第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20200017

高分子辅助沉积法制备钨掺杂的二氧化钒薄膜

罗盛鲜，高　敏，陈思宏，林　媛

(电子科技大学，电子薄膜与集成器件国家重点实验室，成都 610054)

摘　要：利用高分子辅助沉积法(PAD)制备出钨掺杂二氧化钒(VO_2)薄膜。采用 X 射线衍射、光电子能谱、扫描电子显微镜、Raman 光谱等表征技术对不同含量钨掺杂的 VO_2 薄膜性能进行了研究。结果表明：利用 PAD 方法制备的 VO_2 薄膜质量较好，且钨离子掺杂成功。同时 Raman 光谱显示，钨掺杂 1.0%(摩尔分数)的薄膜在相变过程中出现 M2 相。电学测试结果显示，钨掺杂的 VO_2 薄膜相变温度大幅下降，每掺杂 0.3%(摩尔分数)的钨离子，相变温度下降 10 ℃，且随着钨掺量的增加，VO_2 薄膜的热滞回线宽度减小。

关键词：二氧化钒；薄膜；掺杂；相变温度；热滞回线
中图分类号：TQ135.11　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)07–1074–07
网络出版时间：2020–04–13



Preparation of Tungsten-doped Vanadium Dioxide Films by Polymer-assisted Deposition Method

LUO Shengxian, *GAO Min*, *CHEN Sihong*, *LIN Yuan*
(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Tungsten (W)-doped vanadium dioxide (VO_2) films were prepared by a polymer-assisted deposition (PAD) method. The morphology and phase transition of the doped VO_2 films with different tungsten concentrations were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The results indicate that tungsten atoms are incorporated into the VO_2 films *via* the PAD method, and the fabricated VO_2 films also show great crystallization characteristics. Based on the results by Raman spectroscopy, the M2 phase appears during the phase transition in the 1.0% (in mole) W-doped VO_2 films. The results by electrical test indicate that the phase transition temperature of W-doped VO_2 films is reduced by 10℃ as tungsten ions doped are increased by 0.3% (in mole), and the higher the doping concentration of tungsten is, the narrower the width of the phase transition thermal hysteresis loop will be.

Keywords: vanadium dioxide; thin film; doped; phase transition temperature; thermal hysteresis loop

钒元素通过与氧元素结合，生成了一系列的钒氧化物。最典型的钒氧化物就是二氧化钒，具有优异的金属–绝缘相变(MIT)性能[1]，其相变温度接近室温，在 340 K 左右。通常，在低于相变温度的时候，二氧化钒表现为 M1 相，此时晶体结构为单斜结构($P2_1/c$)；直到温度升高超过相变温度后，二氧化钒转变为金属状态的 R 相，为四方金红石结构($P4_2/mnm$)[2–3]。当 VO_2 发生相变时，晶体结构的转变带来电学和光学等方面的可逆变化，因此研究者们对于 VO_2 转变机理与实际应用的探索兴趣盎然。例如，利用 VO_2 在相变前后的电阻和红外透射率的可逆突变[4]，可以将其应用在清洁环保的智能窗[5]、各类光电开关器件[6]、传感器[7]、激光防护[8]方面。虽然现有的针对二氧化钒应用研究较多，但是大多都还停留在实验阶段。想要将二氧化钒薄膜真正应用在实际中，首要问题就是要对二氧化钒较高的相

收稿日期：2020–01–10。　修订日期：2020–01–20。
基金项目：国家自然科学基金(51872038，61825102)；“111”项目(B18011)。
第一作者：罗盛鲜(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：高　敏(1983—)，女，博士，副教授。

Received date: 2020–01–10.　**Revised date:** 2020–01–20.
First author: LUO Shengxian (1994–), female, Master candidate.
E-mail: 1397848363@qq.com
Correspondent author: GAO Min (1983–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: mingao@uestc.edu.cn

变温度进行有效调控。

针对二氧化钒相变温度的调控，具体的方式涉及到物理和化学各方面，例如选择合适的元素进行掺杂[9–11]，利用应力或电场调控[12–13]、优化制备工艺参数[14]等，其中最实用高效的方法就是进行离子掺杂。通过选择合适的元素对二氧化钒薄膜进行掺杂，控制离子掺量，从而实现对 VO_2 薄膜的相变温度、电阻倍率、热滞回线宽度、光学性能等方面的调控。通过文献调研发现，选择离子掺杂调控 VO_2 相变温度的时候，掺入金属离子效果显著。通常，在二氧化钒薄膜中掺杂 Cr^{3+}，Ti^{4+}，Ge^{4+}等离子，可以提高相变温度[15–16]；而选择其他高价态的离子，包括 W^{6+}，Mo^{6+}，Nb^{5+}，Ta^{5+}，Zr^{4+}，等，或者 F^-，都能有效的降低相变温度[17–19]。例如，利用溶胶凝胶法制备 Mo 掺杂薄膜时[20]，薄膜的相变温度随着 Mo 离子的掺量增加而下降，每增加 1%(摩尔分数)的 Mo 离子时，薄膜相变温度下降 5 ℃；当 Mo 掺量为 3%(摩尔分数)，薄膜相变温度下降至 50 ℃，而此时相变前后电阻仅有 1.53 个数量级的变化。

