材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.03.010

# 氩氧比与退火温度对磁控溅射 $VO_2$ 薄膜结构与电学性能的影响

高振雨[1]，刘　哲[1]，马紫腾[1]，郭佳成[1]，刘　雍[1]，魏长伟[2]，何春清[1]*

（1. 武汉大学 物理科学与技术学院 湖北省核固体物理重点实验室，武汉 430072；2. 武汉长弢新材料有限公司，武汉 430000）

**摘　要：** 采用反应直流磁控溅射法，通过调控溅射过程中的氩氧比，在石英玻璃衬底上制备了氧化钒薄膜，研究了溅射气氛及后处理条件对其微结构与电学性能的影响。经450和500 ℃退火，薄膜中易形成 $VO_2$，而550 ℃退火时薄膜中会形成大量非4价的钒氧化物。薄膜在较高温度500 ℃下退火时结晶度增加，但薄膜颗粒之间的间隙更为明显，导致电阻率显著提高；同时其电阻率-温度曲线的热滞回线宽度较窄，在加热过程中相转变温度较高。当氩氧比中氧含量增加时，沉积的 $VO_2$ 薄膜中生成了少量非4价的钒氧化物。结果表明，反应磁控溅射法制备的氧化钒薄膜的微结构、电阻率、相变温度等特性与氩氧比和后退火温度密切相关。

**关键词：** 磁控溅射；退火；氩氧比；氧化钒；相变

**中图分类号：** TN304　**文章编号：** 1001－5868(2021)03－0353－05

## Influence of Argon-Oxygen Ratio and Annealing Temperature on the Structures and Electric Properties of $VO_2$ Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering

GAO Zhenyu[1], LIU Zhe[1], MA Ziteng[1], GUO Jiacheng[1], LIU Yong[1], WEI Changwei[2], HE Chunqing[1]

(1. Key Lab. of Nuclear Soild State Physics, School of Physics and Technol., Wuhan University, Wuhan 430072, CHN; 2. Wuhan Chamtop New Materials Co. Ltd., Wuhan 430000, CHN)

**Abstract:** Vanadium oxide films were prepared on quartz glass substrates by reactive DC magnetron sputtering by adjusting the argon-oxygen flowing ratio in sputtering process, and the effect of sputtering atmosphere and post-treatment conditions on micro-structures and electrical properties of the films were investigated. Being annealed under 450 and 500 ℃ is beneficial to the formation of $VO_2$, nevertheless, a large number of non-4-valent vanadium oxides appear in the films when the annealing temperature increases to 550 ℃. The crystallization of the films increases after they were annealed at 500 ℃, however, the cracks between the particles of films become more obvious, resulting in a significant increase in the resistivity of the films; meanwhile, the width of thermal hysteresis loop of the resistivity-temperature curve is narrower, and the phase transition temperature is higher during the heating process. A small amount of non-4-valent vanadium oxides were formed in the deposited $VO_2$ films when the oxygen content in the argon-oxygen mixtures increases. The results show that the micro-structure, resistivity and phase transition temperature of $VO_2$ films prepared by reactive magnetron sputtering are closely associated with the argon-oxygen ratio of sputtering atmosphere and post-annealing.

**Key words:** magnetron sputtering; annealing; argon-oxygen ratio; vanadium oxide; phase change

**收稿日期：**2021－04－04.

**基金项目：**国家重点研发计划项目(2019YFA0210003)；国家自然科学基金项目(12075172,12074291,11875209).

* **通信作者：**何春清

## 0 引言

在具有金属-绝缘体相变(MIT)特性的各种过渡金属氧化物中,$VO_x$ 是最近 10 年研究最广泛的材料之一。$VO_x$ 具有 10 多种不同的氧化物,包含 $V_2O_3$,$VO_2$ 和 $V_2O_5$[1-3] 等。这些氧化物具有不同的 MIT 温度($T_{MIT}$)。$VO_x$ 的相变温度随 $V_2O_3$,$VO_2$ 和 $V_2O_5$ 中 V 的化学价升高而增加。其中二氧化钒($VO_2$)薄膜在约 68 ℃时表现出从绝缘态到金属态的相变[4]。$VO_2$ 在相变前后红外光透射率和电阻率会发生巨大的改变,这引起了人们的广泛关注。$VO_2$ 的相变可以由光、电或热触发,在常温下 $VO_2$ 的晶体结构为单斜晶系($P2_{1/c}$, $VO_2(M_1)$),当温度高于 68 ℃时,$VO_2$ 的晶体结构将转变为高度对称的四方晶系($P4_2/mnm$,$VO_2(R)$),并且这种相变是可逆的。正是 $VO_2$ 独特的相变特性,使其有望广泛地应用于光开关、智能窗户、存储等领域[5-7]。

