

钒氧化物薄膜的溅射法制备及电学性质研究

朱煜, 刘思杨, 朱子疏, 祝巍

(中国科学技术大学 物理学院 物理实验教学中心, 合肥 230026)

摘要: **目的** 通过真空镀膜工艺, 获得电学性能优良的钒氧化物薄膜。**方法** 采用直流反应磁控溅射法, 通过改变镀膜时部分实验条件, 包括沉积气氛中氧含量、衬底温度以及衬底材质, 进而控制薄膜组成成分。利用椭偏仪、XRD 和变温四探针仪检测所镀钒氧化物薄膜的厚度、晶体结构及电学性能。**结果** 衬底温度在 350~400 °C 之间, 镀膜室氧气含量在 40%~50% 之间时, 反应溅射所得的钒氧化物薄膜具有较高的温度敏感性, 此外得益于 (0001) 面的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 VO_2 有相近的晶格参数, 在此衬底上沉积出的钒氧化物薄膜电阻在 30~100 °C 区间内有一个数量级的线性变化。**结论** 确定了最佳的钒氧化物薄膜镀制条件范围, 同时发现蓝宝石衬底相比于硅片和玻璃片更适合外延生长 VO_2 薄膜。按此种方法所得样品具有优良的电学性能, 可以应用到热敏电阻等研究领域当中。

关键词: 二氧化钒; 直流磁控溅射; 薄膜; X 射线衍射; 相变

中图分类号: O484.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)07-0152-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.021

Preparation of Vanadium Oxides Thermochromic Thin Films in Sputtering Method and Electrical Properties

ZHU Yu, LIU Si-yang, ZHU Zi-shu, ZHU Wei

(Physics Experiment Teaching Center, School of Physics, University of Science & Technology China, Hefei 230026, China)

ABSTRACT: The work aims to acquire vanadium oxides thin films of excellent electrical properties by adopting vacuum coating process. Composition of the films was controlled in the method of DC reactive magnetron sputtering by changing some experimental conditions of coating including oxygen content, substrate temperature and substrate material. Thickness, crystal structures and electricity properties of the coated films were studied by ellipsometer, X-ray diffractometer (XRD), and four-probe conductivity meter. The vanadium oxides thin films obtained by reactive sputtering had high temperature sensibility as oxygen content in coating chamber ranged from 40% to 50%. In addition, benefiting from similar lattice parameters of Al_2O_3 (on 0001 crystal face) substrate and VO_2 films, there was an order of magnitude of linear variation in resistance of the thin films deposited on Al_2O_3 substrate at 30~100 °C. Optimal scope of coating condition for vanadium oxides is determined, and it is found that Al_2O_3 substrate is more suitable for epitaxial growth of VO_2 films than that of silicon and glass. The samples obtained in this method have excellent electrical properties and can be applied to such research fields as thermistor.

KEY WORDS: VO_2 ; DC reactive magnetron sputtering; thin films; XRD; phase transition

收稿日期: 2018-03-13; 修订日期: 2018-06-15

Received: 2018-03-13; Revised: 2018-06-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51602302); 国家基础科学人才培养基金 (J1103207)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51602302); National Foundation for Training Basic Science Talents (J1103207)

作者简介: 朱煜 (1996—), 男, 本科, 主要研究方向为化学生物学专业。

Biography: ZHU Yu (1996—), Male, Undergraduate course, Research focus: chemical biology.

通讯作者: 祝巍 (1981—), 男, 博士, 主要研究方向为凝聚态物理。

Corresponding author: ZHU Wei (1981—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: condensed matter physics.

钒氧化物是一种较为复杂的金属氧化物, 具有 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 VO 等至少 13 种不同的相, 各相的晶格结构、光学、电学等物理性质差异很大^[1]。其中二氧化钒(VO_2)是一种电子强关联体系的金属氧化物, 它在临界温度 68 °C 附近具有一阶可逆相变特性^[2], 即 VO_2 由低温单斜 M1 相突变到高温四方 R 相^[3], 相变前后电阻突变可达 4~5 个量级。同时其相变前后对部分红外光 (3~5 μm) 的透射具有调制作用, 即由低温高透过性变为高温高反射性^[4-6]。基于以上特性, VO_2 薄膜在相变过程中存在着光学、电学性质的突变及迟滞特性, 使得 VO_2 材料在节能材料、激光防护、光电开关、记忆储存等领域拥有广泛的应用前景^[7-8]。

本实验采用直流反应磁控溅射法, 通过改变镀膜时沉积气氛中的氧含量^[9-10]、衬底温度以及衬底材质, 进而控制薄膜组成成分, 希望可以制备出纯相或含有较多 VO_2 相的薄膜或者其他具有相似电学特性的钒氧化物薄膜。

1 实验

VO_2 的制备方法分为物理法和化学法。物理法主要包括磁控溅射、脉冲激光沉积、物理气相沉积、分

子束外延等方法。化学法主要包括水热法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积等方法^[11-14]。物理射频溅射方法是利用带有电荷的离子在电场中加速后具有一定动能的特点, 将离子引向被溅射的靶电极, 在离子能量合适的情况下入射离子将靶表面的原子溅射出来, 这些被溅射出来的原子具有一定的动能, 会沿着一定的方向射向衬底, 在衬底上沉积形成薄膜^[15-16]。溅射法制备 VO_2 薄膜的主要优点是沉积速率快、薄膜的均匀性好、在衬底上的粘附力强并且可以制备较大面积的薄膜^[17-18]。