在众多的金属元素中，钨元素是调控二氧化钒薄膜相变温度最高效的元素之一。适量的钨元素掺杂就能使二氧化钒薄膜相变温度下降至室温甚至更低，且无须增加额外的调控手段。例如将钨掺杂的二氧化钒薄膜应用在智能窗上，能够实现智能窗自动调节温度的功能，且能满足多地区多种气候下的使用条件，这对于推进二氧化钒薄膜智能窗的实际应用有重要意义。

现有的薄膜制备工艺层出不穷，而具体的工艺参数会直接影响二氧化钒生长质量，进而对其 MIT 特性产生影响。所以，制备高质量的二氧化钒薄膜，对促进二氧化钒的实际应用有重要意义。高分子辅助沉积法(PAD)是一种与溶胶凝胶法相类似的薄膜制备方法，原理简单成本较低，常用于制备高质量的金属氧化物薄膜[21–23]。主要是利用高分子化学基团具有极性的特点，将这些基团与带正电的金属离子发生键合，再通过超滤得到浓缩的高分子前驱液。利用高分子辅助沉积法制备二氧化钒薄膜时，使用的原材料简单，主要是高分子、增强络合剂和钒源这 3 种材料。与其他制备方法相比而言，该方法具备明显的优势。首先，PAD 方法制备二氧化钒薄膜时，取材广且成本可控，适用于大面积的二氧化钒薄膜生长。其次，制备过程清洁环保，不会产生有毒有害的气体或腐蚀性物质。最后，利用 PAD 方法配置钒离子前驱液时，需要经过超滤浓缩，这能够减少二氧化钒薄膜生长中杂质相的产生。此外，在制备掺杂的氧化物薄膜时，可以将含有不同金属离子的前驱液按照任意比例进行混合，这对于制备掺杂薄膜材料时控制离子掺量而言十分关键。

本工作利用高分子辅助沉积法，选择钨元素作为掺杂元素，在蓝宝石衬底上制备钨掺杂的二氧化钒薄膜。通过控制钨离子掺量，对 VO_2 薄膜相变温度进行调控。另外利用多种表征手段，对钨掺杂的二氧化钒相变结构与形貌进行分析。同时利用变温 Raman 光谱技术，进一步对二氧化钒相变过程中结构转变进行研究。

1　实验

1.1　钒离子与钨离子的高分子前驱液配置

高分子辅助沉积法制备二氧化钒薄膜主要有 3 个步骤：1) 高分子前驱液的配置；2) 基片处理与旋涂甩胶；3) 薄膜的退火处理。钒离子和钨离子前驱液的配置方法基本相同，配置好后按照一定的 W/V 比例进行混合，即可得到掺杂钨离子的钒离子前驱液。钒离子前驱液的配置原料包括聚乙烯亚胺(PEI)、乙二胺四乙酸(EDTA)和偏钒酸铵 (NH_3VO_3)。具体的配置过程如下：首先取 3.0 g 的 PEI 溶于 50 mL 去离子水中，接着加入 3.0 g 的 EDTA，搅拌直至完全溶解。再加入 1.2 g 的偏钒酸铵和 30 mL 去离子水，搅拌直到所有偏钒酸铵溶解，得到黄绿色的澄清溶液。钨离子前驱液的配置中，把偏钒酸铵换成可溶性钨盐–钨酸钠($Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$)即可。配置好的前驱液需静置 24 h。配置的钒离子和钨离子前驱液的离子浓度分别为 0.528 和 0.297 mmol/mL。所使用的药品来自于阿尔法和阿拉丁试剂，其中 PEI 的平均分子量约为 10 000。