制备 $VO_2$ 薄膜的手段有多种,如磁控溅射[8]、电子束蒸发[9]、脉冲激光沉积(PLD)[10]、分子束外延(MBE)[11] 等。其中磁控溅射法由于具有成膜速度快、薄膜粘附性高、薄膜质量优异等特点,已成为制备 $VO_2$ 薄膜的主要手段。目前反应直流磁控溅射法是制备 $VO_2$ 薄膜的常用方法,然而利用这种方法制备高纯度的 $VO_2$ 薄膜依然面临挑战。这是由于溅射和后处理过程中的各项参数很大程度影响了 $VO_2$ 的纯度、微结构以及光电性能,其中溅射过程的气氛环境与后退火温度是尤为重要的两个因素。何长安等[12]研究表明,在溅射温度为 450 ℃、溅射气压为 1 Pa 的条件下,制备 $VO_2$ 最合适的氧氩流量比范围为 0.012～0.020。但该工作选用的衬底为蓝宝石衬底,虽然避免了后退火过程,但是成本较高,不利于广泛应用,且制备的薄膜含有较多杂质。本文选择在成本较低的石英玻璃衬底上采用反应直流磁控溅射法制备 $VO_2$ 薄膜,并详细探究了溅射过程中氩氧比($v(Ar):v(O_2)$,其中 $v$ 为流量)与退火温度对制备氧化钒薄膜的微观形貌、化学价态、电阻率及其相变特性的影响。

## 1 实验

将石英玻璃依次放入丙酮(去除表面有机污染)、异丙醇(去除残留丙酮)和去离子水(去除表面污染物)中超声波清洗 15 min,之后用氮气快速吹洗后置于磁控溅射腔室内。本工作中制备 $VO_2$ 薄膜方法选用反应直流磁控溅射法,仪器为安徽嘉硕真空科技有限公司生产的 JSD300 型磁控溅射镀膜仪。溅射前样品室的本底真空度优于 $1.5\times10^{-3}$ Pa,溅射过程的工作气压为 1.1 Pa,溅射功率为 200 W,衬底温度为 520 ℃。氩气(Ar)与氧气($O_2$)的流量比例由气体流量仪精确控制,在三种气氛环境下镀膜,$v(Ar):v(O_2)$ 分别为 99∶0.8,99∶0.9,99∶1.0。薄膜的溅射沉积时间均为 15 min,溅射完成后的薄膜在氩气气氛中自然冷却,然后将沉积的薄膜在管式炉中纯氩气氛围下退火,退火设备由合肥科晶材料技术有限公司生产。将样品先置于管式退火炉中通氩气 30 min,然后以 6 ℃/min 的升温速率升至设定温度退火 1 h,退火完成后自然冷却至室温,取出薄膜样品用于测试。

利用椭圆偏光仪测量薄膜的膜厚,通过 D8-Advanced 型 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的结晶特性,利用 SCALAB-250XiXPS 型 X 光电子能谱仪(XPS)分析薄膜的成分、元素、化学价态,利用 S-4800 型扫描电子显微镜观测薄膜的表面形貌,用四探针法测量薄膜的电阻率及其与温度之间的关系。

