

引用格式: SHI Qianqian, WANG Jiang, CHENG Guanghua. Preparation Technology and Application of Vanadium Dioxide Thin Films (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(10):1016002

石倩倩, 王江, 程光华. 二氧化钒薄膜的制备技术及应用进展(特邀)[J]. 光子学报, 2022, 51(10):1016002

二氧化钒薄膜的制备技术及应用进展(特邀)

石倩倩^{1,2}, 王江¹, 程光华¹

(1 西北工业大学 光电与智能研究院, 西安 710072)

(2 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710119)

摘要: 二氧化钒具有从金属相到绝缘体相发生可逆相变的特性, 在 68°C, 分子结构从单斜结构转换成金红石结构, 同时伴随着光学、电学和热学性质的快速突变, 使得二氧化钒被广泛应用于热光调控、光学防护、红外伪装、离子电池和化学传感等领域。本文总结了二氧化钒薄膜新颖的制备技术、研究现状以及各种技术的优缺点, 分析了应力、掺杂、缺陷等因素对二氧化钒相变特性的显著影响, 归纳了二氧化钒的相变机理和支持相关相变机理的证据, 列举了二氧化钒在不同热门领域中的应用, 并对二氧化钒的发展方向和应用前景进行了总结和展望。

关键词: 二氧化钒; 薄膜; 金属-绝缘体相变; 晶型结构; 制备技术

中图分类号: TB43

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20225110.1016002

0 引言

自从 1959 年 MORIN F J^[1]首次发现氧化钒(Vanadium oxides, VO_x)具有金属-绝缘体相变(Metal-Insulator Transition, MIT)特性以来, 氧化钒的相变机理及应用研究就引起了材料科学领域的广泛关注。到目前为止, 对 MIT 产生机理的解释有三种: 1) 电子关联驱动的 Mott 转变^[2]; 2) 晶体结构驱动的 Peierls 转变^[3]; 3) 电子关联与晶体结构共同驱动相变的理论^[4]。氧化钒的应用研究也从早期的光致变色玻璃窗^[5]、激光防护^[6]、光电开关^[7]扩展到现在的传感器^[8]、太赫兹调制器^[9]、热储存器件^[10]等。

钒的化学键中具有独特的 3d 轨道杂化, 使其表现出多重价态的特性(+2、+3、+4、+5), 因此钒的氧化物类型众多, 包括 VO、V₂O₃、VO₂、和 V₂O₅等 12 种^[11]。在这 12 种氧化物中, 由于 VO₂和 V₂O₅具有微电子器件所需的化学稳定性, 因此, 对 MIT 的特性、机理及应用研究主要集中在 VO₂和 V₂O₅这两种钒的氧化物。由于 VO₂的相变温度为 68°C, 较 V₂O₅的相变温度 257°C^[12]而言更接近室温, 在热控制方面的应用潜力更大, 所以对 VO₂的研究更为广泛。当温度升至 68°C 时, VO₂迅速由绝缘相的单斜结构转变为金属相的金红石结构, 它的电阻率下降 3~5 个数量级, 红外波段的光学透过率由高透射变为高反射状态^[13]。因此, 基于 MIT 特性的 VO₂被广泛应用于智能窗^[14]、储存器件^[15, 16]、光电器件^[17]等领域。

由于 VO₂中 V 离子不是最高价态, 很难保证可以制备出高纯度的 VO₂薄膜。因此, 如何制备出高纯度、高质量的 VO₂薄膜, 是限制其应用的关键难题。VO₂薄膜质量的好坏与器件的性能优良有直接关系, 这就需要研究人员根据器件应用需求, 选择合适的制备技术及优化工艺, 最终获得高质量的 VO₂薄膜。因此, 研究 VO₂薄膜的制备技术是后续应用开发奠基性的一步, 具有十分重要的研究意义。

本文总结了钒的氧化物的基本特性, 详细介绍了近十年来 VO₂薄膜的制备技术及应用进展, 对比分析了 MIT 机理, 展望了 VO₂薄膜的制备、机理与应用的发展方向。

基金项目: 国家自然科学基金(No.61875226), 陕西省自然科学基金(No.2022JQ-013)

第一作者: 石倩倩(1994—), 女, 硕士, 主要研究方向为氧化钒材料的制备与应用。Email: shiqianqian@opt.ac.cn

共同第一作者: 王江(1988—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光电薄膜器件的制备与应用。Email: wjiang@nwpu.edu.cn

通讯作者: 程光华(1976—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为超快激光技术及超快微纳加工技术。Email: guanghuacheng@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2022-07-26; 录用日期: 2022-10-09

http://www.photon.ac.cn

1 VO₂的结构特征和相变机理

1.1 晶体结构

VO₂是多晶型结构的二元化合物,包括VO₂(B)、VO₂(A)、VO₂(R)、VO₂(D)、VO₂(C)和VO₂(P)等^[18, 19]。但在VO₂的众多晶型结构中,只有VO₂(M)向VO₂(R)的转变是可逆的,而VO₂的应用意义也源于它在68°C时发生可逆的相变。VO₂在相变前后的晶体结构如图1所示^[20]。VO₂(M)为单斜结构,被认为是金红石结构发生轻微扭曲的结构。VO₂(M)的空间群为P21/c,具体晶胞参数为 $a=5.743 \text{ \AA}$, $b=4.157 \text{ \AA}$, $c=5.375 \text{ \AA}$, $\beta=122.6^\circ$,其中 $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$ 。VO₂(R)为金红石结构,稳定存在于68~1540°C。VO₂(R)的空间群为P42/mmm,晶胞参数为 $a=4.530 \text{ \AA}$, $b=4.530 \text{ \AA}$, $c=2.869 \text{ \AA}$ ^[18]。

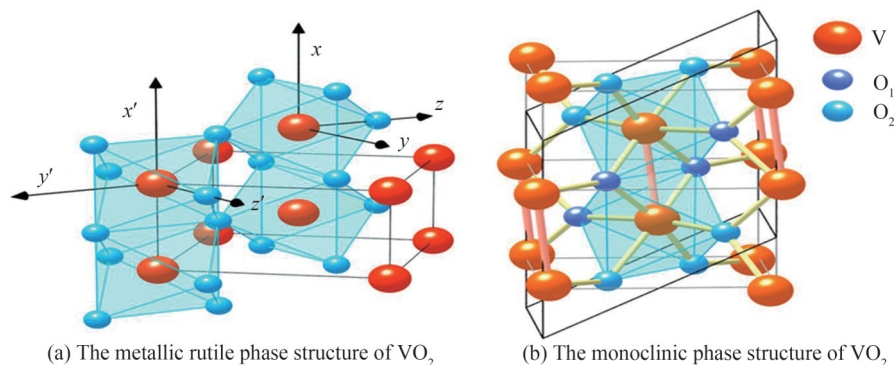


图1 VO₂的晶体结构^[20]

Fig. 1 The crystal structure of VO₂^[20]

在高温金属相VO₂(R)中,VO₂具有类似于矿物金红石的四方晶体结构,每个V与六个最近的O配位,形成八面体。在低温单斜相VO₂(M₁)中,V原子偏离顶角位置与不同类型的O原子结合,V原子发生二聚,形成长短交替的V-V键。交替的V-V键长分别为 3.12 \AA 和 2.65 \AA 。这一特点打破了金属相的对称性,之前对称的八面体也被扭曲。

1.2 相变机理

钒的电子构型为[Ar]3d³4s²,在其所形成的化学键中具有独特的3d轨道杂化。1971年,GOODENOUGH J B等^[21]根据晶体场理论和轨道理论解释了VO₂的相变现象。VO₂的低温单斜相M₁与高温金红石相R的电子结构如图2。在高温金红石相能带结构中, π^* 能带与 $d_{||}$ 能带部分重叠,且费米能级 E_F 落在能带重叠范围内,显示出金属性。而在低温单斜相中,能带发生两个显著的变化:1) π^* 能带升高到费米能级以上,使得 $d_{||}$ 能带呈现半满状态,2) $d_{||}$ 能带劈裂成两个能带,分别为 $d_{||}$ 和 $d_{||}^*$ 能带。在 $d_{||}$ 和 π^* 之间形成了一个带宽为0.7 eV的禁带,费米能级 E_F 恰好落在禁带中间,使得低温单斜相表现出绝缘性。

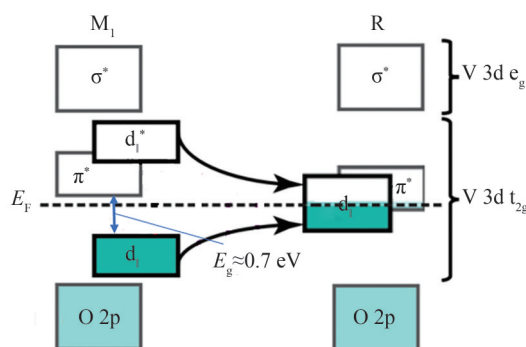


图2 VO₂单斜相(M₁)和金红石相(R)的电子结构^[21]

Fig. 2 Electronic structure of VO₂ monoclinic(M₁)phase and rutile(R) phase^[21]

到目前为止,已有大量针对VO₂相变机理的研究,但始终没有一个确切统一的说法。其研究机理主要

分为三种:第一种是电子-电子关联机理,即电子关联驱动的 Mott 转变^[2];第二种是电子-声子作用机理,即晶体结构驱动的 Peierls 转变^[3];第三种是电子关联与晶体结构共同驱动 VO₂ 相变^[4]。

QAZILBASH M M 等^[2]利用近场红外扫描显微镜对 VO₂ 样品表面进行成像,在红外频率为 940 cm⁻¹ 的条件下获得处于相变温度附近 VO₂ 从绝缘体过渡到金属状态的图像。温度为 341 K 时,VO₂ 呈现绝缘体状态,随着温度升高,逐渐出现纳米级金属水坑、金属纳米簇,然后形成金属岛状结构。当温度升至 360 K 时,绝缘到金属的转变已经完成,图像中已看不到绝缘状态。结合远场红外光谱分析发现,新出现的金属水坑比绝缘相拥有更强的近场散射,这是多体库仑相互作用导致的电子关联的特征,由此证明 VO₂ 的 MIT 相变为 Mott 转变。此外,JAGER M F 等^[22]用飞秒极紫外瞬态吸收谱追踪 VO₂ 中的绝缘-金属相变过程,结果证明 VO₂ 的相变倾向于 Mott 转变。该技术可以实时观察块体材料跟踪其绝缘相和金属相的光激发过程,探测金属相的后续弛豫。FXTAS 提供的时间分辨率接近于宽带可见光单光子激发的傅里叶极限。通过追踪飞秒激光脉冲激发下单光子的相变,发现相变的时间尺度为 26 ± 6 fs。而电子-声子作用机理驱动的 Peierls 转变最快也只在 ps 量级,因此该实验否定了 VO₂ 的 Peierls 转变。