本实验采用直流反应磁控溅射法, 实验装置如图 1 所示。控制镀膜室总压强不变, 通过气体流量计调节氧气与氩气的比例 (氧气体积分数在 30%~60% 间变化), 改变衬底温度 (100~500 °C 间变化), 在玻璃片、硅片 (100) 面、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 蓝宝石片 (0001) 面三种不同的衬底材质上沉积不同的薄膜, 并对部分薄膜进行退火处理。

使用四探针仪测量薄膜电阻随温度的变化 (温度范围为 30~100 °C), 使用椭圆仪测量薄膜厚度, 通过 XRD 确定薄膜成分, 从而寻找出最适宜氧气分压以及衬底温度, 并对对比分析三种不同衬底生长的钒氧化物之间的成分差异。

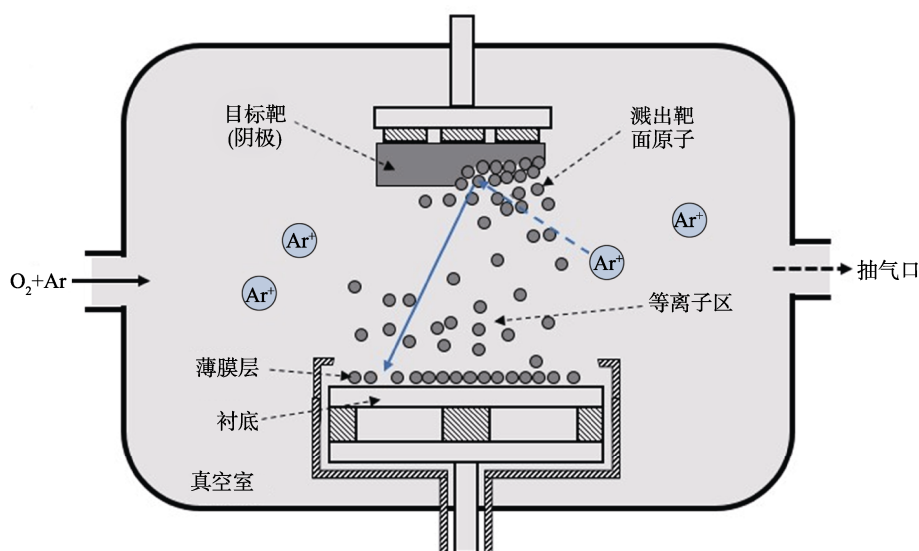


图 1 直流反应磁控溅射装置

Fig.1 Schematics of DC reactive magnetron-sputtering device

2 结果及分析

2.1 氧氩气流量比对薄膜结构的影响

实验通过控制镀膜室总压强不变, 调节氧气与氩气相对流量比, 使氧含量变化范围为 30%~60% (体积分数, 后同)。控制衬底温度均为 300 °C, 共制备 5 组硅衬底钒氧化物薄膜, 各样品制备条件及薄膜厚

度见表 1, 其电阻随温度变化曲线如图 2 所示。

分别计算图 2a—e 中 30~100 °C 之间薄膜电阻数量级的变化值并统计, 如图 2f 所示。可以看出, 硅衬底薄膜电阻变化曲线虽没有呈现出与文献中类似的 4~5 个数量级突变, 但是相比较而言, 在氧气体积分数为 40% 情况下, 钒氧化物薄膜在 68 °C 前后的曲线形状有非常明显的突变 (由光滑曲线突变为直线), 与理论较为相符。而氧气体积分数为 50% 的情

表 1 不同氧气含量下各样品制备条件
Tab.1 Preparation parameters of vanadium oxide films at different oxygen contents

样品号	氧气体积分数/%	薄膜厚度/nm	$p_{\text{总}}/\text{Pa}$	$p_{\text{极限}}/\text{Pa}$	镀膜时间/min
01	30	72.03±1.866	5.5×10^{-1}	1.5×10^{-3}	60
02	40	81.35±0.322	5.5×10^{-1}	1.6×10^{-3}	60
03	45	48.47±0.331	5.5×10^{-1}	1.5×10^{-3}	60
04	50	51.19±0.083	5.5×10^{-1}	1.6×10^{-3}	60
05	60	68.22±0.274	5.5×10^{-1}	1.4×10^{-3}	60