1.2　二氧化钒薄膜的制备

选取的薄膜衬底为 Al_2O_3(10–10)。在使用前，将基片先后放入丙酮，酒精和去离子水中，分别超声清洗 10 min，最后用氮气吹干。在干净的基底上均匀旋涂好前驱液后，以 650 r/min 低速持续 10 s，7 000 r/min 高速持续 40 s 进行甩胶，最后得到厚度均匀分布的前驱液薄膜。接着将薄膜放进管式炉中进行退火处理。退火过程中的温度变化对于二氧化钒晶体生长十分关键。退火温度从室温开始升高，首先升高到 100 ℃保持 30 min，目的是去除薄膜中的水分；接着按照 0.8 ℃/min 的速率升高到 450 ℃

并保持 120 min，这个阶段进行薄膜热分解。之后再将温度升高到 505 ℃并保持 120 min，这个阶段为二氧化钒结晶成核阶段。按照 1.5 ℃/min 的速率缓慢降温到 200 ℃，然后随炉自然冷却至室温。整个退火过程中，都需要通入 N_2 和 H_2 的混合气(体积分数分别为 98.5%和 1.5%)作为保护气。

1.3 材料表征

采用丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-1000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的物相组成，扫描范围为 10°~100°。采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对薄膜元素的化学价态进行分析。采用美国 FEI 公司生产的 Inspect F 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌。采用实验室自建的显微 Raman 光谱系统进行 Raman 测试，其光谱仪为美国 HORIBA 公司生产的 iHR550 型光谱仪，激光波长 532 nm，光谱测试范围为 100~1200 cm^{-1}。采用英国 Linkam 公司生产的 HFS600E-PB2 型温度控制装置控制温度变化。VO_2 薄膜电学性能测试利用范德堡(Van Der Pauw)法完成，具体设备包括美国 Agilent 公司生产的 B2001 型源表和美国 Lake Shore 公司的 Model 325 型温控装置，整个电阻测试在真空环境下进行。

2 结果与讨论

2.1 薄膜结构分析

图 1 钨掺量为 0%(摩尔分数，下同)、0.5 %、1.0 %的二氧化钒薄膜的 XRD 表征结果。从图 1 可见，掺杂薄膜与未掺杂薄膜的特征衍射峰峰位相同，与标准卡片(JCPDS 76-0456)相符合。在 2θ=33.4°，60.5°和 64.8°处分别对应于二氧化钒($\bar{1}02$)，($\bar{3}13$)和($\bar{4}02$)晶面。薄膜在($\bar{4}02$)取向表现出择优生长，这也与文献[24]报道一致。另外，在薄膜的所有衍射峰中，并未观察到钨元素或其他杂质的衍射峰，说明制备的薄膜为纯相的二氧化钒薄膜。

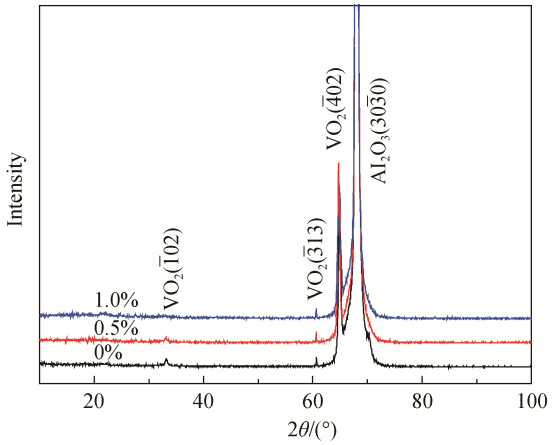
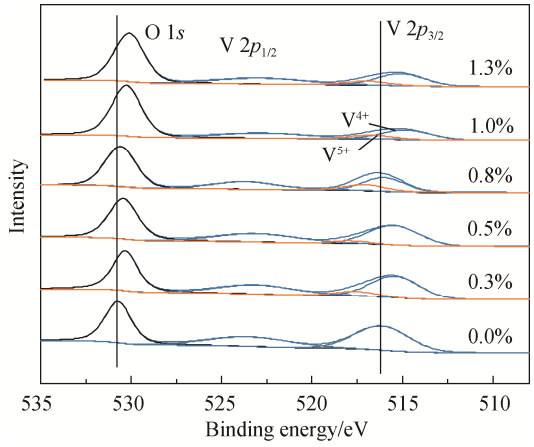


图 1 未掺杂与钨掺杂 VO_2 薄膜的 XRD 谱

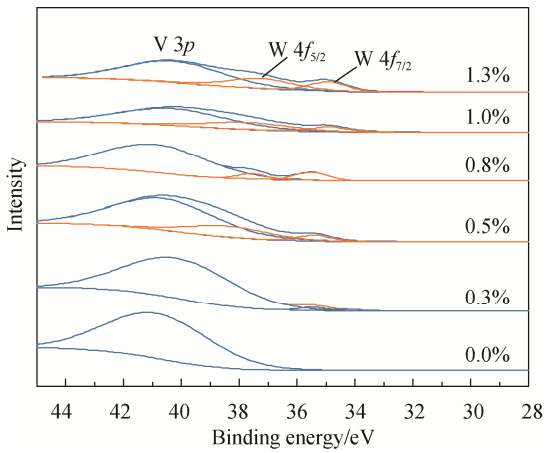
Fig. 1 XRD patterns of the W-doped and un-doped VO_2 films