YAO T 等^[23]利用温度可调的原位 X 射线吸收精细结构谱和密度泛函理论计算结合的方法,对 VO₂ 进行加热-冷却循环,探究相变温度附近 VO₂ 的相变。如图 3 所示,研究发现,VO₂ 在发生相变时,V-V 键扭转角 δ 随着温度升高而急剧减小。扭转角与电阻一样,都呈现出热滞回线,这说明 VO₂ 的 MIT 相变是晶体结构转变与电子关联驱动共同作用发生的。而由于晶格振动周期远大于相变所需的时间,所以关于结构驱动的 Peierls 转变的假设受到质疑。然而 VO₂ 的金属-绝缘体转变过程折射率变化极大,直觉上更应该是结构改变,而不是电子态的改变;界面效应和缺陷态成为一个新的关注点。另外,在超快光学实验中,光激发引起的电子和空穴的群体产生了一个高度非平衡的等离子体,相变可能是晶格电位变化产生,而不同于热激发绝缘体到金属态的转变。

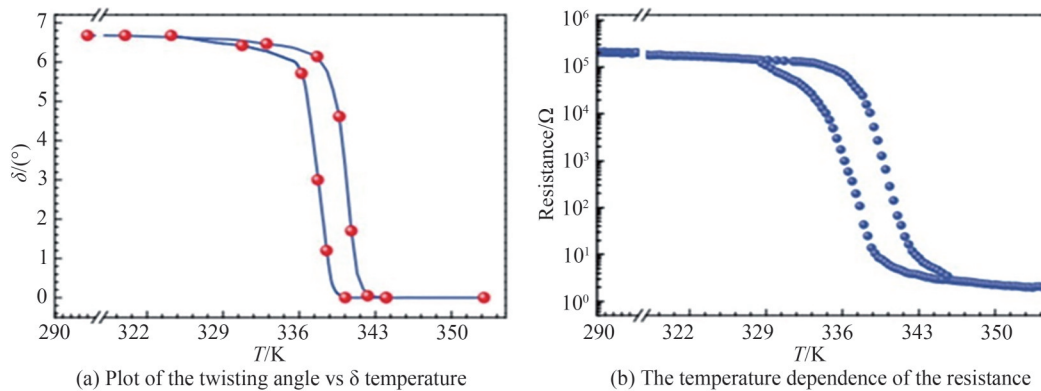


图 3 扭转角 δ 和电阻 R 随温度变化的曲线图^[23]

Fig. 3 Plot of the twisting angle δ vs temperature and the temperature dependence of the resistance^[23]

2 VO₂ 薄膜的制备技术

VO₂ 的相变属于一级可逆相变,在相变前后会产生系数为 0.44% 的体积膨胀,使得块体 VO₂ 材料容易发生崩裂,而 VO₂ 薄膜材料在相变时不会发生体积变化^[24-25]。因此,薄膜形态是 VO₂ 最适宜应用的形式。VO₂ 薄膜的制备方法众多,目前常见的方法有磁控溅射法、脉冲激光沉积法(Pulsed Laser Deposition, PLD)、化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)、常压化学气相沉积(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, APCVD)、分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)、水热法、溶胶-凝胶法(Sol-gel)、电子束蒸发法等^[26-33]。除了这些常见的方法外,还有许多较为新颖的制备技术,如高能脉冲磁控溅射技术、原子层沉积技术、喷墨打印技术、喷雾热解技术、以及激光直写技术等。本章将对这些新颖的技术进行详细介绍,并对其优缺点进行简要阐述。

2.1 高能脉冲磁控溅射技术

高能脉冲磁控溅射技术(High-Power Impulse Magnetron Sputtering, HiPIMS)是在传统磁控溅射技术

基础上发展起来的一种采用脉冲供电方式的新兴技术。与传统磁控溅射方法相比,高能脉冲磁控溅射的等离子体密度(10^{19} m^{-3})是传统磁控溅射(10^{15} m^{-3})的 10^4 倍^[34]。因此,该技术可以制备出均匀致密、与基底结合牢固的薄膜。HiPIMS技术除了具有高电离率,低占空比的特点,还可以在较低的制备温度下得到 VO_2 薄膜。目前已成功在 275°C 温度下利用该方法在玻璃^[35]和柔性基底上^[36]沉积得到高质量的 VO_2 薄膜,这一温度明显低于传统的 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 。此外,LOQUAIS等^[37]研究发现,利用HiPIMS技术制备的 VO_2 薄膜具有较高的环境稳定性。

如图4所示,与传统的射频磁控溅射(Radio Frequency Magnetron Sputtering, RFMS)相比,利用HiPIMS技术制备获得的 VO_2 薄膜更加致密平整,拥有更强的抗老化性能。此外,HOUSKA J等^[38]还利用HiPIMS技术制备获得多层 $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ 膜系,利用二阶干扰可改变该结构的热致变色性能。但目前该方法存在的问题有:1)薄膜的质量与沉积过程中的工艺参数如氧氩比、溅射功率、沉积温度等有密切关系,需探索最合适的工艺参数;2)高能脉冲磁控溅射的沉积过程中的成膜机理缺乏细致的研究。

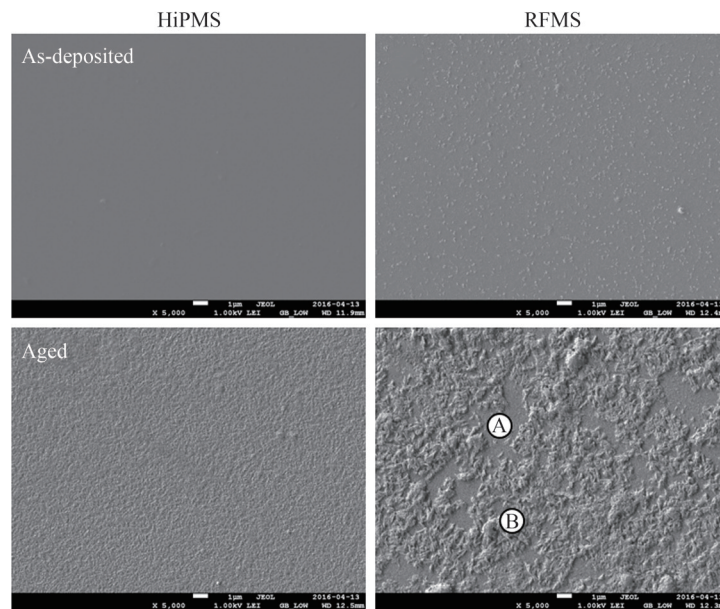


图4 HiPIMS和RFMS沉积 VO_2 膜及其在52 h老化后的扫描电镜表面图^[37]

Fig. 4 SEM images of the VO_2 thin films and of HiPIMS and RFMS and their surfaces after 52 hours of ageing^[37]

2.2 原子层沉积技术

原子层沉积技术(Atomic Layer Deposition, ALD)也叫原子外延技术(Atomic Layer Epitaxy, ALE),是一种重复将两种以上的前驱体气分以交替脉冲的形式由载气带入反应腔,再在基底表面进行化学吸附和反应的薄膜生长技术^[39]。这种独立的储存再交替脉冲的方式可以避免反应物提前反应,从而一层一层的生长薄膜,具有自限制特性^[40]。ALD技术制备薄膜具有均匀沉积、厚度在埃级别可控和良好的保形性的优点。借助ALD技术可以在较低温度(150°C)下产生 VO_2 超薄($100\sim 1000 \text{ \AA}$)薄膜

计算结果表明,如果要利用 VO_2 做新型开关器件,就需要制备出厚度 $\leq 10 \text{ nm}$ 的高质量超薄薄膜^[41]。2013年,PETER A P等^[42]在硅基底上利用ALD技术制备获得膜厚小于 10 nm 的 VO_2 薄膜。TADJER M J等^[43]利用ALD技术,用四氨基钒和臭氧做前驱体制备获得 50 nm 厚的 VO_2 薄膜。PRASADAM V P等^[44]以三异丙氧基氧化钒为前驱体、水为反应物,合成了厚度为 20 nm 的 VO_2 薄膜,该薄膜的相变温度为 68°C 。LV X R等^[45]以四-二甲氨基钒(Tetrakis-Dimethyl-Amino Vanadium, TDMAV)为前驱体,水为反应气体,得到了相变温度约 72°C 的 VO_2 薄膜,其热滞回线宽度约为 10°C 。

与分子束外延和脉冲激光沉积等技术相比,ALD技术可以大面积制备 VO_2 薄膜,克服了其他生长技术沉积面积受限制的难题,为实现大规模的商业生产打下坚实的基础。然而 VO_2 薄膜的取向与退火温度、时间有很大关系,制备温度的变化也会改变生成薄膜组份中 VO_2 的占比,所以需要研究人员依具体所需探索合适的生长参数。

2.3 喷墨打印技术

喷墨打印技术(inkjet printing)是一种直接将配好的材料墨滴喷印到设计好的基底上的技术。印刷的层数不同,得到的薄膜厚度就不同,但在印刷下一层之前需要进行干燥处理后才能继续进行印刷。用于打印的喷墨方式有两种:一种是按需喷墨(Drop On Demand, DOD),另一种是连续喷墨(Continuous Inkjet, CIJ)^[46]。JI H N等^[47]利用喷墨打印技术在纳米多孔聚乙烯衬底上制备了大面积红外热致变色VO₂纳米薄膜。VASEEM M等^[48]制备了基于纳米颗粒VO₂的油墨,利用喷墨打印技术制得VO₂薄膜,并设计了一种频率可依靠VO₂状态改变而改变的全印刷天线。

喷墨打印技术最大的优点就是成本低、工艺简单。然而利用该方法存在咖啡环效应(coffee ring),即一滴油墨与衬底接触后再干燥,溶质颗粒会聚集在墨滴液面外围,则溶剂挥发完之后会形成环状结构^[49]。该效应会降低薄膜的均匀性,并且在配置材料油墨时还需注意液体的粘度、表面张力等参数值。

2.4 喷雾热解技术

喷雾热解技术是以金属盐溶液为前驱体,将溶液雾化成小液滴后再由载气喷出到反应室,然后在高温基片上发生分解沉积成膜的技术。喷雾热解技术分为压力雾化沉积、超声雾化沉积和静电雾化沉积三类。

通过改变基底温度和溶液浓度等参数可以控制薄膜的组份和性能^[50]。GAVALAS S等^[51]以偏钒酸铵水溶液为前驱体,草酸为添加剂,在玻璃基底上用气溶胶喷雾热解技术制得具有热致变色特性的VO₂。BENKAHOUL M等^[52]用乙酰丙酮钒、甲醇和乙醇制成前驱体溶液,利用喷雾热解技术在硼硅酸盐玻璃基底上制得氧化钒膜,经过退火处理得到热致变色的VO₂薄膜。HAIMEUR A E等^[53]以氯化钒水溶液为前驱体,用喷雾热解技术在玻璃基底上制备约400 nm厚的纳米VO₂薄膜,并测得该膜的相变温度为60℃。

喷雾热解技术的优点在于工艺简单,对基底材料没有损伤,且制得的薄膜晶粒尺寸小,易于实现薄膜的掺杂。但同时也容易在制备薄膜时引入杂质,难以制得高纯度的薄膜。致密性差,平坦度不高。

