

化学气相沉积法制备智能窗用热致变色 VO₂ 薄膜的研究进展

鲍可^{1,2}, 李西军^{1,2,3}

(1. 西湖大学 先进微纳加工与测试平台, 杭州 310024; 2. 浙江省 3D 微纳加工和表征研究重点实验室, 杭州 310024; 3. 西湖大学 芯片数字化生产技术研发中心, 杭州 310024)

摘要: 热致变色智能窗是通过在玻璃上沉积温度刺激响应型材料, 实现根据环境温度调控窗户玻璃的太阳光透过率, 减少建筑物能耗的节能窗户。二氧化钒(VO₂)是一种典型的热致相变材料, 在~68 °C 发生金属-绝缘体相变, 相变前后伴随光学性能的显著变化, 在智能窗等多个领域有潜在的技术应用。然而, 当前 VO₂ 基热致变色智能窗的应用仍存在着相变温度(τ_c)偏高、可见光透过率(T_{lum})低和太阳能调节效率(ΔT_{sol})不足等问题, 无法满足实际建筑节能的需求。为了解决这些问题, 研究人员开展了广泛而深入的工作。化学气相沉积法(Chemical vapor deposition, CVD)能够以合理的成本生产高质量、大面积的 VO₂ 薄膜, 受到研究者青睐。本文总结了近年来利用 CVD 技术制备 VO₂ 薄膜的研究进展, 系统介绍常压化学气相沉积、气溶胶辅助化学气相沉积、低压化学气相沉积、金属有机物化学气相沉积、原子层沉积和等离子体增强化学气相沉积等 CVD 工艺, 分析了反应物种类及比例、反应温度、压力、载体流量等因素对 VO₂ 薄膜质量的影响, 并结合元素掺杂、纳米复合薄膜、多层膜结构等对 VO₂ 薄膜的性能调控与优化进行总结, 最后对未来等离子体增强化学气相沉积制备 VO₂ 薄膜的研究前景做出展望。

关键词: 二氧化钒; 热致变色; 智能窗; 化学气相沉积; 薄膜; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)03-0233-26

Chemical Vapor Deposition of Vanadium Dioxide for Thermochromic Smart Window Applications

BAO Ke^{1,2}, LI Xijun^{1,2,3}

(1. Westlake Center for Micro/Nano Fabrication, Westlake University, Hangzhou 310024, China; 2. Key Laboratory of 3D Micro/Nano Fabrication and Characterization of Zhejiang Province, Hangzhou 310024, China; 3. Research Center for Digitalized Manufacturing Technology of Integrated Circuits, Westlake University, Hangzhou 310024, China)

Abstract: Smart windows have gained tremendous attention because of their ability to dynamically modulate the solar radiation to minimize energy consumption and improve indoor living comfort. Vanadium dioxide (VO₂) is one of the most attractive thermochromic materials for energy-saving smart windows due to its reversible metal-to-insulator transition at a critical temperature of ~68 °C and accompanying great change of its optical transmittance. However, VO₂ itself has a couple of significant limitations as a smart window material: high phase transition temperature (τ_c), low luminous transmittance (T_{lum}) and insufficient solar energy modulation ability (ΔT_{sol}). Several methods have been used to grow VO₂ thin films with improved properties to meet the specific requirements for smart windows applications. The phase transition temperature (τ_c) should be reduced to near room temperature, in the meantime luminous

收稿日期: 2023-08-28; 收到修改稿日期: 2023-09-29; 网络出版日期: 2023-11-28

基金项目: 西湖大学微纳平台建设专项经费(201046011801)

Operation Fund of Westlake Center for Micro/Nano Fabrication (201046011801)

作者简介: 鲍可(1984-), 女, 博士. E-mail: baoke@westlake.edu.cn

BAO Ke (1984-), female, PhD. E-mail: baoke@westlake.edu.cn

通信作者: 李西军, 研究员. E-mail: lixijun@westlake.edu.cn

LI Xijun, professor. E-mail: lixijun@westlake.edu.cn

transmittance (T_{lum}) and solar energy modulation ability (ΔT_{sol}) should be high enough for the modulation of indoor temperature self-adapted to seasons and climate. The most common way to reduce τ_c is by doping. To enhance T_{lum} and ΔT_{sol} , multilayer structures and/or nanocomposite film have been widely adopted. Chemical vapor deposition (CVD) is a promising technique to produce high quality and highly uniform VO_2 thin film with different morphologies in large scale and at low costs. In this paper, various CVD techniques, such as atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD), aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD), low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD), metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), atomic layer deposition (ALD) and plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), are examined with respect to their advantages for VO_2 deposition, film quality and the strategies for film quality improvement. Finally, challenges and opportunities for further research and development of VO_2 thermochromic films using PECVD technique are emphasized.

Key words: vanadium dioxide; thermochromism; smart window; chemical vapor deposition; thin film; review

能耗带来大量的碳排放是当今人类社会所面临的重大环境问题之一。在全球总能耗中,建筑能耗占比已超过 40%,并造成近 1/3 的碳排放^[1],而 50% 的建筑能源主要用于照明、供暖、通风和空调系统^[2]。因此,开发高能效的建筑物围护结构至关重要。外窗和玻璃幕墙等透光型外围护结构对建筑的保温、隔热、采光和吸收太阳光等方面有重要影响,成为造成建筑能耗高的主要因素之一。实现窗户和玻璃幕墙的光热综合调控能力,对降低建筑能耗具有重大的技术价值和应用前景^[3]。

1984 年,Granqvist 等^[4]提出“智能窗”(Smart window)的概念,即一种由玻璃等基材和调光材料所组成的可调节太阳辐射的节能窗户。调光材料在一定的物理化学因素(如温度、电场、气体、光照等)的激励下,其光学性质(透射率、反射率、吸收率等)能产生相应的变化,由此调节进入室内的光强度和室内外的热交换,降低建筑内的制冷制热能耗,实现节能的目的^[5]。根据激励方式与变色机理,智能窗可分为电致变色(Electrochromic)、热致变色(Thermochromic)和光致变色(Photochromic)等。其中,热致变色智能窗是在玻璃上沉积温度刺激响应型(Thermal-responsive)材料,可根据环境温度调控太阳光透过率(图 1),从而提高窗户的保温隔热性能,

具有结构简单、成本低廉、全自动光热调控的优势,因能对温度直接响应,是理想的调光方式,成为下一代智能窗的首选^[6]。

热致变色材料在应用中的关键特性包括相变温度(Transition temperature, τ_c)、可见光透过率(Luminous transmittance, T_{lum} , 380~780 nm)和太阳能调节效率(Solar modulation ability, ΔT_{sol} , 250~2500 nm),其中, ΔT_{sol} 为相变前后太阳能透过率(Solar transmittance, T_{sol})的差值。 T_{lum} , T_{sol} 和 ΔT_{sol} 的计算公式如下^[8]:

$$T_{\text{lum}} = \frac{\int_{380}^{780} \phi_{\text{lum}}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} \phi_{\text{lum}}(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

$$T_{\text{sol}} = \frac{\int_{250}^{2500} \phi_{\text{sol}}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{250}^{2500} \phi_{\text{sol}}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

$$\Delta T_{\text{sol}} = T_{\text{sol}(\text{lt})} - T_{\text{sol}(\text{ht})} \quad (3)$$

式中, $T(\lambda)$ 为波长 λ 处的透过率, ϕ_{lum} 为标准光谱光视效率函数(Standard luminous efficiency function for the photopic vision), ϕ_{sol} 为太阳光谱辐照度(Solar irradiance spectrum)(AM 1.5, 太阳位于水平线以上 37°), $T_{\text{sol}(\text{lt})}$ 和 $T_{\text{sol}(\text{ht})}$ 分别为低温(low temperature)和高温(high temperature)下的太阳能透过率。

相变温度则通过测试样品在升温(heating)和降温(cooling)过程中在特定波长 λ 处的透过率变化,绘制热滞回线(thermal hysteresis loops)来表征。 T_{heating} 和 T_{cooling} 分别表示样品在升、降温过程中的相变温度, τ_c 取两者的平均值, ΔH 表示热滞回线的宽度,计算公式如下^[9]:

$$\tau_c = \frac{T_{\text{heating}} + T_{\text{cooling}}}{2} \quad (4)$$

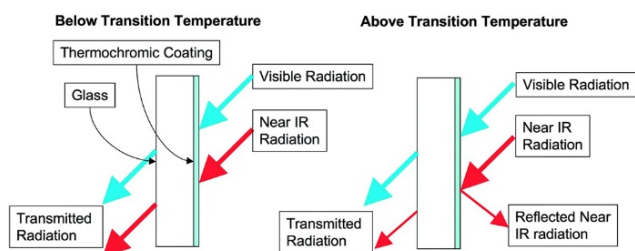


图 1 热致变色智能窗^[7]

Fig. 1 Schematic of thermochromic smart window^[7]

$$\Delta H = T_{\text{heating}} - T_{\text{cooling}} \quad (5)$$

VO₂ 是一种典型的热致变色材料。1830 年,瑞典化学家 Nils Gabriel Sefström^[10]首次从铁矿渣中提取出金属钒。1959 年, Morin^[11]在贝尔实验室发现了 VO₂ 在 ~68 °C 具有独特的金属-绝缘体相变特性 (Metal-to-insulator transition, MIT)。该相变是可逆相变,并伴随着晶体结构的转变:在相变温度以上,VO₂ 为高温金属态的金红石四方相 (Rutile-type tetragonal phase (R)), 空间群 P4₂/mmn, 晶胞参数 $a_R=b_R=4.55 \text{ \AA}$; $c_R=2.86 \text{ \AA}$; 在相变温度以下,VO₂ 为低温绝缘态的单斜相 (Monoclinic phase (M)), 空间群 P2₁/c, 晶胞参数 $a_M=5.57 \text{ \AA}$, $b_M=4.52 \text{ \AA}$, $c_M=5.38 \text{ \AA}$, $\beta=122.6^\circ$ ^[12]。如图 2 所示,在金红石四方相 VO₂(R) 中, V 原子占据四方结构的体心和顶角,每个 V 原子与周围 6 个 O 原子构成一个轻微畸变的 VO₆ 正八面体,在 c 轴方向上, V-V 键长为 2.851 Å (图 2(a))。当发生 VO₂(R) 到单斜相 VO₂(M) 的相变时, V 原子偏离顶角位置,晶体结构也随之由对称性高的四方结构变为对称性低的单斜结构,沿着 c 轴方向, VO₂(M) 中 V 原子间二度聚合, V-V 键形成一种长短交替的折线形疏密结构,长距离为 3.125 Å,短距离为 2.654 Å (图 2(b))。VO₂ 在相变前后,其费米能级 (Fermi level) 附近的电子能带结构也同时发生变化。当 VO₂ 处于金红石结构时 (图 2(c)), 其晶体的八面体结构以及 O2p 轨道与 V3d 轨道间的 p-d 杂化,使得 V 离子 3d 轨道分裂成相对高能量的 e_g^o 态和相对低能量的 t_{2g}^o 态。由于局域晶体场的作用, t_{2g}^o 态进一步分裂成两个 d_π 能带 (π 和 π*) 和一个 d_{||} 能带, d_{||} 和 π* 能带均横跨费米面,因此 VO₂(R) 表现出金属导电性。当 VO₂ 转变为单斜结构时 (图 2(d)), 由于结构扭曲, π* 能带移动到费米能级之上,而 d_{||} 形成了成键态 (bonding) 和反成键态 (anti-bonding) 的组合,从而产生带隙,因此 VO₂(M) 表现出绝缘性^[13-14]。随着晶体结构的转变, VO₂ 对近红外光的透过率发生大幅度改变:在相变温度以上,金红石相 VO₂(R) 对近红外光透过率低;在相变温度以下,单斜相 VO₂(M) 对近红外光透过率高^[15-16]。

1987 年, Babulanam 等^[15]利用反应电子束蒸发 (Reactive e-beam evaporation) 结合后续退火工艺 (Annealing post-treatment) 制备了 VO₂ 薄膜,在对其热致变色性能进行研究后,提出了 VO₂ 薄膜在智能节能窗中的潜在应用。此后, VO₂ 薄膜成为智能窗领域的研究热点,并得到了突飞猛进的发展^[17-34]。其中, Wang 等^[27]研发了一种基于 VO₂ 薄膜,并具有被动辐射冷却调节功能的可扩展热致变色智能窗

(Passive radiative cooling regulating thermochromic (RCRT) smart window) (图 3)。它可以在夏季阻挡热聚集的近红外光进入,同时让热量散发出去;在冬季,这类窗户可以让近红外光进入并防止室内热量向外辐射。可见光在所有季节都可以通过。

然而, VO₂ 热致变色智能窗至今未能得到广泛的商业化应用。国内外关于制备 VO₂ 热致变色智能窗的研究主要是为解决以下几个问题^[35-38]: (1) VO₂ 的相变温度 (T_c : ~68 °C) 相对室温应用 (~25 °C) 过高; (2) VO₂ 的可见光透过率低 (T_{lum} , 380~780 nm, <40%), 对太阳能调节效率欠佳 (ΔT_{sol} , 240~2500 nm, <10%), 无法满足窗户的舒适性需求; (3) 由于 V 的价态多,在制备 VO₂ 薄膜时,会产生多种钒的氧化物,如 V₂O₃、V₂O₅、V₆O₁₁ 和 V₃O₇ 等 (图 4), 很难获得高纯度的 VO₂ 薄膜^[39-40]。

制备工艺影响 VO₂ 的相组成和薄膜形貌,进而影响其热致变色性能。相较于其它技术,如磁控溅射 (Magnetron sputtering)^[41-47]、真空蒸镀 (Vacuum evaporation)^[48-53]、脉冲激光沉积 (Pulsed laser deposition, PLD)^[54-60]、溶胶-凝胶法 (Sol-Gel method)^[61-66]、聚合物辅助沉积 (Polymer-assisted deposition, PAD)^[67-70] 等,化学气相沉积法 (Chemical vapor deposition, CVD) 以其制备高质量高均匀性 VO₂ 薄膜的能力,以及规模化生产应用的可能性而引起广泛关注^[71]。

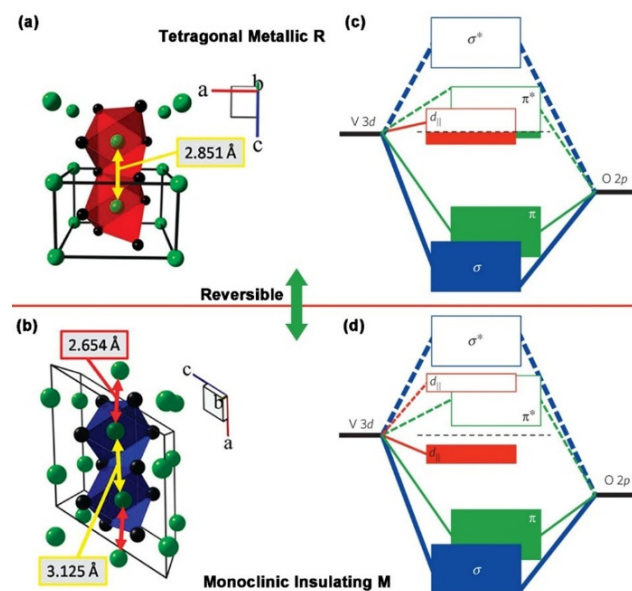
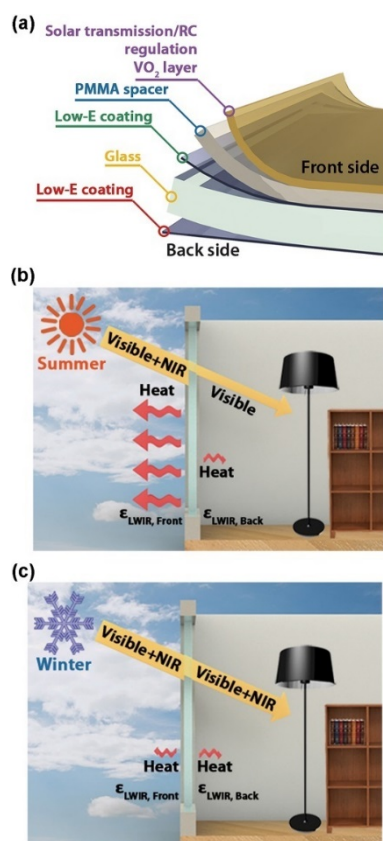


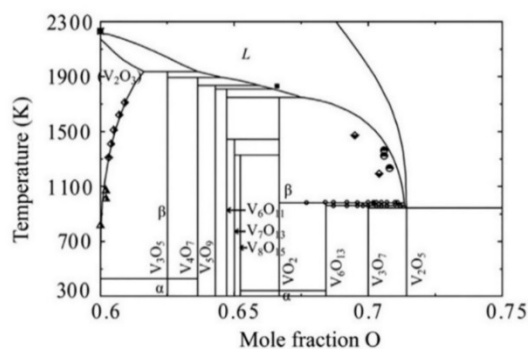
图2 VO₂ 的晶体结构和能带结构

Fig. 2 Schematics of the crystal structures and band structures of VO₂

(a, b) Schematic depictions of the crystal structures of the high-temperature tetragonal rutile R phase (a) and low-temperature monoclinic M phase (b)^[13]; (c, d) Schematic of the VO₂ band structure in the metallic (c) and insulating (d) states^[14]

图 3 辐射冷却调节智能窗的结构与工作原理^[27]Fig. 3 Structure and concept of an RCRT window^[27]

(a) Schematic structure of the RCRT window; (b, c) Working principle of RCRT window in summer (b) and winter (c)

图 4 1 atm 下 V-O 系统相图^[38]Fig. 4 Phase diagram of the V-O system at 1 atm^[38]

本文总结了近年来利用不同的 CVD 技术制备热致变色智能窗用 VO_2 薄膜的研究现状, 阐述了影响薄膜质量的因素, 如反应前驱体的种类和比例、衬底温度、退火处理等, 讨论了诸如元素掺杂 (Element doping)、纳米复合薄膜 (Nanocomposite film)、多层膜结构 (Multi-layer structures) 等 VO_2 通用性能的提升策略, 并展望该领域今后的发展。

1 CVD 制备 VO_2 薄膜

CVD 是通过气态物质在加热的基底表面发生化学反应沉积一层固体薄膜的工艺。基本步骤如图 5 所示: 反应气体输送到反应腔以后 (步骤 a), 有两种可能的路径, 直接通过扩散作用穿过边界层吸附在受热的基底表面, 形成膜的前驱体 (步骤 b, c), 或者通过气相反应生成中间产物和副产物 (步骤 d), 中间产物穿过边界层吸附在受热的基底表面, 形成膜的前驱体 (步骤 b, c); 前驱体在受热的基底表面吸附后, 通过扩散、形核、生长、聚结形成连续的薄膜, 同时生成副产物 (步骤 e); 最后副产物和其他未反应的物质从基底表面脱附, 随气流排出 (步骤 f)^[72]。通过改变衬底温度、沉积时间、反应腔压、前驱体比例和气体流量等生长参数, CVD 技术可以精确控制薄膜的化学计量比、形貌和结晶度, 具有成膜面积大、沉积速率快、薄膜均匀性好等优点, 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^[73-74]。