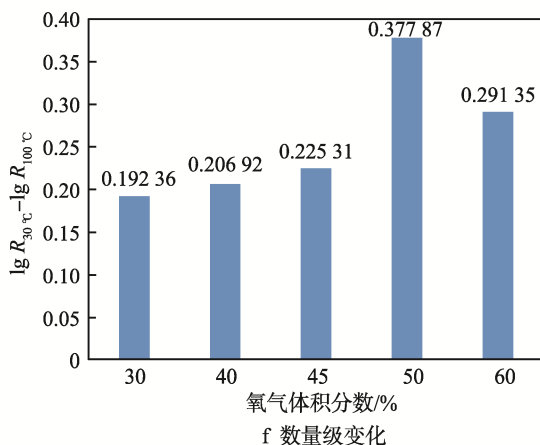
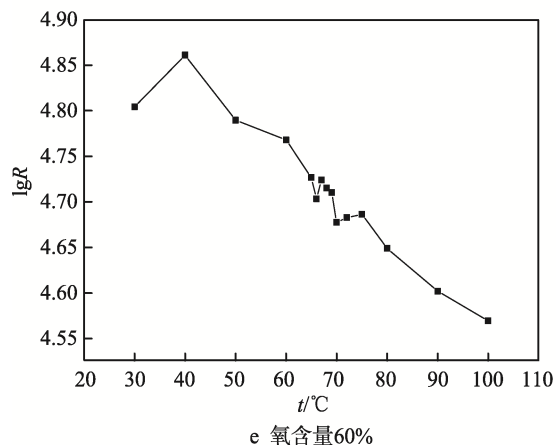
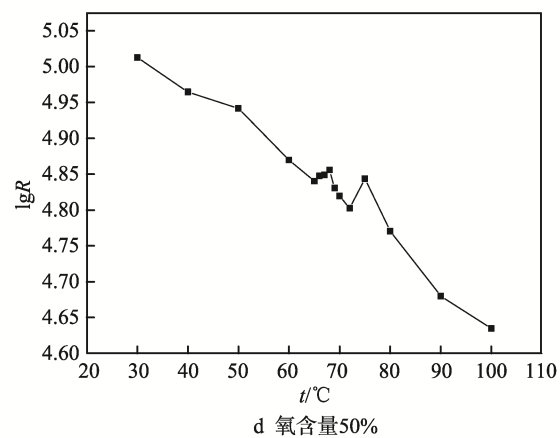
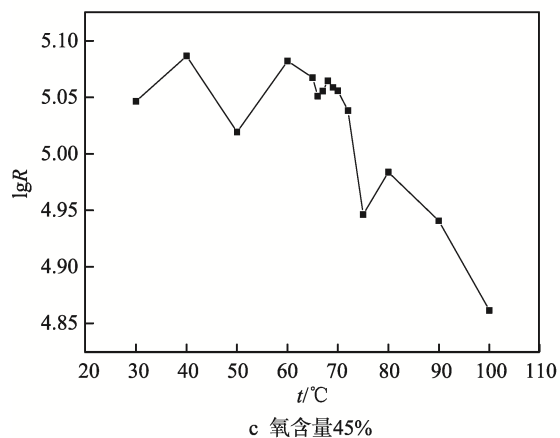
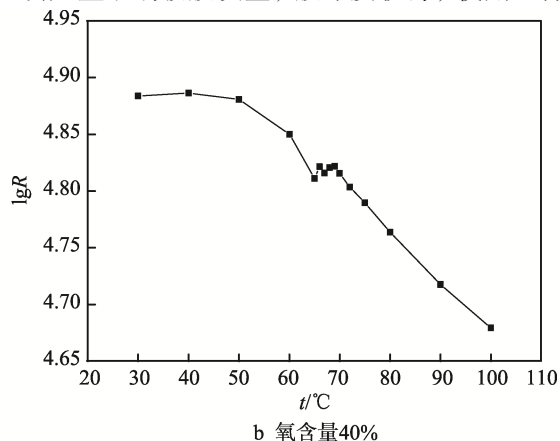
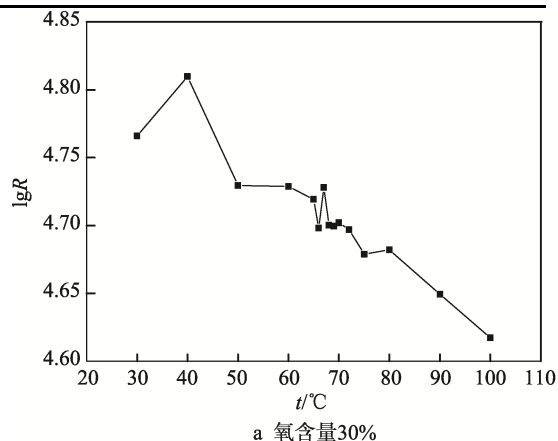


图 2 300 °C 衬底温度及不同氧气含量下制备的硅衬底薄膜电阻随温度的变化

Fig.2 Resistance-temperature curves of thin films deposited on silicon substrate at 300 °C at different oxygen content: a) oxygen content 30%; b) oxygen content 40%; c) oxygen content 45%; d) oxygen content 50%; e) oxygen content 60%; f) changes in order of magnitudes

况下,虽然电阻数量级变化最大,但是却没有明显的突变。考虑到 40%氧含量下薄膜厚度最大,因此确定最适宜的镀膜氧气体积分数为 40%附近。

2.2 衬底温度对薄膜结构的影响

确定最佳氧气含量之后,固定 40%的氧含量,改变衬底温度从 100 °C 至 500 °C,各样品制备条件及薄膜厚度见表 2,并同样测出薄膜电阻随温度的变化曲线如图 3 所示。在实验过程中发现温度低于 300 °C 时,会严重影响镀膜质量,膜厚度较薄,使用四探针仪测

表 2 不同衬底温度下各样品制备条件					
Tab.2 Preparation conditions of vanadium oxide films at different substrate temperature					
样品号	衬底温度/℃	薄膜厚度/nm	$p_{总}/Pa$	$p_{极限}/Pa$	镀膜时间/min
06	100	12.75±0.585	5.0×10^{-1}	1.3×10^{-3}	60
07	200	13.06±0.314	5.0×10^{-1}	1.9×10^{-3}	60
08	300	59.49±0.221	5.5×10^{-1}	1.3×10^{-3}	60
09	350	64.49±0.143	5.5×10^{-1}	1.4×10^{-3}	60
10	400	60.50±0.252	5.5×10^{-1}	1.6×10^{-3}	60
11	450	69.19±0.082	5.0×10^{-1}	1.2×10^{-3}	60
12	500	62.85±0.539	5.0×10^{-1}	1.5×10^{-3}	60