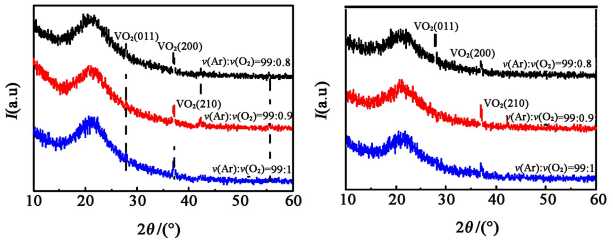
## 2 结果与讨论

表 1 为在 450,500,550 ℃的退火温度下,溅射过程中氩氧比分别为 99∶0.8,99∶0.9 和 99∶1.0 时制备薄膜的膜厚信息,可以看出薄膜的膜厚均在 200 nm 左右。图 1 为薄膜样品的 XRD 图谱。在对比国际标准物质卡片 43-1051 后,发现 450 ℃下退火的所有薄膜的 XRD 图谱都是由 $VO_2(M_1)$ 的衍射峰组成[13],且峰位置均相同,无其他明显的杂峰,这表明制备的 $VO_2$ 薄膜结晶性良好。当退火温度升高至 500 ℃时,如图 1(b)所示,不同氩氧比条件下制备的薄膜依然只有 $VO_2(M_1)$ 的衍射峰。然而,与 450 ℃退火样品不同的是,在 $v(Ar):v(O_2)=99:0.8$,退火温度升高到 500 ℃时,制备的薄膜样品中出现了以(011)晶面为择优取向的 $VO_2$,其衍射峰位置 $2\theta=27.9°$,而在其他两组氧气含量更高的样品中并未观察到很明显的(011)晶面的衍射峰。图 1(a)与(b)的结果表明,对于 450 和 500 ℃的退火条件,氩氧比在 99∶(0.8～1.0)范围内均可以生成结晶性良好的 $VO_2(M_1)$ 薄膜。但对于 550 ℃退火的薄膜来说,如图 1(c)所示,其结晶情况明显不

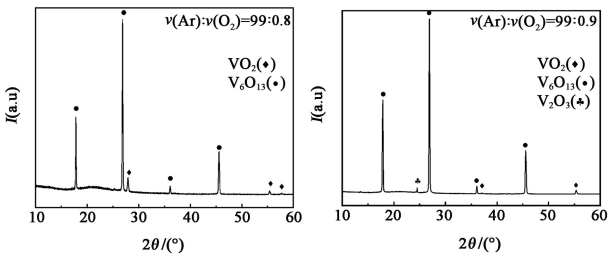
同，$VO_2(M_1)$的衍射峰更加尖锐，这是由于过高的退火温度有利于晶粒的长大。对于 $v(Ar):v(O_2)=99:0.8$ 制备的薄膜样品来说，除了 $VO_2(M_1)$峰之外，还发现了属于 $V_6O_{13}$ 的衍射峰，说明 550 ℃下退火的薄膜更易于生成 $V_6O_{13}$ 结晶。当氧气流量进一步提高，即 $v(Ar):v(O_2)=99:0.9$ 时，XRD 图谱中出现了 $V_2O_3$ 的衍射峰，$V_2O_3$ 衍射峰的出现很可能是因为 $V_6O_{13}$ 受热分解产生的。溅射过程中氧气含量相对较高，导致 $V_6O_{13}$ 更加容易生成，部分 $V_6O_{13}$ 可能在退火过程中脱氧形成 $V_2O_3$。当氩氧比降低至 $v(Ar):v(O_2)=99:1.0$，除了上述提到的 $VO_2$，$V_6O_{13}$，$V_2O_3$ 结晶相以外，XRD的图谱中还出现了$V_2O_5$的衍射峰，这是由于较高氧气含量氛围和较高的退火温度有利于 $V_2O_5$ 的结晶生成。以上结果表明较高温度(550 ℃)退火易使薄膜中出现不同价态的氧化钒结晶，因此将重点讨论 450 和 500 ℃下退火的不同氧化钒薄膜的微结构和电学特性。

**表 1　不同气氛下沉积钒氧化物薄膜厚度（单位：nm）**

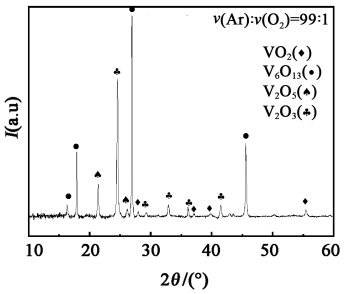
| 退火温度/℃ | $v(Ar):v(O_2)$ | | |
|---|---|---|---|
| | 99：0.8 | 99：0.9 | 99：1.0 |
| 450 | 257 | 227 | 206 |
| 500 | 211 | 242 | 268 |
| 550 | 224 | 190 | 231 |