根据工艺条件, 用于制备 VO_2 薄膜的 CVD 技术可以分为常压化学气相沉积 (Atmospheric pressure CVD)、气溶胶辅助化学气相沉积 (Aerosol-assisted CVD)、低压化学气相沉积 (Low-pressure CVD)、金属有机物化学气相沉积 (Metal-organic CVD)、原子层沉积 (Atomic layer deposition, ALD) 和等离子体增强化学气相沉积 (Plasma-enhanced CVD); 使用的钒前驱体包括钒卤化物 (VCl_4 和 VOCl_3) 和有机钒化合物 ($\text{V}(\text{acac})_3$ 、 $\text{V}(\text{amd})_3$ 、 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 、 TEMAV 、 TDMAV 、 $\text{VO}(\text{thd})_2$ 、 $\text{VO}(\text{hfa})_2$ 和 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)。根据 V 的不同价态, 可将这些钒前驱体分为 +3、+4 和 +5 价, 如表 1^[75-85] 所示。钒前驱体的蒸气压较低, 通常需要放置在鼓泡器 (bubbler) 中加热到一定温度来产生连续的气体, 并通入载气 (氮气或氩气) 将其传输至反应腔, 需要考虑前驱体加热温度和载气流量对沉积的影响。氧化剂的选择对于 CVD 生长高质量高纯度的 VO_2 薄膜也至关重要, 常用的氧化剂有 H_2O 、 O_2 、 H_2O_2 和 O_3 。V 在 VO_2 中为 +4 价, CVD 制备 VO_2 的最大挑战是确保得到的氧化钒薄膜中的 V 是 +4 价。有研究者认为, 使用 +4 价的钒前驱体可以促进 VO_2 直接生成, 避免引入多余的氧化剂, 应当优先考虑^[36]。

1.1 常压化学气相沉积 (APCVD)

APCVD 是一种在大气压下进行薄膜沉积的传统 CVD 技术, 所选用的反应物必须是挥发性的。由于装置相对简单 (图 6), 无需真空系统, 且能够与浮法玻璃的生产线复合, APCVD 成为在玻璃衬底上沉

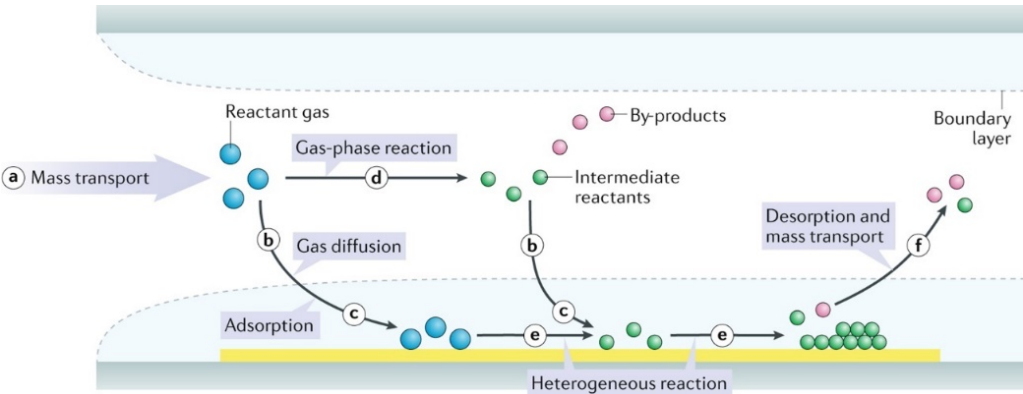


图 5 CVD 反应过程示意图^[72]
Fig. 5 Schematic of general elementary steps of a typical CVD process^[72]

表 1 CVD 制备 VO₂ 薄膜采用的钒前驱体的蒸气压

Table 1 Vapor pressure of the vanadium precursors used for the CVD of VO ₂ thin films			
V valence	Compound/Molecular formula	Vapor pressure	Ref.
+3	V(acac) ₃ /V(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	Not volatile, sublimes@ 220 °C	[75]
+3	V(amd) ₃ /C ₂₄ H ₅₁ N ₆ V	6.6 Pa@70 °C, 2.6 Pa@120 °C	[76-78]
+4	TDMAV/C ₈ H ₂₄ N ₄ V	133 Pa@64 °C	[79]
+4	TEMAV/C ₁₂ H ₃₂ N ₄ V	13 Pa@25 °C, 57 Pa@82 °C, 133 Pa@107 °C	[79-81]
+4	VCl ₄	780 Pa@20 °C, 13.3 kPa@100 °C	[82]
+4	VO(acac) ₂ /VO(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0.21 Pa@96 °C	[77, 83]
+4	VO(thd) ₂ /VO(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂	0.27 Pa@96 °C	[77, 83]
+4	VO(hfa) ₂ /VO(C ₅ H ₂ F ₆ O ₂) ₂	0.18 Pa@57 °C	[83]
+5	VO(OC ₃ H ₇) ₃	6 Pa@20 °C, 38.6 Pa@45 °C, 268 Pa@82 °C	[79, 84-85]
+5	VOCl ₃	1.84 kPa@20 °C, 9.3 kPa@55 °C	[82]

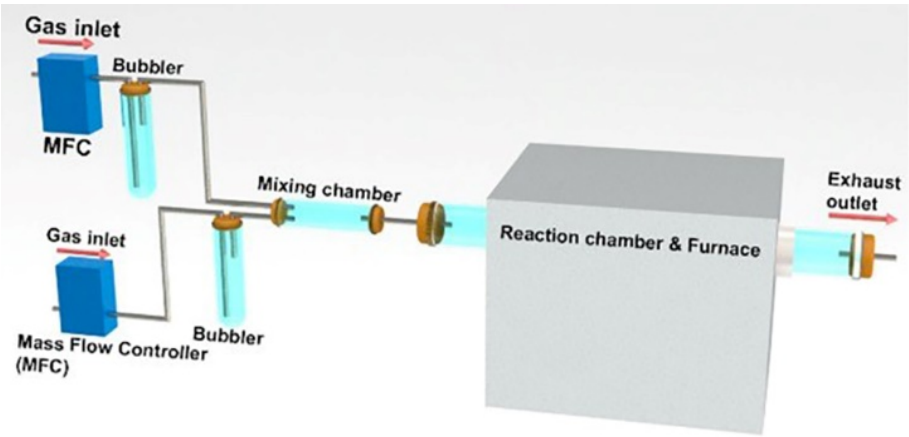


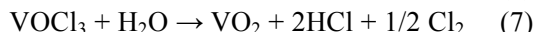
图 6 APCVD 装置示意图^[36]
Fig. 6 Schematic diagram for APCVD system^[36]

积 VO₂ 薄膜的一种常用方法^[86]。

自从 Maruyama 和 Ikuta^[75]以 V(acac)₃ 为单一反应物在熔融石英上沉积多晶纯 VO₂ 薄膜以来, 已经有许多关于 APCVD 生长 VO₂ 的研究, 采用的钒前驱体有 VCl₄、VOCl₃、VO(acac)₂ 和 VO(OC₃H₇)₃, 影响沉积的主要因素为衬底温度、前驱体比例和流量等^[87]。

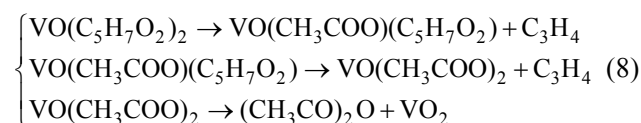
VCl₄ 与 H₂O 为水解反应, VOCl₃ 与 H₂O 为氧化-

还原反应,理想的反应如式(6)和式(7)所示,产物中可能混有多种钒的氧化物,如 VO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等^[88-89]。



在 Manning 等^[86,89]的研究中, VCl_4 与 H_2O 的反应在 450 °C 以上才能发生。当 VCl_4 和 H_2O 的比例保持在 1 : 10, 450~475 °C 反应生成 V_2O_5 , 升高到 500 °C 以上才得到 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜, 其相变温度(τ_c)为 ~68 °C^[86]。对于 VOCl_3 和 H_2O , 当 H_2O 比 VOCl_3 过量, 且反应温度在 600 °C 以上, 才能得到 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜, 其相变温度(τ_c)为 ~67 °C^[89]。Vernardou 等^[90]研究了 VCl_4 和 H_2O 的比例对于 VO_2 薄膜形貌的影响: 当衬底温度为 450 °C, VCl_4 和 H_2O 的比例为 1 : 1、1 : 2、1 : 3 时, 分别生成 V_2O_3 、 VO_2 和 V_2O_5 (图 7(a))。 V_2O_3 薄膜表面为紧实的晶粒(图 7(b)), VO_2 薄膜表面为岛状聚集物(图 7(c)), V_2O_5 薄膜表面为均匀分布的不规则颗粒(图 7(d))。Malarde 等^[91]认为 VCl_4 与 H_2O 的反应活性太高, 导致生成的 VO_2 薄膜厚度不均且气孔率较高。他们用 $\text{EtAc}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ 替代 H_2O , 通过调整 VCl_4/EtAc 的摩尔流量和沉积时间来控制薄膜的形貌和厚度。当 VCl_4 和 EtAc 的摩尔流量比为 2 : 1, 衬底温度为 550 °C 时, 通过控制沉积时间, 可得到不同厚度的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜, 其表面均匀致密, 相变温度(τ_c)为 ~68 °C, 太阳能调节效率(ΔT_{sol})为 7.8%~12.0%。

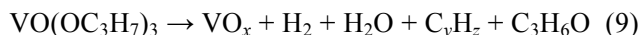
$\text{VO}(\text{acac})_2$ 是固体, 蒸气压很低, 需加热至 200 °C, 才能产生足够的前驱气体。Vernardou 等^[93,95-96]认为 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 发生了分解反应(Intramolecular decomposition), 其可能的过程如式(8)所示^[95]。



在相同条件下, $\text{VO}(\text{acac})_2$ 和不同的氧化剂反应, 生成的 VO_2 薄膜的微观结构不同^[96]。如图 8 所示, $\text{VO}(\text{acac})_2$ 和乙醇反应得到的 VO_2 薄膜为球形颗粒, 粒径为 ~40 nm(图 8(a)); 和丙醇反应得到的 VO_2 薄膜颗粒大小为 ~160 nm(图 8(b)); 和氧气反应得到的 VO_2 薄膜为棒状的团聚颗粒(图 8(c))。当氧气流量为 0.2~0.8 L/min, 反应温度为 500~575 °C 时, 在玻璃衬底上沉积得到的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜的相变温度(τ_c)为 ~51.5 °C^[93]。

Warwick 等^[97]利用外电场辅助(Electric field assisted, EA)APCVD 法制备 VO_2 薄膜, 其反应装置如图 9 所示。外加电场可以将 VO_2 的颗粒尺寸减小至 ~10 nm, 其相变温度(τ_c)为 ~47 °C。不过, $\text{VO}(\text{acac})_2$ 过高的鼓泡器温度可能导致其提前分解, 从而降低传输速率或产生杂质^[36]; 另外, 在 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 的反应中, 一些未分解的有机副产物, 也会造成 VO_2 薄膜的 C 污染^[98]。

$\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 中含有 V-O 和 V=O 键, 无需氧源, 能自发调节 V/O 的化学计量比, 分解得到 $\text{VO}_x(\text{V}_2\text{O}_5, \text{V}_3\text{O}_7, \text{V}_6\text{O}_{13}, \text{VO}_2, \text{V}_7\text{O}_{13})$, 反应过程如式(9)所示^[98]。



Vernardou 等^[94]采用 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 为单一反应物在玻璃衬底上沉积 VO_2 薄膜, 并研究了载气流量对薄膜的影响。当氮气以不同流量通过鼓泡器, 随着氮气流量增大, VO_2 的颗粒尺寸增大。当氮气流量过低时, 输送的 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 前驱气体不足, 而较高的氮气流量可以促进生成 $\text{VO}_2(\text{M})$, 最终得到的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜的相变温度(τ_c)为 65.5 °C。Papadimitropoulos 等^[99]研究了 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 鼓泡器的加热温度对 VO_2 薄膜沉积速率的影响, 当鼓泡器温度为 55、65 和 75 °C 时, VO_2 的沉积速率分别为 3、5 和 8 nm/min。表 2 列出了相关报道中 APCVD 制备 VO_2 薄膜的工艺条件。

表 2 APCVD 制备 VO_2 薄膜的工艺条件

Table 2 Range of conditions for the vanadium oxide thin films prepared by APCVD

Vanadium precursor	Bubbler temperature/°C	Oxygen source	Precursor ratio	Substrate temperature/°C	Carrier gas flow (N_2)/(L·min ⁻¹)	* τ_c of VO_2 /°C	Ref.
VCl_4	100	H_2O	1 : 10	350~550	0.2	68	[86]
VCl_4	80	H_2O	(0.43~1.08) : 1	350~450	12	—	[92]
VCl_4	80	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	2 : 1	550	23.2	68	[91]
VOCl_3	90	H_2O	1.0 : 3.4	350~650	1.0	67	[89]
$\text{VO}(\text{acac})_2$	200	O_2	—	500~575	0.4	51.5	[93]
$\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	50	—	—	450	3~4	65.5	[94]

* τ_c : transition temperature.

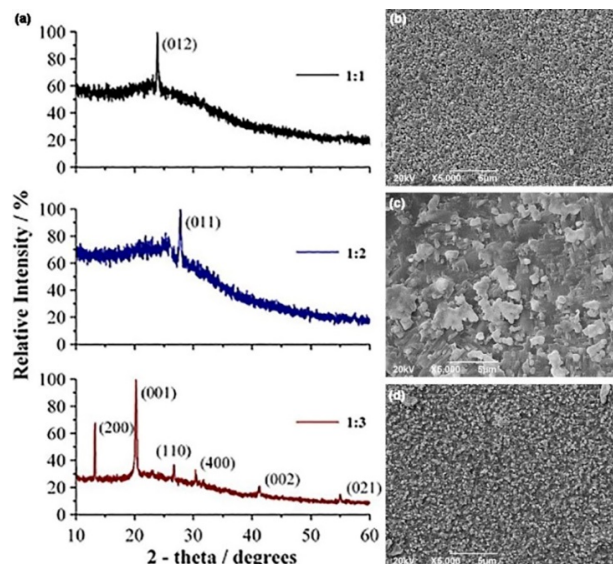


图7 APCVD以不同VCl₄和H₂O比例在450℃制备的氧化钒薄膜^[90]

Fig. 7 Vanadium oxide thin films grown by APCVD at 450℃ using different gas precursor ratios^[90]

(a) XRD patterns for the samples grown using VCl₄:H₂O ratios of 1:1, 1:2 and 1:3; (b-d) SEM images of as-deposited (b) V₂O₃, (c) VO₂ and (d) V₂O₅ thin films

1.2 气溶胶辅助化学气相沉积(AACVD)

AACVD是利用前驱体的气溶胶进行化学反应沉积薄膜的CVD技术,其结构及原理如图10所示。前驱体溶液在超声加湿器(Ultrasonic humidifier)中形成气溶胶,由载气输送到反应腔后,其中的溶剂挥发,前驱体颗粒吸附在衬底表面,通过非均相反应形核成膜,最后副产物脱附排出。

AACVD通常采用VO(acac)₂和V(acac)₃为前驱体制备VO₂薄膜,它们需要先溶解在甲醇、乙醇或水中制成前驱体溶液^[9,101-102]。在Piccirillo等^[101]的实验中,选择不同的前驱体溶液,可以获得V₂O₃、VO₂或V₂O₅薄膜,影响沉积的因素还有载气流量和反应温度。以V(acac)₃/甲醇/水为前驱体制成气溶胶,在氮气流量为1.5 L/min,反应温度为500~600℃时,可以得到V₂O₃薄膜;以VO(acac)₂/乙醇为前驱体制成气溶胶,在氮气流量为1.5 L/min,反应温度为500~600℃时,可以得到VO₂(M)薄膜,如果氮气流量增大至3 L/min以上,则得到V₂O₅薄膜。

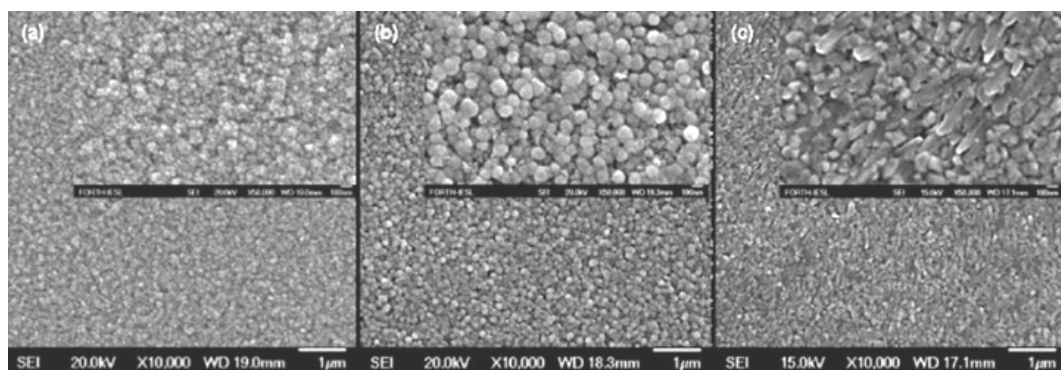


图8 VO(acac)₂和不同氧化剂通过APCVD反应生成的VO₂薄膜的SEM照片(沉积温度500℃)^[96]

Fig. 8 FE-SEM images of VO₂ films obtained via APCVD with VO(acac)₂ and different oxygen sources at 500℃^[96]

VO₂ obtained using (a) ethanol; (b) propanol; (c) O₂ gas

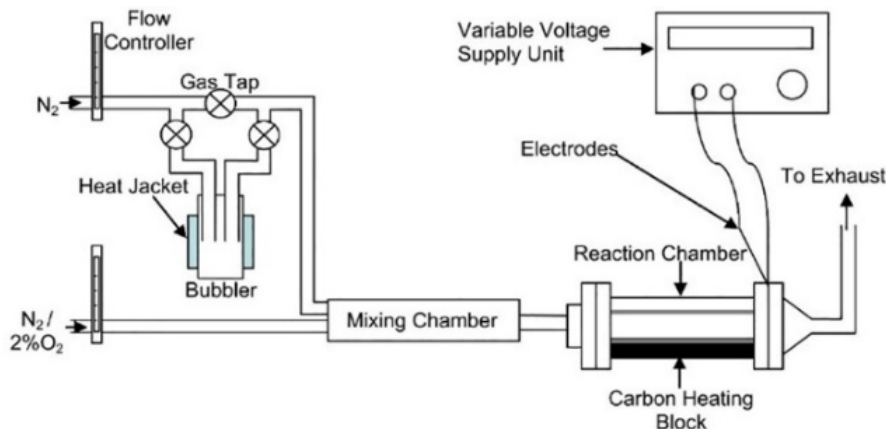
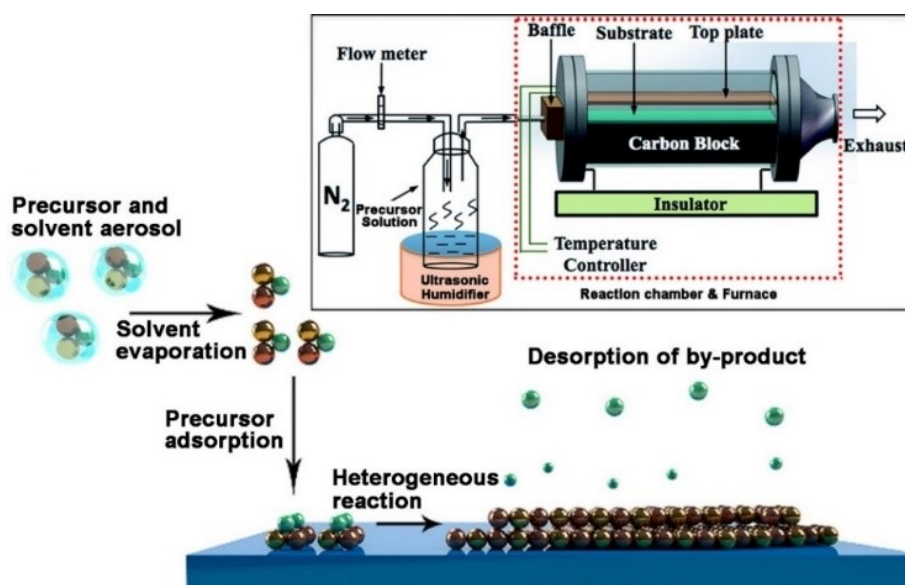