2.2 薄膜元素价态分析

为了进一步探究钨掺杂对二氧化钒薄膜中元素价态的影响，对掺杂与未掺杂的薄膜进行 XPS 表征，结果如图 2 所示。为了更准确的对薄膜内元素价态进行表征，测试前先用 Ar^+轰击薄膜表面 20 s。从图 2a 中可以观察到 V 元素典型的双峰结构，包括 V $2p_{3/2}$ 和 V $2p_{1/2}$，其中 V $2p_{3/2}$ 是钒元素最敏感的峰位。V $2p_{3/2}$ 的特征峰在 516.15 eV 时表示+4 价的 V 离子，而在 517 eV 时表示+5 的 V 离子。未掺杂薄膜中 V 元素的 V $2p_{3/2}$ 和 V $2p_{1/2}$ 特征峰位分别为 516.15 和 523.5 eV，并未出现 V^{5+}离子的峰，说明制备的薄膜中均为+4 价的 V 离子，与文献[25]报道一致。而随着钨元素掺量的增加，薄膜中出现 V^{5+}。



(a) V



(b) W

图 2 不同钨掺量下 VO_2 薄膜的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra of VO_2 films with different W-doped concentration

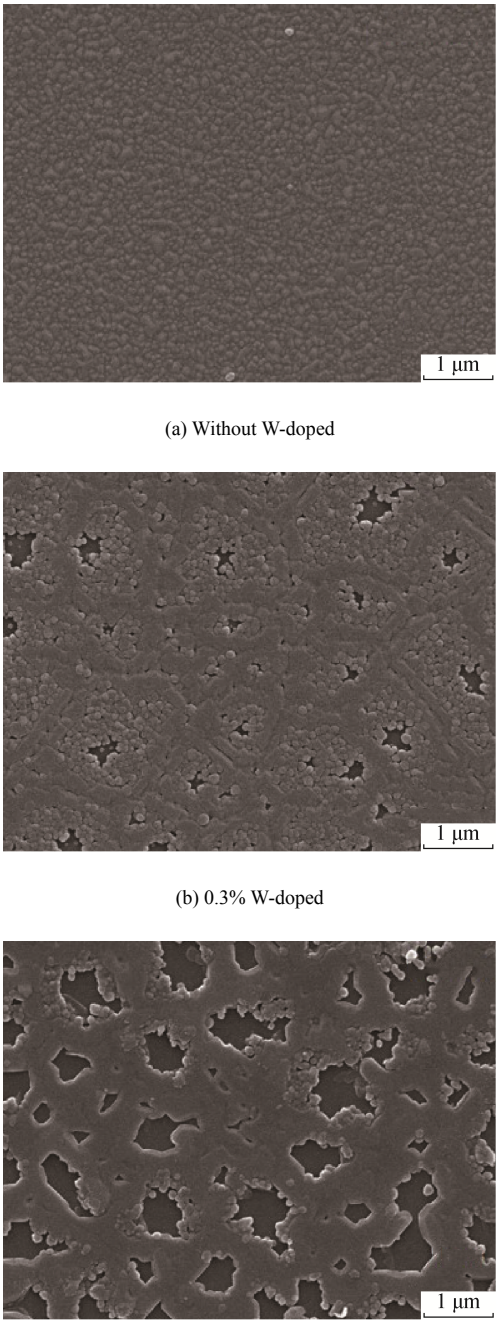
从图 2b 可见，掺杂 W 元素的样品出现了明显的 2 个峰，37.1 与 35.0 eV。这 2 个峰分别为钨元素的 W $4f_{5/2}$ 和 W $4f_{7/2}$ 特征峰。说明掺杂样品中的 W 离子为+6 价，表明此时 W 离子已经成功掺杂在薄膜中[26]。结合上述的 XRD 分析可知，钨离子已经进入二氧化钒晶格中，并未形成其他的钨氧化物。另外，从图 2b 可见，随着 W 掺量的增加，O、W、V 元素的峰位均向能带较小的方向移动，这是由于 W 离子取代 V 离子[27]。