(a)　450 ℃退火后　　(b)　500 ℃退火后




(c)　99：0.8，550 ℃退火　　(d)　99：0.9，550 ℃退火




(e)　99：1，550 ℃退火

图 1　不同氩氧比条件下镀膜、不同温度下退火 1 h 后制备的钒氧化物薄膜的 XRD 图谱

通过分析 XRD 图谱可以得到晶粒尺寸信息。薄膜中晶粒尺寸由以下 Scherrer 公式计算得到：

$$D=K\lambda/\beta\cos\theta \qquad (1)$$

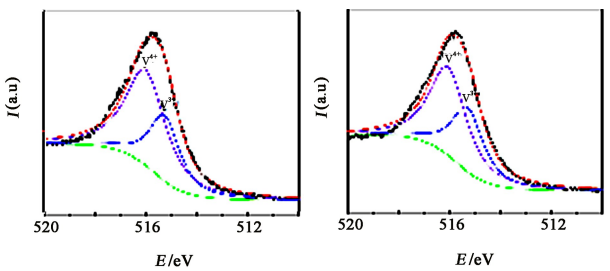
其中，$K=0.89$，$\lambda=0.154\ 056$ nm，$\beta$ 为衍射峰的半高宽，而 $\theta$ 则代表衍射角。表 2 为由式(1)计算得的 450，500 ℃退火的薄膜中晶粒尺寸。可以看到对于不同气氛条件沉积的薄膜样品，退火温度升高，晶粒尺寸变大，这是由于高的退火温度有利于晶粒生长。

**表 2　不同退火环境下 $VO_2$ 薄膜晶粒尺寸（单位：nm）**

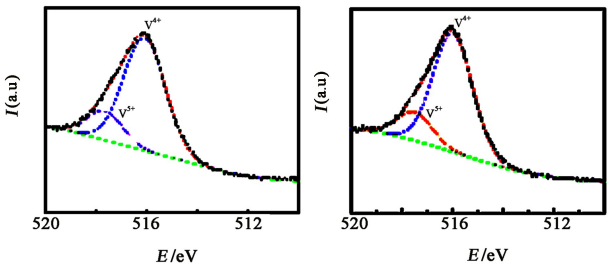
| 退火温度/℃ | $v(Ar):v(O_2)$ | | |
|---|---|---|---|
| | 99：0.8 | 99：0.9 | 99：1.0 |
| 450 | 52.1 | 34.2 | 29.1 |
| 500 | 56.7 | 46.0 | 75.9 |

为了进一步分析薄膜的化学成分，对薄膜样品进行 XPS 测试分析。对 V2p3/2 轨道进行分峰拟合，$V^{3+}$，$V^{4+}$ 和 $V^{5+}$ 的拟合谱线的峰位置分别为 515.6，516.1 和 517.6 eV，图 2(a)～(c)所示为 450 ℃退火的薄膜 XPS 图谱。对于在氩氧比为 99：(0.8～0.9)范围内制备的薄膜，钒的主要成分是 $V^{3+}$ 与 $V^{4+}$，由表 3 可以看出，随着溅射过程中氧气含量的增加，$V^{4+}$ 的比例增多。对于气氛中氧气含量更高，即氩氧比为 99：1 时制备的薄膜来说，其钒的化学价是 $V^{4+}$ 与 $V^{5+}$。以上结果说明薄膜中钒的化学价态与制备时的氩氧比密切相关，过低的氧气含量会导致 $V^{3+}$ 的生成，而过量的氧气会导致 $V^{5+}$ 的生成。可见制备纯度较高的 $V^{4+}$ 需要极其精确地调控氩氧流量比。

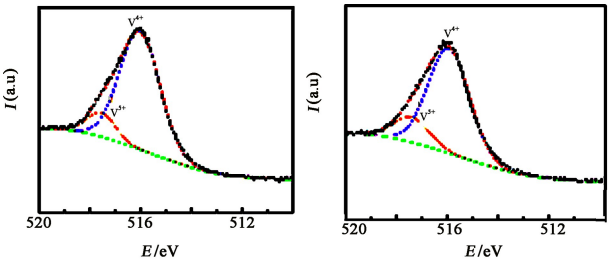
图 2(e)～(f)所示为 500 ℃退火的薄膜的 XPS 图谱，所有薄膜均由 $V^{4+}$ 与 $V^{5+}$ 所组成，在表 4 中可以清晰地看到，$V^{4+}$ 的比例均超过了 80%。而相对