图9 外电场辅助APCVD装置示意图^[97]

Fig. 9 Schematic of electric field EAAPCVD rig^[97]

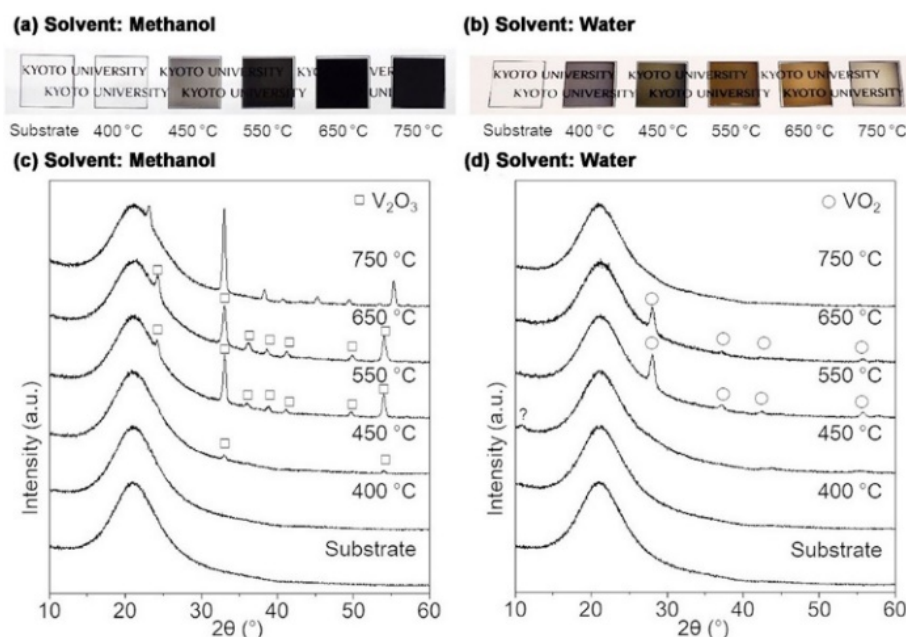
图 10 AACVD 的工作原理和系统构成^[36, 100]Fig. 10 Mechanism and system configuration for AACVD^[36, 100]

Matamura 等^[9]将 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 分别溶解在甲醇和水中制成前驱体溶液, 进而制备 VO_2 薄膜, 衬底为石英片, 反应时间分别为 10 和 20 min, 反应温度为 $400\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 。结果发现, 以 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 甲醇溶液为前驱体, 在 $450\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应生成 V_2O_3 , 薄膜颜色为灰色到黑色(图 11(a, c)); 以 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 水溶液为前驱体, 在 $550\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应生成 VO_2 , 薄膜颜色为棕色(图 11(b, d))。 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 水溶液前驱体在 $650\text{ }^\circ\text{C}$

下制得的 VO_2 薄膜表面均匀致密, 厚度为 49 nm (图 12), 相变温度(τ_c)为 $73\text{ }^\circ\text{C}$, 可见光透过率(T_{lum})和太阳能调节效率(ΔT_{sol})分别为 48.1%和 5.2%。

1.3 低压化学气相沉积(LPCVD)

LPCVD 是指在低于大气压状态下沉积薄膜的 CVD 工艺。在低压条件下, 分子的自由程与气体扩散系数增大, 气态反应物和副产物的质量传输速率加快, 从而使形成薄膜的反应速率增大, 同时气体

图 11 通过 AACVD 在 $400\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 下以不同 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 溶液制备的 VO_2 薄膜以及基底^[9]Fig. 11 Substrates and VO_2 films deposition via AACVD at $400\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ using different solutions of $\text{VO}(\text{acac})_2$ ^[9]

(a, c) Photographs (a) and XRD patterns (c) of VO_2 films from methanol solution of $\text{VO}(\text{acac})_2$;

(b, d) Photographs (b) and XRD patterns (d) of VO_2 films from water solution of $\text{VO}(\text{acac})_2$

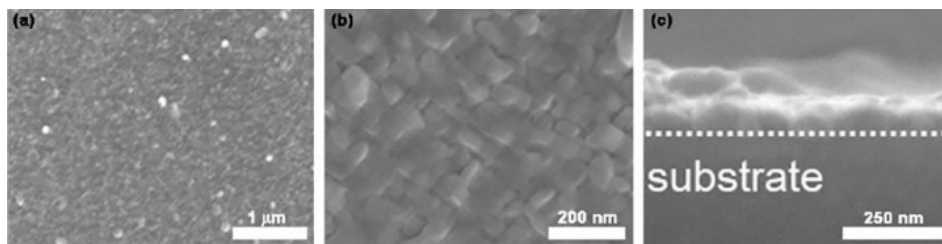


图 12 通过 AACVD 以 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 水溶液为前驱体在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制得的 VO_2 薄膜的 SEM 照片^[9]

Fig. 12 SEM images of the VO_2 films deposited via AACVD at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ using a water solution of $\text{VO}(\text{acac})_2$ ^[9]

(a) Surface SEM image of the VO_2 films at low magnification; (b) Surface SEM image of the VO_2 films at high magnification; (c) Cross-sectional SEM image of the VO_2 films

分布的不均匀性可以在很短时间内消除, 所以能生长出厚度均匀的薄膜。理论上, LPCVD 具有沉积薄膜均匀性好、针孔小、膜结构完整性优良、反应气体利用率高等优点, 然而利用 LPCVD 制备 VO_2 薄膜的报道很少。

Guo 等^[103]以 $\text{V}(\text{acac})_3$ 为前驱体在玻璃衬底上沉积 VO_2 薄膜, 其反应装置如图 13 所示。 $\text{V}(\text{acac})_3$ 放在三区管式炉的低温区域(Low T 蓝色), 加热至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; 衬底放在高温区域(High T 红色), 加热至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应过程中通入氩气。通过调节沉积时间来控制薄膜厚度, 分别为 $\sim 31\text{ nm}$ (30 min)、 $\sim 53\text{ nm}$ (60 min)、 $\sim 62\text{ nm}$ (90 min)和 $\sim 67\text{ nm}$ (120 min)。沉积的薄膜在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氩气中继续退火 2 h , 得到纯 $\text{VO}_2(\text{M})$ 晶体膜。图 14 为薄膜的表征结果。Raman 光谱图中 193 、 224 和 615 cm^{-1} 对应 $\text{VO}_2(\text{M})$ (图 14(a)); XRD 显示 $2\theta = 27.8^{\circ}$ 衍射峰对应 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的 (011) 晶面, 与 Raman 结果一致(图 14(d)); SEM 照片显示, VO_2 薄膜表面为均匀分布的颗粒, 当沉积时间为 $30\sim 90\text{ min}$ 时, 粒径大小为 $\sim 15\text{ nm}$ (图 14(b, c, e)), 当时间延长

至 120 min , 颗粒尺寸显著增大, 且出现了较多气孔(图 14(f))。不同沉积时间得到的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜的相变温度(τ_c)分别为 $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 min)、 $52.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (60 min)、 $50.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (90 min)和 $48.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (120 min), 其中, 沉积 90 min 的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜光学性能最好, 其可见光透过率(T_{lum})和太阳能调节效率(ΔT_{sol})分别为 52.3% 和 7.1% 。

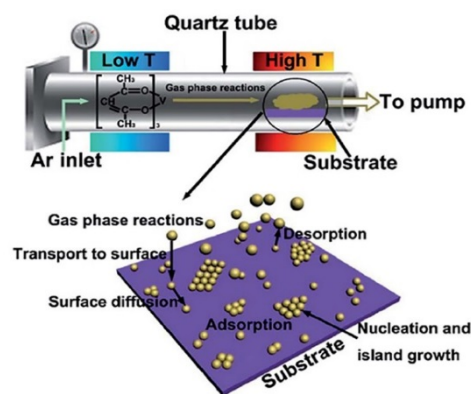


图 13 LPCVD 装置及沉积过程示意图^[103]

Fig. 13 Schematic representation of LPCVD and the CVD reaction process^[103]

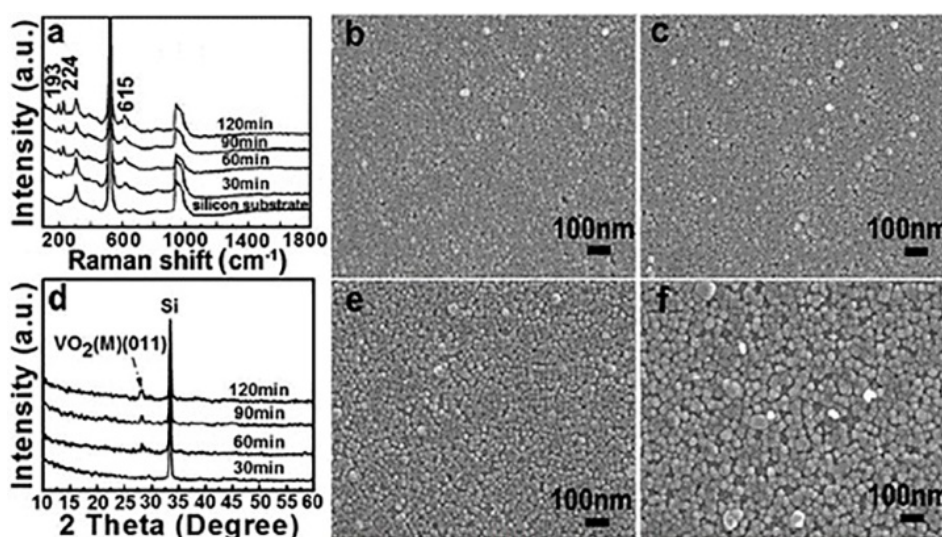


图 14 LPCVD 以 $\text{V}(\text{acac})_3$ 为前驱体在不同时间下制得的 VO_2 薄膜($350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下沉积 $30\sim 120\text{ min}$, 并在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火 2 h)^[103]

Fig. 14 VO_2 films deposited via LPCVD from $\text{V}(\text{acac})_3$ at $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ for $30\sim 120\text{ min}$ and then annealed at $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h ^[103]

(a) Raman spectra of VO_2 films; (d) XRD patterns of VO_2 films; (b, c, e, f) SEM photographs of VO_2 films deposited for (b) 30 , (c) 60 , (e) 90 , and (f) 120 min , respectively

1.4 金属有机物化学气相沉积(MOCVD)

MOCVD 是将反应气体和气化的金属有机物前驱体通过反应室, 经过热分解沉积在加热的衬底上形成薄膜的 CVD 技术。在反应过程中, 有机金属化合物的气相分子在加热衬底上或衬底附近发生裂解并释放金属原子, 沉积在表面形成薄膜。通过调节反应室内气体的流量、温度、压力等参数, MOCVD 能精确控制薄膜的化学组分和厚度^[104]。

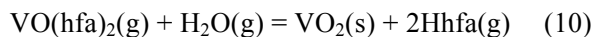
MOCVD 制备 VO₂ 薄膜常用的有机钒化合物为 VO(acac)₂ 和 VO(hfa)₂。表 3 列出了一些报道的工艺条件^[105-111]。

以 VO(acac)₂ 为前驱体制备 VO₂ 薄膜时, 反应温度为主要的影响因素。在 Yakovkina 等的^[105]报道中, 当衬底温度为 440~470 °C 时得到 VO₂(M) 薄膜, 其表面为圆形颗粒, 尺寸随着温度升高由 500 nm 减小至 200 nm。图 15 为该报道中使用的 MOCVD 反应器示意图。升高 VO(acac)₂ 的加热温度会促使薄膜的晶粒尺寸增大, 相同条件下, 当 VO(acac)₂ 的加热温度为 120 和 150 °C 时, VO₂ 的晶粒尺寸分别为 35 和 46 nm, 这是由于提高前驱体的加热温度可以增大其在混合气体中的分压, 从而增加薄膜的晶粒尺寸。

在 Spanò 等^[106]的报道中, 当 VO(acac)₂/O₂ 反应温度为 200~350 °C 时, 生成 VO₂; 当温度升到 400~500 °C 时, 生成 V₆O₁₃; 当 500 °C 以上时, 生成 V₂O₅。VO₂ 薄膜的微观结构如图 16 所示, 200 °C 生长的 VO₂ 薄膜表面均匀致密, 呈现 70~80 nm 宽的纳米柱状结构(图 16(a)); 300 °C 生长的薄膜表面出现 200 nm 左右的片状颗粒(图 16(b)); 随着温度升高到 350 °C, 颗粒长大至 700~800 nm, 薄膜表面光滑(图 16(c))。

Makarevich 等^[110-111]以 VO(hfa)₂ 和 H₂O 为反应物制备 VO₂ 薄膜, 图 17 为该反应装置和过程示意

图。VO(hfa)₂ 发生水解反应生成 VO₂(式(10))。升高温度或沉积后退火, 能够促进 VO₂ 晶粒的生长并改善颗粒连接性, 从而提高其相变性能^[110]。如图 18 所示, 390 °C 下沉积的 VO₂ 晶粒尺寸为 50~100 nm(图 18(a)); 在 575 °C 下退火 60 min 后, VO₂ 发生再结晶, 尺寸增大至~500 nm(图 18(b)); 当退火温度升高至 600 °C, VO₂ 薄膜表面光滑致密无明显晶粒(图 18(c)), 其相变温度(τ_c)为 60 °C^[111]。



1.5 原子层沉积(ALD)

ALD 是一种特殊的 CVD 技术, 通过重复将两种以上气相前驱体以交替脉冲的形式通入反应腔, 在基底表面发生化学吸附反应形成薄膜^[112]。ALD 不是一个连续的工艺过程, 而是由一系列的半反应组成, 具有表面自限制的特点。一个完整的 ALD 周期可分为 4 个步骤(图 19): (a) 将前驱体 A 通入反应腔, 在基底表面发生化学吸附; (b) 待表面吸附饱和后, 通入惰性气体将剩余的前驱体 A 和副产物带出反应腔; (c) 将前驱体 B 通入反应腔, 并与第一次化学吸附在基底表面上的前驱体 A 反应; (d) 待反应完成后, 再次通入惰性气体将多余的前驱体和副产物带出反应腔^[113]。ALD 在每个周期内可精确地沉积一个原子层, 所以能够在纳米尺度上对沉积工艺进行控制。ALD 制备的薄膜具有结合强度好、膜层厚度一致、成分均匀性好等优点, 近年来被广泛用于半导体和光电子工业中的薄膜沉积。不过, ALD 需要多次重复反应循环才能得到较厚的薄膜, 导致其沉积速率低, 大规模应用成本较高^[36,114]。

ALD 制备氧化钒薄膜采用的钒前驱体有 V(amd)₃、VO(thd)₂、VO(acac)₂、VO(OC₃H₇)₃、TEMAV、TDMAN 和 VCl₄。其中, V(amd)₃ 和 VO(thd)₂ 与不同的氧化剂反应, 如 H₂O、O₂、O₃ 或 H₂O₂ 等, 产物主要为 V₂O₅ 或 V₂O₃^[78,115-116]。而且, V(amd)₃ 和

表 3 MOCVD 制备 VO₂ 薄膜的工艺条件

Table 3 Conditions for VO₂ thin films deposited by MOCVD

Vanadium precursor	Evaporator temperature/°C	Reactor pressure/Pa	Substrate temperature/°C	O ₂ flow	Carrier gas flow (Ar)	τ_c of VO ₂ /°C	Ref.
VO(acac) ₂	150–175	2000	475–520	20–60 sccm	50–100 sccm	66–72	[107]
VO(acac) ₂ /methanol	150	101325	375–450	0.02–0.08 L/min	0.98 L/min	60	[108]
VO(acac) ₂	120–150	266.6	390–490	Flow rate of O ₂ to Ar: 0.2	–	62±1	[105]
VO(acac) ₂	170	399.9	200–750	150 sccm	150 sccm	–	[106]
VO(acac) ₂	185	2559.36	520–550	50 sccm	100 sccm	61.0–68.5	[109]
VO(hfa) ₂ /H ₂ O	100–120	350	390–600	–	3.6–5.0 L/h	60	[110-111]

*sccm: standard cubic centimeters per minute.

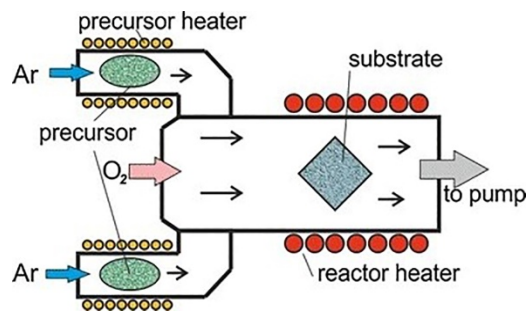
图15 二区卧式MOCVD反应器示意图^[105]

Fig. 15 Scheme of a two-zone horizontal MOCVD reactor for VO₂ film growth^[105]

VO(thd)₂ 一般为实验室自制,无法从市场购买,这一点限制了它们在ALD上的应用。VO(acac)₂、TEMAV、TDMAV、VO(OC₃H₇)₃的分解温度分别为180、175、190和185℃,高于分解温度自限反应机制停止,因此,它们只适用于低温ALD(120~170℃)^[77,117-119]。然而,低温ALD制备的VO₂薄膜是无定形的,在MIT区间内光学性质无明显变化,需要通过退火处理改善其结晶度。退火的温度、气氛、时间等,对VO₂的相组成有很大影响。表4列出了报道中ALD制备VO₂薄膜的工艺条件^[119-125]。

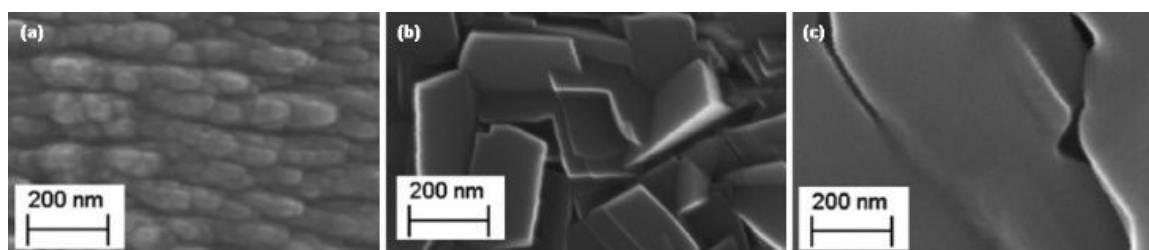
图16 MOCVD以VO(acac)₂为前驱体在200~350℃制备的VO₂薄膜的SEM照片^[106]

Fig. 16 SEM morphologies of VO₂ films prepared with MOCVD using VO(acac)₂ in the range of 200–350 °C^[106]
(a) 200 °C; (b) 300 °C; (c) 350 °C

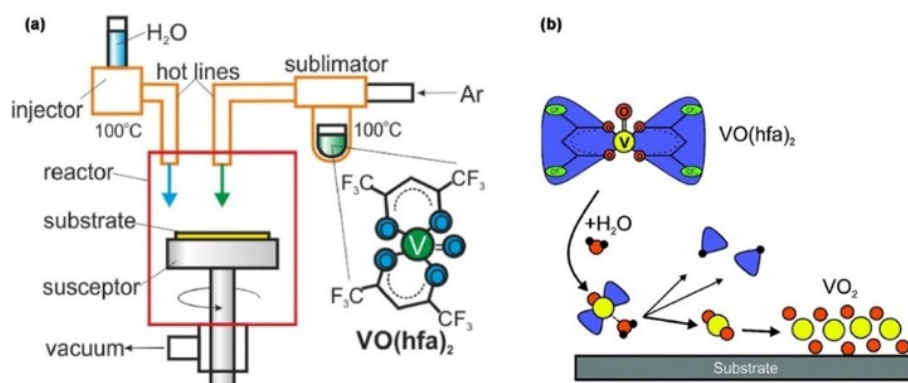
图17 MOCVD以VO(hfa)₂/H₂O为反应物制备VO₂薄膜^[110-111]