量电阻时，仪器探针很容易将薄膜划破，因此无法得到相关数据。

虽然实验衬底温度变化范围较大，从图 3 来看，相变温度附近曲线摆动幅度随温度的升高而变大，无法确定最适宜的衬底温度，但可以看出，温度在 350~400 ℃ 之间时，薄膜电阻随温度数量级变化明显增大。因此，借助 XRD 分别对玻璃衬底与硅衬底在不同衬底温度下制备的薄膜进行比较，如图 4、图 5 所示。

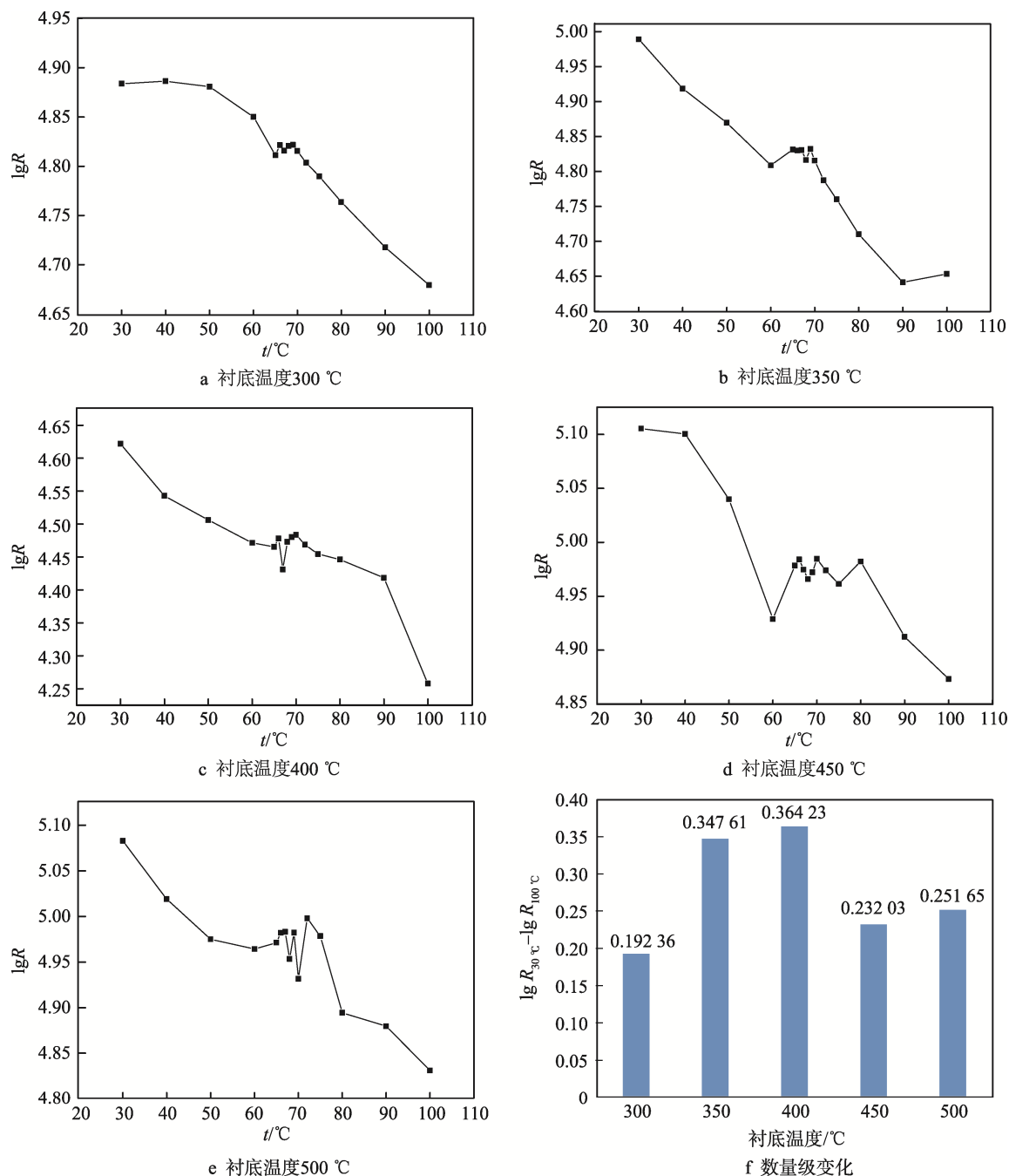


图 3 40%氧气含量及不同衬底温度下制备的硅衬底薄膜电阻随温度变化曲线
Fig.3 Resistance-temperature curves of thin films prepared on silicon substrate at different substrate temperature and 40% oxygen content

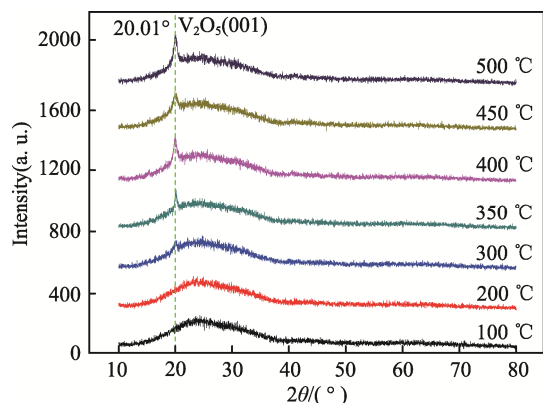


图4 40%氧气含量及不同衬底温度下制备的玻璃衬底薄膜 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of thin films prepared on glass substrate prepared at different substrate temperature and 40% oxygen content