(a)　99：0.8，450 ℃退火　　(b)　99：0.9，450 ℃退火




(c) 99∶1.0,450 ℃退火 (d) 99∶0.8,500 ℃退火




(e) 99∶0.9,500 ℃退火 (f) 99∶1.0,500 ℃退火

图 2 不同氩氧比条件下制备的薄膜经不同温度退火后的 XPS 图谱

**表 3 450 ℃退火后薄膜中钒元素的化学价态和含量**

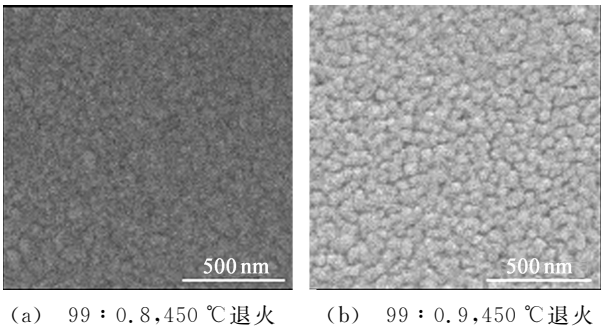
| V 的成分 | $v(Ar)∶v(O_2)$ | | |
|---|---|---|---|
| | 99∶0.8 | 99∶0.9 | 99∶1.0 |
| $V^{3+}$ | 38.5% | 34.1% | \ |
| $V^{4+}$ | 61.5% | 65.9% | 82.3% |
| $V^{5+}$ | \ | \ | 17.7 % |

**表 4 500 ℃退火后薄膜中钒元素的化学价态和含量**

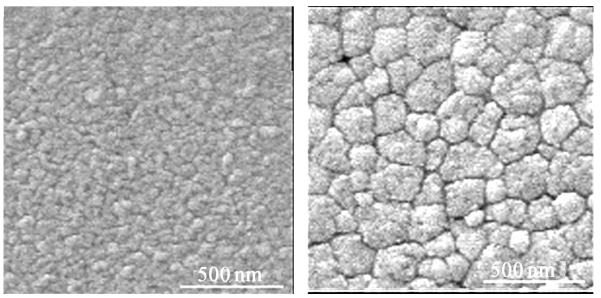
| V 的成分 | $v(Ar)∶v(O_2)$ | | |
|---|---|---|---|
| | 99∶0.8 | 99∶0.9 | 99∶1.0 |
| $V^{4+}$ | 82.5% | 87.4% | 82.9% |
| $V^{5+}$ | 17.5% | 12.6% | 17.1 % |

于 450 ℃退火,氩氧比在 99∶(0.8～0.9)范围内制备的薄膜来说,在相同的氩氧比下出现 $V^{5+}$ 很可能是因为在 500 ℃的退火条件下,样品内残留的氧元素与薄膜反应更充分所生成的。

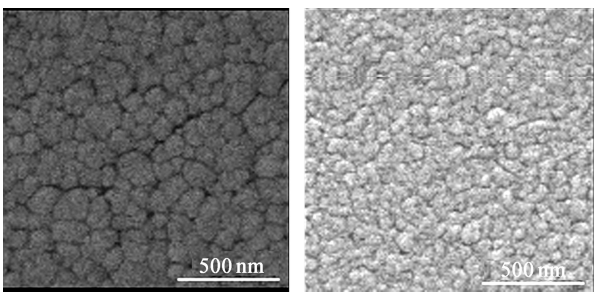
图 3(a)～(f)为薄膜经 450 和 500 ℃退火处理后的 SEM 图像。可以看到薄膜呈现颗粒状物密堆积,与 450 ℃的退火条件相比,500 ℃的退火条件下薄膜的颗粒间出现明显的间隙,这是因为 $VO_2$ 薄膜中颗粒显著长大,而薄膜的热膨胀系数与衬底有所不同[14]。在相同的退火温度下,薄膜的致密性随着氩氧比的变化而发生改变。从图 3 可以看出,随着溅射过程中氧气含量的增加,薄膜中的间隙与孔洞开始减少,致密性逐渐变好。这是由于在制备过程中钒原子被溅射飞出靶材并与氧反应,在衬底长大形成稳定的晶核并与其他晶核连接形成氧化钒薄膜,而溅射过程中氧气含量的增加会导致钒原子与氧反应的频率增大,在衬底上更易成核且晶核之间排列更加密集,这导致了薄膜具有更好的致密性。