2.3　薄膜形貌分析

图 3 为未掺杂 VO_2 薄膜和钨掺量为 0.3%、0.8% 的 VO_2 薄膜的 SEM 表征结果。从图 3 可见，未掺杂的薄膜表面致密，晶粒较小且生长均匀，晶界清晰可见。但是当掺杂钨元素后，薄膜开始出现孔洞，孔洞周围存在较多较小晶粒，这些晶粒填充在孔洞中，晶粒大小与未掺杂薄膜接近。但是随着钨掺量的增加到 0.8%时，薄膜中孔洞直径进一步扩大，最大直径接近 500 nm，孔周围的晶粒大大减少，且相邻孔洞的连接处呈现非晶形态。这说明钨元素的掺杂会破坏二氧化钒薄膜生长形态，使得薄膜从致密状变成多孔状。这个结果与上述的 XRD 与 XPS 结果相符，说明钨离子已经成功进入 VO_2 晶格中。而当更多的钨离子进入后，部分钨离子会存在与薄膜晶界中，从而对晶粒生长造成影响。

2.4　变温 Raman 光谱分析

图 4a 为未掺杂 VO_2 薄膜的 Raman 谱，图 4b 和图 4c 为钨掺量为 0.5%和 1.0%的 Raman 谱。图 4d 为 0 ℃，不同钨掺量 VO_2 薄膜的 Raman 对比结果。从图 4a 和图 4d 中未掺杂薄膜的 Raman 光谱中可见，在 194，223，308，389，496，614 cm^{-1} 均出现了 Raman 峰，说明此时二氧化钒薄膜为单斜结构的 M1 相[28–29]。而随着温度的升高，薄膜的 Raman 峰强度减弱，当超过相变温度后，对应的 VO_2 单斜相的特征等消失。另外，从图 4d 可见，随着钨掺量的增加，峰位出现偏移，峰强也有一定减弱。这是由于钨离子掺杂进入二氧化钒晶格内，对钒离子进行取代，但由于钨离子的原子半径大于钒离子，导致 VO_2 晶格产生畸变[26]。当钨掺量增加到 1.0%时，在 640 cm^{-1} 出现新的 Raman 峰。从 4c 也可见，1.0 %钨掺杂的 VO_2 薄膜在整个升温降温变化中，均在 640 cm^{-1} 存在 Raman 峰。这与文献[30]中描述的 M2 相的 Raman 峰位一致。已有的研究表明，二氧化钒中间相对元素掺杂或薄膜应力较敏感[31–32]，且在相变过程中，与 M1 相和 R 相之间还存在相互转换的关系。



(a) Without W-doped

(b) 0.3% W-doped

(c) 0.8% W-doped

图 3　不同钨掺量下 VO_2 薄膜的 SEM 照片

Fig. 3　SEM imagess of VO_2 films with different W-doped concentration

2.5　薄膜电学性能分析

图 5 为不同钨掺量下 VO_2 薄膜的电阻随温度的变化曲线，其中带有实心正方形曲线表示升温过程，带有实心三角形曲线表示降温过程。图 6 为不同钨掺量下二氧化钒薄膜的相变温度示意图。从图 6 可见，随着钨掺量的增加，VO_2 薄膜的相变温度呈直线下降，其中，未掺杂的二氧化钒薄膜相变温度为 55 ℃，当钨离子掺量为 0.8%时，薄膜相变温度接近

室温；当掺杂 1.3 %时薄膜相变温度已经下降到 –15 ℃。整体来看，每掺杂 0.3 %的钨离子，VO_2 薄膜相变温度下降超过 10 ℃，且温度下降的幅度越来越大。另外，薄膜在相变前后的电阻倍率也存在相似的现象，随着钨掺量的增加，薄膜电阻倍率从 4 个数量级变化到 1 个数量级。结合之前的表征结果分