Fig. 17 Experimental details of VO₂ film deposition based on MOCVD using reaction between VO(hfa)₂ and H₂O vapors^[110-111]

(a) Scheme of the MOCVD apparatus; (b) Scheme of pyrohydrolysis of VO(hfa)₂ molecules resulting in the VO₂ film growth

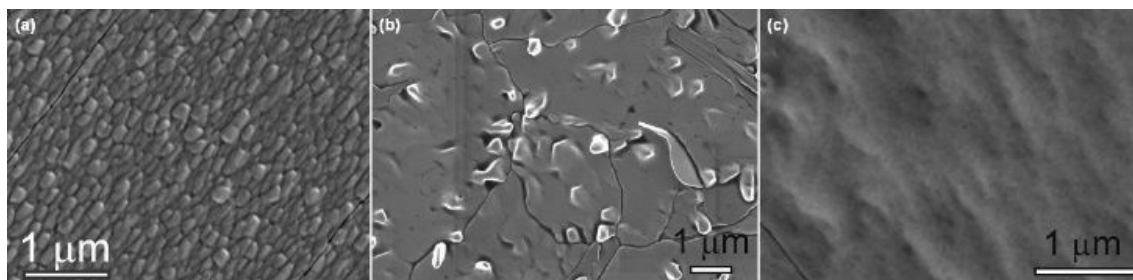
图18 MOCVD以VO(hfa)₂/H₂O为反应物制备的VO₂薄膜及退火后的SEM照片^[111]

Fig. 18 SEM images of VO₂ films deposited by MOCVD using VO(hfa)₂/H₂O^[111]

(a) As-deposited VO₂ film at 390 °C; (b, c) VO₂ films after annealed at (b) 575 and (c) 600 °C for 60 min

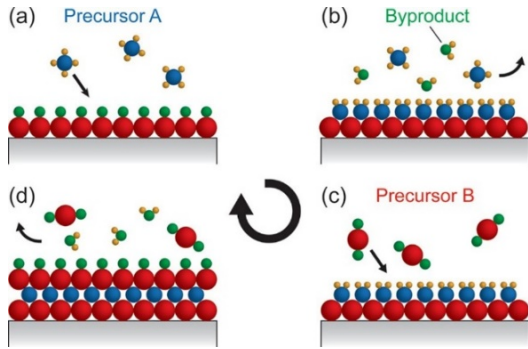


图 19 ALD 反应流程图^[113]

Fig. 19 Schematic of ALD cycle^[113]

(a) Precursor A reacts with the substrate; (b) Excess precursor A and reaction byproducts are purged from the chamber; (c) Precursor B is pulsed into the chamber and reacts with the surface; (d) Excess precursor B and reaction products are purged from the chamber

Keränen 等^[126]首次将 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 用作 ALD 制备氧化钒的前驱体。Dagur 等^[120]在 400~475 °C 下得到结晶的 VO_2 薄膜, 该温度远高于 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 的分解温度, 其反应机理不是 ALD 型, 而是脉冲 CVD。Juan 等^[121]以 $\text{VO}(\text{acac})_2/\text{O}_2$ 为反应物在 420 °C 下制备 VO_2 薄膜, 衬底为带有 TiO_2 缓冲层的玻璃。得到的无定形 VO_2 薄膜在 550~850 °C 下快速退火 3 min 后结晶。当退火温度为 550 °C 时, 薄膜中除了 VO_2

还有 V_2O_3 ; 当温度升高到 700 和 850 °C 时, 薄膜中有 VO_2 和 V_2O_5 , 并出现了 $\text{V}_3\text{Ti}_6\text{O}_{17}$, 这是 TiO_2 缓冲层中的 Ti 离子向 VO_2 扩散所致。薄膜退火后的形貌如图 20 所示, 当温度由 550 °C 升到 700 °C, 薄膜表面因应力出现裂纹(图 20 (b)); 当退火温度为 850 °C 时, 薄膜表面分布不规则晶粒(图 20(c))。

$\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 挥发性强, 可在室温下使用, 主要与 H_2O 、 O_2 等离子体或 O_3 反应生成 V_2O_5 薄膜^[79,85,117,127-129]。Prasad 等^[79]以 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3/\text{H}_2\text{O}$ 为反应物制得无定形 VO_x 薄膜, 之后再结合氩等离子体处理和 550~700 °C 下真空退火 4 h, 得到纯 $\text{VO}_2(\text{M})$ 晶体膜。

TEMAV 和 TDMAV 作为钒前驱体, 目前只应用于 ALD 工艺, 使用的氧化剂为 O_3 和 H_2O ^[29,80,118-119,122-124,130-137]。Kozen 等^[123]以 TEMAV/ O_3 为反应物在 150 °C 下制备氧化钒薄膜, 随后在 585 °C 下氧气中退火 2 h 后得到 $\text{VO}_2(\text{M})$ 晶体膜。XPS 可用于表征氧化钒薄膜的成分价态($\text{O}1s$, $\text{V}2p$), 由于 V 原子的 $\text{V}2p$ 电子层具有自旋作用, 该层分裂为 $\text{V}2p_{3/2}$ 和 $\text{V}2p_{1/2}$ 两个电子层, 与其他峰相比, $\text{V}2p_{3/2}$ 峰位的移动随 V 价态的变化最为敏感, 因此可用来确定 V 的价态^[138]。如图 21(a)所示, 以 $\text{O}1s(530.0 \text{ eV})$ 作参考, 沉积薄膜的 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰在

表 4 ALD 制备 VO_2 薄膜的工艺条件

Table 4 Summary of the ALD parameters used for the growth of VO_2 thin films

Vanadium precursor	Evaporator temperature/°C	Oxidant	Substrate temperature/°C	Annealing conditions	τ_c of VO_2 /°C	Ref.
$\text{VO}(\text{acac})_2$	150	O_2	400–475	—	66–70	[120]
$\text{VO}(\text{acac})_2$	—	O_2	400–450	550–850 °C for 3 min	—	[121]
$\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	RT	H_2O	60–90	Ar plasma-annealing at 550 °C in vacuum	68	[79]
TEMAV	105	O_3	150	450 °C in He/O_2	68	[122]
TEMAV	105	O_3	150	2 h at 585 °C in $1.333 \times 10^{-3} \text{ Pa O}_2$	68	[123]
TEMAV	105	H_2O	150	450 °C in O_2/Ar (13.33 Pa)	70.1	[80]
TDMAV	RT	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$	50–200	550–800 °C in N_2 for 2 h	—	[119]
TDMAV	60	H_2O	150–200	475 °C in Ar for 100 min	72	[124]
VCl_4	—	H_2O	350	≥ 500 °C in 90% N_2 /10% H_2 for 60 min	68	[125]

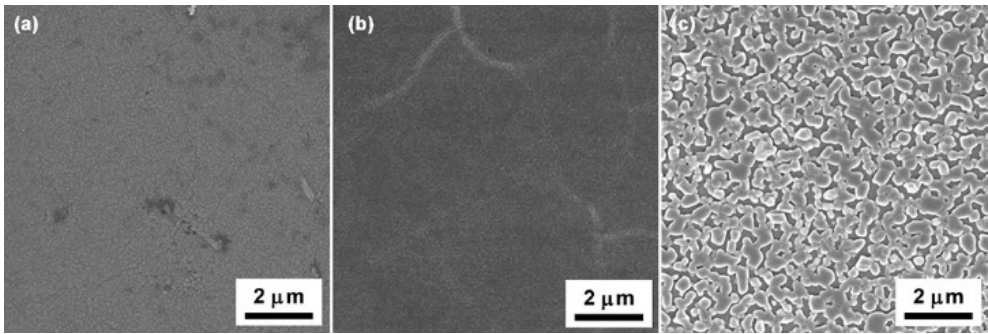


图 20 ALD 制备的氧化钒薄膜经过不同温度退火后的 SEM 照片^[121]

Fig. 20 SEM images of ALD VO_2 films annealed at different temperatures^[121]

(a) 550 °C; (b) 700 °C; (c) 850 °C

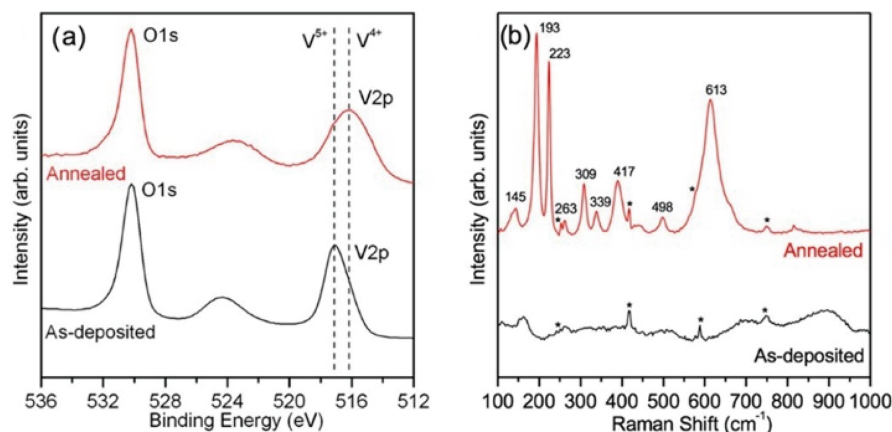


图 21 ALD 以 TEMAV/O₃ 为反应物制得的氧化钒薄膜(衬底为 *c*-Al₂O₃)的 XPS 图谱^[123]

Fig. 21 XPS spectra of ALD VO₂ films using TEMAV/O₃ as reactants on *c*-Al₂O₃^[123]

(a) XPS spectra of as-deposited (black) and annealed (red) VO₂ films; (b) Raman spectra of as-deposited (black) and annealed (red) VO₂ films

517.0 eV, 对应 V⁵⁺, 即 V₂O₅; 而退火后薄膜的 V2p_{3/2} 峰在 516.1 eV, 对应 V⁴⁺, 即 VO₂, 与 Raman 光谱结果一致(图 21(b))。此外, 无定形 VO₂ 薄膜在 20~99 °C 对近红外光(750 nm~2.2 μm)的透过率无明显变化; 而退火后的 VO₂ 晶体膜在 68 °C 对 2 μm 近红外光的透过率降低了 50%。Blanquart 等^[118]用 TEMAV 分别与 O₃ 和 H₂O 反应制备 VO_x 薄膜。结果发现, 以 H₂O 为氧化剂, 薄膜的生长速率较高, 可能是因为 H₂O 解离产生羟基(-OH groups)吸附在衬底表面, 作为中间体, 继续和金属化合物反应, 促进薄膜生长^[139]。无定形薄膜在 250 °C 下空气中退火, 生成 V₂O₅; 在 450 °C 下氮气中退火, 得到 VO₂(M)晶体膜。

Peter 等^[133]提出, TEMAV 与 H₂O 的反应基于质子转移(proton transfer)和氢化配体的释放(release of the hydrogenated ligand), 氧化性相对较低, 可以保持 V 的 +4 价, 而使用强氧化剂 O₃, 易导致生成 V₂O₅ 或 C 污染。他们以 TEMAV/H₂O 为反应物, 在 150 °C 下制备了超薄(<10 nm)的无定形 VO₂ 薄膜, 随后在 500 °C 下氧气中退火结晶, 得到光滑连续的 VO₂(M)晶体膜, 其形貌如图 22 所示。

Niang 等^[80]以 TEMAV/H₂O 为反应物, 采用单脉冲(single pulse, SP)和多脉冲(multiple pulse, MP)两种模式的 ALD 方法制备 VO₂ 薄膜, 其原理如图 23(a) 所示。MP 模式中, TEMAV 重复 *M* 次(*M* = 3~20), 比 SP 模式中所用剂量更大, 在衬底表面停留的时间更长, 有更多的化学吸附, 从而有更高的沉积速率(0.6 vs 0.4 Å/cycle)。得到的无定形 VO₂ 薄膜在 450 °C 下氧气和氩气混合气氛中退火 1 h 后, 转变为 VO₂ 晶体膜。两种模式下制得的 VO₂ 薄膜的相变温度(τ_c)有所不同, 如图 23(b)所示, MP 模式制备的 VO₂ 薄膜的 τ_c 为~70.1 °C, 更接近 68 °C。

TDMAV 与 H₂O 的反应活性很大, 利用 ALD 可在相当低的温度下(~50 °C)制备氧化钒薄膜^[137]。Wang 等^[119]分别用 TDMAV 与 O₃ 和 H₂O 反应, 在 50~200 °C 下制备 VO_x 薄膜。结果显示, 当温度在 120 °C 以下, 以 O₃ 为氧化剂的薄膜生长速率较 H₂O 的高, 但是以 H₂O 为氧化剂制备的 VO_x 薄膜表面粗糙度更低。VO_x 无定形薄膜在 550~800 °C 氮气中退火 2 h 后结晶(图 24(a)), 但是退火处理导致薄膜表面出现岛状团聚(图 24(b))。

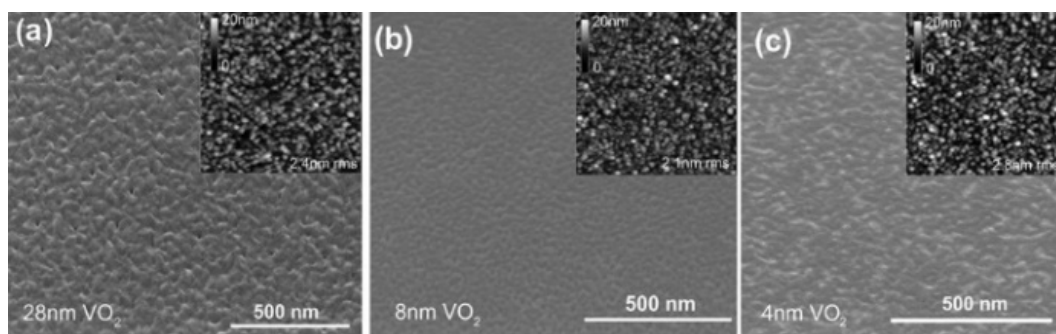


图 22 ALD 以 TEMAV/H₂O 为反应物制得的 VO₂ 薄膜经退火后的 SEM 和 AFM 照片^[133]

Fig. 22 SEM and AFM images of annealed H₂O-based ALD VO₂ films^[133]

(a) 28 nm; (b) 8 nm; (c) 4 nm

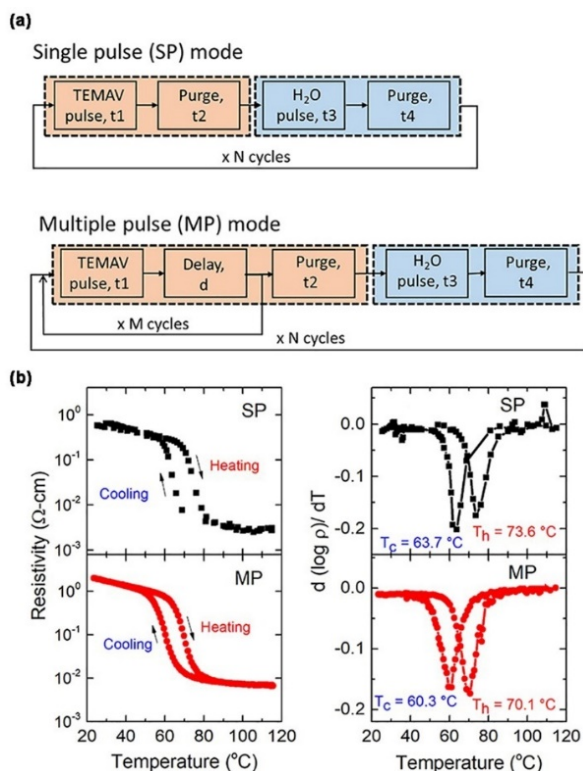


图 23 单脉冲和多脉冲两种模式的 ALD 方法制备 VO_2 薄膜^[80]
Fig. 23 Schematic of SP and MP modes employed in the ALD process^[80]

(a) Typical sequence of the SP and MP modes of the ALD process;
(b) Resistivity as a function of temperature and its derivative for the annealed VO_2 thickness indicating the transition temperatures during heating and cooling cycle for depositions in SP and MP modes

Lv 等^[124]以 TDMAV/ H_2O 为反应物在 150~200 °C 制备 VO_x 薄膜, 随后在 450~550 °C 氩气中退火 30~150 min。根据退火条件对 VO_2 晶相的影响, 得出最佳的退火温度为 475 °C, 时间为 100 min。以 200 °C 生长的 VO_2 薄膜为例, 475 °C 氩气中退火 100 min 后, 其 XPS 结果(图 25(d))显示, $\text{O}1s$ 和 $\text{V}2p_{3/2}$ 的结合能为 14.35 eV, 且 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰在 515.96 eV, 对应 V^{4+} , 即 VO_2 。图 25(a~c)给出了不同温度下(150、175 和 200 °C)生长的 VO_2 薄膜经过退火后的 AFM 图片。薄膜由圆形晶粒组成, 随着沉

积温度升高, 晶粒尺寸略有增大, 分别为 37、43 和 48 nm, 表面粗糙度也随之增大, 分别为 1.14、1.29 和 1.55 nm (图 25(a~c))。另外, 薄膜表面出现细小裂纹, 这是由于退火过程中, VO_2 的热膨胀系数与衬底不匹配引起拉伸应力^[140]。得到的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 晶体膜的相变温度(τ_c)为 72 °C。

Lee 和 Chang^[141]首次以 VCl_4 为 ALD 制备 VO_2 薄膜的钒前驱体, 与 H_2O 反应在 350 °C 下制得结晶的 VO_2 薄膜, 无需后续退火。但是, Ganesan 等^[125]通过实验发现, 上述方法制备的仍为无定形 VO_2 薄膜, 需继续在 500 °C 以上退火 60 min 才能得到 $\text{VO}_2(\text{M})$ 晶体膜, 其相变温度(τ_c)为 68 °C。从 Raman 光谱和 XRD 结果(图 26)可以看出, 沉积的 VO_2 薄膜无特征峰, 而经过 500 和 550 °C 退火后, 样品的 Raman 谱图显示 192、224、259、306、336、385、440 和 616 cm^{-1} 峰(图 26(a)), 对应 $\text{VO}_2(\text{M})$; XRD 显示 $2\theta=27.9^\circ$ 衍射峰对应 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的(001)晶面(图 26(b))。

1.6 等离子体增强化学气相沉积(PECVD)

PECVD 是一种高频辉光放电物理过程与化学反应相结合的 CVD 技术, 利用等离子体的活性来促进反应, 可有效解决普通 CVD 基体温度高、沉积速率慢的不足。PECVD 成膜的反应过程如图 27 所示。等离子体中有高密度的电子($10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), 电子气温度比普通气体分子温度高出 10~100 倍, 高能电子撞击气体分子, 使之受激、分解、离解和离子化, 产生活性更高的自由基和离子, 这些具有高反应活性的物质很容易被吸附到基体表面, 发生非平衡的化学反应形成薄膜^[142-143]。产生等离子体的激励源有多种, 包括直流(direct current, DC)、射频(radio frequency, RF)和微波(microwave, WM)等^[144]。影响 PECVD 的工艺参数有前驱气体比例和流量、衬底温度、射频功率和反应腔压。该技术的主要优点是显著降低沉积时的基体温度, 且沉积速率快、薄膜的厚度及成分均匀性好^[36]。