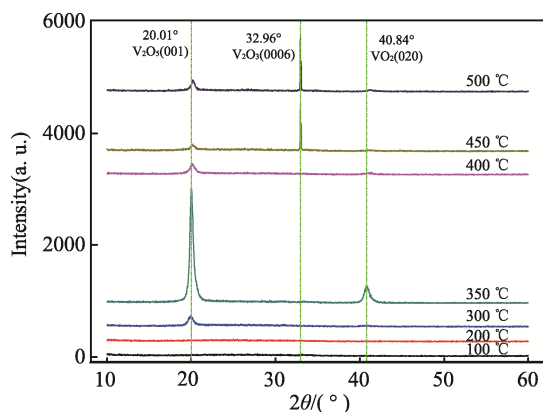


图5 40%氧气含量及不同衬底温度下制备的硅衬底薄膜 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of thin films deposited on silicon substrate prepared at different substrate temperature and 40% oxygen content

从图4不同衬底温度下玻璃衬底上沉积的钒氧化物薄膜 XRD 图谱中只能寻找出一个 V_2O_5 的 001 面衍射峰 ($2\theta=20.01^\circ$), 而且可以看出, 随着温度的升高, 衍射峰强度逐渐增强, V_2O_5 在 001 方向具有择优取向, 薄膜晶体质量提高。从图5中可以看出, 衍射角在 $10^\circ\sim 60^\circ$ 区域中, 随着温度的升高, 衬底上的钒氧化物成分会发生明显转变。在低温区域, 300°C 以内只存在 V_2O_5 的 001 面衍射峰 ($2\theta=20.01^\circ$), 而在 350°C 的 XRD 图谱中, VO_2 的 020 面衍射峰 ($2\theta=40.84^\circ$) 突然增强。随着温度的进一步升高, 450°C 与 500°C 的图谱中又出现了 V_2O_3 的 0006 面强衍射峰 ($2\theta=32.96^\circ$)。

由此可见, 随着衬底温度的升高, 硅衬底下的薄膜成分会出现从 V_2O_5 高价态钒氧化物到 VO_2 中间价态, 再到 V_2O_3 低价态钒氧化物的转变。这说明随着温度的逐渐升高, 薄膜中的钒氧化物会逐渐失去氧而价态降低, 并且在 350°C 衬底温度下出现了 VO_2 成

分。因此结合之前薄膜电阻变化数据, 确定最佳衬底温度为 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 之间。

2.3 衬底材质对薄膜结构的影响

本次试验中使用三种不同的衬底来进行对比, 即玻璃片、硅片 (100 面) 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 蓝宝石片 (0001 面), 以此分析钒氧化物薄膜的沉积特性。

控制三种不同衬底的镀膜条件相同: 衬底温度为 300°C 、氧气体积分数为 40%、总压强为 $5.5\times 10^{-1}\text{ Pa}$, 沉积 1 h。将三种衬底下的薄膜 XRD 图谱绘制在同一坐标系下, 见图6。由于蓝宝石 Al_2O_3 存在着非常强的单晶衍射峰 (0006 面 $2\theta=41.68^\circ$), 因此图6只能截取部分图谱来进行对比。可以看出, 三种衬底都制备出了 V_2O_5 薄膜成分 (001 面衍射峰 $2\theta=20.01^\circ$), 此外, 与玻璃衬底不同, 硅衬底与蓝宝石衬底都制备出少量的 VO_2 薄膜成分 (Si 衬底: VO_2 的 020 面衍射峰; 蓝宝石衬底: VO_2 的 002 面衍射峰 $2\theta=64.66^\circ$)。除此之外, 将蓝宝石 Al_2O_3 单晶衍射峰附近放大得到图7, 会发现一个强度非常高的 VO_2 的 020 面衍射峰。这是由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为六方晶格结构, 其晶格参数为 $a=0.4785\text{ nm}$ 、 $c=1.2991\text{ nm}$, 而 VO_2 薄膜高温下 R 相

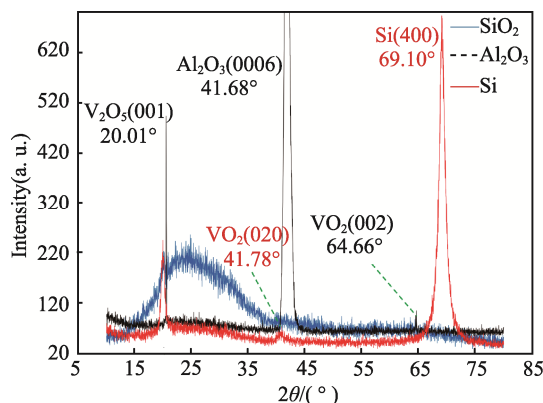


图6 硅 (100)、玻璃、 Al_2O_3 (0001) 三种不同衬底薄膜 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of thin films deposited on three different substrates: silicon (100), glass and Al_2O_3 (0001)

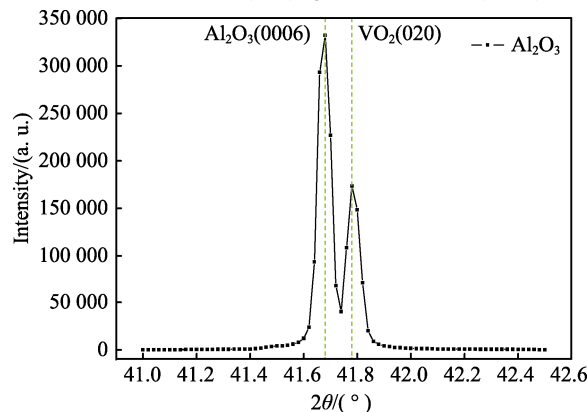


图7 Al_2O_3 衬底薄膜 XRD 主衍射峰

Fig.7 XRD diffraction peaks of thin films deposited on Al_2O_3 substrate

晶格参数为 $a=b=0.455\text{ nm}$ 、 $c=0.288\text{ nm}$ 。因此 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 VO_2 的晶格参数相近,失配度较小,从而可以较容易地在蓝宝石 Al_2O_3 (0001) 面衬底上生长出质量较好的 VO_2 相的外延薄膜。而单晶硅(晶格常数为 $a=0.54305\text{ nm}$)与 VO_2 的晶格失配度较大,只能生长出其他钒氧化物薄膜;玻璃属于非晶态,因此在其上生长的薄膜晶体质量较差^[19-20]。