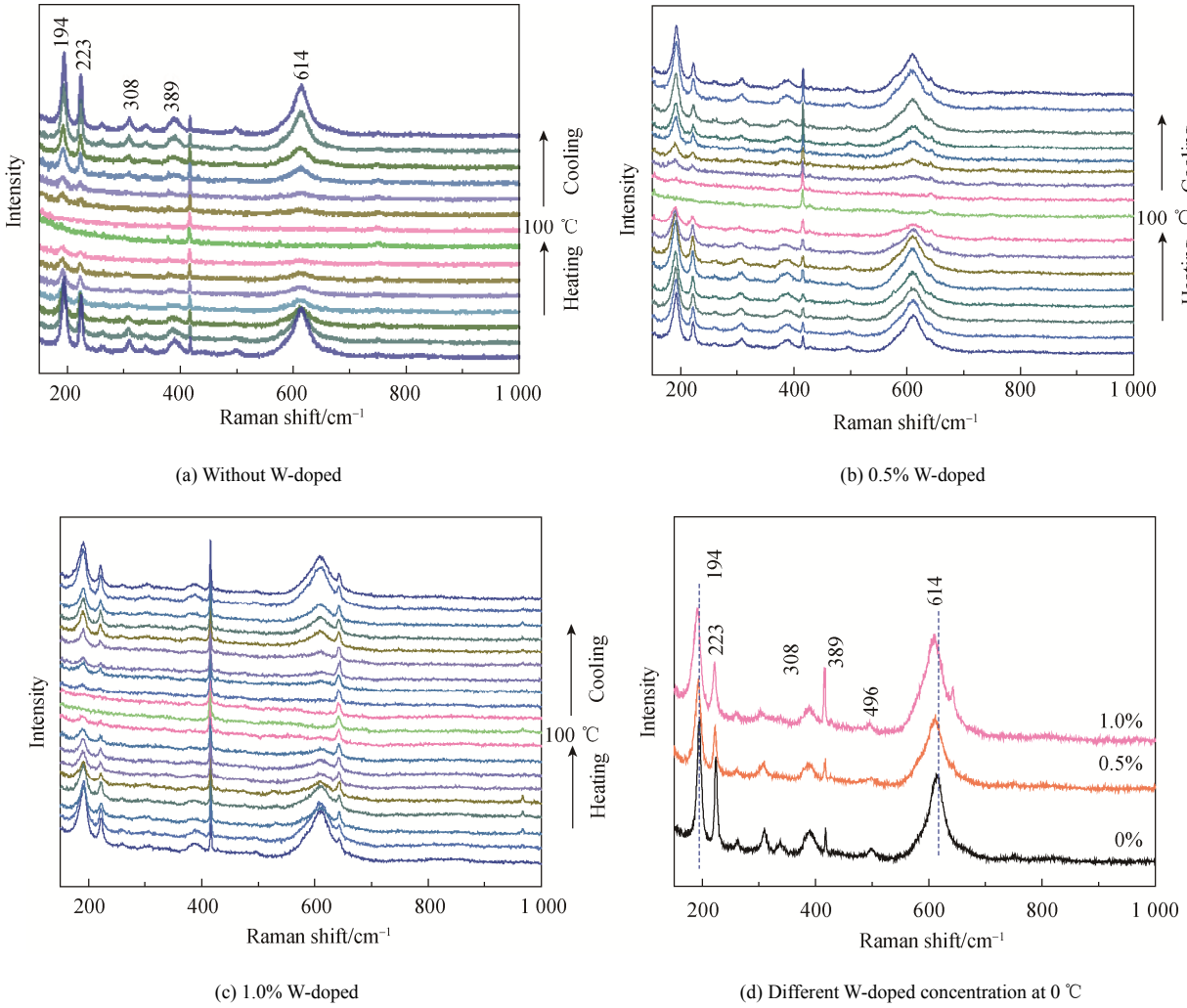


图 4 不同钨掺量下 VO_2 薄膜的 Raman 谱

Fig. 4 Raman spectra of VO_2 thin film with different W-doped concentration

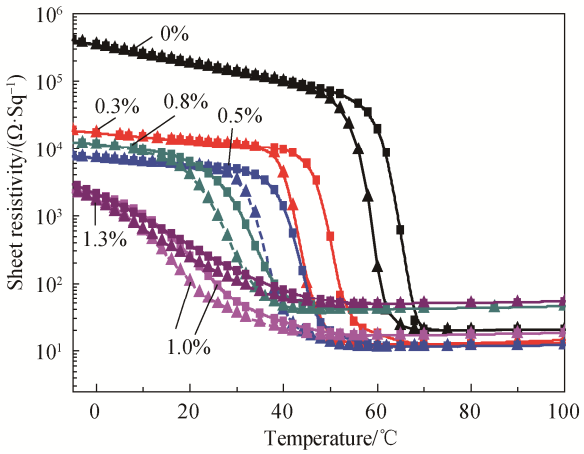


图 5 不同钨掺量下二氧化钒薄膜电阻–温度温度变化曲线

Fig. 5 Resistance-temperature hysteresis loops of the VO_2 films doped with different amount of tungsten