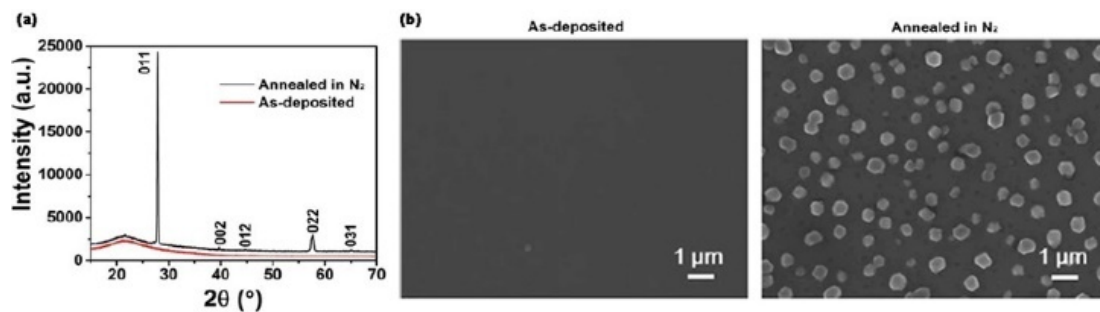


图 24 ALD 以 TDMAV/ H_2O 为反应物在 50 °C 下制备的 VO_x 薄膜^[119]

Fig. 24 ALD VO_x films deposited with TDMAV/ H_2O at 50 °C^[119]

(a) XRD patterns of VO_x film before and after 2 h annealing at 800 °C under N_2 ; (b) SEM images of as-deposited and annealed VO_x films

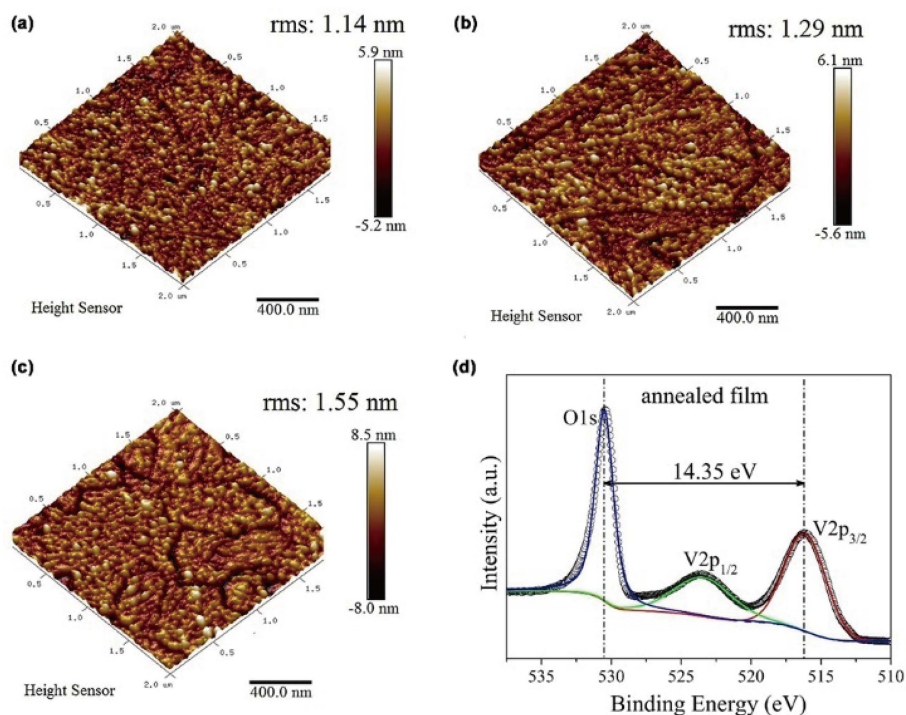


图 25 ALD 以 $\text{TDMaV}/\text{H}_2\text{O}$ 为反应物在 150~200 °C 制备的 VO_x 薄膜(在 475 °C 氩气中退火 100 min)^[124]
 Fig. 25 ALD VO_2 films deposited from $\text{TDMaV}/\text{H}_2\text{O}$ at 150~200 °C and annealed at 475 °C for 100 min in Ar^[124]
 (a-c) AFM images of VO_2 films deposited at (a) 150, (b) 175 and (c) 200 °C;
 (d) V2p XPS spectrum for the annealed VO_2 film deposited at 200 °C

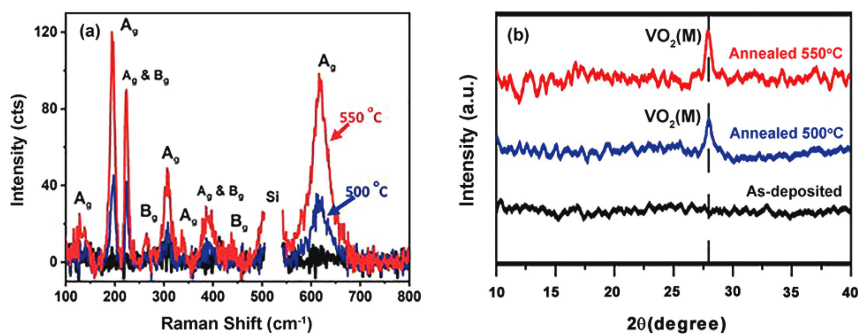


图 26 ALD 以 $\text{VCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 为反应物制得的 VO_2 薄膜(在 500 和 550 °C 退火)^[125]
 Fig. 26 ALD VO_2 films deposited from $\text{VCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ and subsequently annealed at 500 and 550 °C^[125]
 (a) Raman spectra of as-deposited sample (black) and annealed samples at 500 (blue) and 550 °C (red);
 (b) XRD patterns of as-deposited and annealed VO_2 films

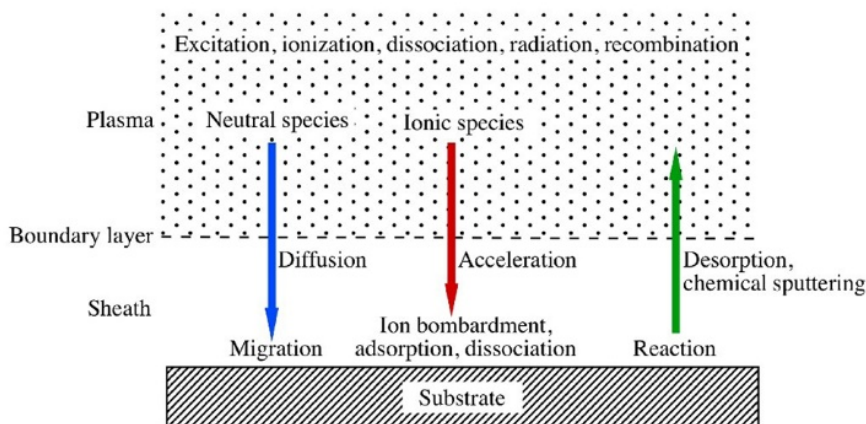
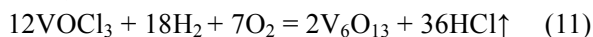


图 27 PECVD 成膜的反应过程示意图^[145]
 Fig. 27 Schematic representation of the PECVD reaction process^[145]

由于 PECVD 系统的特殊性, 该技术主要用于制备硅基薄膜, 如氧化硅(SiO_x)、氮化硅(SiN_x)、非晶硅(amorphous silicon)和氮氧化硅(SiO_xN_y)等^[146-149]。然而, 将 PECVD 技术用于制备 VO_2 薄膜, 需对其装置进行一定改造(如改变气路、增加恒温槽等)。因此, 过去关于 PECVD 制备 VO_2 薄膜的研究报道很少^[150-152]。其中, Zhang 等^[151]以 $\text{VOCl}_3/\text{O}_2/\text{H}_2$ 为反应物, 采用射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)方法制得 VO_x 薄膜, 反应装置如图 28 所示, VOCl_3 、 O_2 和 H_2 的流量分别为 3.2、15 和 28 sccm, 氩气为载气, 衬底温度为 30~300 $^\circ\text{C}$, 射频功率为 50 W, 反应腔压保持在 79.98 Pa, 薄膜的沉积速率为~1.1 nm/s, 最终得到 V_6O_{13} 薄膜, 可能的化学反应如式(11)所示。Barreca 等^[152]以 $\text{VO}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为前驱体(加热至 70 $^\circ\text{C}$)与 O_2 (10 sccm)反应, 在 200 $^\circ\text{C}$ 下制得 V_2O_5 纳米晶体膜。



以上报道生成的产物为 V_6O_{13} 或 V_2O_5 , 并未直接得到 VO_2 。如果进一步改进实验, 通过选用+4 价的钒前驱体和合适的氧化剂, 如 VCl_4 和 H_2O , 利用 PECVD 方法, 可以直接制备出 VO_2 薄膜^[36]。此外, 随着 PECVD 技术的日益发展, 出现了一些新型的 PECVD 设备, 能够实现更低温度(<100 $^\circ\text{C}$)的薄膜沉积, 其应用范围也更广, 其中包括柔性衬底薄膜的制备^[153-154]。

2 CVD 制备 VO_2 薄膜性能提升策略

上述 CVD 工艺制备得到的 VO_2 薄膜均匀致密, 但其热致变色性能并未得到改善。为了解决 VO_2 薄膜在智能窗应用中存在的问题, 研究者们致力于通过元素掺杂(Element doping)、纳米复合薄膜(Nanocomposite film)、构建多层膜结构(Multi-layer structures)等手段来降低其相变温度, 提升光学性能^[20,24,26]。

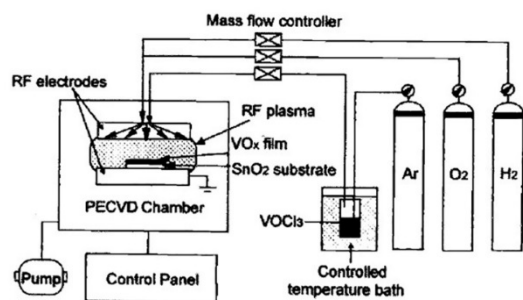


图 28 RF-PECVD 反应装置示意图^[151]

Fig. 28 Schematic diagram of RF-PECVD system^[151]

2.1 元素掺杂

研究发现, 在 VO_2 中掺入高价态金属离子, 如 W^{6+} 、 Nb^{5+} 、 Mo^{6+} 、 Ta^{5+} 等, 可降低 VO_2 的相变温度^[32]。从晶体结构方面解释, 掺杂的离子会代替 VO_2 中的 V^{4+} , 破坏单斜结构中 $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ 链的同极结合(homopolar bonding), 从而降低相变温度; 从能带理论方面解释, 当 d 轨道的电子浓度增高, 其分裂间隙减小, 从而电子运动需要更低的热驱动力, 达到降低相变温度的效果^[155]。W 是最有效的掺杂元素, VO_2 的相变温度与 W 掺杂量在一定范围内呈线性关系, 掺杂效率约为 21~28 $^\circ\text{C}/\% \text{W}$ (原子分数)^[156]。Tan 等^[157]基于同步辐射的 X 射线吸收谱和第一性原理计算, 揭示了 W 掺杂引起 VO_2 相变温度降低的原理。如图 29 所示, 单独的 W 原子结构具有对称的类四方结构, 会导致附近非对称的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 晶格发生扭曲, 向高对称性的 $\text{VO}_2(\text{R})$ 转变。这个由 W 环绕的 $\text{VO}_2(\text{R})$ 核心所形成的局部结构, 就像是“金属池”(metallic puddles), 会穿过整个晶格扩展, 因此减少了 $\text{VO}_2(\text{M})-\text{VO}_2(\text{R})$ 相变所需的热激活能, 从而降低了相变温度^[158]。

Manning 等^[159-160]以 VOCl_3 为钒前驱体, H_2O 为氧化剂, 分别采用 WCl_6 、 MoCl_5 和 NbCl_5 为掺杂金属源, 利用 APCVD 法在玻璃衬底上制备 $\text{M}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Nb}$) 薄膜, 衬底温度为 500~650 $^\circ\text{C}$ 。通过调节 WCl_6 、 MoCl_5 和 NbCl_5 鼓泡器的载气流速来控制 W、Mo 和 Nb 的含量, 结果显示, W、Mo、Nb 进入 VO_2 晶格形成了固溶体(solid solution), 当 W、Mo、Nb 含量(原子分数)分别为 1.9%、0.3%和 0.4%时, VO_2 薄膜的相变温度(τ_c)分别降低至 29、47 和 55 $^\circ\text{C}$, Mo 和 Nb 的掺杂对于降低 VO_2 薄膜相变温度的效果不如 W。表 5 列出了报道中几种 CVD 方法制备 W 掺杂 VO_2 薄膜的工艺条件^[21,159,161-165]。

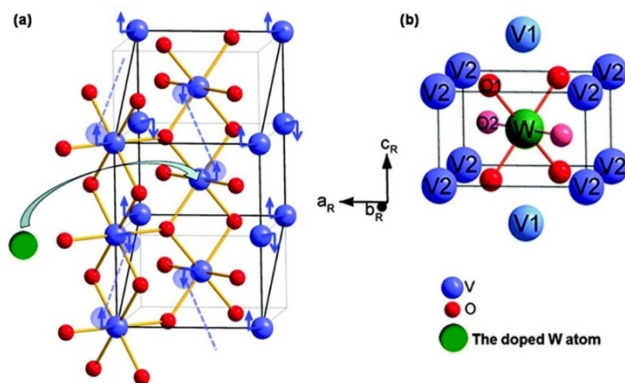


图 29 $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ 晶体结构示意图^[158]

Fig. 29 Crystalline structures of the $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ^[158]

(a) Crystal structure relationship diagram of R and M1 phases;
(b) Schematic diagram of local rutile structure around W dopant

表 5 CVD 方法制备 W 掺杂 VO₂ 薄膜的工艺条件

Table 5 Summary of the CVD conditions for the synthesis of W-doped VO₂ thin films

Vanadium precursor	Oxygen source	Dopant precursor	CVD process	Substrate/temperature/℃	Doping level/% (in atomic)	τ_c of VO ₂ /℃	Ref.
VOCl ₃	H ₂ O	WCl ₆	APCVD	Glass/500–650 ℃	1.9	29	[159]
VCl ₄	H ₂ O	W(OC ₂ H ₅) ₆	APCVD	Glass/500–600 ℃	0.3	50	[161]
VCl ₄	H ₂ O	WCl ₆	APCVD	Glass/550 ℃	0.12–1.75	55.0–5.5	[162]
VO(acac) ₂	2O ₂ /98N ₂	WCl ₆	APCVD	Glass/525 ℃	0.5	55	[163]
VO(acac) ₂	O ₂	W(OC ₂ H ₅) ₅	MOCVD	Glass/450 ℃	2	35	[164]
VO(acac) ₂	–	W(OC ₂ H ₅) ₅	AACVD	Glass/550 ℃	0.175–1.98	47–28	[165]
TEMAV	O ₂	W(CO) ₆	ALD	Si/200 ℃	1.63	32	[29]

VCl₄ 和 VO(acac)₂ 也可以作为钒前驱体, 与 WCl₆、W(OC₂H₅)₆ 或 W(OC₂H₅)₅ 反应制备 W 掺杂 VO₂ 薄膜, 其相变温度随 W 含量的降低率为 20~25 ℃/%W(原子分数)^[161-163]。不过, W 元素掺杂对 VO₂ 薄膜光学性能的改变不大。研究表明, 掺杂 Mg²⁺ 可以宽化 VO₂ 能带(Bandgap widening), 从而提高其光学性能^[166]。当 Mg 的掺杂量为~7%(原子分数)时, VO₂ 薄膜的可见光透过率(T_{lum})可提高至~51%, 但其相变温度(τ_c)只降低到~45 ℃^[167]。共掺杂法可以在降低 τ_c 的同时, 提高 ΔT_{sol} 和 T_{lum} , 是更有效的策略。Wang 等^[168]制备了 Mg/W 共掺杂 VO₂ 薄膜, 其 τ_c 为~35 ℃, T_{lum} 达到 81.3%。目前制备共掺杂 VO₂ 薄膜的方法主要为溅射、溶胶-凝胶法、旋涂和水热法等, 采用 CVD 制备的报道几乎没有^[169]。表 6 列出了部分元素的掺杂对氧化钒薄膜热致变色性能的改变^[168,170-181]。

表 6 部分掺杂元素对氧化钒薄膜热致变色性能的影响

Table 6 Effect of dopants on the thermochromic performance of VO₂ thin films

Dopant (s), (in atom)	τ_c	ΔT_{sol}	$T_{lum}/\%$	Ref.
W ⁶⁺ /0.6%	~21.6 ℃/%	11.4%	50.8	[170]
Mo ⁶⁺	~5 ℃/%	–	–	[171]
Nb ⁵⁺ /10%	52.2 ℃	–	–	[172]
Ta ⁵⁺ /4%	24.8 ℃	6.8%	47.1	[173]
Zr ⁴⁺ /9.8%	64.3 ℃	14.1%	60.4	[174]
Mg ²⁺ /7%	~3 ℃/%	4.8%	51	[167]
Co ²⁺ /10%	44 ℃	3%	79	[175]
Tb ³⁺ /2%	65 ℃	8.3%	54	[176]
La ³⁺ /4%	~1.1 ℃/%	10.3%	50.1	[177]
Eu ³⁺ /4%	~6.5 ℃/%	6.7%	54	[178]
Si ⁴⁺ /3%	63.1 ℃	13.9%	54.7	[179]
Fe ³⁺ /Mg ²⁺	38.2 ℃	12.8%	42.1	[180]
Mg ²⁺ /W ⁶⁺	35 ℃	4.3%	81.3	[168]
Tb ³⁺ /W ⁶⁺	40.8 ℃	6.3%	40	[181]
Zr ³⁺ /W ⁶⁺	28.6 ℃	4.9%	48.6	[174]

* ΔT_{sol} : Solar modulation ability; T_{lum} : Luminous transmittance

2.2 纳米复合薄膜

在 VO₂ 中复合其他材料, 如 TiO₂、SiO₂ 和 SnO₂ 等, 可以制成纳米复合薄膜。由于 VO₂ 与复合材料的晶格不匹配产生应变效应(strain-induced effects), 导致其相变温度降低^[160,182-184]。

Manning 等^[160]以 VCl₄/H₂O/SnCl₄ 为反应物, 采用 APCVD 法在玻璃衬底上制备了 VO₂/SnO₂ 复合薄膜, 其相变温度(τ_c)为 60 ℃。他们认为, 影响 VO₂ 薄膜生成的主要因素是衬底温度和 VCl₄/H₂O 的比例, 而添加第二金属前驱体, 如 WCl₆、MoCl₅、NbCl₅、SnCl₄ 或 TiCl₄ 等, 会影响整个反应体系, 但是不会改变产物中 VO₂ 的晶相。根据气相反应速率、衬底表面吸附和金属离子体积的差异, 金属化合物前驱体可与 VO₂ 形成固溶体(即元素掺杂)或复合薄膜。Qureshi 等^[182-183]以 VOCl₃/H₂O 为反应物, 并引入 Ti 金属前驱体(TiCl₄ 或 TTIP/Ti(OC₃H₇)₄), 采用 APCVD 法在玻璃衬底上制备 VO₂/TiO₂ 复合薄膜, 沉积温度为 550~600 ℃。XRD 和 Raman 光谱结果显示 VO₂(M)和 TiO₂ 的特征峰(图 30(a, b)), 确认生成 VO₂/TiO₂ 复合薄膜; SEM 照片显示薄膜由两种形貌的颗粒组成, 球形的 TiO₂ 颗粒和棒状的 VO₂ 颗粒(图 30(c)); 复合薄膜的相变温度(τ_c)为 54 ℃(图 30(d))。