(a) 99∶0.8,450 ℃退火 (b) 99∶0.9,450 ℃退火




(c) 99∶1.0,450 ℃退火 (d) 99∶0.8,500 ℃退火

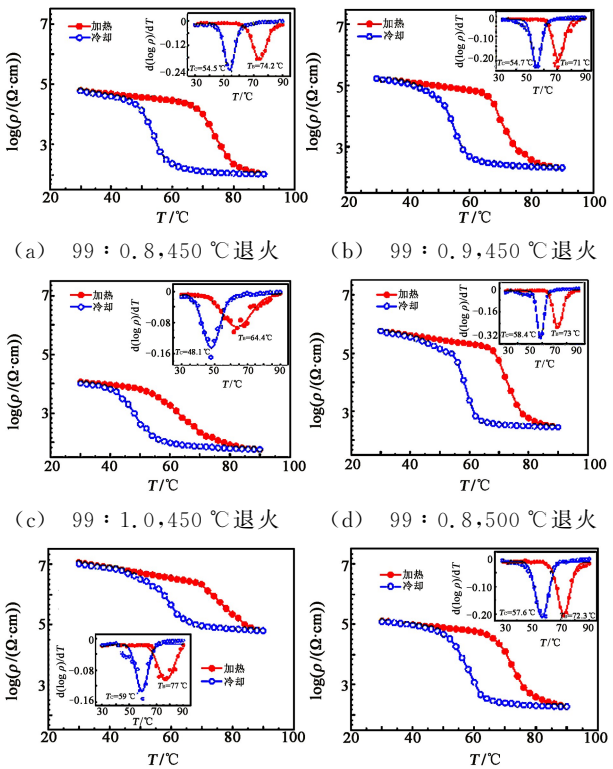



(e) 99∶0.9,500 ℃退火 (f) 99∶1.0,500 ℃退火

图 3 不同氩氧比条件下制备的薄膜经不同温度退火后的 SEM 图像

薄膜经 450 与 500 ℃退火处理后,电阻率随温度的变化如图 4 所示,插图为冷却和加热过程的 $d(\log\rho)/dT$ 曲线,实线为 GaussAmp 进行拟合得到的曲线。500 ℃下退火样品的电阻率显著增加,可能是由于颗粒间间隙较大导致的。可以很清楚地看出,所有薄膜在升温和降温过程均具备十分明显的电阻率突变现象,且电阻率突变达近 3 个数量级,表明薄膜具有优异的相变性能。这一结果说明薄膜中的 $VO_2$ 成分较多,与 XPS 结果吻合。在相变过程中 $VO_2$ 晶体结构由单斜相向四方相的转变导致了电阻率的突变,相变图中存在明显的热滞回线。为了更为直观地观察相变发生的转变温度,将图 4 插图中 $d(\log\rho)/dT$ 随温度 $T$ 变化的最小值定义为

相变温度，其中加热过程的相变温度点为 $T_H$，而冷却过程的相变温度为 $T_C$，热滞回线宽度 $\Delta H = T_H - T_C$。从图 4 可以看出，除氩氧比为 99∶0.8 沉积的薄膜外，其他氩氧比气氛下沉积的薄膜在 450 ℃退火比 500 ℃退火具有更低的 $T_H$。对于 $VO_2$ 的 MIT 过程，缺陷浓度和晶粒尺寸都是影响 $T_H$ 的因素。$VO_2$ 的相变与热成核过程紧密相关，由于异质成核的原因，MIT 的发生取决于薄膜中是否存在合适的成核缺陷。在缺陷处进行相变所需的能量较低，因此相变可能更易在晶格缺陷成核处发生。由于 450 ℃退火的薄膜晶粒较小，导致其晶界处的缺陷较多，这使得 $VO_2$ 更易在较低温度下发生相变[15]。氩氧比为 99∶0.8 下制备的薄膜在 450 与 500 ℃退火后的晶粒尺寸相近，导致它们的 $T_H$ 相似。另外，一般而言，500 ℃退火薄膜的 $\Delta H$ 值比 450 ℃退火薄膜的更小，即较高温度下退火的样品具有较窄的热滞回线宽度。由于 500 ℃退火薄膜中晶粒尺寸较大，导致其晶界密度更小，而晶界处晶粒的非取向性对于相变过程起到了阻碍作用，更少的晶界使得相变需要更少的能量，从而增加了对温度的响应速度[16]。




