

文章编号: 0253-2239(2010)10-2794-06

热致变色纳米节能薄膜红外光学特性

朱慧群^{1,2} 李毅^{1,3} 王海方¹ 俞晓静¹ 周晟¹ 黄毅泽¹
张虎¹ 张伟¹ 孙若曦¹ 张宇明¹

¹ 上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093
(² 五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门 529020; ³ 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093)

摘要 采用室温溅射沉积和空气热氧化方法低本地制备出纳米结构热致变色节能薄膜。利用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、激光拉曼光谱仪和红外光谱分析仪等对其特性进行测试分析,研究了热氧化退火与VO₂薄膜的微观结构和热致红外开关特性的内在关系,找出了直接影响薄膜的晶粒尺寸、晶格结构、组分、热滞回线和红外透射比等的主要因素及其控制方法,获得了最佳工艺参数并在玻璃上制备出高能效的纳米VO₂热致变色节能薄膜。根据X射线衍射谱和拉曼光谱结果,利用相关公式计算得到VO₂的平均晶粒大小约为45 nm。薄膜在2.5 μm波长处相变前后红外透射比差量超过50%,相变温度为39 ℃,可见光透射比约达53%,显示了很好的热致变色性能。

关键词 薄膜;热致变色;红外开关特性;纳米结构;磁控溅射

中图分类号 TN213;O434.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103010.2794

Infrared Optical Properties of Thermochromic Energy-saving Thin Films with Nanostructure

Zhu Huiqun^{1,2} Li Yi^{1,3} Wang Haifang¹ Yu Xiaojing¹ Zhou Sheng¹ Huang Yize¹
Zhang Hu¹ Zhang Wei¹ Sun Ruoxi¹ Zhang Yuming¹

¹ College of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China
² School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen, Guangdong 529020, China
³ Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China

Abstract The low cost nanostructure thermochromic energy-saving thin films are fabricated by magnetron sputtering deposition at room temperature and oxidation in air atmosphere. The film properties are studied through SEM, XRD, Raman spectroscopy and infrared spectrum analyzer. The relation between the oxidation annealing and microstructure and infrared switching characteristics of VO₂ thin films with temperature are analyzed. The major factors which affect the film properties such as the grain size, crystal lattice structure, composition, thermal hysteresis and infrared transmittance and their control methods are obtained. The optimal processing parameters are used to fabricate VO₂ nanostructure thermochromic energy-saving thin films on glass with high energy efficiency. The average grain size of VO₂ nanocrystals is about 45 nm, calculated by the correlation equation based on XRD and Raman spectrometer. The measured results shows that the infrared light transmittance at 2.5 μm is more than 50%, the phase transition temperature is 39 ℃, visible light transmittance is about 53%, and the VO₂ nanostructure energy-saving thin film have good thermochromic properties.

Key words thin films; thermochromism; infrared switching characteristics; nanostructure; magnetron sputtering

收稿日期: 2010-06-17; **收到修改稿日期**: 2010-07-28

基金项目: 国家863计划(2006AA03Z348)、教育部科学技术研究重点项目(207033)、上海市科学技术委员会科技攻关计划项目(06DZ11415)、上海市教育委员会科研创新重点项目(10ZZ94)、广东省自然科学基金(10152902001000025)、广东省科技计划项目(2009B010800012)和上海市研究生创新基金(JWCXSL1001)资助课题。

作者简介: 朱慧群(1965—),女,博士,副教授,主要从事紫外与红外光学材料和光电器件等方面的研究。

E-mail: huiqunzhu@163.com

1 引言

节能窗作为新一代低碳绿色窗户,目前正从单一隔热节能迈向智能化和实用化,如智能窗^[1~4]。用于制造智能窗的节能薄膜可分为热致变色、电致变色、气致变色和光致变色薄膜等几种类型,其中 VO₂ 热致变色节能薄膜是目前极具潜力和实用价值的智能窗材料^[5]。VO₂ 的常规相变温度为 68 ℃,在此温度发生半导体-金属可逆相变,即由低温时的单斜晶系红外透明态,显著变为高温时的四方晶系红外高反射态(金属相),相变前后薄膜在红外波段的光透射比发生突变,而在可见光区的透射比却变化很小。因此 VO₂ 薄膜可随环境温度智能控制太阳辐射强度以实现隔热节能,不影响可视度,不需耗费任何额外能源或气源,特别适合大规模应用于现代智能建筑、大型场馆、汽车和航天器等大面积玻璃幕墙的室内温度的自动调节,可望降低空调能耗 20%~30%^[5~8]。