Wilkinson 等^[184]以 VCl₄/H₂O/TiCl₄/EtAc 为反应物, 采用组合 APCVD 在玻璃上制备 VO₂/TiO₂ 复合薄膜。如图 31(a)所示, VCl₄ 和 H₂O 分别放置在鼓泡器 1 和 2 中, 通过氮气传输至腔室 A; TiCl₄ 和 EtAc 分别放置在鼓泡器 3 和 4 中, 通过氮气传输至腔室 B。VCl₄/H₂O 和 TiCl₄/EtAc 从相反方向传入反应腔, 可在腔内形成梯度分布的气体混合物, 从而生成不同组分浓度的复合薄膜(图 31(b))。当沉积温度为 550 ℃, VO₂/TiO₂ 比例为 1.09~1.81 时, 得到的 VO₂/TiO₂ 复合薄膜的相变温度(τ_c)为~50.5 ℃。

另外也有报道, VO₂/TiO₂ 介孔纳米复合薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 可分别提高至~61%和 14.6%^[185];

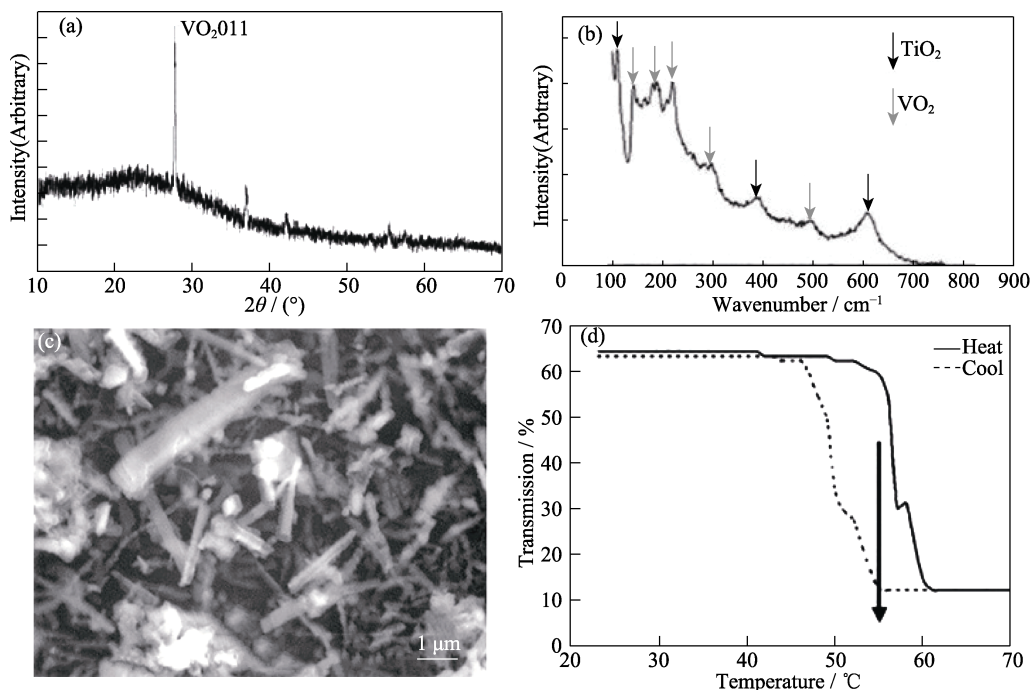


图 30 APCVD 以 $\text{VOCl}_3/\text{TTIP}/\text{H}_2\text{O}$ 为反应物在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下得到 VO_2/TiO_2 复合薄膜表征^[183]

Fig. 30 Characterization of VO_2/TiO_2 film formed by the APCVD reaction of $\text{VOCl}_3/\text{TTIP}/\text{H}_2\text{O}$ at $650\text{ }^\circ\text{C}$ ^[183]

(a) XRD pattern; (b) Raman spectrum; (c) SEM image; (d) Variable temperature transmission plot at $2.5\text{ }\mu\text{m}$

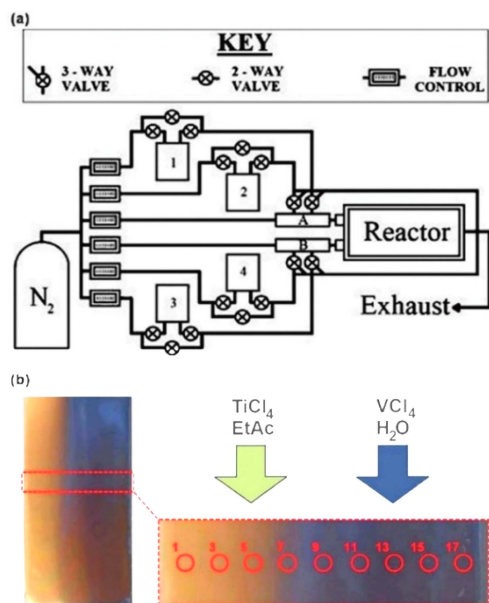


图 31 组合 APCVD 制备 VO_2/TiO_2 复合薄膜^[184]

Fig. 31 Combinatorial APCVD for the synthesis of VO_2/TiO_2 composite film^[184]

(a) Schematic of the APCVD apparatus; (b) Picture of the entire graded VO_2/TiO_2 composite film formed

$\text{V}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2(\text{M})@\text{SiO}_2$ 核壳纳米颗粒复合薄膜的 τ_c 可降低至 $25.2\text{ }^\circ\text{C}$, T_{lum} 和 ΔT_{sol} 可分别提高至 $\sim 50.6\%$ 和 14.7% ^[186]; VO_2/SiO_2 气溶胶纳米复合薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 可分别提高至 $\sim 41.2\%$ 和 18.4% ^[187], 不过所采用的制备方法都不是 CVD。

2.3 多层膜结构设计

VO_2 薄膜在可见光范围内的折射率很高 ($n=2.2\sim 3.5$), 导致大量的光反射^[188]。Lord Rayleigh 最早在玻璃上发现了减反层(Anti-reflective coating, ARC)的现象, 提出可以通过渐变折射率来减少光的反射以增加透过率的理论^[189]。Xu 等^[190]通过计算得出, 选择波长 550 nm 处折射率为 $2.0\leq n\leq 2.4$ 的材料, 如 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 ZnS 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 ZnO 等作为减反层, 可使玻璃衬底上厚度为 50 nm 的 VO_2 薄膜的 T_{lum} 提高到 $\sim 55\%$ 。他们的研究为 VO_2 智能窗多层膜的结构设计提供了重要的参考。Liu 等^[191]提出在 VO_2 薄膜上应用折射率可调减反层(RI-tunable ARC)的方案, 其概念如图 32 所示。通过改变反应前驱体的浓度和退火温度, 折射率可调减反层随温度变化产生不同的增透效果, 从而提高 ΔT_{sol} 。Zhan 等^[192]提出, 退火压力对 VO_2 多层膜的结晶有很大影响, 通过优化退火压力, 可以显著提高 VO_2 多层膜的热致变色性能($\tau_c\ 54\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T_{\text{sol}}\ 18.4\%$, $T_{\text{lum}}\ 40.5\%$)。

Evans 等^[193]采用 APCVD 法在玻璃衬底上制备了两种结构, VO_2/TiO_2 (VO_2 在上层)和 TiO_2/VO_2 (TiO_2 在上层)双层薄膜。 VO_2 的反应前驱体为 VCl_4 和 H_2O , 衬底温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$; TiO_2 的反应前驱体为 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 衬底温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。作为对比, 在相同

条件下分别制备了单层 VO₂ 和 TiO₂ 薄膜。结果显示, 双层薄膜的形貌主要由 TiO₂ 主导 (图 33)。TiO₂/VO₂(TiO₂ 在上层) 双层膜的相变温度(τ_c)降低至 55 °C, 而 VO₂/TiO₂(VO₂ 在上层) 双层膜的相变温度(τ_c)对比 VO₂ 单层膜的变化不大。根据 Breckenfeld 等^[194]的解释, VO₂ 薄膜沉积在 TiO₂ 薄膜上, 由于两种材料的晶格不匹配产生应变, 这导致其相变温度降低。但是, 当 VO₂ 薄膜的厚度超过一定范围, 会发生失配位错(misfit dislocations)而使应变弛豫(strain relaxation), 对相变温度的影响相应减小。

TiO₂ 薄膜的沉积温度较高(~500 °C), 直接在 VO₂ 上沉积 TiO₂, Ti 离子会向 VO₂ 晶格扩散, 导致其相变温度提高。在两者之间增加缓冲层, 如 SiO₂, 可以阻止 Ti 离子扩散。Powell 等^[195]采用 APCVD

法在玻璃衬底上制备 VO₂/SiO₂/TiO₂ 三明治结构薄膜, 工艺参数如表 7 所示。反应前驱体分别为 VCl₄、TEOS(SiC₈H₂₀O₄)和 TiCl₄, 氧化剂为乙酸乙酯, 反应温度为 550 °C, 反应时间为 1~3 min。薄膜的微观结构如图 34 所示, 底层 VO₂ 薄膜为针状或片状颗粒(图 34(a)), 厚度为~300 nm; SiO₂ 中间层表面有许多气孔(图 34(b)), 厚度为~1300 nm; 最上层 TiO₂ 薄膜表面均匀致密(图 34(c)), 厚度为~100 nm。当反应时间为 3 min, VO₂/SiO₂/TiO₂ 三层薄膜的总厚度达到~5000 nm 时, 其太阳能调节效率(ΔT_{sol})最大, 为 15.29%, 但是相变温度(τ_c)仍保持在 68 °C。

Yu 等^[196]在玻璃衬底上先用磁控溅射沉积 VO₂ 薄膜, 经 575 °C 热处理 4 h 后, 继续采用 PECVD 方法沉积一层 SiO₂ 钝化层(passivation layer), 得到的 SiO₂/VO₂ 双层薄膜的可见光透过率(T_{lum} , $\lambda_{650\text{ nm}}$)达到 58%。图 35 为热处理后的 VO₂ 薄膜和 SiO₂/VO₂ 双层薄膜的微观结构表征结果, 对比可以看出, PECVD 制备的 SiO₂ 填补了原始 VO₂ 薄膜(图 35(a, b))晶界间的空隙, 得到的 SiO₂/VO₂ 双层薄膜的表面更为平滑致密(图 35(d, e)), 表面粗糙度也由 11.87 nm

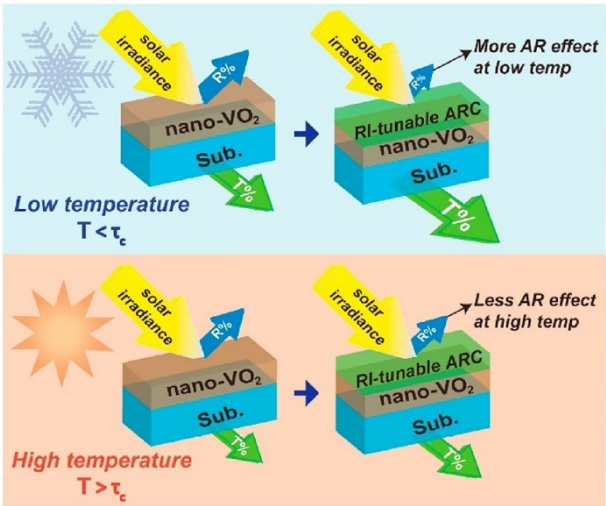


图 32 在 VO₂ 薄膜上应用折射率可调减反层的效果图^[191]
Fig. 32 Schematic illustrating the concept of the RI-tunable ARC applied on the VO₂ substrate^[191]

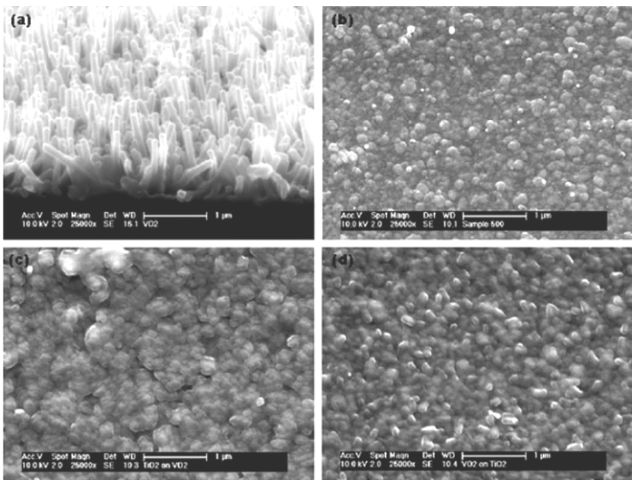


图 33 APCVD 制备的单层和双层薄膜的 SEM 照片^[193]
Fig. 33 SEM images of the monolayer and multilayer samples prepared by APCVD^[193]
(a) VO₂ film; (b) TiO₂ film; (c) Multilayer of TiO₂ over VO₂; (d) Multilayer of VO₂ over TiO₂

表 7 APCVD 制备 VO₂/SiO₂/TiO₂ 三层薄膜的工艺参数^[195]
Table 7 APCVD conditions of the VO₂/SiO₂/TiO₂ films^[195]

Layer	Precursor	Bubbler temperature /°C	N ₂ flow rate /(L·min ⁻¹)	Thickness /nm
VO ₂	VCl ₄ /C ₄ H ₈ O ₄	80/40	0.7/0.2	~300
SiO ₂	SiC ₈ H ₂₀ O ₄ /C ₄ H ₈ O ₄	130/40	0.7/0.2	~1300
TiO ₂	TiCl ₄ /C ₄ H ₈ O ₄	75/40	0.6/0.6	~100

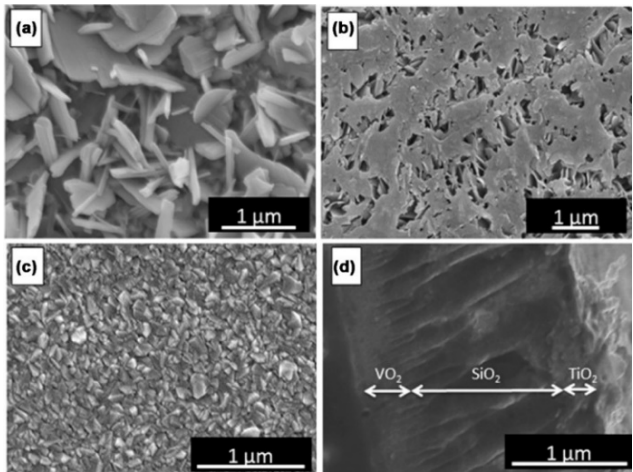


图 34 APCVD 制备的 VO₂/SiO₂/TiO₂ 三层薄膜的 SEM 照片^[195]
Fig. 34 SEM images of multi-layered VO₂/SiO₂/TiO₂ films using APCVD^[195]
(a) Typical VO₂ coating on glass; (b) Porous structure of the SiO₂ interlayer, as deposited on VO₂ coating; (c) Typical surface morphology of the TiO₂ layer in the VO₂/SiO₂/TiO₂ system; (d) Side-on SEM image of VO₂/SiO₂/TiO₂ film

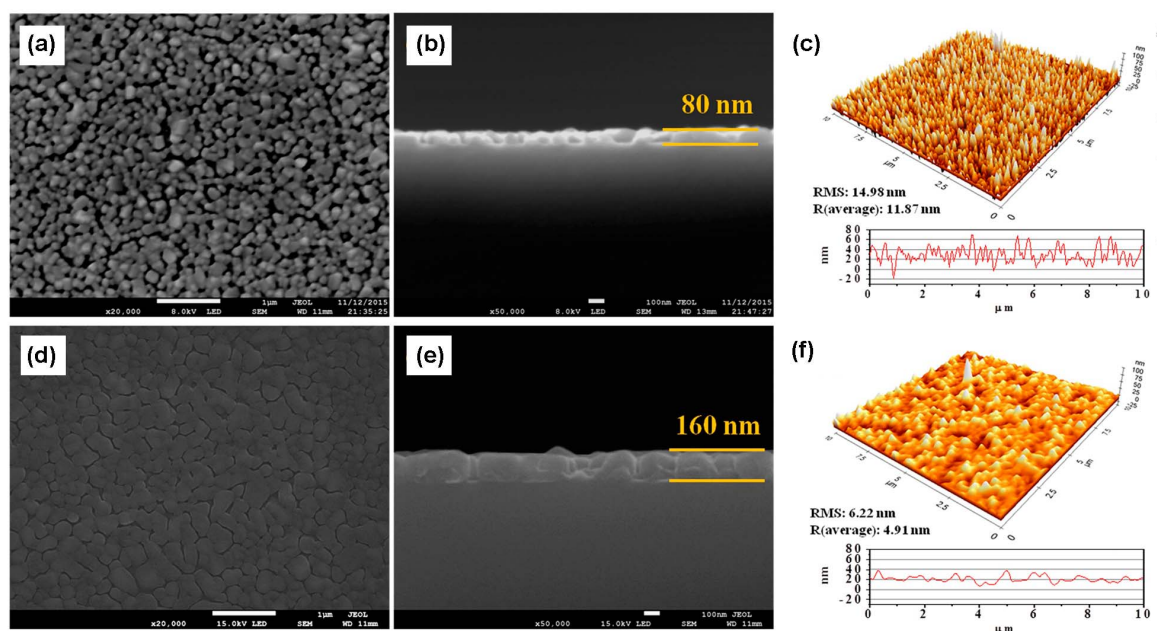


图 35 VO_2 薄膜和 SiO_2/VO_2 双层薄膜的 SEM 和 AFM 照片^[196]

Fig. 35 SEM and AFM images of VO_2 and SiO_2/VO_2 thin films^[196]

(a, b) SEM and (c) AFM images of the pristine VO_2 thin film; (d, e) SEM and (f) AFM images of SiO_2/VO_2 thin film

(图 35(c))降低至 4.91 nm(图 35(f))。不过, 该实验可以进一步简化, 如果 VO_2 和 SiO_2 薄膜都用 PECVD 方法制备, 不仅可以提高效率、节约时间、降低成本, 还可以避免不同镀膜工艺可能导致的稳定性问题^[197]。

3 结束语

VO_2 基热致变色智能窗在新型节能窗的研究中占有重要地位。近年来开展了大量围绕解决 VO_2 薄膜的纯度、临界相变温度、可见光透过率和太阳能调节效率等问题的研究工作, 并已取得颇多成果。

制备工艺对于 VO_2 薄膜的相组成和微观结构有重要影响。CVD 技术在控制薄膜的化学计量比方面有极大优势, 可以制备高纯度高均匀性的 VO_2 薄膜。本文总结了用于制备 VO_2 薄膜的几种 CVD 技术, 详细比较了钒前驱体种类、反应物比例、衬底温度、载气流量、沉积时间和退火处理等工艺条件对薄膜的影响。其中, +4 价的钒前驱体, 如 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 和 VCl_4 , 最容易实现 VO_2 的直接生成, 所以在 CVD 中的应用最多, 与之反应的氧化剂分别为 O_2 和 H_2O 。 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 的蒸气压较低, 需加热至 200 °C 才能产生连续的前驱气体; VCl_4 的蒸气压高, 与 H_2O 反应的副产物为 HCl , 容易去除, 但是反应生成 VO_2 的温度较高(~450 °C)。无定形 VO_2 薄膜在 MIT 区间内光学性质无明显变化, 需要经过退火