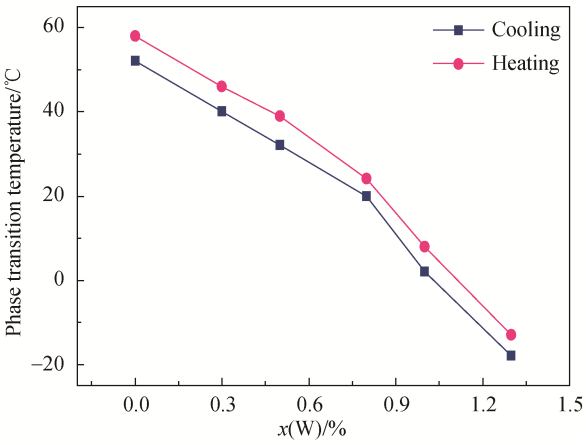


图 6 VO_2 薄膜相变温度随钨掺量变化示意图

Fig. 6 Phase transition temperature of VO_2 films changed with W doping concentration

析，具体原因可从以下方面解释。当 W^{6+}掺杂进入二氧化钒晶格内时，会取代部分钒原子，形成 W–V–O 体系。但由于 W^{6+}离子半径比 V^{4+}更大，所以会破坏 VO_2 单斜结构中成对存在的钒原子，引起附近晶格的局部变形，使 M 相的 VO_2 扭曲为 R 相。此时薄膜中二氧化钒晶粒生长受到影响，缺陷增多，薄膜出现孔洞致密性下降，进而导致 VO_2 相变温度和电阻倍率的下降[33]。但随着钨掺量的增加，薄膜热滞回线宽度存在减小的趋势，变化范围从 7 ℃ (0%)到 4 ℃ (0.8%)。结合 SEM 表征结果，钨掺量增加对 VO_2 晶粒生长、晶界形成有较大的影响。由文献[34]可知，当薄膜由畸形和大颗粒组成时，形核缺陷密度大，与小颗粒规整的薄膜相比，具有更小的滞回宽度。

3　结论

采用高分子辅助法成功制备出钨掺杂的 VO_2 薄膜。XRD 与 XPS 结果表明制备的薄膜为纯相的 VO_2 薄膜，且钨离子掺杂成功。SEM 结果也进一步表明，钨离子成功进入二氧化钒晶格内，对薄膜晶粒生长、晶界形成有较大的影响，会破坏薄膜致密性。变温 Raman 结果证明了制备的 VO_2 薄膜相变的可逆性，但在钨掺量为 1.0%(摩尔分数)时，在 Raman 光谱中 640 cm^{-1} 处观察到明显的 Raman 峰。薄膜电学性能表明，通过控制钨掺量可以实现薄膜相变温度的调控，可以将其降低到室温，甚至零下更低的温度。

参考文献:

[1] BIERMANN S, POTERYAEV A, LICHTENSTEIN A I, et al. Dynamical singlets and correlation-assisted Peierls transition in VO_2[J]. Phys Rev Lett, 2005, 94(2): 026404.

[2] WANG S, LIU M, KONG L, et al. Recent progress in VO_2 smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties[J]. Prog Mater Sci, 2016, 81: 1–54.

[3] GRANQVIST C G, LANSÅKER P C, MLYUKA N R, et al. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93(12): 2032–2039.

[4] JEROMINEK H, PICARD F, VINCENT D. Vanadium oxide films for optical switching and detection[J]. Opt Eng, 1993, 32(9): 2092–2099.

[5] PARKIN I P, MANNING T D. Intelligent thermochromic windows[J]. J Chem Educ, 2006, 83(3): 393–400.

[6] KANA J B K, VIGNAUD G, GIBAUD A, et al. Thermally driven sign switch of static dielectric constant of VO_2 thin film[J]. Opt Mater, 2016, 54: 165–169.

[7] GAVALAS S, GAGAOUDAKIS E, KATERINOPOULOU D, et al. Vanadium oxide nanostructured thin films prepared by aerosol spray pyrolysis for gas sensing and thermochromic applications[J]. Mater Sci Semicond Process, 2019, 89: 116–120.

[8] HUANG Z, CHEN S, LV C, et al. Infrared characteristics of VO_2 thin films for smart window and laser protection applications[J]. Appl Phys Lett, 2012, 101(19): 191905.

[9] 李昆鹏, 祝柏林, 王崇杰, 等. HVO_2 薄膜相变特性及热稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1167–1174.
LI Kunpeng, ZHU Bailin, WANG Chongjie, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1167–1174.

[10] 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[J]. Appl Phys Lett, 2007, 17(44):4652.

[11] 杨倩, 邹正光, 吴星宇, 等. 水热法制备 Al/Co 共掺杂 VO_2(B)正极材料及其电化学性能[J].硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1670–1676.
YANG Qian, ZOU Zhengguang, WU Xingyu, et al. J chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1670–1676.

[12] YANG Y, WANG L, HUANG H, et al. Controlling metal-insulator transition in (010)-VO_2/(0001)-Al_2O_3 epitaxial thin film through surface morphological engineering[J]. Ceram Int, 2018, 44(3): 3348–3355.