2.5 激光直写技术

一直以来,激光直写技术(Laser Direct Writing, LDW)经常被用于刻制光栅或制备表面微结构,很少有人将这一技术与薄膜制备联系起来。2012年,天津大学的逯家宁^[54]首次使用激光直写技术制备出VO₂薄膜。他首先利用磁控溅射制备得到金属钒膜,然后用NanoLDW-I型激光直写进行氧化,并建立了激光功率与薄膜价态的对应关系。HOHNHOLZ A等^[55]利用激光直写技术固化气溶胶喷射打印制备聚二甲硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)薄膜,具体方案如图5所示。左侧的气溶胶系统有两个独立的雾化腔室,分别雾化PDMS的组分A和组分B。雾化后得到的两束气溶胶流经Y型连接器和后续混合模块混合在一起,然后,从喷嘴中喷出均匀的气溶胶流体。计算机控制台控制基底以设定的速度沿着喷嘴边缘移动,使得喷出的气溶胶以线宽为250 μm的宽度均匀的涂覆在玻璃基底上。之后再利用右侧的紫外激光进行光聚合反应,制得PDMS薄膜。

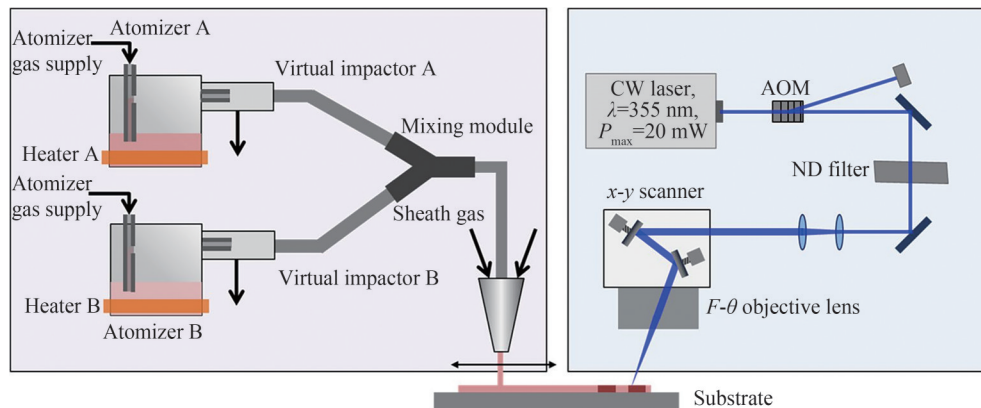


图5 激光直写混合方案,现有的气溶胶喷射系统(左)和激光固化(右)^[55]

Fig. 5 Scheme of the hybrid process, existing of aerosol jet system (left) and laser-based curing (right) for laser direct writing^[55]

激光直写技术为以后制备VO₂薄膜提供了新思路,比如可以将喷墨打印技术与激光直写结合起来,这样可以省去薄膜干燥的环节,也可以尝试利用长波长激光直写技术替代传统制备方法的后退火程序,这将

让薄膜制备变得更加省时省力。但是激光直写技术存在的问题是激光辐照不均匀难以获得单一组份的VO₂薄膜,除此之外还需要格外注意高功率激光对薄膜产生的光学损伤。

3 影响VO₂薄膜相变性能的因素

无论是热激励还是光激励,VO₂薄膜的相变特性都与制备技术和工艺参数有着密切的关系。在光电开关的应用中,热滞宽度(thermal hysteresis width) ΔH 是个关键参数。在体单晶材料中热滞宽度 ΔH 通常在1~2°C^[56]之间,然而在薄膜材料中 ΔH 在10~30°C^[57]之间。较大的 ΔH 会使得相变行为衰减,降低非制冷探测器的工作效率,还会降低近红外光学响应对温度的灵敏度。因此,降低 ΔH 对光电器件的应用具有重大意义。常见的减小热滞宽度的方法有应力、掺杂、缺陷^[58, 59]等。

3.1 应力对相变的影响

根据Peierls机理,晶格变化所导致的应力会影响VO₂中V原子排布和V-V链的二聚化程度,从而影响相变行为。VO₂薄膜的生长过程对基底的形貌、温度、切向和基底附近的气体流量、沉积速度以及腔内的压强都很敏感。对比MgO、SiO₂和Al₂O₃不同基底对薄膜相变性能的影响,不同的基底的表面应力不同,导致形成不同的晶格取向^[60],从而影响VO₂薄膜的相变。VO₂薄膜的相变温度和迟滞形状与晶粒尺寸的分布也有着很大联系。多晶薄膜中晶粒的分布、氧空位的浓度和结构不均匀性的增加都会导致 ΔH 的增大。先前的研究表明,在薄膜沉积过程中,新出现的粒子会对附近同相的粒子中有很强的驰豫倾向^[61-62],这就意味着晶体基底会诱导出晶体VO₂,非晶基底可能诱导出非晶VO₂。因此,像Al₂O₃这类的单晶基底是制备单晶薄膜实验中基底材料的首选。VO₂薄膜的相变发生在10¹⁵~10¹³的时间尺度,这一数值可借助飞秒泵浦探测技术测得,并且相变和恢复的特性也取决于泵浦激光的能量密度和衬底类型^[63, 64]。除此之外,即使是同一基底,不同的切向也会对薄膜的性能产生影响。分析Al₂O₃的R-和C-两种切向平面为基底的薄膜结构、电学和光学性质,半导体状态下两个薄膜的电导率相差10倍,薄膜透过率和折射率也不同^[64]。R平面薄膜的相变性能优于C-平面的衬底,不同的基底表面会使得薄膜具有不同的生长取向,且晶粒的大小也对相变有着巨大的影响^[65]。对于非晶基底材料(玻璃等),相变前后电阻率的变化幅度为2~3个数量级,硅片为3~4个数量级,Al₂O₃等晶体材料是4~5个数量级^[66]。

3.2 掺杂元素对相变的影响

掺杂是改变相变温度,调控金属-绝缘相变最有效的手段之一。掺杂元素可以改变VO₂薄膜的相变温度^[67]。利用替位式、间隙式原子或者空位使本体材料的晶格发生畸变,同时引入电子或者空穴改变电学性能。掺杂粒子会对VO₂中的氧离子和钒离子的取代来破坏V-V的同级结合,使得VO₂单斜相变得不稳定,从而使得相变温度降低。当掺杂离子半径大于V⁴⁺,化合价高的阳离子,如W⁶⁺、Mo⁶⁺和Nb⁵⁺等^[68],会使得V-V键拉长,所以需要降低相变温度使其恢复成原来的长度。提高相变温度,一般引入半径小、价太低、外层没有d轨道的离子,如Cr³⁺、Ga³⁺和Al³⁺等^[69],它们的掺杂相当于引入了离子,稳定了反铁电畸变,从而提高了相变温度。

2018年,华东师范大学胡志高教授团队^[68]通过控制三种不同的工艺参数利用PLD制备W重掺杂($x \geq 0.1$)对金属-绝缘相变温度的影响。研究表明,当W掺杂浓度增加时,绝缘和金属状态下, π^* 轨道和较低的V 3d满带d_{||}轨道均略微移向O 2p满带 π 轨道,这与W轻掺杂($x \leq 0.07$)时的变化趋势相反。同时,提高了金属-绝缘相变温度。然而,在金属态中,随着W的大量掺杂, π^* 轨道和d_{||}轨道间的重叠部分展宽,有更多的掺杂电子占据 π^* 轨道。这使得Mott绝缘体更为稳定,抑制了金属-绝缘相变。

3.3 缺陷对相变的影响

在理想完整晶体中,原子按一定的次序严格地处在空间有规则的、周期性的格点上。但在实际的晶体中,由于晶体形成条件、原子的热运动及其它条件的影响,原子的排列不可能那样完整和规则,往往存在偏离了理想晶体结构的区域。这些与完整周期性点阵结构的偏离,破坏了晶体的对称性,即晶体中的缺陷。

缺陷极大的影响了VO₂薄膜的导热、电阻、光学和机械等性能。研究表明,掺杂不同元素及调控缺陷掺杂含量,可以调控VO₂薄膜的相变温度。JIANG M等采用反应磁控溅射法在石英玻璃上制备了纯相的VO₂薄膜,并对制备的样品的结构,形态,电学和光学性质进行了表征。有趣的是,研究发现只需通过精确控制

氧分压而不需要任何元素掺杂,就可以将相变温度从 46°C 调节到 72°C ,这说明 VO_2 缺陷的微小变化会引起材料电子浓度、应变等的显著变化,从而显著调控材料的相变过程^[70]。

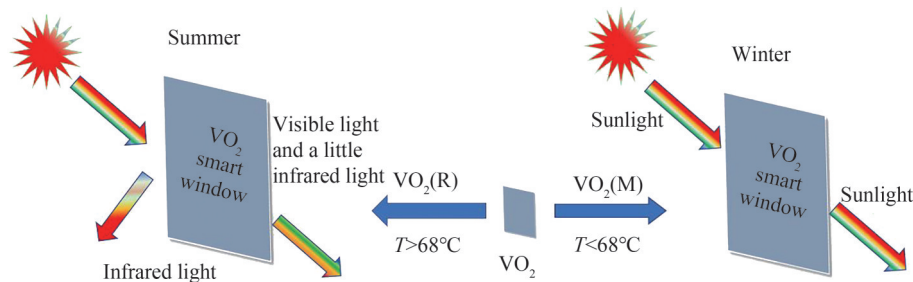
总之,应力、掺杂、缺陷是调控 VO_2 相变的重要因素,除此之外,通过外加电场^[71]改变其电阻率,从而起到调控相变,同样的通过外加磁场改变磁化率^[72-73],促使磁化率突变,从而达到调控 VO_2 相变。

4 VO_2 薄膜的应用研究

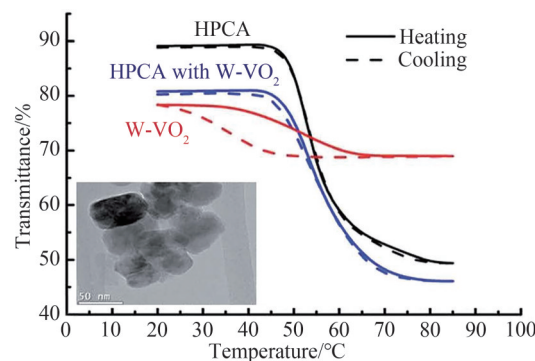
实现 VO_2 相变的方式有热致相变、电致相变和光致相变,且相变前后 VO_2 的光电性能会发生突变^[74-75],因此 VO_2 在激光防护、红外伪装、催化等领域^[76-78]得到了广泛应用。由于篇幅限制,在此只列举几点近年来的热门应用供读者参考。