由于常规微米量级 VO₂ 的相变温度(68 ℃)与室温仍有相当大距离,而且钒的氧化物极易多相并行生长,其化学配比对含氧比例非常敏感,微结构与热致相变光学特性主要依赖于氧化温度和时间,导致制备高红外光透对比度和相变温度接近室温的高质量 VO₂ 的难度非常大^[9,10]。因此,提高薄膜的红外开关特性以提高节能效率,如何降低薄膜的相变温度以提高实用性,以及实现低温成膜以降低成本等,均是目前智能窗领域亟待解决的关键问题。

据报道^[11~13],在非掺杂情况下,利用沉积技术和热氧化处理直接调控薄膜的晶粒尺寸(如纳米量级)、薄膜内部的微结构和组分的方法,能够有效降低薄膜的相变温度,改善 VO₂ 薄膜的红外开关特性,但普遍成膜温度高,导致晶粒尺寸较大且难以控制。本实验进一步尝试降低沉积温度(如不加衬底温度),对低温磁控溅射、空气热氧化温度、热氧化时间和后冷却速率等进行了实验研究和分析比较,通过调节非掺杂薄膜的晶粒尺寸、微结构和组分,有效地降低了 VO₂ 的相变温度,在普通玻璃衬底上研究低温成膜技术对非掺杂纳米量级 VO₂ 薄膜的热致变色节能性能的影响,为进一步制造低成本、高能效、实用化的智能窗玻璃涂层提供一种可借鉴的有效技术途径。

2 实验

应用 JC500-3/D 型磁控溅射镀膜设备,采用直

流磁控溅射法和热氧化工艺在玻璃片上制备了 VO₂ 薄膜。4N 高纯金属钒靶的尺寸为直径 120 mm、厚 5 mm,靶与基片距离 100 mm。所用玻璃衬底依次用丙酮、乙醇和去离子水进行超声清洗,然后用氮气吹干后送入真空室。烘烤温度 100 ℃,本底真空压强小于 10⁻⁴ Pa。在不加衬底温度的条件下,通入纯度优于 99.999% 的高纯氩气,以工作气体流量 80 mL/min、工作压强 0.4 Pa、直流溅射电压 350~400 V 和溅射电流 1.5~3.0 A 等工艺参数低温沉积金属钒薄膜。随后以 320 ℃~430 ℃进行热氧化退火 2~4 h,鉴于探索低成本工艺,所有样品的热氧化退火过程均在空气中进行,不另通入任何气体。

透射和反射光谱测试采用了美国 Perkin Elmer 公司 Lambda 9 型 UV/VIS/NIR 分光光度计(280~3200 nm),日本 Yokogawa 公司生产的 AG6370 型光谱分析仪和 AQ4305 白光源, KER3100-08S 精密恒温工作台等。样品的形貌分析测量采用 FEI 公司生产的 NoVaTM Nano SEM 430 型超高分辨率热场发射扫描电子显微镜(SEM)。样品的 X 射线衍射(XRD)分析采用北大青鸟集团生产的 BD90 型 X 射线衍射仪。样品的室温拉曼(Raman)光谱测量采用法国 JY 公司的 LabRAM HR UV-NIR 型激光共焦显微拉曼光谱仪。

3 结果与讨论

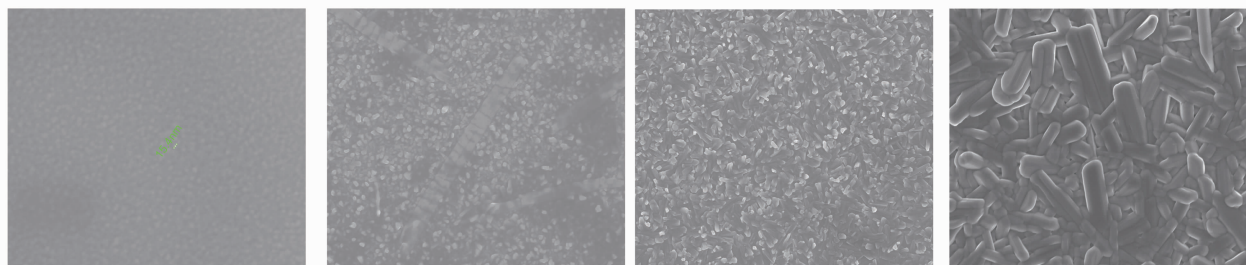
为了研究热氧化对薄膜组分和微结构的影响,将一厚度为 300 nm 的 V 薄膜[图 1(a)所示]分割成多个试样,分别以不同温度不同时间进行空气热氧化,退火生成 VO₂ 后,对所得样品进行了 SEM, XRD 和 Raman 光谱分析。