[13] LU Y, XIAO X, CAO Z, et al. Transparent optically vanadium dioxide thermochromic smart film fabricated *via* electrospinning technique[J]. Appl Surf Sci, 2017, 425: 233–240.

[14] ZHU M, QI H, LI C, et al. VO_2 thin films with low phase transition temperature grown on ZnO/glass by applying substrate DC bias at low temperature of 250 °C[J]. Appl Surf Sci, 2018, 453: 23–30.

[15] KRAMMER A, MAGREZ A, VITALE W A, et al. Elevated transition temperature in Ge doped VO_2 thin films[J]. J Appl Phys, 2017, 122(4): 045304.

[16] ZOU Z, ZHANG Z, XU J, et al. Thermochromic, threshold switching, and optical properties of Cr-doped VO_2 thin films[J]. J Alloy Compd, 2019, 806: 310–315.

[17] ZHANG R, YIN C, FU Q, et al. Metal-to-insulator transition and its effective manipulation studied from investigations in $V_{1-x}Nb_x$ O_2 bulks[J]. Ceram Int, 2018, 44(3): 2809–2813.

[18] LIANG Z, ZHAO L, MENG W, et al. Tungsten-doped vanadium dioxide thin films as smart windows with self-cleaning and energy-saving functions[J]. J Alloy Compd, 2017, 694: 124–131.

[19] DAI L, CHEN S, LIU J, et al. F-doped VO_2 nanoparticles for thermochromic energy-saving foils with modified color and enhanced solar-heat shielding ability[J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(28): 11723.

[20] DANG Y, WANG D, ZHANG X, et al. Structure and thermochromic properties of Mo-doped VO_2 thin films deposited by sol–gel method[J]. Inorg Nano-Met Chem, 2019, 49(4): 120–125.

[21] BURRELL A K, MARK MCCLESKEY T, JIA Q X. Polymer assisted deposition[J]. Chem Commun (Camb), 2008(11): 1271.

[22] DU J, GAO Y, LUO H, et al. Significant changes in phase-transition hysteresis for Ti-doped VO_2 films prepared by polymer-assisted deposition[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011, 95(2): 469–475.

[23] JI Y D, PAN T S, BI Z, et al. Epitaxial growth and metal-insulator transition of vanadium oxide thin films with controllable phases[J]. Appl Phys Lett, 2012, 101(7): 071902.

[24] LIANG W, GAO M, LU C, et al. Enhanced metal-insulator transition performance in scalable vanadium dioxide thin films prepared using a moisture-assisted chemical solution approach[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(9): 8341–8348.

[25] SILVERSMIT G, DEPLA D, POELMAN H, et al. Determination of the V2*p* XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+})[J]. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 2004, 135(2–3): 167–175.

[26] MANNING T D, PARKIN I P, PEMBLE M E, et al. Intelligent window coatings: Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide[J]. Chem Mat, 2004, 16(4): 744–749.

[27] GU L, WANG J, DING J, et al. W-doped VO_2(B) nanosheets-built 3D networks for fast lithium storage at high temperatures[J]. Electrochim Acta, 2019, 295: 393–400.

[28] PICCIRILLO C, BINIONS R, PARKIN I P. Synthesis and characterisation of W-doped VO_2 by aerosol assisted chemical vapour deposition[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(8): 1992–1997.

[29] ZHOU J, XIE M, CUI A, et al. Manipulating behaviors from heavy tungsten doping on interband electronic transition and orbital structure variation of vanadium dioxide films[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(36): 30548–30557.

[30] JI C, WU Z, WU X, et al. Terahertz transmittance and metal-insulator phase transition properties of M2 phase VO_2 films induced by Cr doping[J]. Appl Surf Sci, 2018, 455: 622–628.

[31] LEE S, IVANOV I N, KEUM J K, et al. Epitaxial stabilization and phase instability of VO_2 polymorphs[J]. Sci Rep, 2015, 6(7): 073112–073112-5.

[32] HUANG Y, ZHANG D, LIU Y, et al. Phase transition analysis of thermochromic VO_2 thin films by temperature-dependent Raman scattering and ellipsometry[J]. Appl Surf Sci, 2018, 456: 545–551.

[33] TAN X, YAO T, LONG R, et al. Unraveling metal-insulator transition mechanism of VO_2 triggered by tungsten doping[J]. Sci Rep, 2012, 2: 466.

[34] WU X, WU Z, ZHANG H, et al. Enhancement of VO_2 thermochromic properties by Si doping[J]. Surf Coat Tech, 2015, 276: 248–253.