处理使其结晶, 退火的温度、气氛、时间等因素对 VO_2 薄膜的成分和形貌有很大影响。通过优化制备工艺条件, 可以得到高质量纯的单斜相 $\text{VO}_2(\text{M})$ 晶体膜, 但是其热致变色性能并未有所改善。通过在 VO_2 中掺杂 W、Mg 等金属元素, 复合 TiO_2 、 SiO_2 等材料或设计多层膜结构等手段, 可以有效降低其相变温度, 提高可见光透过率和太阳能调节效率。然而, 这些提升 VO_2 薄膜性能的途径, 在 CVD 制备 VO_2 中的应用鲜有报道。

智能窗在全球节能领域有巨大的应用前景, 但高昂的价格阻碍了其在建筑行业的广泛应用。要想进一步推广智能窗户, 降低成本是当务之急。随着研究的不断深入, 更简单、经济、耐用的智能窗户逐渐成为可能。柔性热致变色薄膜可以快速应用于现有建筑窗户, 并能轻松集成到汽车窗户等曲面上, 在大规模生产和商业化方面潜力巨大。相比于刚性材料, 柔性基材能够适应各种窗户形状, 以满足不同建筑风格的需求。同时, 它们更易于处理和应用, 缩短了生产周期, 降低了生产成本, 使热致变色薄膜在建筑窗户上的集成变得更实用高效。不过, 要确保热致变色薄膜具有良好的附着性和兼容性, 满足大规模应用, 还需持续的研究与开发。

PECVD 技术利用等离子体的反应活性来促进反应, 可以显著降低沉积时的基体温度, 沉积速率快, 对基体的结构和物理性质影响小, 在实现 VO_2 薄膜的柔性制备方面具有显著优势。通过改变反应

前驱体的比例,可以控制产物薄膜中各元素的含量,膜的厚度及成分均匀性好,并能提高膜结构致密和与衬底的附着力。因此,未来可以关注的技术之一是通过PECVD来优化反应条件以提高VO₂薄膜的产率和纯度,以更低成本实现大规模的工业生产。

参考文献:

- [1] BERARDI U. A cross-country comparison of the building energy consumptions and their trends. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017, **123**: 230.
- [2] DEFOREST N, SHEHABI A, SELKOWITZ S, *et al.* A comparative energy analysis of three electrochromic glazing technologies in commercial and residential buildings. *Applied Energy*, 2017, **192**: 95.
- [3] KE Y, ZHOU C, ZHOU Y, *et al.* Emerging thermal-responsive materials and integrated techniques targeting the energy-efficient smart window application. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(22)**: 1800113.
- [4] SVENSSON J S E M, GRANQVIST C G. Electrochromic coatings for “smart windows”. *Solar Energy Materials*, 1985, **12(6)**: 391.
- [5] WANG Y, RUNNERSTROM E L, MILLIRON D J. Switchable materials for smart windows. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2016, **7(1)**: 283.
- [6] KE Y, CHEN J, LIN G, *et al.* Smart windows: electro-, thermo-, mechano-, photochromics, and beyond. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(39)**: 1902066.
- [7] WARWICK M E A, BINIONS R. Advances in thermochromic vanadium dioxide films. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(10)**: 3275.
- [8] CUI Y, KE Y, LIU C, *et al.* Thermochromic VO₂ for energy-efficient smart windows. *Joule*, 2018, **2(9)**: 1707.
- [9] MATAMURA Y, IKENOUE T, MIYAKE M, *et al.* Mist CVD of vanadium dioxide thin films with excellent thermochromic properties using a water-based precursor solution. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, **230**: 111287.
- [10] SJOBERG S G. Nils Gabriel Sefstrom and the discovery of vanadium. *Journal of Chemical Education*, 1951, **28(6)**: 294.
- [11] MORIN F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Physical Review Letters*, 1959, **3(1)**: 34.
- [12] GOODENOUGH J B. The two components of the crystallographic transition in VO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 1971, **3(4)**: 490.
- [13] WHITTAKER L, PATRIDGE C J, BANERJEE S. Microscopic and nanoscale perspective of the metal-insulator phase transitions of VO₂: some new twists to an old tale. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, **2(7)**: 745.
- [14] AETUKURI N B, GRAY A X, DROUARD M, *et al.* Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy. *Nature Physics*, 2013, **9(10)**: 661.
- [15] BABULANAM S M, ERIKSSON T S, NIKLASSON G A, *et al.* Thermochromic VO₂ films for energy-efficient windows. *Solar Energy Materials*, 1987, **16(5)**: 347.
- [16] BARIMAH E K, BOONTAN A, STEENSON D P, *et al.* Infrared optical properties modulation of VO₂ thin film fabricated by ultrafast pulsed laser deposition for thermochromic smart window applications. *Scientific Reports*, 2022, **12**: 11421.
- [17] CHANG T, CAO X, DEDON L R, *et al.* Optical design and stability study for ultrahigh-performance and long-lived vanadium dioxide-based thermochromic coatings. *Nano Energy*, 2018, **44**: 256.
- [18] LIU K, LEE S, YANG S, *et al.* Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide. *Materials Today*, 2018, **21(8)**: 875.
- [19] CHEN S, WANG Z, REN H, *et al.* Gate-controlled VO₂ phase transition for high-performance smart windows. *Science Advances*, 2019, **5(3)**: 6815.
- [20] VU T D, CHEN Z, ZENG X, *et al.* Physical vapour deposition of vanadium dioxide for thermochromic smart window applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(8)**: 2121.
- [21] YAO L, QU Z, PANG Z, *et al.* Three-layered hollow nanospheres based coatings with ultrahigh-performance of energy-saving, antireflection, and self-cleaning for smart windows. *Small*, 2018, **14(34)**: 1801661.
- [22] ABURAS M, SOEBARTO V, WILLIAMSON T, *et al.* Thermochromic smart window technologies for building application: a review. *Applied Energy*, 2019, **255**: 113522.
- [23] KE Y, YIN Y, ZHANG Q, *et al.* Adaptive thermochromic windows from active plasmonic elastomers. *Joule*, 2019, **3(3)**: 858.
- [24] CAO X, CHANG T, SHAO Z, *et al.* Challenges and opportunities toward real application of VO₂-based smart glazing. *Matter*, 2020, **2(4)**: 862.
- [25] ZENG W, CHEN N, XIE W. Research progress on the preparation methods for VO₂ nanoparticles and their application in smart windows. *CrystEngComm*, 2020, **22(5)**: 851.
- [26] CHEN Z, TANG Y, JI A, *et al.* Large-scale preparation of durable VO₂ nanocomposite coatings. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, **4(4)**: 4048.
- [27] WANG S, JIANG T, MENG Y, *et al.* Scalable thermochromic smart windows with passive radiative cooling regulation. *Science*, 2021, **374(6574)**: 1501.
- [28] CAO C, HU B, TU G, *et al.* Sputtering flexible VO₂ films for effective thermal modulation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(24)**: 28105.
- [29] SUN K, WHEELER C, HILLIER J A, *et al.* Room temperature phase transition of W-doped VO₂ by atomic layer deposition on 200 mm Si wafers and flexible substrates. *Advanced Optical Materials*, 2022, **10(23)**: 2201326.
- [30] VU T D, XIE H, WANG S, *et al.* Durable vanadium dioxide with 33-year service life for smart windows applications. *Materials Today Energy*, 2022, **26**: 100978.
- [31] TANG K, DONG K, LI J, *et al.* Temperature-adaptive radiative coating for all-season household thermal regulation. 2021, **374(6574)**: 1504.
- [32] SHEN N, CHEN S, HUANG R, *et al.* Vanadium dioxide for thermochromic smart windows in ambient conditions. *Materials Today Energy*, 2021, **21**: 100827.
- [33] KIM J, PAIK T. Recent advances in fabrication of flexible, thermochromic vanadium dioxide films for smart windows. *Nanomaterials (Basel)*, 2021, **11(10)**: 2674.
- [34] LI X, CAO C, LIU C, *et al.* Self-rolling of vanadium dioxide nanomembranes for enhanced multi-level solar modulation. *Nature Communications*, 2022, **13**: 7819.
- [35] LI S Y, NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Thermochromic fenestration with VO₂-based materials: three challenges and how they can be met. *Thin Solid Films*, 2012, **520(10)**: 3823.
- [36] WANG S, OWUSU K A, MAI L, *et al.* Vanadium dioxide for energy conservation and energy storage applications: synthesis and performance improvement. *Applied Energy*, 2018, **211**: 200.
- [37] SHAO Z, CAO X, LUO H, *et al.* Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials. *NPG Asia Materials*, 2018, **10(7)**: 581.
- [38] HU P, HU P, VU T D, *et al.* Vanadium oxide: phase diagrams,

- structures, synthesis, and applications. *Chemical Reviews*, 2023, **123**(8): 4353.
- [39] KOSUGE K. The phase diagram and phase transition of the V_2O_3 - V_2O_5 system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1967, **28**(8): 1613.
- [40] WRIEDT H A. The O-V (oxygen-vanadium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1989, **10**(3): 271.
- [41] CHOI Y, JUNG Y, KIM H. Low-temperature deposition of thermochromic VO_2 thin films on glass substrates. *Thin Solid Films*, 2016, **615**: 437.
- [42] ZHANG D P, ZHU M D, LIU Y, *et al.* High performance VO_2 thin films growth by DC magnetron sputtering at low temperature for smart energy efficient window application. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **659**: 198.
- [43] 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. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **149**: 137.
- [44] TAHA M, WALIA S, AHMED T, *et al.* Insulator-metal transition in substrate-independent VO_2 thin film for phase-change devices. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 17899.
- [45] VU T D, LIU S, ZENG X, *et al.* High-power impulse magnetron sputtering deposition of high crystallinity vanadium dioxide for thermochromic smart windows applications. *Ceramics International*, 2020, **46**(6): 8145.
- [46] ZHU M, WANG H, WANG B, *et al.* New route for modification of thermochromic properties of vanadium dioxide films via high-energy X-ray irradiation. *Ceramics International*, 2019, **45**(2, Part A): 1661.
- [47] LIU B, GONG M, ZHANG J, *et al.* Comparative study of the metal insulator transition of a VO_2 film with simultaneous infrared thermography and electric measurements. *AIP Advances*, 2021, **11**(3): 035026.
- [48] CASE F C. Low temperature deposition of VO_2 thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1990, **8**(3): 1395.
- [49] LEE M H, KIM M G. RTA and stoichiometry effect on the thermochromism of VO_2 thin films. *Thin Solid Films*, 1996, **286**(1): 219.
- [50] THÉRY V, BOULLE A, CRUNTEANU A, *et al.* Structural and electrical properties of large area epitaxial VO_2 films grown by electron beam evaporation. *Journal of Applied Physics*, 2017, **121**(5): 055303.
- [51] MANOUSOU D K, GARDELIS S, CALAMITOU M, *et al.* VO_2 thin films fabricated by reduction of thermal evaporated V_2O_5 under N_2 flow. *Materials Letters*, 2021, **299**: 130086.
- [52] GUO X, TAN Y, HU Y, *et al.* High quality VO_2 thin films synthesized from V_2O_5 powder for sensitive near-infrared detection. *Scientific Reports*, 2021, **11**: 21749.
- [53] PóSA L, MOLNÁR G, KALAS B, *et al.* A rational fabrication method for low switching-temperature VO_2 . *Nanomaterials (Basel)*, 2021, **11**(1): 212.
- [54] KIM D H, KWOK H S. Pulsed laser deposition of VO_2 thin films. *Applied Physics Letters*, 1994, **65**(25): 3188.
- [55] ZHU P R, YAMAMOTO S, MIYASHITA A, *et al.* Pulsed laser deposition of VO_2 single crystal thin films on sapphire substrates. *Chinese Physics Letters*, 1998, **15**(12): 904.
- [56] LIU H, VASQUEZ O, SANTIAGO V R, *et al.* Novel pulsed-laser-deposition— VO_2 thin films for ultrafast applications. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(5): 491.
- [57] FU D, LIU K, TAO T, *et al.* Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO_2 thin films. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(4): 043707.
- [58] MATHEVULA L, NGOM B D, KOTSEDI L, *et al.* Thermochromic VO_2 on zinnwaldite mica by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 2014, **314**: 476.
- [59] KUMI-BARIMAH E, ANAGNOSTOU D E, JOSE G. Phase changeable vanadium dioxide (VO_2) thin films grown from vanadium pentoxide (V_2O_5) using femtosecond pulsed laser deposition. *AIP Advances*, 2020, **10**(6): 065225.
- [60] BUKHARI S A, KUMAR S, KUMAR P, *et al.* The effect of oxygen flow rate on metal-insulator transition (MIT) characteristics of vanadium dioxide (VO_2) thin films by pulsed laser deposition (PLD). *Applied Surface Science*, 2020, **529**: 146995.
- [61] YIN D, XU N, ZHANG J, *et al.* High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic Sol-Gel method. *Materials Research Bulletin*, 1996, **31**(3): 335.
- [62] LU S, HOU L, GAN F. Structure and optical property changes of sol-gel derived VO_2 thin films. *Advanced Materials*, 1997, **9**(3): 244.
- [63] LU S, HOU L, GAN F. Surface analysis and phase transition of gel-derived VO_2 thin films. *Thin Solid Films*, 1999, **353**(1): 40.
- [64] YAN J, HUANG W, ZHANG Y, *et al.* Characterization of preferred orientated vanadium dioxide film on muscovite (001) substrate. *Physica Status Solidi (a)*, 2008, **205**(10): 2409.
- [65] LIU D, CHENG H, ZHENG W, *et al.* Infrared thermochromic properties of VO_2 thin films prepared through aqueous Sol-Gel process. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2012, **27**(5): 861.
- [66] WU Y F, FAN L L, CHEN S M, *et al.* Spectroscopic analysis of phase constitution of high quality VO_2 thin film prepared by facile Sol-Gel method. *AIP Advances*, 2013, **3**(4): 042132.
- [67] KANG L, GAO Y, LUO H. A novel solution process for the synthesis of VO_2 thin films with excellent thermochromic properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**(10): 2211.
- [68] KANG L, GAO Y, LUO H, *et al.* Nanoporous thermochromic VO_2 films with low optical constants, enhanced luminous transmittance and thermochromic properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(2): 135.
- [69] YUE F, HUANG W, SHI Q, *et al.* Phase transition properties of vanadium oxide films deposited by polymer-assisted deposition. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, **72**(3): 565.
- [70] BRECKENFELD E, KIM H, GORZKOWSKI E P, *et al.* Laser-processing of VO_2 thin films synthesized by polymer-assisted-deposition. *Applied Surface Science*, 2017, **397**: 152.
- [71] DEVTHADE V, LEE S. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 2020, **128**(23): 231101.
- [72] SUN L, YUAN G, GAO L, *et al.* Chemical vapour deposition. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, **1**(1): 5.
- [73] WARWICK M E A, BINIONS R. Chemical vapour deposition of thermochromic vanadium dioxide thin films for energy efficient glazing. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, **214**: 53.
- [74] DROSOS C, VERNARDOU D. Perspectives of energy materials grown by APCVD. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, **140**: 1.
- [75] MARUYAMA T, IKUTA Y. Vanadium dioxide thin films prepared by chemical vapour deposition from vanadium(III) acetylacetonate. *Journal of Materials Science*, 1993, **28**(18): 5073.
- [76] LIM B S, RAHTU A, PARK J S, *et al.* Synthesis and characterization of volatile, thermally stable, reactive transition metal amidinates. *Inorganic Chemistry*, 2003, **42**(24): 7951.
- [77] PRASADAM V P, BAHLAWANE N, MATTELAER F, *et al.* Atomic layer deposition of vanadium oxides: process and application review. *Materials Today Chemistry*, 2019, **12**: 396.
- [78] WEIMER M S, KIM I S, GUO P, *et al.* Oxidation state

- discrimination in the atomic layer deposition of vanadium oxides. *Chemistry of Materials*, 2017, **29**(15): 6238.
- [79] PRASADAM V P, DEY B, BULOUS S, *et al.* Study of VO₂ thin film synthesis by atomic layer deposition. *Materials Today Chemistry*, 2019, **12**: 332.
- [80] NIANG K M, BAI G, ROBERTSON J. Influence of precursor dose and residence time on the growth rate and uniformity of vanadium dioxide thin films by atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020, **38**(4): 042401.
- [81] BAI G, NIANG K M, ROBERTSON J. Preparation of atomic layer deposited vanadium dioxide thin films using tetrakis (ethylmethylamino) vanadium as precursor. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020, **38**(5): 052402.
- [82] THOMAS T, BLACKMAN C S, PARKIN I P, *et al.* Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium arsenide thin films via the reaction of VCl₄ or VOCl₃ with ^tBuAsH₂. *Thin Solid Films*, 2013, **537**: 171.
- [83] MALKEROVA I P, MAKAREVICH A M, ALIKHANYAN A S, *et al.* Volatility and thermal stability of vanadyl β-diketonate complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, **62**(6): 818.
- [84] KANAI H, YOSHIKAWA T, SONE T, *et al.* Preparation and characterization of highly dispersed V₂O₅/SiO₂ prepared by a CVD method. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2002, **75**(2): 213.
- [85] BADOT J C. Atomic layer epitaxy of vanadium oxide thin films and electrochemical behavior in presence of lithium ions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, **3**(10): 485.
- [86] MANNING T D, PARKIN I P, CLARK R J H, *et al.* Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium oxides. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**(10): 2936.
- [87] DROSOS C, VERNARDOU D. Advancements, challenges and prospects of chemical vapour pressure at atmospheric pressure on vanadium dioxide structures. *Materials*, 2018, **11**(3): 384.
- [88] FIELD M N, PARKIN I P. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium(V) oxide films on glass substrates from reactions of VOCl₃ and VCl₄ with water. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, **10**(8): 1863.
- [89] MANNING T D, PARKIN I P. Vanadium(IV) oxide thin films on glass and silicon from the atmospheric pressure chemical vapour deposition reaction of VOCl₃ and water. *Polyhedron*, 2004, **23**(18): 3087.
- [90] VERNARDOU D, PATERAKIS P, DROSOS H, *et al.* A study of the electrochemical performance of vanadium oxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(10): 2842.
- [91] MALARDE D, POWELL M J, QUESADA-CABRERA R, *et al.* Optimized atmospheric-pressure chemical vapor deposition thermochromic VO₂ thin films for intelligent window applications. *ACS Omega*, 2017, **2**(3): 1040.
- [92] GASKELL J M, AFZAAL M, SHEEL D W, *et al.* Optimised atmospheric pressure CVD of monoclinic VO₂ thin films with picosecond phase transition. *Surface and Coatings Technology*, 2016, **287**: 160.
- [93] VERNARDOU D, PEMBLE M E, SHEEL D W. The growth of thermochromic VO₂ films on glass by atmospheric-pressure CVD: a comparative study of precursors, CVD methodology, and substrates. *Chemical Vapor Deposition*, 2006, **12**(5): 263.
- [94] VERNARDOU D, LOULOUKAKIS D, SPANAKIS E, *et al.* Thermochromic amorphous VO₂ coatings grown by APCVD using a single-precursor. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, **128**: 36.
- [95] VERNARDOU D, PEMBLE M E, SHEEL D W. *In-situ* Fourier transform infrared spectroscopy gas phase studies of vanadium (IV) oxide coating by atmospheric pressure chemical vapour deposition using vanadyl (IV) acetylacetonate. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(14): 4502.
- [96] VERNARDOU D, BEI A, LOULOUKAKIS D, *et al.* Oxygen source-oriented control of atmospheric pressure chemical vapor deposition of VO₂ for capacitive applications. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2016, **6**(2): 165.
- [97] WARWICK M E A, RIDLEY I, BINIONS R. Thermochromic vanadium dioxide thin films prepared by electric field assisted atmospheric pressure chemical vapour deposition for intelligent glazing application and their energy demand reduction properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **157**: 686.
- [98] MATHUR S, RUEGAMER T, GROBELSEK I. Phase-selective CVD of vanadium oxide nanostructures. *Chemical Vapor Deposition*, 2007, **13**(1): 42.
- [99] PAPADIMITROPOULOS G, KOSTIS I, TRANTALIDIS S, *et al.* Investigation of structural, morphological and electrical properties of APCVD vanadium oxide thin films. *Physica Status Solidi C*, 2015, **12**(7): 964.
- [100] JIAMPASERTBOON A, POWELL M J, DIXON S C, *et al.* Photocatalytic and electrically conductive transparent Cl-doped ZnO thin films via aerosol-assisted chemical vapour deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(26): 12682.
- [101] PICCIRILLO C, BINIONS R, PARKIN I P. Synthesis and functional properties of vanadium oxides: V₂O₃, VO₂, and V₂O₅ deposited on glass by aerosol-assisted CVD. *Chemical Vapor Deposition*, 2007, **13**(4): 145.
- [102] WARWICK M E A, BINIONS R. Thermochromic vanadium dioxide thin films from electric field assisted aerosol assisted chemical vapour deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, **143**: 592.
- [103] GUO B, CHEN L, SHI S, *et al.* Low temperature fabrication of thermochromic VO₂ thin films by low-pressure chemical vapor deposition. *RSC Advances*, 2017, **7**(18): 10798.
- [104] WRIGHT P J, CROSBIE M J, LANE P A, *et al.* Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) of oxides and ferroelectric materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2002, **13**(11): 671.
- [105] YAKOVKINA L V, MUTILIN S V, PRINZ V Y, *et al.* MOCVD growth and characterization of vanadium dioxide films. *Journal of Materials Science*, 2017, **52**(7): 4061.
- [106] SPANÒ S F, TORO R G, CONDORELLI G G, *et al.* Phase-selective route to V-O film formation: a systematic MOCVD study into the effects of deposition temperature on structure and morphology. *Chemical Vapor Deposition*, 2015, **21**: 319.
- [107] SAHANA M B, DHARMAPRAKASH M S, SHIVASHANKAR S A. Microstructure and properties of VO₂ thin films deposited by MOCVD from vanadyl acetylacetonate. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**(2): 333.
- [108] VERNARDOU D, PEMBLE M E, SHEEL D W. Vanadium oxides prepared by liquid injection MOCVD using vanadyl acetylacetonate. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **188–189**: 250.
- [109] RAJESWARAN B, UMARJI A M. Defect engineering of VO₂ thin films synthesized by chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, **245**: 122230.
- [110] MAKAREVICH A M, SADYKOV I I, SHAROVAROV D I, *et al.* Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3**(35): 9197.
- [111] MAKAREVICH A M, SOBOL A G, SADYKOV I I, *et al.* Delicate tuning of epitaxial VO₂ films for ultra-sharp electrical and intense