图 1 是以 30000 倍放大的 VO₂ 薄膜表面形貌 SEM 图。图 1(b), (c), (d) 为样品 b, c, d 的 SEM 图片,分别以 360 ℃, 380 ℃ 和 400 ℃ 热氧化退火 4 h。

从图 1 中可以看出,样品 b 表面较平整,晶团尺寸较小,垂直衬底生长,部分区域未形成氧化物晶团,金属相形貌依稀可见,这是由于退火温度 t_a 较低,吸附的 O 原子和薄膜层内 V 原子能量不足,热氧化不够充分所致;原子动能小也影响岛间扩散,因而样品 b 晶团较小。样品 c 由于 t_a 升高,增大了 V, O 原子动能,加强了 V-O 的键合作用,同时岛间扩散能量增加,促使 VO₂ 晶粒集结形成晶团,导致晶团尺寸变大,呈现规则的长方形片状。样品 d 表面较粗糙,与样品 b, c 相比,其晶团尺寸提高 5~8 倍,

一些大晶团宽度约达 400 nm,呈长形片状,多种取向和多晶结构非常明显。图 1 显示,热氧化条件不同,所得样品的表面形貌和晶团尺寸不同,生长取向

也不一致,随着 t_a 升高,VO₂ 晶团尺寸明显增大,表面粗糙度增加。



(a) V film before annealing (b) VO₂ film annealed at 360°C for 4h (c) VO₂ film annealed at 380°C for 4h (d) VO₂ film annealed at 400°C for 4h

图 1 V 和 VO₂ 薄膜的 SEM 图

Fig. 1 SEM patterns of the V film and VO₂ films

图 2 为样品 XRD 图谱。靶源为 CuK α , $\lambda = 0.15405$ nm,工作电流和电压分别为 30 A 和 36 kV,采用常规的 θ 与 2θ 同步转动扫描方式。