4.1 改性智能窗

VO_2 的相变温度为 68°C ,在相变前后 VO_2 薄膜的光学性能发生急剧变化,红外光由高透射变为高反射状态,利用这一特点, VO_2 被广泛应用于智能窗方向。 VO_2 在智能窗方向的应用可谓经典而久远。然而,目前仍然面临几点困难:1)相变温度需要下调至室温附近;2)需要改善 VO_2 薄膜涂层的环境稳定性;3)需提高可见光透过率;4)提高太阳能调控能力^[79]。这就需要对智能窗进行改性。然而可见光透过率与膜厚成反比,太阳能调控能力与膜厚成正比,因此在同一个膜系里同时提升可见光透过率、太阳能调控能力和环境稳定性是一个非常大的挑战。智能窗对温度的调节过程如图6(a)所示^[80]。研究表明,智能窗应用上最理想的 VO_2 薄膜厚度在 $60\sim 100\text{ nm}$ 之间^[81]。CHANG T等利用磁控溅射方法在玻璃基底上制备 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{VO}_2/\text{SiO}_2(\text{CVS})$ 结构薄膜,该结构的可见光透过率为 54% ,太阳光调控能力可达 16.1% ^[82]。CVS结构薄膜显示出了优异的环境稳定性,无论是在 60°C 、相对湿度为 90% 的环境下老化 $1\ 000\text{ h}$ 还是在大气环境下高低温循环 $4\ 000$ 次,该膜系均展示出良好的热致变色性能。YANG Y S等则将具有热致变色特性的复合钨掺杂 VO_2 /微凝胶材料应用在智能窗上^[83],结果表明,当复合微凝胶厚度为 $25\ \mu\text{m}$ 时,室温下的可见光透过率高达 80% ,在 60°C 时的可见光透过率为 33% ,太阳光调控能力为 36% 。在 $2\ 500\text{ nm}$ 固定波长下, 12.5 nm 厚度的纯HPCA、 12.5 nm 厚度的掺钨 VO_2 纳米粒子以及 12.5 nm 厚度的复合微凝胶材料三者之间的透射率热滞回线如图6(b)所示。



(a) Schematic diagram of intelligent thermostat of VO_2 ^[80]



(b) Hysteresis loops for the temperature-dependent transmittance of the HPCA, W- VO_2 HPCA composite microgels and W- VO_2 nanoparticles^[83]

图6 VO_2 智能调温作用示意与透射率滞后回线^[80,83]

Fig. 6 Schematic diagram of intelligent thermostat of VO_2 and Hysteresis loops for the temperature-dependent transmittance^[80,83]

除了热致变色以外,图7展示了一种基于VO₂薄膜的电致变色智能窗口系统。该系统利用全固态电解质层控制栅电压,通过改变栅压来控制H掺杂的水平,实现VO₂的三态相变。该系统对太阳能的调制能力达26.5%,可见光透过率为70.8%,显示出智能窗优异的节能特性^[84]。

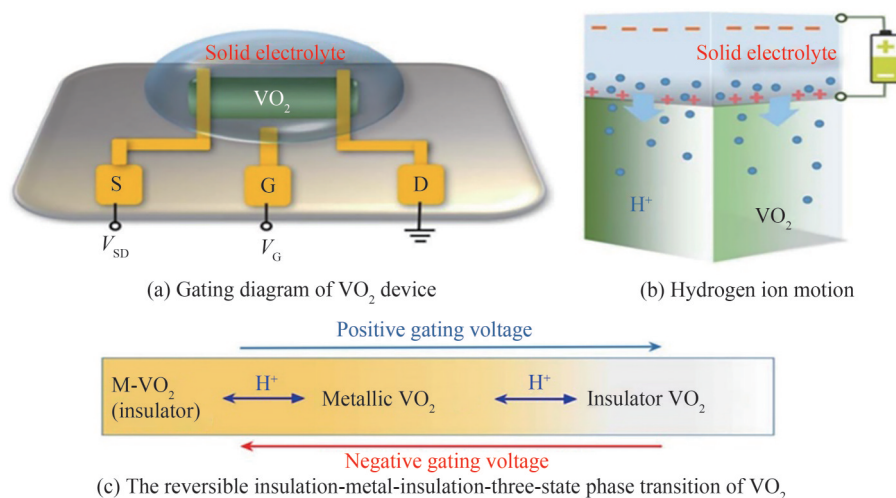


图7 电致变色智能窗口系统实验方案^[84]

Fig. 7 Experimental scheme of electrochromic intelligent window system^[84]

图8展示了一种基于VO₂的智能窗光致动器^[85]。光致动器由VO₂@SiO₂纳米粒子和甲基丙烯酸甲酯丙烯酸丁酯聚合物(MBP)组成。该复合材料(MVS)的制备过程为:将水热法合成的SiO₂包裹的VO₂纳米粒子与MBP聚合,干燥之后成膜。VO₂@SiO₂的光热转换刺激了复合材料的形状记忆,该光致动器的性能与MBP的形状记忆特性和VO₂的相变特性有关,协同提高了太阳能调节能力。如图8所示,装配MVS智能窗光致动器后,室内温度与未装配光制动器前相比降低了8.6°C,展示出了良好的温度调控能力。

4.2 太赫兹调制器

JEPSEN P U等^[86]发现低温绝缘相下的VO₂对太赫兹波几乎透明,但是高温金属相下的VO₂对太赫兹波的透过率会发生变化,表明VO₂薄膜在太赫兹波调制方面具有巨大的应用价值。图9展示了一种基于混合VO₂超表面结构的有源太赫兹谐振器,该结构混合了十字形和L型的结构。该结构以纯石英玻璃为基底,表面涂覆VO₂和金膜。如图10所示,低温时,超表面结构表现为L型谐振特性,而随着温度的升高,VO₂会逐渐转变为金属相,整个结构呈现出十字形谐振特性。因此,通过改变温度可以实现单、双谐振模式的调谐。

图11展示了一种多缺陷组合嵌入VO₂薄膜结构的可调太赫兹吸收器^[88],它由上表面金属图案层、基体和底层金属板以及嵌在上表面和基体之间的VO₂介质组成。顶层金属图案由缺陷圆环、缺陷十字架以及中心圆环三部分构成,其厚度为0.5 μm,VO₂薄膜厚度为0.2 μm,硅基底厚度为35 μm。计算结果表明在 $f=4.08$ THz和 $f=4.33$ THz两频点吸收率分别为99.8%和99.9%。改变外界环境温度可控制VO₂相变,从而使两个频点吸收率从99.8%变化到1.0%。

近年来,将VO₂薄膜与超材料结合起来制备各类THz调制器成为研究热点,这一方法结合了VO₂超快相变的性能和超材料的THz波谐振特性。例如石墨烯-二氧化钒超材料的太赫兹可调宽带吸收器^[89],该吸收器的结构由方环形间隙的单层石墨烯、20 μm厚的ToPaShe和0.2 μm厚的VO₂组成;基于VO₂薄膜的超材料太赫兹反射偏振转换器,该结构在4.95~9.39 THz区间的宽带偏振转换率(PCR)均在90%以上。总

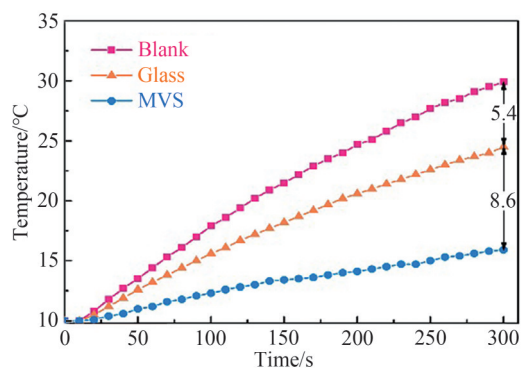


图8 玻璃和MVS模型房的温度^[85]

Fig. 8 The temperature of the model house with glass and MVS^[85]

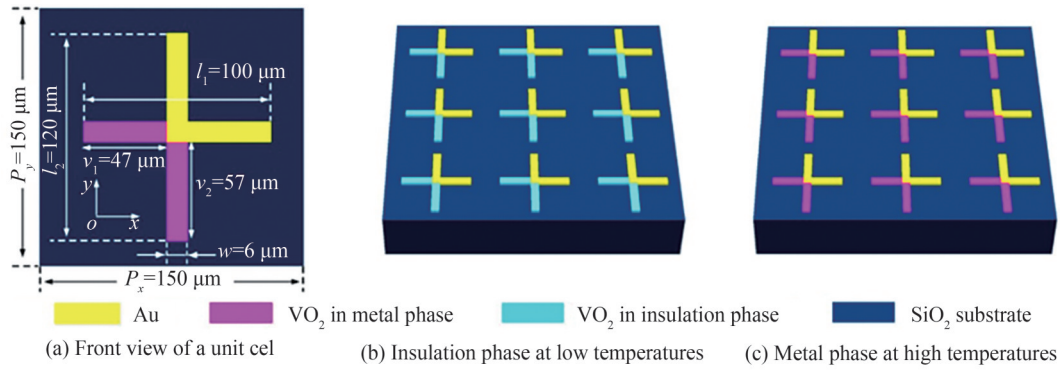


图9 混合VO₂十字超表面示意图^[87]

Fig. 9 Schematic diagram of the hybrid VO₂ cross metasurfaces^[87]

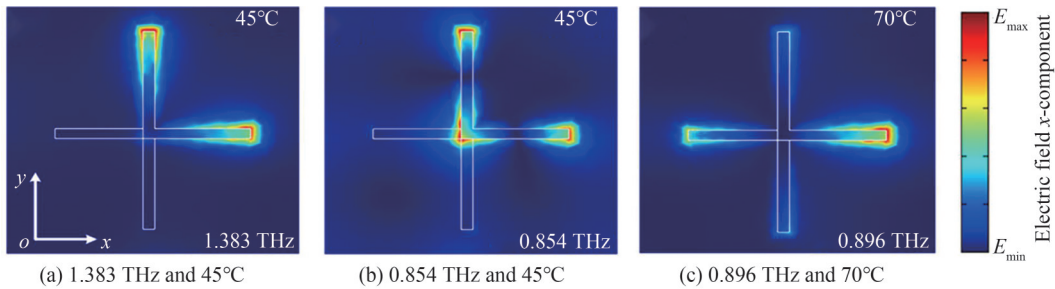


图10 TM模式混合VO₂超表面谐振腔谐振频率对应的表面电场分布模拟结果^[87]

Fig. 10 Simulated results of surface electric field distribution corresponding to the resonant frequency of the proposed hybrid VO₂ metasurface resonator for TM mode^[87]

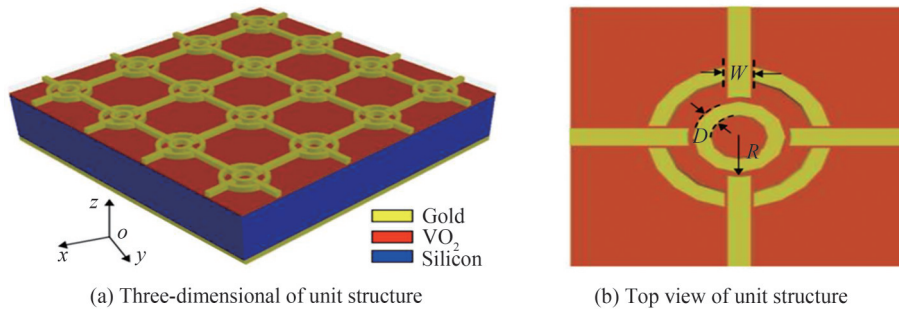


图11 多缺陷组合结构可调太赫兹吸收器^[89]

Fig. 11 Adjustable terahertz absorber with multiple defects^[89]