（a）　99∶0.8,450 ℃退火　　（b）　99∶0.9,450 ℃退火

（c）　99∶1.0,450 ℃退火　　（d）　99∶0.8,500 ℃退火

（e）　99∶0.9,500 ℃退火　　（f）　99∶1.0,500 ℃退火

图 4　不同氩氧比条件下制备的薄膜经不同温度退火后的电阻率及其随温度的变化关系

## 3　总结

通过调控反应磁控溅射中的氩氧比，在石英玻璃衬底上成功制备了氧化钒薄膜，研究了溅射气氛与退火条件对 $VO_2$ 的微结构与电学性能的影响。XRD 的结果表明所有薄膜均具有良好的结晶性，薄膜在 450 与 500 ℃下退火后的 XRD 结果仅出现了属于 $VO_2(M_1)$ 的衍射峰，而薄膜经过 550 ℃退火后，在 XRD 的结果中除了 $VO_2(M_1)$ 峰外还出现了大量其他钒氧化物的峰，表明 550 ℃的退火条件并不适合制备高纯度的 $VO_2$。XPS 结果显示，薄膜经 450 ℃退火后，$V^{4+}$ 的含量超过了 60%，而薄膜经 500 ℃退火后，$V^{4+}$ 的含量超过了 80%。SEM 结果表明薄膜均由颗粒组成，较低的退火温度和氩氧比有利于薄膜颗粒间的紧密排列但晶粒尺寸偏小。制备的所有 $VO_2$ 薄膜均具备近 3 个数量级的电阻率突变，且存在明显的热滞回线特征。相对于 500 ℃的退火条件，450 ℃下退火的薄膜展现出更低的 $T_H$，这与晶粒尺寸变化有关。在相同氩氧比的制备条件下，经 450 ℃退火后薄膜中晶粒尺寸较小，导致其晶界密度变大且缺陷更多，更有益于 $VO_2$ 的相变过程的发生。但 500 ℃退火后薄膜中的晶界密度更小，因而相变过程的阻碍作用降低，薄膜的热滞回线宽度 $\Delta H$ 变窄。

**参考文献：**

[1] Borek M, Qian F, Nagabushnam V, et al. Pulsed-laser deposition of oriented $VO_2$ thin films on *R*-cut sapphire substrates[J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 63(24): 3288-3290.

[2] Rata A D, Chezan A R, Presura C, et al. Electrical properties of epitaxially grown $VO_x$ thin films[J]. Surface Science, 2003, 532: 341-345.

[3] Ermine H, Picard F, Vincent D. Vanadium oxide films forms for optical switching and detection[J]. Opt. Eng., 1993, 32(9): 2092-2099.

[4] Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. Phys. Rev. Lett., 1959, 3(1): 34-36.

[5] Chen S, Ma H, Yi X, et al. Optical switch based on vanadium dioxide thin films[J]. Infrared Phy. & Technol., 2004, 45: 239-242.

[6] Chang T, Cao X, Li N, et al. Facile and low-temperature fabrication of thermochromic $Cr_2O_3/VO_2$ smart coatings: Enhanced solar modulation ability, high luminous transmittance and UV-shielding function[J]. Chromium Compounds, 2017, 9(31): 26029-26037.

（下转第 363 页）

激光，2020，47(5)：1-19.
Chen Lianghui，Yang Guowen，Liu Yuxian. Development of semiconductor lasers[J]. Chinese J. of Lasers，2020，47(5)：1-19.

[2] 王　辉，王德宏. 导体激光器焊接的热分析[J]. 微纳电子技术，2008，45(7)：428-431.
Wang Hui，Wang Dehong. Thermal analysis of the semiconductor lasers welding [J]. Micronanoelectronic Technol.，2008，45(7)：428-431.