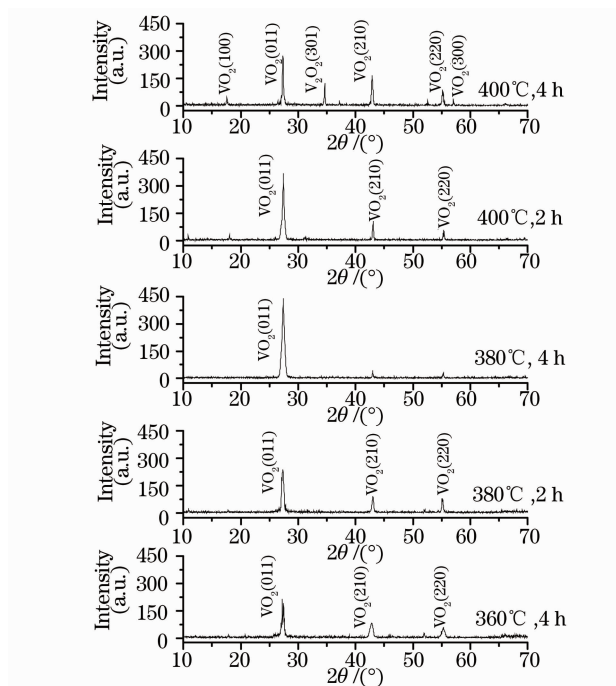


图 2 VO₂ 薄膜的 X 射线衍射图

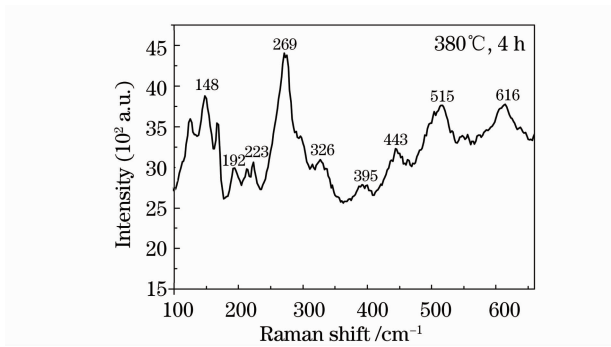
Fig. 2 XRD spectra of the VO₂ films

从图 2 中可看出,经 360 °C ~ 400 °C 热氧化退火后,V 氧化反应产物主要是由 VO₂ (011) 构成的金红石结构薄膜。以 360 °C 退火 4 h 后,薄膜出现 3 个主要衍射峰,峰位角 2θ 约在 28°,42°,55° 附近,分别表征为 VO₂ (011), (210), (220) 晶面的衍射,呈多晶态。380 °C 退火 2 h,衍射峰强增大,半峰全宽 (FWHM) 收窄。380 °C 退火 4 h, (210) 和 (220) 峰基本消失,薄膜呈 (011) 高度取向。400 °C 退火 2 h 后,薄膜结构与 380 °C 退火 4 h 的接近,但 (210) 和

(220) 峰再度出现。400 °C 退火 4 h 后,薄膜的 (011) 峰减弱, (210) 和 (220) 峰增强,出现 V₂O₅ (301) 峰和 VO₂ (100), VO₂ (300) 峰,形成多种成分并存的多晶薄膜,衍射峰 FWHM 窄化。

由此可见,这些厚度相同的样品在吸附氧进行 V-O 合成中,各种价态的钒氧化物竞争生长,只有在 380 °C 退火 4 h 时(样品 c)才出现 VO₂ 结构的 (011) 准单晶相,该样品的 (011) 峰位对应的 2θ 角为 27.54°,比无应力粉末的峰位 (27.83°) 小,说明 VO₂ 晶体中有内应力存在,根据布拉格公式,可计算出晶面间距 $d = 0.32362$ nm,比无应力粉末的 d 值 (0.32034) 大,VO₂ 晶体中的内应力表现为切向压应力,这主要是热氧化退火时薄膜中的晶粒集集成晶团,晶粒内的氧空位移向表面消失,V 填隙原子移向表面与 O 结合等,使薄膜收缩产生的切向压应力。该峰 FWHM 为 0.19°,根据谢乐 (Scherrer) 公式可估算出对应的晶粒平均直径 D 约为 45 nm。因此,低温溅射法与适宜的空气热氧化退火工艺相结合,可以制备高取向生长的纳米量级的 VO₂ 薄膜。

图 3 为样品 c 的室温拉曼光谱。从图 3 中可看出,该样品的拉曼光谱存在多个明显的峰,分别在 148,192,223,269,326,395,443,515 和 616 cm⁻¹ 位置附近。269 cm⁻¹ 处峰强最大,为点阵模式的 -V⁴⁺-O-V⁴⁺-桥键振动引起的峰^[14]。对比粉末相 VO₂ 的拉曼谱数据库和 Aronov 等^[5,15] 的结果,与其参考标准峰位 148,198,229,259,312,392,500 和 611 cm⁻¹ 吻合得相当好,说明样品 c 的主要结构是 VO₂ 的特征结构。弱小峰带可能为空气中 N 原子和 O 原子在晶格中形成的缺陷所致。与标准峰位对比,发生频移的较强峰在 269, 515 和 616 cm⁻¹ 位置,其对应的频移量 $\Delta\omega$ 分别为 10,15 和 5 cm⁻¹。根据公式^[16]

图3 VO₂ 薄膜的拉曼光谱Fig. 3 Raman spectra of the VO₂ film

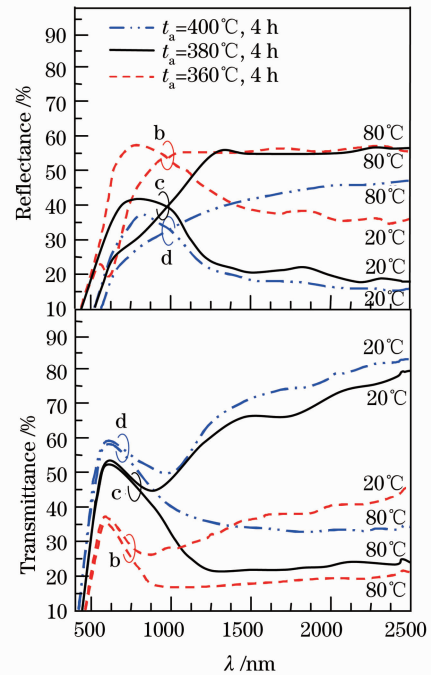
$$D = 2\pi \sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}}$$