之,结合VO₂薄膜相变特性,有助于高性能太赫兹调制器的实现。

4.3 开关

VO₂是一个强电子-电子相关材料,这些相关特性为超快光开关打开大门,也为新一代电子器件建立了速度极限^[90]。

STEPHANIE S M等^[91]设计了一个用于静电放电防护的VO₂开关。芯片上防止静电放电(Electro Static Discharge, ESD)一直是个困扰半导体行业的难题。而VO₂是一个相变材料,可以将大的静电放电电流从敏感器件转移,从而实现对ESD的保护。对厚度在50~150 nm的VO₂薄膜器件进行传输线脉冲(Transmission Line Pulse, TLP)测试。这些器件在金属状态时可以反复保持高电流,但是一旦静电放电过程结束后将立即恢复到绝缘状态。当器件宽度在5~50 μm时,最大电流值可达1~10 A以上。THOMAS A等^[92]提出了一种基于金纳米线阵列/VO₂薄膜/金膜结构的新型光开关,如图12所示。其工作原理是利用外界激励诱导VO₂膜层从绝缘态转变为金属态,导致整个结构的反射光谱发生变化。利用严格耦合波分计算VO₂(M)相与VO₂(S)相的反射率差值曲线。定义VO₂(M)相为“开”状态,VO₂(S)相为“关”状态。研究发现,

VO₂薄膜层厚度从2~12 nm变化时,最佳开关波长在800~1 800 nm之间变化;金属纳米线的边宽从40~100 nm变化时,光开关波长从750~1 500 nm变化。

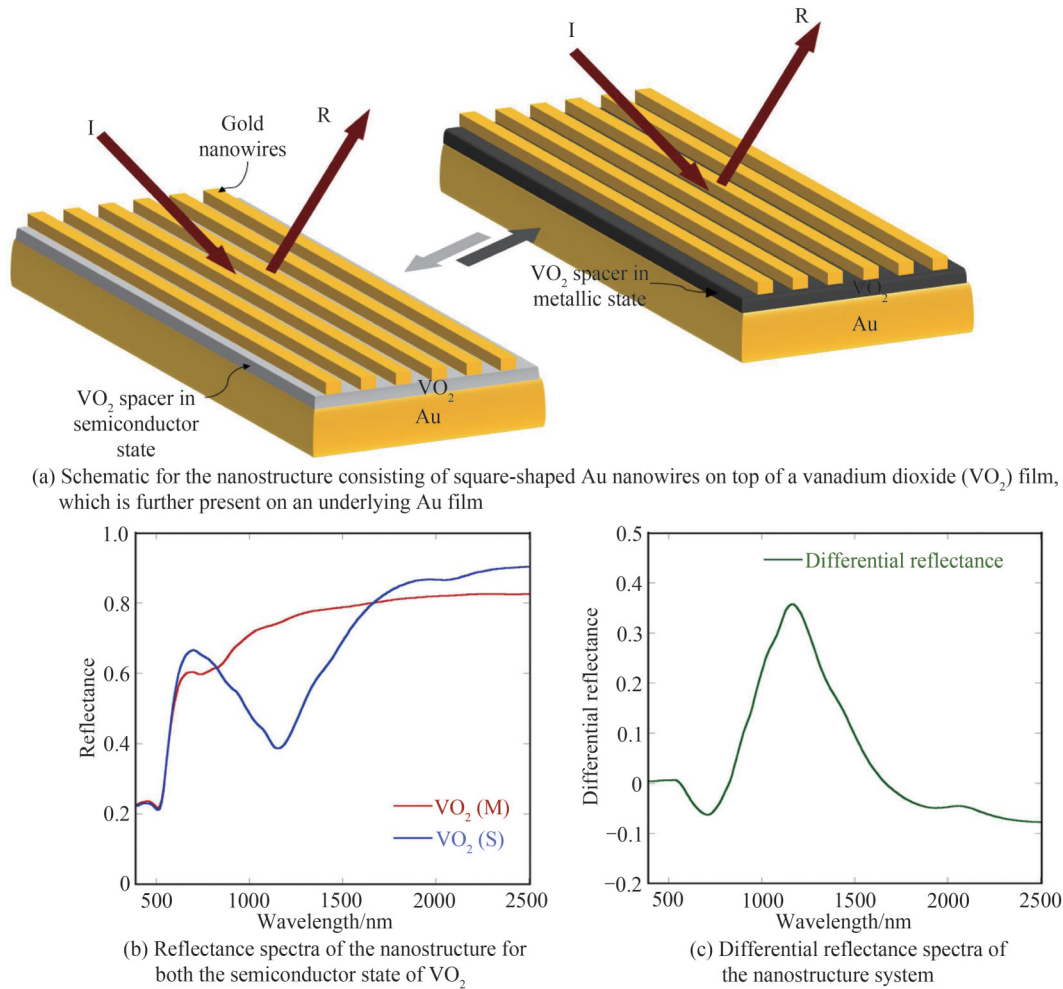


图 12 新型开关示意图^[92]
Fig. 12 Schematic diagram of Novel optical switch^[92]

SCHALCH J等^[93]设计了一种具有抑制反射的宽带电调谐 VO₂超材料太赫兹开关。开关由四层结构构成,如图 13所示,分别是双层超材料减反结构、硅衬底、VO₂和交错金电极。该装置顶部的双层超材料结构形成了高阻硅,整个装置的具体参数为: $D_1=92 \mu\text{m}$, $D_2=74 \mu\text{m}$, $H_1=30 \mu\text{m}$, $H_2=45 \mu\text{m}$ 。硅衬底的厚度 $T_{\text{Si}}=410 \mu\text{m}$, VO₂的厚度 $T_{\text{VO}_2}=0.2 \mu\text{m}$, 金交错电极的厚度 $T_{\text{Au}}=0.15 \mu\text{m}$ 。电极条的线宽和间距均为 $6 \mu\text{m}$ 。普通的 VO₂薄膜结构处于绝缘相对太赫兹波绝大部分透射,处于金属相时则转变为部分透射部分反射。而作者设计的该开关结构利用焦耳热使 VO₂薄膜相变,在相变前对太赫兹处于绝大部分透射,相变后对太赫兹波处于低反射低透射的状态,大部分能量在吸收后以热的方式耗散。利用超材料增强的大瞬态 THz 场可瞬时诱导 IMT。将这一特性应用于光学限制器中非常有潜力,其中大的入射场将诱导吸收状态来控制太赫兹开关,以达到保护敏感元件的目的。

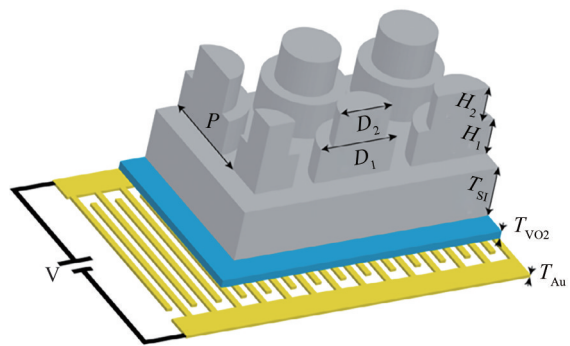


图 13 宽带 THz 开关原理图及 SEM 图^[93]
Fig. 13 Schematic and SEM images of broadband THz switch^[93]

4.4 电极材料

随着化石能源的日渐枯竭,锂离子电池、超级电容器等储能设备引起了人们极大的兴趣。钒的分子或离子具有良好的相互作用,其独特的层状结构表现出优异的催化活性和强的电子-电子相关性,因此在电极材料上有着广泛的应用^[94]。

VO_2 在电极材料上的应用分为电容器电极材料和电池电极材料。超级电容器又分为静电双层电容器(Electric Double Layer Capacitor, EDLCs)和赝电容器两类。EDLCs的电极不具有化学活性,电荷只是在电极和电解质的界面简单积累,而赝电容器的电极具有化学活性,它利用导电聚合物或金属氧化物存储电荷。因为准电容器在充放电过程中会发生电化学反应,因此它比EDLCs有更高的电容^[95]。

LINDBERG S等^[96]设计了一种基于 VO_2 的混合超级电容器,利用高浓度的电解液NaTFSI增加了潜在窗口和电容量。图14对应扫描速率10 mV/s和100 mV/s时,6 mol/L KOH和8 mol/L NaTFSI电解液中 VO_2 电极的CV响应图。KOH电解液的CV曲线中在0.25 V和0.15 V可以看到清晰的峰,分别对应氧化和还原过程。在0.5 V时,电流迅速增加,说明电解液已经分解,稳定的电位窗口已经结束。然而NaTFSI电解液的氧化和还原峰位出现在0.4和0.9 V,这表明与碱性电解液相比,高浓度中性电解液的电位窗口变大了。在电流密度为25 A/g的条件下循环500次后,电容量衰减程度超过39%。

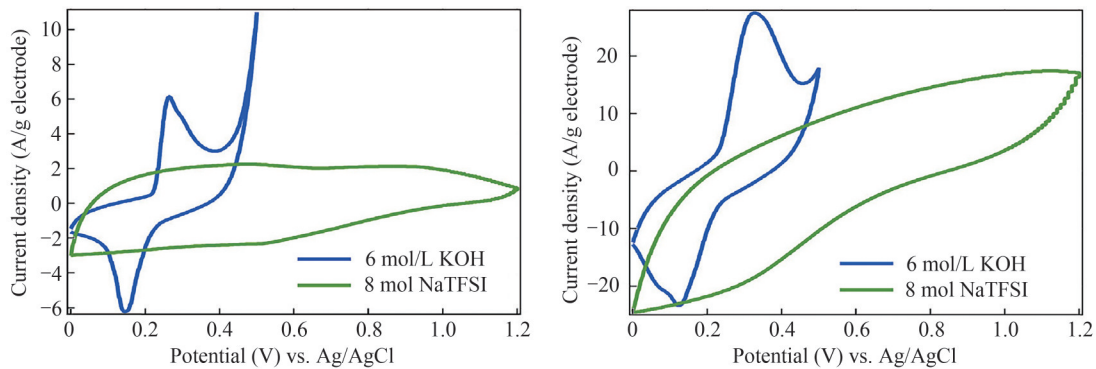


图14 VO_2 电极的CV响应对比图^[96]

Fig. 14 Comparison of CV response of VO_2 electrodes^[96]

ZHENG J等利用碳包裹 VO_2 纳米棒复合材料和活性炭为电极,LiCl/PVA凝胶为电解质,制出柔性非对称超级电容器^[18]。该复合材料是通过在已得到的 V_2O_5 纳米线上进行葡萄糖碳化得到 $\text{VO}_2@\text{C}$ 核-壳结构,研究发现该复合材料在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时表现出良好的赝电容器特性,比电容可达 $179 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图15所示为在扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,电容量为 $0.5 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。为评估寿命,在循环1 600次后电容量可保持85%。

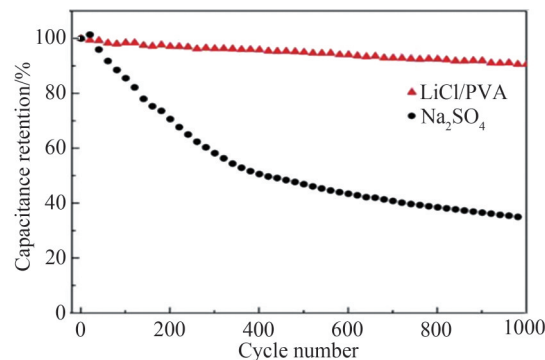


图15 在0.5 mol/L Na_2SO_4 水溶液电解质和LiCl/PVA凝胶电解质中,在 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描频率下采集到的AC// $\text{VO}_2@\text{C}$ ASC装置经过1 000个循环后的循环性能^[18]