[3] 陈天奇. 高功率半导体激光器阵列热应力/应变特性研究[D]. 北京：中国科学院大学，2018.
Chen Tianqi. Study on thermal stress/strain characteristics of high power semiconductor laser array[D]. Beijing：University of Chinese Academy of Sciences，2008.

[4] 王警卫，侯　栋，高立军，等. 全无铟封装传导冷却高功率半导体激光器叠阵[J]. 光电产品与资讯，2016，7(2)：31-36.
Wang Jingwei，Hou Dong，Gao Lijun，et al. All indium free encapsulated conductive cooled high power semiconductor laser stack[J]. OE Product & News，2016，7(2)：31-36.

[5] Agrawal G P，Dutta N K. Quantum-Well Semiconductor Lasers[M]. US：Springer，1986：426-471.

[6] 江剑平. 半导体激光器[M]. 北京：电子工业出版社，2000.
Jiang Jianping. Semiconductor Laser[M]. Beijing：Publishing House of Electronics Industry，2000.

[7] Jerome B K. Semiconductor Lasers and Heterojunction LEDs [M]. NewYork：Academic Press，1977.

**作者简介：**

**杨　璠**(1962—)，男，重庆人，高级工程师，主要从事半导体光源、探测器的光纤耦合封装及大功率半导体激光器阵列封装的研究和开发工作；

**刘刚明**(1974—)，男，重庆人，高级工程师，主要从事大功率半导体激光器研究和开发工作。

(上接第357页)

[7] Lee M J，Park Y，Suh D S，et al. Two series oxide resistors applicable to high speed and high density nonvolatile memory [J]. Adv. Materials，2010，19(22)：3919-3923.

[8] Zhang H，Wu Z，Yang W，et al. Large phase-transition hysteresis for nanostructured $VO_x$ film prepared on ITO conductive glass by DC reactive magnetron sputtering [J]. Vacuum，2013，94：84-86.

[9] Marvel R E，Harl R R，Craciun V，et al. Influence of deposition process and substrate on the phase transition of vanadium dioxide thin films[J]. Acta Materialia，2015，91：217-226.

[10] Suh J Y，Lopez R，Feldman L C，et al. Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of $VO_2$ nanoparticles and thin films[J]. J. of Appl. Phys.，2004，96(2)：1209-1213.

[11] Sun H，Zhang B，Bian J，et al. Stability and heating rate dependent metal-insulator transition properties of $VO_2$ film grown by MBE[J]. J. of Materials Science Materials in Electronics，2017，28(22)：1-6.

[12] 何长安，王庆国，曲兆明，等. 磁控溅射工艺对二氧化钒薄膜生长及场致相变性能的影响[J]. 功能材料，2018，423(12)：185-189.
He Chang'an，Wang Qingguo，Qu Zhaoming，et al. Effect of magnetron sputtering on the growth and field-induced phase transition of vanadium dioxide thin films[J]. J. of Functional Materials，2018，423(12)：185-189.

[13] Li D，Li M，Pan J，et al. Hydrothermal synthesis of Mo-doped $VO_2/TiO_2$ composite nanocrystals with enhanced thermochromic performance[J]. ACS Appl. Materials & Interfaces，2014，6(9)：6555.

[14] 王　宏，张文杰，朱圣龙，等. 退火对 $TiO_2$ 磁控溅射薄膜结构和光催化活性的影响[J]. 材料保护，2010，2(43)：57-60.
Wang Hong，Zhang Wenjie，Zhu Shenglong，et al. Effect of annealing on microstructure and photocatalytic activity of magnetron sputtered titanium dioxide films [J]. Materials Protection，2010，2(43)：57-60.

[15] Lopez R，Haynes T E，Boatner L A，et al. Size effects in the structural phase transition of $VO_2$ nanoparticles[J]. Physical Review B，2002，65(22)：224113.

[16] 林　华，黄维刚，图铭旌. $VO_2$ 的相变原理及影响相变的因素[J]. 功能材料，2004，35：188-191.
Lin Hua，Huang Weigang，Tu Mingjing. Theories and the influence factors of $VO_2$ phase transition[J]. J. of Functional Materials，2004，35：188-191.

**作者简介：**

**高振雨**(1997—)，男，硕士研究生，研究方向为半导体薄膜与器件；

**何春清**(1973—)，男，博士，教授，博士生导师，主要研究方向为凝聚态物理及核技术应用。