可计算出该峰位对应的晶粒的平均尺寸。式中 B 为一常数,其取值可利用上述 XRD 测量结果估算的平均粒径 D 和主峰频移量 $\Delta\omega = 10 \text{ cm}^{-1}$ 代入上式测定。

计算结果表明,上述峰位对应的晶粒大小分别为 43, 35 和 61 nm, 忽略各晶态的峰强、晶团的形状等差异,综合估算出该样品的平均晶粒直径 D 约为 46 nm, 这与本文 XRD 估算的结果几乎一致。上述微结构分析结果表明,热氧化退火的温度和时间直接影响薄膜的形貌、结晶质量、相结构、VO₂ 组分和晶粒尺寸,合适的退火条件是形成高质量 VO₂ 晶体薄膜的关键。

为进一步研究空气热氧化与 VO₂ 薄膜红外光开关特性的关系,对图 1 中样品 b, c 和 d 进行了热致相变光学特性测试。图 4 分别为样品 b, c 和 d 的光谱反射率和透射比曲线。观察发现,样品在红外波段的反射率 R 和透射比 T 随温度变化显著。图 4 中,样品 b 的颜色为深蓝色,由于大部分光被吸收及反射,导致可见光与红外光波段的透射比 T 较低,在大于 $1.25 \mu\text{m}$ 波段,低温时 (20°C) 透射比 T 约为 $30\% \sim 40\%$, 高温时 (80°C) T 约为 $16\% \sim 20\%$; 在 $2.5 \mu\text{m}$ 附近高低温的光透射比差量 ΔT 仅 20%。样品 c 呈褐黄色,在大于 $1.25 \mu\text{m}$ 波段,低温时 R 约 20%, T 为 $50\% \sim 75\%$, 呈低反高透态; 高温时 T 约 20%, R 约 55%, 呈低透高反态; 在 $2.5 \mu\text{m}$ 附近 $\Delta T > 50\%$; 而可见光透射比峰值约达 53%, 基本不随温度变化,这种特性对于在建筑和汽车方面的智能节能应用十分有意义。样品 d 呈浅橙色,其热反射性能下降,透射比曲线上移,红外波段低温时 $T > 50\%$, 高温时 T 约 35%; $\Delta T < 45\%$, 明显收窄。

为比较样品 b, c 和 d 的透射比 T 与温度 t 的变

图4 不同退火温度的 VO₂ 薄膜的反射和透射光谱Fig. 4 Reflectance and transmittance spectra of VO₂ films with different annealing temperature

化关系,分析样品在波长 $1.5 \mu\text{m}$ 处的热致相变周期及其 $T-t$ 曲线,即透射比热滞回线,如图 5 所示。图中可见,样品 b, c 和 d 在低温时的透射比 T 分别约为 36% , 66% 和 72% , 高温时 T 分别约为 17% , 22% 和 34% , ΔT 分别约为 19% , 44% 和 38% ; 热滞回线中心为相变点,相变温度 t_c 分别约为 45°C , 39°C 和 51°C ; 弛豫宽度分别约 15°C , 6°C 和 10°C 。

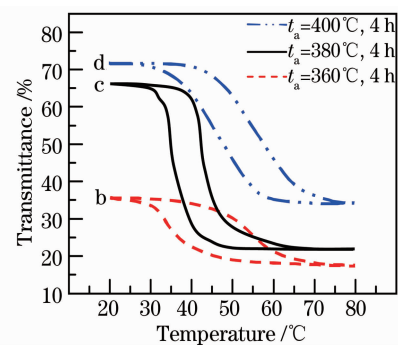
图5 VO₂ 薄膜在 $1.5 \mu\text{m}$ 处的透射比热滞回线Fig. 5 Curve of transmittance-temperature hysteresis at $1.5 \mu\text{m}$ of VO₂ films

图 4 和图 5 表明,相同的 V 薄膜试样以不同温度退火 4 h 后,形成的 VO₂ 薄膜的 T , ΔT , t_c , 热滞回线宽度和形状等均明显不同。图 5 中,样品 b 由于晶化度不高、氧化不足,导致 Z 字形的 V-V 键不完善,造成 V⁴⁺ 离子不同程度的缺失,使 ΔT 降低; 另一方面,晶化度不高,意味存在大量缺陷对光子的