在确定蓝宝石 Al_2O_3 衬底镀膜效果最佳的情况下,进一步探索蓝宝石 Al_2O_3 衬底和玻璃衬底上 40%~50%氧气含量范围内镀膜性质的差异,所得薄膜电阻随温度的变化曲线如图 8、图 9 所示。

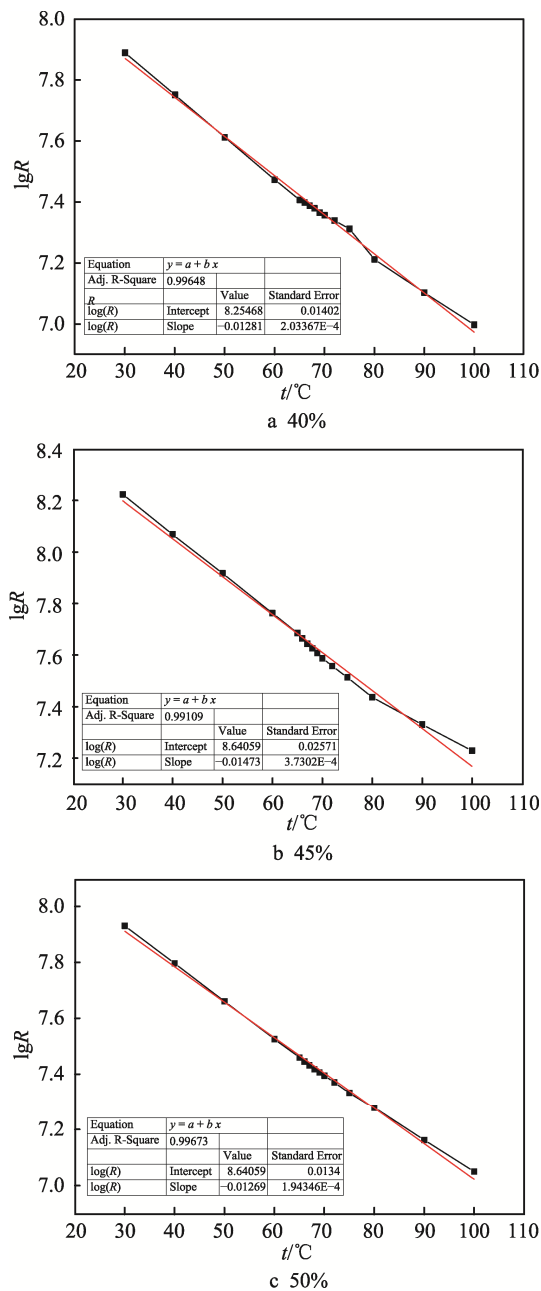


图 8 300 °C 衬底温度及不同氧气含量下制备的 Al_2O_3 衬底薄膜电阻随温度的变化
Fig.8 Resistance-temperature curves of thin films deposited on Al_2O_3 substrate at 300°C and different oxygen content

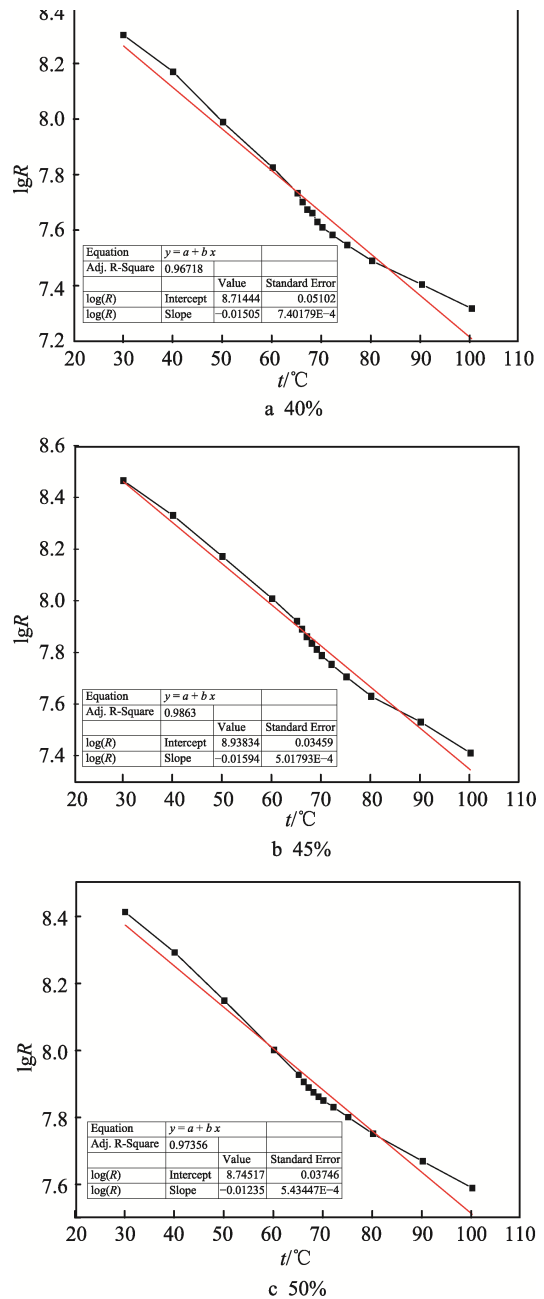


图 9 300 °C 衬底温度及不同氧气含量下制备的 玻璃衬底薄膜电阻随温度的变化
Fig.9 Resistance-temperature curves of thin films deposited on glass substrate at 300°C and different oxygen content