- IR optical switching properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **853**: 157214.
- [112] LESKELÄ M, RITALA M. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films*, 2002, **409(1)**: 138.
- [113] ASUNDI A S, RAIFORD J A, BENT S F. Opportunities for atomic layer deposition in emerging energy technologies. *ACS Energy Letters*, 2019, **4(4)**: 908.
- [114] SUNTOLA T. Atomic layer epitaxy. *Materials Science Reports*, 1989, **4(5)**: 261.
- [115] ØSTRENG E, NILSEN O, FJELLVÅG H. Optical properties of vanadium pentoxide deposited by ALD. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116(36)**: 19444.
- [116] ØSTRENG E, GANDRUD K B, HU Y, *et al.* High power nanostructured V_2O_5 thin film cathodes by atomic layer deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(36)**: 15044.
- [117] CHEN X, POMERANTSEVA E, BANERJEE P, *et al.* Ozone-based atomic layer deposition of crystalline V_2O_5 films for high performance electrochemical energy storage. *Chemistry of Materials*, 2012, **24(7)**: 1255.
- [118] BLANQUART T, NIINISTÖ J, GAVAGNIN M, *et al.* Atomic layer deposition and characterization of vanadium oxide thin films. *RSC Advances*, 2013, **3(4)**: 1179.
- [119] WANG X, GUO Z, GAO Y, *et al.* Atomic layer deposition of vanadium oxide thin films from tetrakis(dimethylamino)vanadium precursor. *Journal of Materials Research*, 2017, **32(1)**: 37.
- [120] DAGUR P, MANE A U, SHIVASHANKAR S A. Thin films of VO_2 on glass by atomic layer deposition: microstructure and electrical properties. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **275(1)**: 1223.
- [121] JUAN P C, LIN K C, CHO W H, *et al.* Atomic layer deposition of vanadium oxides using vanadyl acetylacetonate as the precursor. *Thin Solid Films*, 2021, **725**: 138639.
- [122] RAMPENBERG G, DEDUYTSCHÉ D, DE SCHUTTER B, *et al.* Crystallization and semiconductor-metal switching behavior of thin VO_2 layers grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 2014, **550**: 59.
- [123] KOZEN A C, JORESS H, CURRIE M, *et al.* Structural characterization of atomic layer deposited vanadium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121(35)**: 19341.
- [124] LV X, CAO Y, YAN L, *et al.* Atomic layer deposition of VO_2 films with tetrakis-dimethyl-amino vanadium (IV) as vanadium precursor. *Applied Surface Science*, 2017, **396**: 214.
- [125] GANESAN J P, DEV D, KRISHNAPRASAD A, *et al.* Semiconductor-to-metal transition in atomic layer deposition (ALD) of VO_2 films using VCl_4 and water. *Applied Physics Letters*, 2021, **118(26)**: 261902.
- [126] KERÄNEN J, AUROUX A, EK-HÄRKÖNEN S, *et al.* Calorimetric measurements of the acidity of supported vanadium oxides prepared by ALE and impregnation. *Thermochimica Acta*, 2001, **379(1)**: 233.
- [127] MUSSCHOOT J, DEDUYTSCHÉ D, POELMAN H, *et al.* Comparison of thermal and plasma-enhanced ALD/CVD of vanadium pentoxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156(7)**: P122.
- [128] DAUBERT J S, LEWIS N P, GOTSCH H N, *et al.* Effect of meso- and micro-porosity in carbon electrodes on atomic layer deposition of pseudocapacitive V_2O_5 for high performance supercapacitors. *Chemistry of Materials*, 2015, **27(19)**: 6524.
- [129] DAUBERT J S, WANG R, OVENTAL J S, *et al.* Intrinsic limitations of atomic layer deposition for pseudocapacitive metal oxides in porous electrochemical capacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(25)**: 13086.
- [130] RAMPENBERG G, SCHAEKERS M, MARTENS K, *et al.* Semiconductor-metal transition in thin VO_2 films grown by ozone based atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 2011, **98(16)**: 162902.
- [131] ZHANG K, TANGIRALA M, NMINIBAPIEL D, *et al.* Synthesis of VO_2 thin films by atomic layer deposition with TEMAV as precursor. *ECS Transactions*, 2013, **50(13)**: 175.
- [132] PREMKUMAR P A, TOELLER M, RADU I P, *et al.* Process study and characterization of VO_2 thin films synthesized by ALD using TEMAV and O_3 precursors. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2012, **1(4)**: P169.
- [133] PETER A P, MARTENS K, RAMPENBERG G, *et al.* Metal-insulator transition in ALD VO_2 ultrathin films and nanoparticles: morphological control. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25(5)**: 679.
- [134] MATTELAER F, GERYL K, RAMPENBERG G, *et al.* Atomic layer deposition of vanadium oxides for thin-film lithium-ion battery applications. *RSC Advances*, 2016, **6(115)**: 114658.
- [135] CURRIE M, MASTRO M A, WHEELER V D. Characterizing the tunable refractive index of vanadium dioxide. *Optical Materials Express*, 2017, **7(5)**: 1697.
- [136] CURRIE M, MASTRO M A, WHEELER V D. Atomic layer deposition of vanadium dioxide and a temperature-dependent optical model. *Journal of Visualized Experiments*, 2018, **135**: 57103.
- [137] GAO Y, SHAO Y, YAN L, *et al.* Efficient charge injection in organic field-effect transistors enabled by low-temperature atomic layer deposition of ultrathin VO_x interlayer. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(25)**: 4456.
- [138] SILVERSMIT G, DEPLA D, POELMAN H, *et al.* Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004, **135(2)**: 167.
- [139] MATERO R, RAHTU A, RITALA M, *et al.* Effect of water dose on the atomic layer deposition rate of oxide thin films. *Thin Solid Films*, 2000, **368(1)**: 1.
- [140] OKIMURA K, WATANABE T, SAKAI J. Stress-induced VO_2 films with M_2 monoclinic phase stable at room temperature grown by inductively coupled plasma-assisted reactive sputtering. *Journal of Applied Physics*, 2012, **111(7)**: 073514.
- [141] LEE W J, CHANG Y H. Growth without postannealing of monoclinic VO_2 thin film by atomic layer deposition using VCl_4 as precursor. *Coatings*, 2018, **8(12)**: 431.
- [142] DUN H, PAN P, WHITE F R, *et al.* Mechanisms of plasma-enhanced silicon nitride deposition using SiH_4/N_2 mixture. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, **128(7)**: 1555.
- [143] MARTINU L, ZABEIDA O, KLEMBERG-SAPIEHA J E. Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings. // MARTIN P M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition). Boston: William Andrew Publishing, 2010: 392-465.
- [144] YASAMAN H, PRATHYUSHAKRISHNA M, TIMOTHY J B, *et al.* Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition: Where We are and the Outlook for the Future. // SUDHEER N. Chemical Vapor Deposition. Rijeka: IntechOpen, 2016: 247.
- [145] KONUMA M. Chemical Vapor Deposition under Plasma Conditions. // KONUMA M. Film Deposition by Plasma Techniques. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992: 149-184.
- [146] PAN Y, LIU H, WANG Z, *et al.* Optical constant and conformality analysis of SiO_2 thin films deposited on linear array microstructure substrate by PECVD. *Coatings*, 2021, **11(5)**: 510.
- [147] OH S J, MA B S, YANG C, *et al.* Intrinsic mechanical properties of free-standing SiN_x thin films depending on PECVD conditions for controlling residual stress. *ACS Applied Electronic Materials*,

- 2022, **4(8)**: 3980.
- [148] GARCIA-BARRIENTOS A, BERNAL-PONCE J L, PLAZA-CASTILLO J, *et al.* Analysis, synthesis and characterization of thin films of a-Si:H (n-type and p-type) deposited by PECVD for solar cell applications. *Materials (Basel)*, 2021, **14(21)**: 6349.
- [149] ASCHWANDEN R, KÖTHEMANN R, ALBERT M, *et al.* Optical properties of silicon oxynitride films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2021, **736**: 138887.
- [150] KUYPERS A D, SPEE C I M A, LINDEN J L, *et al.* Plasma-enhanced CVD of electrochromic materials. *Surface and Coatings Technology*, 1995, **74–75**: 1033.
- [151] ZHANG J G, LIU P, TURNER J A, *et al.* Highly stable vanadium oxide cathodes prepared by plasma - enhanced chemical vapor deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145(6)**: 1889.
- [152] BARRECA D, ARMELAO L, CACCAVALE F, *et al.* Highly oriented V₂O₅ nanocrystalline thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 2000, **12(1)**: 98.
- [153] FUERST T F, REESE M O, WOLDEN C A. PECVD synthesis of flexible optical coatings for renewable energy applications. *Plasma Processes and Polymers*, 2016, **13(1)**: 184.
- [154] MONNE M A, ZAID A, MIA D, *et al.* Anti-reflective Coating for Flexible Devices Using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Technique. 2018 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN), Lausanne, Switzerland, 2018: 1–2.
- [155] XU F, JIN P S, LUO H J, *et al.* VO₂ thermochromic smart window: status, challenges and prospects. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(10)**: 1013.
- [156] PAN G, YIN J, JI K, *et al.* Synthesis and thermochromic property studies on W doped VO₂ films fabricated by Sol-Gel method. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 6132.
- [157] TAN X, YAO T, LONG R, *et al.* Unraveling metal-insulator transition mechanism of VO₂ triggered by tungsten doping. *Scientific Reports*, 2012, **2**: 466.
- [158] WU Y, FAN L, HUANG W, *et al.* Depressed transition temperature of W_xV_{1-x}O₂: mechanistic insights from the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16(33)**: 17705.
- [159] MANNING T D, PARKIN I P. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of tungsten doped vanadium(IV) oxide from VOCl₃, water and WCl₆. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14(16)**: 2554.
- [160] 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. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15(42)**: 4560.
- [161] MANNING T D, PARKIN I P, PEMBLE M E, *et al.* Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide. *Chemistry of Materials*, 2004, **16(4)**: 744.
- [162] BLACKMAN C S, PICCIRILLO C, BINIONS R, *et al.* Atmospheric pressure chemical vapour deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use in architectural glazing. *Thin Solid Films*, 2009, **517(16)**: 4565.
- [163] BINIONS R, HYETT G, PICCIRILLO C, *et al.* Doped and un-doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: the effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17(44)**: 4652.
- [164] VERNARDOU D, PEMBLE M E, SHEEL D W. Tungsten-doped vanadium oxides prepared by direct liquid injection MOCVD. *Chemical Vapor Deposition*, 2007, **13(4)**: 158.
- [165] PICCIRILLO C, BINIONS R, PARKIN I P. Synthesis and characterisation of W-doped VO₂ by aerosol assisted chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 2008, **516(8)**: 1992.
- [166] GRANQVIST C G. Recent progress in thermochromics and electrochromics: a brief survey. *Thin Solid Films*, 2016, **614**: 90.
- [167] 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. *Applied Physics Letters*, 2009, **95(17)**: 171909.
- [168] WANG N, LIU S, ZENG X T, *et al.* Mg/W-codoped vanadium dioxide thin films with enhanced visible transmittance and low phase transition temperature. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3(26)**: 6771.
- [169] GUO B, WAN D, WANG J, *et al.* Mo-Al co-doped VO₂(B) thin films: CVD synthesis, thermal sensitive properties, synchrotron radiation photoelectron and absorption spectroscopy study. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **745**: 247.
- [170] SHEN N, CHEN S, SHI R, *et al.* Phase transition hysteresis of tungsten doped VO₂ synergistically boosts the function of smart windows in ambient conditions. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, **3(8)**: 3648.
- [171] DANG Y, WANG D, ZHANG X, *et al.* Structure and thermochromic properties of Mo-doped VO₂ thin films deposited by Sol-Gel method. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2019, **49(4)**: 120.
- [172] LI H, WANG J, YOU Z, *et al.* Nb-doped VO₂ thin films with enhanced thermal sensing performance for uncooled infrared detection. *Materials Research Bulletin*, 2022, **146**: 111615.
- [173] LI B, TIAN S, WANG Z, *et al.* Thermochromic Ta doped VO₂ films: enhanced luminous transmittance, significantly depressed phase transition temperature and hysteresis width. *Applied Surface Science*, 2021, **568**: 150959.
- [174] 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. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(36)**: 15087.
- [175] GENG X, CHANG T, FAN J, *et al.* Tuning phase transition and thermochromic properties of vanadium dioxide thin films via cobalt doping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(17)**: 19736.
- [176] WANG N, DUCHAMP M, DUNIN-BORKOWSKI R E, *et al.* Terbium-doped VO₂ thin films: reduced phase transition temperature and largely enhanced luminous transmittance. *Langmuir*, 2016, **32(3)**: 759.
- [177] WANG N, TAN N C S, DUCHAMP M, *et al.* Effect of lanthanum doping on modulating the thermochromic properties of VO₂ thin films. *RSC Advances*, 2016, **6(54)**: 48455.
- [178] CAO X, WANG N, MAGDASSI S, *et al.* Europium doped vanadium dioxide material: reduced phase transition temperature, enhanced luminous transmittance and solar modulation. *Science of Advanced Materials*, 2014, **6(3)**: 558.
- [179] ZOU Z, ZHANG Z, XU J, *et al.* Phase transition mechanism and application of silicon-doped VO₂ thin films to smart windows. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, **32(19)**: 23825.
- [180] JI C, WU Z, LU L, *et al.* High thermochromic performance of Fe/Mg co-doped VO₂ thin films for smart window applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6(24)**: 6502.
- [181] 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. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **711**: 222.

- [182] QURESHI U, MANNING T D, PARKIN I P. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of VO₂ and VO₂/TiO₂ films from the reaction of VOCl₃, TiCl₄ and water. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**(7): 1190.
- [183] QURESHI U, MANNING T D, BLACKMAN C, *et al.* Composite thermochromic thin films: (TiO₂)-(VO₂) prepared from titanium isopropoxide, VOCl₃ and water. *Polyhedron*, 2006, **25**(2): 334.
- [184] WILKINSON M, KAFIZAS A, BAWAKED S M, *et al.* Combinatorial atmospheric pressure chemical vapor deposition of graded TiO₂-VO₂ mixed-phase composites and their dual functional property as self-cleaning and photochromic window coatings. *ACS Combinatorial Science*, 2013, **15**(6): 309.
- [185] CHEN Z, CAO C, CHEN S, *et al.* Crystallised mesoporous TiO₂(A)-VO₂(M/R) nanocomposite films with self-cleaning and excellent thermochromic properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(30): 11874.
- [186] ZHU J, ZHOU Y, WANG B, *et al.* Vanadium dioxide nanoparticle-based thermochromic smart coating: high luminous transmittance, excellent solar regulation efficiency, and near room temperature phase transition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(50): 27796.
- [187] KANG J, LIU J, SHI F, *et al.* Facile fabrication of VO₂/SiO₂ aerogel composite films with excellent thermochromic properties for smart windows. *Applied Surface Science*, 2022, **573**: 151507.
- [188] ZHANG Z, ZHANG L, ZHOU Y, *et al.* Thermochromic energy efficient windows: fundamentals, recent advances, and perspectives. *Chemical Reviews*, 2023, **123**(11): 7025.
- [189] RAYLEIGH L. On reflection of vibrations at the confines of two media between which the transition is gradual. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 1879, **1**-**11**(1): 51.
- [190] XU G, JIN P, TAZAWA M, *et al.* Optimization of antireflection coating for VO₂-based energy efficient window. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, **83**(1): 29.
- [191] LIU C, WANG S, ZHOU Y, *et al.* Index-tunable anti-reflection coatings: maximizing solar modulation ability for vanadium dioxide-based smart thermochromic glazing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **731**: 1197.
- [192] ZHAN Y, LU Y, XIAO X, *et al.* Tuning thermochromic performance of VO_x-based multilayer films by controlling annealing pressure. *Ceramics International*, 2020, **46**(2): 2079.
- [193] EVANS P, PEMBLE M E, SHEEL D W, *et al.* Multi-functional self-cleaning thermochromic films by atmospheric pressure chemical vapour deposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **189**(2): 387.
- [194] BRECKENFELD E, KIM H, BURGESS K, *et al.* Strain effects in epitaxial VO₂ thin films on columnar buffer-layer TiO₂/Al₂O₃ virtual substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(2): 1577.
- [195] POWELL M J, QUESADA-CABRERA R, TAYLOR A, *et al.* Intelligent multifunctional VO₂/SiO₂/TiO₂ coatings for self-cleaning, energy-saving window panels. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**(5): 1369.
- [196] YU J H, NAM S H, LEE J W, *et al.* Enhanced visible transmittance of thermochromic VO₂ thin films by SiO₂ passivation layer and their optical characterization. *Materials*, 2016, **9**(7): 556.
- [197] KOUDOUMAS E, LE K T, VERNARDOU D. Recent advances of chemical vapor deposited thermochromic vanadium dioxide materials. *Energy Nexus*, 2023, **11**: 100237.