Fig. 15 Cycling performance of AC// $\text{VO}_2(\text{A})@\text{C}$ ASC device collected at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ for 1 000 cycles in 0.5 mol/L Na_2SO_4 aqueous electrolyte and LiCl/PVA gel electrolyte^[18]

钒氧化物的独特层状结构可以与离子进行插层,因此常被用来作为离子电池的电极应用。LIU X等^[97]利用聚乙撑二氧噻吩(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)和厚度小于10 nm的VO₂单晶纳米带结合作为锌离子电池的正极材料。由于VO₂-PEDOT独特的纳米带结构,在Zn(CF₃SO₃)₂电解液中,质子和Zn²⁺同时插入VO₂层。Zn/VO₂-PEDOT电池显示出优良的性能:在0.05 Ag⁻¹的电流密度下,拥有540 mAhg⁻¹高容量;在10 Ag⁻¹的电流密度下,拥有231.2 mAhg⁻¹高速率;在5 mAhg⁻¹的电流密度下循环1 000次,容量保持率为84.5%。LIU Y等^[98]利用VO₂@PPy核-壳结构的空心纳米球作为锌离子的正极材料。该空心纳米球由许多纳米片组成,拥有较大的比表面积,制得的电池性能良好,在电流密度为1 Ag⁻¹条件下,循环860次后的仍保持143 mAhg⁻¹的电容量。

4.5 传感器

VO₂作为金属氧化物,拥有多变的光学、电学、磁学、热学性能,因而同一种材料可以应用到不同种类的传感器上。如生物传感器、压力传感、温度传感。

AZHARUDEEN A M等^[99]利用增强介孔VO₂/PVA纳米复合材料电化学传感器测定葡萄糖。结果表明,该VO₂/PVA葡萄糖生物传感器具有高选择性、高稳定性、高灵敏度和低的检出值(1.45 μmol/L)。通过对真实血样中的葡萄糖进行检测,以及与临床血糖分析仪(迈瑞BS-120)测定的结果比较得出,两个样本的相对误差小于4%。

KIM M S等^[100]在基于VO₂薄膜的双端平面器件中利用电压诱导振荡产生的两波形参数同时测量温度和压力。这两个振荡波形参数分别是振荡频率 f_0 和振荡振幅 A_0 。双端VO₂器件由四部分组成:首先是利用脉冲激光将VO₂沉积在蓝宝石基底上,再利用离子束辅助切削工艺在VO₂上形成器件电极,用金降低VO₂器件的接触电阻,利用钛使得金电极与VO₂拥有良好的附着力。用于温度和压力测试的装置图如图16所示。为了产生电压诱导振荡,通过串联VO₂双端器件、外部电阻和一个直流源形成闭合回路。温度和压强

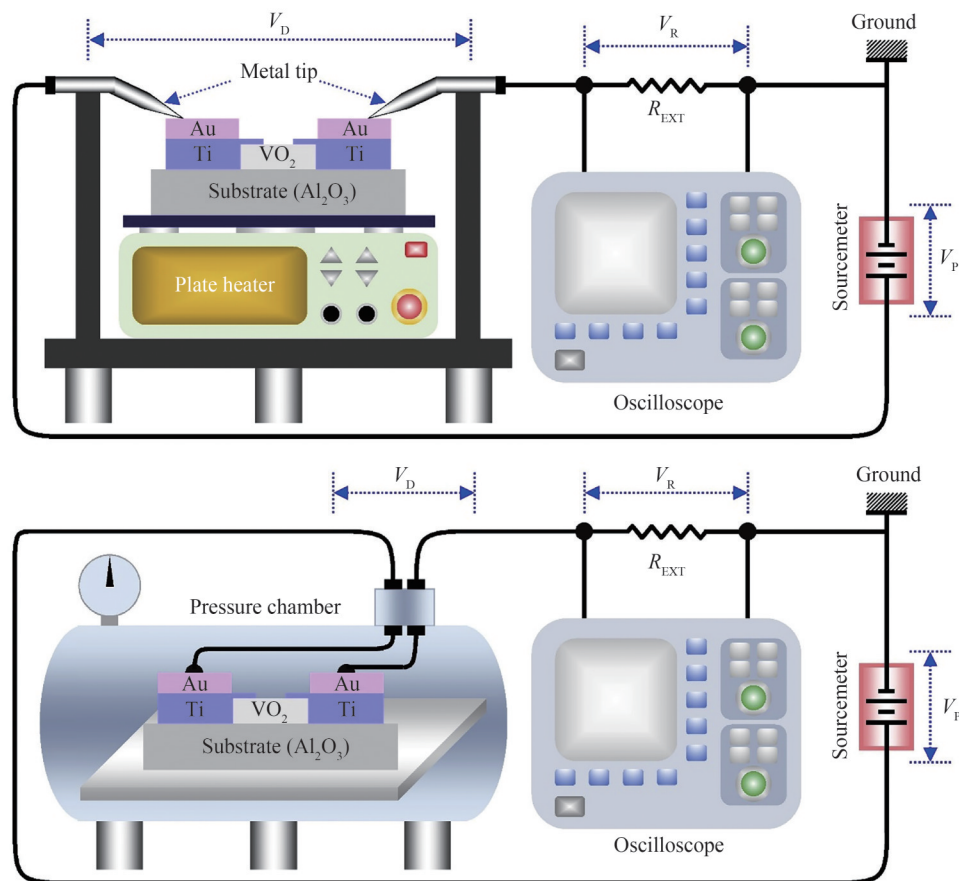


图16 电压诱导振荡的双振荡波形参数(f_0 和 A_0)测量温度和压力的实验装置原理图^[100]

Fig. 16 Schematic diagrams of the experimental setups to measure temperature and pressure responses of two oscillation waveform parameters (i.e., f_0 and A_0) of the Voltage-induced oscillation^[100]

的同时测量是基于振荡参数频率 f_0 和振幅 A_0 对温度和压强变化的不同独立响应。利用该振荡电路,测量了 f_0 和 A_0 在25~50°C温度范围和0~5 MPa压力范围内的温度和压力响应。 VO_2 装置的这一特殊电压诱导振荡特性可以被用来在一个非常小的区域内($<1 \text{ mm}^2$)实现同时测量压力和温度。

4.6 红外伪装

如何使目标有机融合到背景中而避免被红外探测系统所发现,是红外伪装技术领域所面临的重要挑战。红外伪装技术主要通过两个途径来实现:1)通过直接制冷控制温度来实现红外隐身;2)通过调控其红外发射率来实现红外隐身。通过控制温度会产生多余的热量从而增加目标的暴露概率,所以此方法并不理想;与控制温度相比,调控材料的红外发射率是实现红外伪装隐身的理想方式。 VO_2 在温度升高时可以主动降低其红外发射率,控制自身红外辐射强度,具有自适应特性,是一种能够作为调控红外发射率的理想材料^[101]。

MIKHAIL A等^[102]开发出一种能够在红外热像仪前掩饰自己实际温度的负微分发射率主动伪装材料。在实验中,研究人员在单晶蓝宝石基底上溅射约150 nm的 VO_2 薄膜,然后通过红外热像仪观察其被加热后的红外辐射情况。当设定温度在低于74°C时,随着温度的升高,红外辐射温度逐渐增大,薄膜在红外热像仪下颜色逐渐变红。然而设定温度高于74°C时,随着温度的升高,红外辐射温度突降。让人意想不到的是当样品加热到85°C时,其红外辐射温度比加热到60°C时的红外辐射温度还低得多。如图17,出现此现象的原因主要是由于 VO_2 薄膜在发生相变时存在一个中间状态,介于绝缘体态和金心态之间,这时的状态是无序的金属颗粒分布在绝缘基体中。正是由于这个中间状态的存在, VO_2 薄膜的红外发射率或辐射温度才会呈现出随实际温度升高反而降低的奇异现象,因此此种状态的 VO_2 也被称为一种天然的无序超材料。 VO_2 这种负微分发射率特性在红外伪装、热管理等领域具有非常大的应用前景。

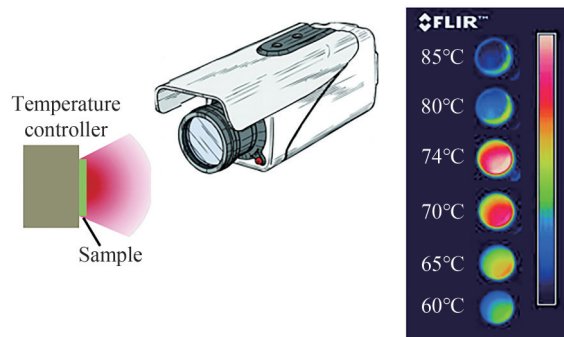


图17 不同温度下 VO_2 薄膜(直径1 cm)的红外热图^[102]

Fig. 17 Infrared images of the sample (diameter=1 cm) under different temperatures^[102]

5 结论

关于 VO_2 相变机理和应用的研究已有60年的研究历史,至今仍方兴未艾。在激光诱导MIT特性和机理研究方面,所使用的激光也从早期的连续、准连续和长脉冲激光到现在的纳秒脉冲、皮秒脉冲,甚至飞秒脉冲激光^[103]。这些新型光源能够更准确地展现 VO_2 的相变特性,有利于深入和准确的理解相变的物理机制,也有助于开发新型的应用,如高速光调制器、超短脉冲激光防护等。研究人员开展了许多关于 VO_2 薄膜在超快光电器件和无源光学器件系统中的应用,研究热点也从最开始的热致变色向电致变色和光致变色转移^[104-106]。然而,要想将这些研究成果从实验室搬到实际中应用遇到的最大阻碍是材料的制备。这要求必须寻找合适的制备方法,寻找最佳的掺杂元素与掺杂比,进一步优化薄膜的制备工艺。针对不同的应用方向,未来 VO_2 薄膜研究的重点也不尽相同,如当 VO_2 薄膜用作智能窗材料时,研究重点为如何合理降低其相变温度,同时增大薄膜的可见光透过率; VO_2 薄膜用于非制冷红外探测器时,研究的重点为大规模、宽谱带、低成本的红外焦平面阵列的开发,并合理控制其噪声等效温差以及提高红外探测器的动态响应范围; VO_2 薄膜应用于激光防护材料时,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,增大损伤阈值,提高薄膜的冷态透过率,以保证被防护仪器的正常工作。此外,开展 VO_2 的电学和热学等性

质研究,以及VO₂薄膜与二维超表面结构结合将是近年来的热门研究方向。

总之,VO₂与传统的功能晶体KDP、RTP、LN和液晶相比,具有光、电、热、磁等性能发生可逆变化的特点,然而多参数复合调控和新颖的功能应用还需要进一步开发,在嵌入式系统中实现多功能集成的目标还有待实现。目前对于VO₂薄膜的研究多局限于制备与相变机理的探讨,未能使其投入大规模工业生产中,因而今后研究更应注重如何降低生产成本。鉴于在军工方面的实用价值,VO₂在红外伪装、多色电致变色等领域的应用将是未来的研究热点。