无效吸收和漫散射,导致 T 较小。这二方面的结果使热滞回线平而宽,弛豫宽度大。至于样品 d,由于出现 VO_2 和 V_2O_5 并存的多晶混合相, VO_2 组分偏低致使 ΔT 降低,而且较高温度退火促使晶粒融合成结构紧密的大晶团,影响热红外响应,因而热滞回线不如高取向生长的样品 c 的窄和陡峭。此外,低于 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 或超过 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 4 h 的同批试样,由于其晶格极不完善或形成其他相的钒氧化物,没有热致相变特性。综上所述,样品 c 的热反射性能好,相变温度低,红外开关效应明显,热滞回线陡峭,其热致变色节能性能比本实验室前期所得的微米级 VO_2 薄膜明显提高,表 1 给出了样品 c 与的微米结构 VO_2 薄膜的红外光学性能比较。

表 1 VO_2 纳米和微米薄膜的红外光学性能比较
Table 1 Infrared optical properties comparison of our VO_2 nano-film and micro-film

VO_2 properties	Sample c	Compare films
Average grain size D/nm	45	1000~2000
Phase transition temperature $t_c/^\circ\text{C}$	39	68
Visible light transmittance $T/\%$	53	40
Transmittance variation at $1.5\text{ }\mu\text{m}\ \Delta T/\%$	44	32

作为智能窗材料,薄膜厚度是一个很重要的因素。为了研究膜厚与微结构和红外开关特性的关系,改变沉积 V 薄膜的厚度,以不同退火温度 t_a 进行空气热氧化 4 h,得到 100,300 和 500 nm 的 VO_2 薄膜及其在 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 处的 $\Delta T-t_a$ 曲线,如图 6 所示,随着膜厚的增加, ΔT 峰值向高 t_a 方向移动。图 6 中插图为三种厚度的薄膜在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 4 h 后的透射比热滞回线,插图中明显看出 300 nm 薄膜(样品 c)的相变温度 t_c 最低,说明薄膜过薄容易出现过氧化现象而导致相结构和组分不理想,薄膜过厚则其

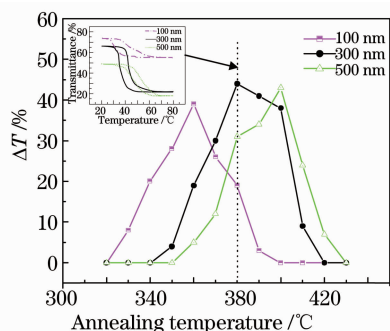


图 6 不同厚度 VO_2 薄膜在 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 处的 $\Delta T-t_a$ 曲线
Fig. 6 Curve of transmittance variation-annealing temperature at $1.5\text{ }\mu\text{m}$ of VO_2 films with different thickness

外部热传导几何距离大,内部晶团较大,晶界间隙大,二者均存在较大的温度梯度,影响晶面间能量传递,导致 t_c 升高。因此不同厚度的薄膜应匹配以不同的热氧化退火温度和时间等,以控制薄膜微结构和组分。

4 结 论

综上所述,本实验可得到结论如下:

1) 在普通玻璃衬底上低温溅射沉积金属 V 薄膜,再空气热氧化退火,可以成功制备出具有低相变温度和高红外透射比差量的纳米结构 VO_2 薄膜,为智能窗材料提供一种成本低、能效高、简易实用的有效制备技术。

2) XRD, SEM, Raman 等微结构分析表明,不同的热氧化反应条件直接改变 VO_2 薄膜的形貌、晶粒尺寸、相结构、薄膜内应力和薄膜成色均匀性等,从而影响薄膜的红外光学特性及其热致变色节能效率。

3) 光谱透射比分析显示, VO_2 薄膜的相变温度 t_c ,红外热反射率 R ,变温红外透射比 T 和相变前后的 ΔT 等均与热氧化退火密切相关。对厚度 300 nm 的 V 薄膜, $380\text{ }^\circ\text{C}$ 空气热氧化退火 4 h 为最佳工艺参数,可获得相变温度约 $39\text{ }^\circ\text{C}$,在 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 附近 ΔT 约达 44%,在 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 附近 ΔT 超过 50% 的高(011)取向的纳米结构 VO_2 薄膜。

