic thin film for the application of energy efficient smart windows and energy modeling studies of the produced glass[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 218: 477-482.
- [68] Schläefer J, Sol C, Li T, et al. Thermochromic VO₂-SiO₂ nanocomposite smart window coatings with narrow phase transition hysteresis and transition gradient width[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 200: 109944.
- [69] Zhu J T, Huang A B, Ma H B, et al. Composite film of vanadium dioxide nanoparticles and ionic liquid-nickel-chlorine complexes with excellent visible thermochromic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(43): 29742-29748.
- [70] Gao Y F, Wang S B, Luo H J, et al. Enhanced chemical stability of VO₂ nanoparticles by the formation of SiO₂/VO₂ core/shell structures and the application to transparent and flexible VO₂-based composite foils with excellent thermochromic properties for solar heat control[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 6104-6110.
- [71] Zhou Y J, Ji S D, Li Y M, et al. Microemulsion-based synthesis of V_{1-x}W_xO₂@SiO₂ core-shell structures for smart window applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(19): 3812-3819.
- [72] Zhu J T, Zhou Y J, Wang B B, et al. Vanadium dioxide nanoparticle-based thermochromic smart coating: high luminous transmittance, excellent solar regulation efficiency, and near room temperature phase transition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(50): 27796-27803.
- [73] Zhao S W, Tao Y, Chen Y X, et al. Room-temperature synthesis of inorganic-organic hybrid coated VO₂ nanoparticles for enhanced durability and flexible temperature-responsive near-infrared modulator application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10): 10254-10261.