参考文献

- [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] QAZILBASH M M, BREHM M, CHAE B G, et al. Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging[J]. *Science*, 2007, 318(5857): 1750-1753.
- [3] BOOTH J M, CASEY P S. Anisotropic structure deformation in the VO₂ metal-insulator transition[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(8): 086402.
- [4] KOETHE T C, HU Z, HAVERKORT M W, et al. Transfer of spectral weight and symmetry across the metal-insulator transition in VO₂[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(11): 116402.
- [5] LEE M H. Thermochromic glazing of windows with better luminous solar transmittance[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2002, 71: 537-540.
- [6] HUANG Z L, CHEN S H, LV C H, et al. Infrared characteristics of VO₂ thin films for smart window and laser protection applications[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 101: 191905.
- [7] SHEN S, YI H, MA H, et al. A novel structural VO₂ micro-optical switch[J]. *Optical and Quantum Electronics* volume, 2003, 35:1351-1355.
- [8] LI G, XIE D G, ZHONG H, et al. Photo-induced non-volatile VO₂ phase transition for neuromorphic ultraviolet sensors [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 1729.
- [9] REM Z, XU J Y, LIU J M, et al. Active and smart terahertz electro-optic modulator based on VO₂ structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(23): 26923-26930.
- [10] KUNNAMBERTH M T, SINDHU T M, ANJALI F, et al. Facile synthesis of TNT-VO₂(M) nanocomposites for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 878(1):114644.
- [11] KATZKE H, TOLEDANO P, DEPMEIER W. Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides [J]. *Physical Review B*, 2003, 68(2): 024109.
- [12] KAMPER A, HAHNDORF I, BAERNS M. A molecular mechanics study of the adsorption of ethane and propane on V₂O₅(001) surfaces with oxygen vacancies[J]. *Topics in Catalysis*, 2000, 11(1-4): 77-84.
- [13] TAHA M, WALIA S, AHMED T, et al. Insulator-metal transition in substrate-independent VO₂ thin film for phase-change devices[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 17899.
- [14] 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.
- [15] YOON H, CHOI M, LIM T W, et al. Reversible phase modulation and hydrogen storage in multivalent VO₂ epitaxial thin films[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(10): 1113.
- [16] XIE R, BUI C T, VARGHESE B, et al. An electrically tuned solid-state thermal memory based on metal-insulator transition of single-crystalline VO₂ nanobeams[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(9): 1602-1607.
- [17] LU J, LIU H, DENG S, et al. Highly sensitive and multispectral responsive phototransistor using tungsten-doped VO₂ nanowires[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(13): 7619-7627.
- [18] ZHENG J, ZHANG Y, WANG Q, et al. Hydrothermal encapsulation of VO₂(A) nanorods in amorphous carbon by carbonization of glucose for energy storage devices [J]. *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, 47(2): 452-464.
- [19] NOSIKOVA L A, BARANCHIOV A E, YAPRYNTSEV A D, et al. Selective hydrothermal synthesis of [(CH₃)₂NH₂]V₃O₇, VO₂(D), and V₂O₃ in the presence of N,N-Dimethylformamide[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 65(4): 467-474.
- [20] EYERT V. The metal-insulator transitions of VO₂: a band theoretical approach[J]. *Annalen Der Physik*, 2002, 11(9): 650-704.
- [21] GOODENOUGH J B. The two components of the crystallographic transition in VO₂[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1971, 3(4): 490-500.
- [22] JAGER M F, OTT C, KRAUS P M, et al. Tracking the insulator-to-metal phase transition in VO₂ with few-femtosecond extreme UV transient absorption spectroscopy[J]. *Proceedings of the National Academy of the United States*

- of America, 2017, 114(36): 9558-9563.
- [23] YAO T, ZHANG X, SUN Z, et al. Understanding the nature of the kinetic process in a VO₂ metal-insulator transition [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(22): 226405.
- [24] KUCHARCZYK D, NIKLEWSKI T. Accurate X-ray determination of the lattice parameters and the thermal expansion coefficients of VO₂ near the transition temperature[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1979, 12(4): 370-373.
- [25] BETEILLE F, MAZEROLLES L, LIVAGE J. Microstructure and metal-insulating transition of VO₂ thin films [J]. *Materials Research Bulletin*, 1999, 34(14/15): 2177-2184.
- [26] NOVODVORSKY O A, PARSHINA L S, KHRAMOVA O D, et al. Influence of the conditions of pulsed laser deposition on the structural, electrical, and optical properties of VO₂ thin films [J]. *Semiconductors*, 2015, 49(5): 563-569.
- [27] 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.
- [28] LOULOUKAKIS D, VERNARDOU D, SPANAKIS E, et al. Effect of O₂ flow rate on the thermochromic performance of VO₂ coatings grown by atmospheric pressure CVD [J]. *Physica Status Solidi*, 2015, 12(7): 856-860.
- [29] 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): 4560-4566.
- [30] BIAN J M, WANG M H, SUN H J, et al. Thickness-modulated metal-insulator transition of VO₂ film grown on sapphire substrate by MBE [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(13): 6149-6155.
- [31] ZOU J, XIAO L, ZHU L, et al. One-step rapid hydrothermal synthesis of monoclinic VO₂ nanoparticles with high precursors concentration [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 91(2): 302-309.
- [32] VOSTAKOLA M F, MIRKAZEMI S M, YEKTA B E. Structural, morphological, and optical properties of W-doped VO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating method [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2019, 16(3): 943-950.
- [33] THÉRY V, BOULLE A, CRUNTEANU A, et al. Role of thermal strain in the metal-insulator and structural phase transition of epitaxial VO₂ films [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(18): 184106.
- [34] ZUO X, SUN L L, WANG A Y, et al. Research progress on preparation of amorphous carbon thin films by high power impulse magnetron sputtering [J]. *Surface Technology*, 2019, 48(09): 53-63.
- [35] AIJAZ A, JI Y X, MONTERO J, et al. Low-temperature synthesis of thermochromic vanadium dioxide thin films by reactive high power impulse magnetron sputtering [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 149: 137-144.
- [36] LOQUAI S, BALOUKAS B, ZABEIDA O, et al. HiPIMS-deposited thermochromic VO₂ films on polymeric substrates [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 155: 60-69.
- [37] LOQUAI S, BALOUKAS B, KLEMBERG-SAPIEHA J E, et al. HiPIMS-deposited thermochromic VO₂ films with high environmental stability [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 160: 217-224.
- [38] HOUSKA J, KOLENATY D, VLCEK J, et al. Significant improvement of the performance of ZrO₂/V_{1-x}W_xO₂/ZrO₂ thermochromic coatings by utilizing a second-order interference [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 191: 365-371.
- [39] LESKELÄ M, RITALA M. Atomic Layer Deposition (ALD): from precursors to thin film structures [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 409(1): 138-146.
- [40] PUURUNEN R L. Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(12): 121301.
- [41] QUACKENBUSH N F, TASHMAN J W, MUNDY J A, et al. Nature of the metal insulator transition in ultrathin epitaxial vanadium dioxide [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(10): 4857-4861.
- [42] PETER A P, MARTENS K, RAMPELBERG G, et al. Metal-insulator transition in ALD VO₂ ultrathin films and nanoparticles: morphological control [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(5): 679-686.
- [43] TADJER M J, WHEELER V D, DOWNEY B P, et al. Temperature and electric field induced metal-insulator transition in atomic layer deposited VO₂ thin films [J]. *Solid-State Electronics*, 2017, 136: 30-35.
- [44] PRASADAM V P, DEY B, BULOUS S, et al. Study of VO₂ thin film synthesis by atomic layer deposition [J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 12: 332-342.
- [45] LV X R, CAO Y Z, YAN L, et al. Atomic layer deposition of VO₂ films with Tetrakis-dimethyl-amino vanadium (IV) as vanadium precursor [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 214-220.
- [46] MARTIN G D, HOATH S D, HUTCHINGS I M. Inkjet printing—the physics of manipulating liquid jets and drops [J]. *Journal of Physics Conference*, 2008, 105: 012001.
- [47] JI H N, LIU D Q, CHENG H F, et al. Large area infrared thermochromic VO₂ nanoparticle films prepared by inkjet printing technology [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 194: 235-243.

- [48] VASEEM M, ZHEN S, YANG S, et al. Development of VO₂-nanoparticle-based metal-insulator transition electronic ink[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(5): 1800949.
- [49] DEEGAN R D, BAKAJIN O, DUPONT T F, et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops[J]. *Nature*, 1997, 389(6653): 827-829.
- [50] INGOLE R S, LOKHANDE B J. Nanoporous vanadium oxide network prepared by spray pyrolysis [J]. *Materials Letters*, 2016, 168: 95-98.
- [51] GAVALAS S, GAGAOUidakis E, KATERINOPOULOU D, et al. Vanadium oxide nanostructured thin films prepared by Aerosol Spray Pyrolysis for gas sensing and thermochromic applications [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 89: 116-120.
- [52] BENKAHOUL M, ZAYED M K, SOLIEMAN A, et al. Spray deposition of V₄O₉ and V₂O₅ thin films and post-annealing formation of thermochromic VO₂[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 704: 760-768.
- [53] HAIMEUR A E, MRIGAL A, BAKKALI H, et al. Optical, magnetic, and electronic properties of nanostructured VO₂ thin films grown by spray pyrolysis: DFT first principle study [J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2019, 33(2): 511-517.
- [54] 逯家宁. 氧化钒基纳米材料及器件研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [55] HOHNHOLZ A, OBATA K, NAKAJIMA Y, et al. Hybrid UV laser direct writing of UV-curable PDMS thin film using aerosol jet printing[J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(2): 1-6.
- [56] LI S Y, NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Thermochromic fenestration with VO₂-based materials: Three challenges and how they can be met[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(10): 3823-3828.
- [57] LONG S W, CAO X, SUN G Y, et al. Effects of V₂O₃ 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.
- [58] YANG L, ZHANG S, LI X, et al. VO₂(M) with narrow hysteresis width from a new metastable phase of crystallized VO₂(M)·0.25H₂O[J]. *Materials Letters*, 2018, 2011: 308-311.
- [59] KANG L T, GAO Y F, ZHANG Z F, et al. Effects of annealing parameters on optical properties of thermochromic VO₂ films prepared in aqueous solution[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(4): 1901-1911.
- [60] LYSENKO S, VIKHNIN V, ZHANG G, et al. Insulator-to-metal phase transformation of VO₂ films upon femtosecond laser excitation[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(10): 1866-1872.
- [61] BAILAT J, VALLATSAUVAIN E, VALLAT A, et al. Simulation of the growth dynamics of amorphous and microcrystalline silicon[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 338: 32-36.
- [62] HSIEH H H, WU C C. Amorphous ZnO transparent thin-film transistors fabricated by fully lithographic and etching processes[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(1): 013502.
- [63] LAN Y, YANG G, LI Y, et al. Optical properties of V₂O₅ thin films on different substrates and femtosecond laser-induced phase transition studied by pump - probe method[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(3): 330.
- [64] 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.
- [65] ZHAO Y, HWAN LEE J, ZHU Y, et al. Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(5): 053533.
- [66] 刘涛. 氧化钒热敏薄膜的制备及结构性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- [67] WU C, ZHANG X, DAI J, et al. Direct hydrothermal synthesis of monoclinic VO(2M) single-domain nanorods on large scale displaying magnetocaloric effect[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12): 4509-4517.
- [68] LEE Y W, KIM B, LIM J, et al. Metal-insulator transition-induced electrical oscillation in vanadium dioxide thin film[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(16): 162903.
- [69] DRISCOLL T, QUINN J, VENTRA M D, et al. Current oscillations in vanadium dioxide: evidence for electrically triggered percolation avalanches[J]. *Physical Review B*, 2012, 86(9): 094203.
- [70] LIU Z W, LU Y, HOU D X. In Research progress of VO₂ thin film as laser protecting material[C]. *Young Scientists Forum, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, 2018: 107100.
- [71] JI H N, LIU D Q, ZHANG C Y, et al. VO₂/ZnS core-shell nanoparticle for the adaptive infrared camouflage application with modified color and enhanced oxidation resistance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176: 1-8.
- [72] CHEN X, WANG F, XU J. Preparation of VO₂(B) nanoflake with glycerol as reductant agent and its catalytic application in the aerobic oxidation of benzene to phenol[J]. *Topics in Catalysis*, 2011, 54(13-15): 1016-1023.
- [73] CAO X, CHANG T, SHAO Z, et al. Challenges and opportunities toward real application of VO₂-based smart glazing [J]. *Matter*, 2020, 2(4): 862-881.
- [74] LI M, MAGDASSI S, GAO Y F, et al. Hydrothermal synthesis of VO₂ polymorphs: advantages, challenges and prospects for the application of energy efficient smart windows[J]. *Small*, 2017, 13(36): 1701147.