相比于图 2、图 3 中硅衬底下薄膜电阻的数量级变化曲线,在 Al_2O_3 衬底与玻璃衬底下,薄膜电阻数量级与温度均近似呈线性相关,尤其是 Al_2O_3 衬底所制备的薄膜(图 8)具有非常好的线性相关系数。具体拟合直线方程如下。

300 °C 衬底温度下 Al_2O_3 衬底薄膜电阻随温度变化方程:

氧气体积分数为 40%
 $\lg R = -0.0128 t + 8.26$ ($R^2=0.996$)
氧气体积分数为 45%
 $\lg R = -0.0147 t + 8.64$ ($R^2=0.991$)

氧气体积分数为 50%

$$\lg R = -0.0127t + 8.29 \quad (R^2=0.997)$$

300 °C 衬底温度下玻璃衬底薄膜电阻随温度变化方程:

氧气体积分数为 40%

$$\lg R = -0.0150t + 8.71 \quad (R^2=0.967)$$

氧气体积分数为 45%

$$\lg R = -0.0159t + 8.94 \quad (R^2=0.986)$$

氧气体积分数为 50%

$$\lg R = -0.0123t + 8.75 \quad (R^2=0.974)$$

对以上两种衬底、三种不同氧气含量下的薄膜电阻随温度数量级变化进行计算并整理,见表 3。可以看出,在氧气体积分数为 45%的条件下,两种衬底上所镀钒氧化物薄膜电阻会随着温度的变化而变化,从室温变到 100 °C 会有一个数量级的改变,而这种明显的改变是由以 VO₂ 为主的钒氧化物薄膜电子构型变化所决定的。早在 1990 年,Shin 等人便得到了 VO₂ 的光电子能谱,并且提出了 VO₂ 的金属相和绝缘相的电子结构模型^[23]。VO₂ 具有 3d¹ 电子构型,钒原子处于氧离子形成的八面体中心。当 VO₂ 在高温四方 R 相情况下时,处于低能级的 t_{2g} 轨道和高能级的 e_g 轨道发生了进一步劈裂,形成 d_{||} 和 π* 两种轨道。d_{||} 轨道不成键,而 π* 轨道与氧离子的 2p 轨道杂化,具有较高的能量。由于电子态落在费米能级附近,综合导致此时的 VO₂ 具有金属特性,电阻值相对较低。随着温度的降低,VO₂ 突变到单斜 M1 相绝缘态后,钒原子沿着碳轴方向两两成对,促进了钒原子的 3d 轨道和氧原子的 2p 轨道杂化,使得 π* 轨道上升到费米能级之上,同时使 d_{||} 轨道分裂成两个轨道。在 π* 轨道和 d_{||} 轨道之间形成了一个约有 0.65 eV 的带隙,从而使 VO₂ 又具有绝缘特性,表现为电阻值随着温度的下降而逐渐升高。这种特性将会使钒氧化物在日常生活中比如温度传感器等方面,有着非常广泛的应用。

表 3 300 °C 衬底温度及不同氧气含量下制备的 Al₂O₃ 与玻璃衬底薄膜电阻随温度的数量级变化

Tab. 3 Changes in order of magnitudes of resistance of thin films deposited on silicon substrate and glass substrate at 300 °C substrate temperature and different oxygen content

衬底	氧气体积 分数/%	lgR		电阻数量级 变化值
		30 °C	100 °C	
Al ₂ O ₃	40	7.886	6.998	0.888
	45	8.223	7.229	0.994
	50	7.930	7.050	0.880
玻璃	40	8.302	7.318	0.984
	45	8.464	7.410	1.054
	50	8.414	7.589	0.825

3 结论

由于实验条件的限制,无法更加精确地调节氧气体积分数变化幅度在 5% 以下区间,而且所制备的薄膜样品质量也欠佳,导致所得数据准确度有所降低。通过以上所分析的实验结果可以得出以下结论:

1) 衬底温度与镀膜氧气含量对钒氧化物薄膜结构具有重要影响,温度在 350~400 °C 之间,氧气体积分数在 40%~50% 之间,反应溅射所得的钒氧化物薄膜具有很高的温度敏感性。

2) 蓝宝石 0001 面 α-Al₂O₃ 由于与 VO₂ 有相近的晶格参数,在它上面沉积的钒氧化物薄膜相比于硅衬底与玻璃衬底上的具有更好的结晶度,也含有更多的 VO₂ 相。在此衬底上沉积出的钒氧化物薄膜电阻在 30~100 °C 区间内有一个数量级的线性变化。

综上所述,虽然没有获得纯相的 VO₂ 薄膜,但是也相对确定了最佳的钒氧化物薄膜镀制条件范围,按此种方法可以制备出高温系数薄膜,从而应用于热敏电阻等研究当中。除此之外,在实验条件上仍需进一步探讨,其中包括加入适宜的退火/还原处理^[21-22],使高价态 V₂O₅ 转变为低价态的 VO₂。

致谢:

感谢王中平等物理实验教学中心老师及张敏等同学提供四探针测量仪、XRD、椭偏仪等测试方面的帮助与支持。

参考文献:

- [1] LEE M H, KIM M G, SONG H K. Thermochromism of Rapid Thermal Annealed VO₂, and Sn-doped VO₂ Thin Films[J]. Thin Solid Films, 1996, 290-291(4): 30-33.
- [2] DE NATALE J F, HOOD P J, HARKER A B. Formation and Characterization of Grain-oriented VO₂ Thin Films[J]. Journal of Applied Physics, 1989, 66(12): 5844-5850.
- [3] YANG T H, AGGARWAL R, GUPTA A, et al. Semiconductor-metal Transition Characteristics of VO₂ Thin Films Grown on C- and R-sapphire Substrates[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(5): 34.
- [4] GUINNETON F, SAUQUES L, VALMALETTE J C, et al. Optimized Infrared Switching Properties in Thermochromic Vanadium Dioxide Thin Films: Role of Deposition Process and Microstructure[J]. Thin Solid Films, 2004, 446(2): 287-295.
- [5] MORIN F J. Oxides Which Show a Metal-to-insulator Transition at the Neel Temperature[J]. Phys Rev Lett, 1959, 3(1): 34-36.
- [6] CUI Y, RAMANATHAN S. Substrate Effects on Metal-insulator Transition Characteristics of Rf-sputtered Epi-

- taxial VO₂ Thin Films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films, 2011, 29(4): 041502-7.
- [7] 支博文. 二氧化钒外延薄膜的制备及性能调控[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
ZHI Bo-wen. Study on the Preparation and Property Control of Epitaxial VO₂ Thin Films[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.
- [8] 樊乐乐. VO₂ 外延薄膜制备、生长机理及相变温度调控研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
FAN Le-le. VO₂ Epitaxial Film Preparation, Study of Growth Mechanism and Phase Transition Temperature Modulating[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.
- [9] DILLON R O, LE K, IANNO N. Thermochromic VO₂, Sputtered by Control of a Vanadium-oxygen Emission Ratio[J]. Thin Solid Films, 2001, 398: 10-16.
- [10] 安子烨, 高伟哲, 祝巍, 等. 反应溅射法制备钒氧化物薄膜及电学性质的测量[J]. 物理实验, 2016(7): 39-42.
AN Zi-ye, GAO Wei-zhe, ZHU Wei, et al. Electrical Property of Vanadium Oxides Films Prepared by Reactive RF Sputtering[J]. Physics Experimentation, 2016(7): 39-42.
- [11] KIM D H, KWOK H S. Pulsed Laser Deposition of VO₂ Thin Films[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(25): 3188-3190.
- [12] 黄章立. 低温相变氧化钒薄膜的制备及性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
HUANG Zhang-li. Preparation and Characteristics of VO_x Thin Films with Low Phase Transition Temperature[J]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013.
- [13] LIVAGE J. Optical and Electrical Properties of Vanadium Oxides Synthesized from Alkoxides[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1999, 190-192(5): 391-403.
- [14] 杨绍利. VO₂ 薄膜制备及其应用性能基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2003.
YANG Shao-li. VO₂ Film Preparation and Basic Research on Its Application Performance[D]. Chongqing: Chongqing University, 2003.
- [15] 陈长琦, 王君, 陈庆连, 等. 直流反应磁控溅射法制备 VO₂ 薄膜[J]. 真空科学与技术学报, 2003, 28(2): 153-158.
CHEN Chang-qi, WANG Jun, CHEN Qing-lian, et al. Growth of Vanadium Dioxide Films by DC Reactive Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2003, 28(2): 153-158.
- [16] TAKEDA S, SUZUKI S, ODAKA H, et al. Photocatalytic TiO₂ Thin Film Deposited onto Glass by DC Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2001, 392(2): 338-344.
- [17] SAFI I. Recent Aspects Concerning DC Reactive Magnetron Sputtering of Thin Films: A Review[J]. Cheminform, 2000, 31(43): 203-218.
- [18] 陈飞虎. VO₂ 相变薄膜的制备和应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
CHEN Fei-hu. The Growth of VO₂ Phase Transition Thin Films and Its Application Study[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015.
- [19] YANG Z, KO C, RAMANATHAN S. Metal-insulator Transition Characteristics of VO₂ Thin Films Grown on Ge (100) Single Crystals[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(7): 34.
- [20] CHAE B G, KIM H T, YUN S J, et al. Highly Oriented VO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Deposition Method[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 9(1): C12-C14.
- [21] 张元元, 李合琴, 胡仁杰, 等. 磁控溅射和热还原退火法制备 VO₂ 薄膜及其性能[J]. 合肥工业大学学报, 2014, 37(1): 34-37.
ZHANG Yuan-yuan, LI He-qin, HU Ren-jie, et al. Preparation and Properties of VO₂ Thin Film by Magnetron Sputtering and Thermal Reduction Annealing[J]. Journal of Hefei University of Technology, 2014, 37(1): 34-37.
- [22] 王静, 何捷, 刘中华. 关于退火温度对 VO₂ 薄膜制备及其电学性质影响的研究[J]. 四川大学学报, 2006, 43(2): 365-370.
WANG Jing, HE Jie, LIU Zhong-hua. Preparation and Electrical Properties of VO₂ Thin Films Affected by Annealed Temperature[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2006, 43(2): 365-370.
- [23] SHIN S, SUGA S, TANIGUCHI M, et al. Vacuum-ultraviolet Reflectance and Photoemission Study of the Metal-insulator Phase Transitions in VO₂, V₆O₁₃, and V₂O₃[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1990, 41(8): 4993.