4) 发现了热氧化温度随着膜厚的增加而增加。在相同的热氧化退火工艺参数下, VO_2 薄膜光透射比热滞回线随膜厚的减少而变宽,相变温度则随膜厚的增加而升高。

参 考 文 献

- 1 M. Soltani, M. Chaker. E. Haddad *et al.*. Thermochromic vanadium dioxide smart coatings grown on Kapton substrates by reactive pulsed laser deposition[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2006, **24**(3): 612~617
- 2 Wang Huaiyi, Diao Xungang, Wang Wuyu *et al.*. Fabrication of all-inorganic smart window device by cooling substrate with liquid nitrogen and study on its performance[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(5): 1424~1430
王怀义,刁训刚,王武育等.液氮冷却法全无机智能窗器件的制备及其性能研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(5): 1424~1430
- 3 Manfredi Saeli, Russell Binions, Clara Piccirillo *et al.*. Templated growth of smart coatings: hybrid chemical vapour deposition of vanadyl acetylacetonate with tetraoctyl ammonium bromide[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **255**(16): 7291~7295
- 4 C. G. Granqvist, P. C. Lansaker, N. R. Mlyuka *et al.*. Progress in chromogenics: new results for electrochromic and thermochromic materials and devices[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, **93**(2): 2032~2039
- 5 Joyeeta Nag, R. F. Haglund Jr. Synthesis of vanadium dioxide

- thin films and nanoparticles[J]. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2008, **20**(26): 264016
- 6 Wang Haifang, Li Yi, Yu Xiaojing *et al.*. Study on temperature dependence of infrared optical properties of vanadium dioxide thin film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1522~1526
王海方, 李毅, 俞晓静等. 二氧化钒薄膜的变温红外光学特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1522~1526
- 7 F. B. Dejene, R. O. Ocaya. Electrical, optical and structural properties of pure and gold-coated VO₂ thin films on quartz substrate[J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**(2): 508~512
- 8 Liu Zhonghua, He Jie, Meng Qingkai *et al.*. Effect of vacuum on preparation and optical and electrical properties of VO₂(B) film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9): 1370~1374
刘中华, 何捷, 孟庆凯等. 真空度对 VO₂(B)型薄膜制备及光电特性的影响[J]. *中国激光*, 2008, **35**(9): 1370~1374
- 9 Changhyun Ko, Shriram Ramanathan. Effect of ultraviolet irradiation on electrical resistance and phase transition characteristics of thin film vanadium oxide[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(10): 106104
- 10 Changhyun Ko, Shriram Ramanathan. Stability of electrical switching properties in vanadium dioxide thin films under multiple thermal cycles across the phase transition boundary[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(8): 086105
- 11 Li Yi, Yi Xinjian, Zhang Tianxu. Nanostructure and thermo-optical properties of vanadium dioxide thin films [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(12): 719~721
- 12 Wang Hongchen, Yi Xinjian, Li Yi. Fabrication of VO₂ films with low transition temperature for optical switching applications [J]. *Opt. Commun.*, 2005, **256**(4-6): 305~309
- 13 Chen Sihai, Ma Hong, Dai Jun *et al.*. Nanostructured vanadium dioxide thin films with low phase transition temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(10): 101117~101119
- 14 Tang Zhenfang, Zhao Jian, Wei Hong *et al.*. Preparation of vanadium dioxide thin film by RF magnetron sputtering method [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2008, **37**(1): 88~92
唐振方, 赵健, 卫红等. 射频磁控溅射工艺制备二氧化钒 [J]. *人工晶体学报*, 2008, **37**(1): 88~92
- 15 Yuan Hongtao, Feng Kecheng, Zhang Xianhui *et al.*. Non-stoichiometry on Raman spectra of VO₂ films[J]. *J. Functional Materials*, 2006, **37**(2): 241~242
袁宏韬, 冯克成, 张先徽等. 非理想配比二氧化钒薄膜喇曼光谱研究[J]. *功能材料*, 2006, **37**(2): 241~242
- 16 Wang Yinyue, Zheng Shukai, Yang Yinghu *et al.*. Estimation of crystal-size of nc-Ge by Raman scattering spectra[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(9): 1265~1268
王印月, 郑树凯, 杨映虎等. 用拉曼散射光谱估算纳米 Ge 晶粒平均尺寸[J]. *光学学报*, 1998, **18**(9): 1265~1268