- [75] TAYLOR A, PARKIN I, NOOR N, et al. A bioinspired solution for spectrally selective thermochromic VO₂ coated intelligent glazing[J]. *Optics Express*, 2013, 21(S5): A750-A764.
- [76] CHANG T, 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 Materias & Interfaces*, 2017, 9(31): 26029-26037.
- [77] YANG Y S, ZHOU Y, CHIANG F B Y, et al. Tungsten doped VO₂/microgels hybrid thermochromic material and its smart window application[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(13): 7758-7762.
- [78] CHEN S, WANG Z W, REN H, et al. Gate-controlled VO₂ phase transition for high-performance smart windows[J]. *Science Advances*, 2019, 5(3): eaav6815.
- [79] ZHANG R, XIANG B, FENG M, et al. Design of VO₂-based photoactuators for smart windows[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(24): 10689-10698.
- [80] JEPSEN P U, FISCHER B M, THOMAN A, et al. Metal-insulator phase transition in a VO₂ thin film observed with terahertz spectroscopy[J]. *Physical Review B*, 2006, 74(20): 205103.
- [81] LIU H, FAN Y X, CHEN H G, et al. Active tunable terahertz resonators based on hybrid vanadium oxide metasurface [J]. *Optics Communications*, 2019, 445: 277-283.
- [82] CHEN X S, LI J S. Tunable terahertz absorber with multi-defect combination embedded VO₂ thin film structure[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(2): 027801.
陈旭生,李九生. 缺陷组合嵌入VO₂薄膜结构的可调太赫兹吸收器[J]. *物理学报*, 2020, 69(2): 027801.
- [83] LI H, YU J, CHEN Z. Broadband tunable terahertz absorber based on hybrid graphene-vanadium dioxide metamaterial [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.
- [84] KRAUSZ F, STOCKMAN M I. Attosecond metrology: from electron capture to future signal processing [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(3): 205-213.
- [85] BOHAICHUK S M, PELELLA M M, SUN Y F, et al. VO₂ switch for electrostatic discharge protection [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2020, 41(2): 292-295.
- [86] THOMAS A, SAVALIYA P, KUMAR K, et al. Au nanowire-VO₂ spacer-Au film based optical switches.[J] *Journal of the Optical Society of America B*, 2018, 35(7): 1687-1697.
- [87] SCHALCH J, CHI Y J, HE Y H, et al. Broadband electrically tunable VO₂-Metamaterial terahertz switch with suppressed reflection[J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2020, 62(8): 2782-2790.
- [88] ZHANG Y P, DEBORD J R D, OCONNOR C J, et al. Solid-state coordination chemistry: hydrothermal synthesis of layered vanadium oxides with interlayer metal coordination complexes[J]. *Angewandte Chemie*, 1996, 35(9): 989-991.
- [89] MASTRAGOSTINO M, ARBIZZANI C, SOAVI F. Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3-4): 493-498.
- [90] LINDBERG S, NDIAYE N M, MANYALA N, et al. A VO₂ based hybrid super-capacitor utilizing a highly concentrated aqueous electrolyte for increased potential window and capacity[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 345:136225.
- [91] LIU X, XU G B, ZHANG Q, et al. Ultrathin hybrid nanobelts of single-crystalline VO₂ and Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) as cathode materials for aqueous zinc ion batteries with large capacity and high-rate capability[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 463:228223.
- [92] LIU Y, HU P, LIU H, et al. Tetragonal VO₂ hollow nanospheres as robust cathode material for aqueous zinc ion batteries [J]. *Materials Today Energy*, 2020, 17: 100431.
- [93] AZHARUDEEN A M, KARTHIGA R, RAJARAJAN M, et al. Enhancement of electrochemical sensor for the determination of glucose based on mesoporous VO₂/PVA nanocomposites [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2019, 16: 164-173.
- [94] KIM M S, KIM J, LEE S L, et al. Simultaneous measurement of temperature and pressure using voltage-induced oscillation in vanadium-dioxide-based planar device[J]. *Sensors Actuators A-Physical*, 2019, 295: 169-176.
- [95] 嵇海宁,刘东青,张朝阳,等. 二氧化钒在红外伪装隐身技术中的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(11): 4099-4105.
- [96] MIKHAIL A, BLANCHARD R, ZHANG S, et al. Vanadium dioxide as a natural disordered metamaterial: perfect thermal emission and large broadband negative differential thermal emittance[J]. *Physical Review X*, 2013, 3: 041004.
- [97] LIU J, LI Y, ZHOU J Z, et al. Design of calorimetric biosensor based on VO₂ thermally induced phase transition [J]. *Electronic Components and Materials*, 2019, 38(12): 62-68.
刘进,李毅,周建忠,等. 基于VO₂热致相变的量热式生物传感器设计[J]. *电子元件与材料*, 2019, 38(12): 62-68.
- [98] LIANG J R, ZHU K L, YANG R, et al. Room temperature NO₂ sensing properties of Au-decorated vanadium oxide nanowires sensor[J]. *Ceramics International*, 2017, 44(2): 2261-2268.
- [99] BHUPATHI S, WANG S C, ABUTOAMA M, et al. Femtosecond laser-induced vanadium oxide metamaterial

- nanostructures and the study of optical response by experiments and numerical simulations [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(37): 41905-41918.
- [100] BOULLEY L, MAROUTIAN T, LAFFAILLE P, et al. In vanadium oxide based mid-infrared optoelectronics devices [C]. *IEEE, International Conference Laser Optics (ICLO)*, 2018: 136-136.

Preparation Technology and Application of Vanadium Dioxide Thin Films (Invited)

SHI Qianqian^{1,2}, WANG Jiang¹, CHENG Guanghua¹

(1 *School of Artificial Intelligence, Optics and Electronics (iOPEN), Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

(2 *Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China*)

Abstract: Vanadium dioxide (VO_2) has attracted many attention of researchers since it was discovered in 1959 to have the reversible phase transition from metal to insulator. Before and after the phase transition, its optical, electrical and thermal properties change dramatically. Therefore, vanadium dioxide is widely used in the fields of thermal light control, infrared and optical protection camouflage, ion batteries and chemical sensors. In order to enable domestic researchers to have a more comprehensive and in-depth understanding of this interesting material with broad application prospects, this paper reviews the latest progress of vanadium dioxide film preparation technology in the past five years and its applications in different hot areas.

First, we introduce the structure and phase transition mechanism of VO_2 . When the temperature exceeds 68°C , VO_2 will undergo a phase transition from insulator to metal, and its crystal structure will change from monoclinic insulator to rutile metal structure. At the same time, because the crystal structure of vanadium dioxide changes after phase transformation, its corresponding energy band structure also changes. Because the crystal structure and energy band structure of VO_2 change suddenly before and after the phase transition, people devote themselves to exploring the physical mechanism of its phase transition. Up to now, there have been many research on the VO_2 phase transition mechanism, and also various research methods and devices, but there is no accurate and unified statement. In this paper, we focus on three mainstream explanations of phase transition mechanisms: the first is electron-electron correlation mechanism, i.e. electron correlation driven Mott transition; The second is the electron phonon interaction mechanism, i.e. crystal structure driven Peierls transition. The third is that electron correlation and crystal structure jointly drive VO_2 phase transition, and the supporting evidence is summarized. In addition, the phase transition characteristics of vanadium dioxide films are closely related to the preparation technology and process parameters.

In the second part of this paper, many new technologies for preparing VO_2 thin films, such as high-energy pulsed magnetron sputtering, atomic layer deposition, ink-jet printing, spray pyrolysis and laser direct writing, are introduced in detail, and the advantages and disadvantages of each technology are briefly described. This part provides ideas for researchers on the preparation of materials at the initial stage of experimental design.

In performance evaluation, this parameter thermal hysteresis width ΔH reflects the excellent degree of phase transition characteristics of VO_2 thin films ΔH will attenuate the phase transition behavior, reduce the working efficiency of the uncooled detector, and also reduce the sensitivity of the near-infrared optical response to temperature, thus reducing ΔH is of great significance for the wide application of VO_2 thin films in optoelectronic devices. The third part of this paper focuses on the regulating of the thermal hysteresis width ΔH . Many factors, such as stress, doping and defects, are analyzed. The stress factor is mainly reflected in the selection of substrate materials when preparing films. Different substrates will produce films with different orientations, and different orientations will show different properties. Both doping and oxygen defects change the phase transition properties of the materials by distorting the lattice of the materials in the films.

The performance of materials determines the width of their application prospects. VO_2 suddenly

changes optical, electrical and other properties before and after phase transition, so it is widely used in optoelectronic devices. In recent years, the combination of VO₂ thin films and two-dimensional super surface structures is also a hot direction of application. In this paper, we mainly introduce the application of VO₂ thin films in the fields of modified smart windows, terahertz modulators, ultrafast optical switches, electrode materials and various sensors. This part can provide inspiration for researchers to explore new applications of VO₂ materials.

Finally, the problems and prospects faced by the development of VO₂ thin films are predicted and evaluated. 1) How to prepare high-purity VO₂ thin films. 2) How to reduce the phase transition temperature without reducing the phase transition performance. The solution of these two problems can contribute to the perfect application of VO₂ materials in military, laser, and other integrated equipment systems. We sincerely hope that this paper will contribute to the development of new active materials and devices in the field of optoelectronics.

Key words: Vanadium dioxide; Films; Metal-insulator transition; Crystal structure; Preparation technique

OCIS Codes: 160.4670; 190.4400; 230.4320; 240.0310