第 48 卷第 10 期
2020 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 10
October，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200148

Ag 纳米阵列嵌埋单斜相二氧化钒复合薄膜的制备及光/电性能

周章洋[1,2]，熊政伟[2]，曹林洪[2]，吴卫东[1]

(1. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心，四川 绵阳 621900；2. 西南科技大学，四川 绵阳 621900)

摘 要：基于六角密排聚苯乙烯(PS)模板，采用电子束蒸镀法在石英基片上制备了 Ag 纳米阵列嵌埋的单斜相二氧化钒复合薄膜(Ag NPAs/VO_2(M))，研究复合薄膜的微观结构、相变特性及光透过率。结果表明：复合薄膜中同时存在 VO_2(M)和 Ag 两相。复合薄膜相变温度(T_C)低至 55 ℃，通过能带模型分析揭示了 Ag 纳米颗粒的嵌入使得复合薄膜中自由电子浓度升高，诱发相变在较低温度处发生。相对于纯的 VO_2 薄膜，在 590~750 nm 波段的透射率明显减弱，归因于复合薄膜中 Ag NPAs 对 590~750 nm 波段的可见光共振吸收，使得 VO_2 薄膜固有的棕黄色被削弱。

关键词：二氧化钒；相变；透过率；银纳米颗粒
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1567–07
网络出版时间：2020–07–13



Optical/Electrical Properties of Monoclinic Vanadium Dioxide Composite Film Embedded with Ag Nanoparticle Arrays

ZHOU Zhangyang[1,2], *XIONG Zhengwei*[2], *CAO Linhong*[2], *WU Weidong*[1]
(1. Laser Fusion Research Center, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China;
2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621900, Sichuan, China)

Abstract: Based on the hexagonal-close-packed polystyrene (PS) template, a monoclinic vanadium dioxide composite film (Ag NPAs/VO_2(M)) embedded with Ag nanoparticle arrays was prepared on a quartz substrate *via* electronic beam evaporation. The microstructure, phase transition characteristics and light transmittance of composite film were investigated. The results show that VO_2(M) and Ag phases both coexist in the composite film. The phase transition temperature of the composite film is as low as 55 ℃. Based on the analysis by the band model, the embedding of Ag nanoparticles increases the free electron concentration in the composite film and induces the phase transition to occur at a lower temperature. Compared to pure VO_2 film, the transmittance of the composite film in the 590–750 nm band is weakened, which is attributed to the visible absorption of visible light in the 590–750 nm band by Ag NPAs in the composite film, thus weakening the inherent brownish yellow of the VO_2 film.

Keywords: vanadium dioxide; phase transition; transmittance; silver nanoparticle arrays

虽然自20世纪80年代以来，全球范围内对 VO_2 智能窗进行了研究，但尚未实现商业应用[1–3]。过高的相变温度(T_C)和不受欢迎的棕黄色限制了基于 VO_2 的智能窗口的使用[4–5]。在过去的几十年里，人们为解决这些问题付出了广泛的努力[1–6]。过高的 T_C，可以通过元素掺杂来降低[7–10]，尤其是钨(W^{6+})[7]掺杂，可以使 T_C 降低到室温附近。但在大多数情况下，掺杂在降低 T_C 的同时总是以太阳能调制效率和可见光透过率为代价，VO_2 薄膜的颜色难以达到理想的状态[4]。VO_2 膜的棕黄色可以通过 VO_2 复合二

收稿日期：2020–03–09。　修订日期：2020–04–12。
基金项目：国家自然科学基金(11904299)；西南科技大学研究生创新基金(19ycx0066)。
第一作者：周章洋(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：吴卫东(1969—)，男，博士，教授；
熊政伟(1984—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–03–09.　**Revised date:** 2020–04–12.
First author: ZHOU Zhangyang (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 1678146840@qq.com
Correspondent author: WU Weidong (1969–), male, Ph.D., Professor.
XIONG Zhengwei (1984–), male, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: wuweidongding@163.com;
zw-xiong@swust.edu.cn

维纳米结构的材料来调节[11–13]，如单层六角密排的 VO_2/SiO_2 复合纳米球结构[12–13]，其颜色由不受欢迎的棕黄色变为浅蓝色[12]。然而，这种复合结构并没有起到降低 T_C 的效果。到目前为止，低 T_C 和理想的薄膜颜色这 2 个因素还没有完全得到解决。因此，仍需要对此进行研究。

向 VO_2 薄膜中注入金属粒子可以增加薄膜中自由电子的浓度，进而影响 T_C 和光学性质，注入金属粒子主要方式包括掺杂 VO_2[7–10]、金属纳米阵列/VO_2[14–16]和金属/VO_2 多层膜[17–18]等 3 种。在这些方法中，金属纳米阵列具有特殊的局域表面等离子体共振(LSPR)效应[19–21]，可以通过改变金属纳米颗粒的尺寸和间距来实现不同波段的光谱吸收[22–24]。银纳米粒子的 LSPR 吸收峰位于约 500~750 nm 波段之间[24–26]，即在棕黄色波段。为了改变薄膜的颜色，需要消除 VO_2 相应的互补色(棕黄色)，即吸收棕黄色[27]。因此，银纳米颗粒嵌入 VO_2 膜可能会调节 VO_2 膜的棕黄色。

本工作中采用聚苯乙烯(PS)模板和电子束蒸发法将 Ag 纳米阵列(Ag NPAs)嵌埋进入 VO_2(M)薄膜中，研究了薄膜的相变温度和颜色。

1 实验

1.1 VO_2 薄膜的制备

利用大连齐伟科技发展有限公司生产的 CV-TF-01 型电子束蒸发系统，在倍底真空度 6.0×10^{-5} Pa 下通过蒸镀 VO_2 靶生长 VO_2 薄膜。将 VO_2 靶置于基片支架下方约 300 mm 的坩埚中，用入射电子束蒸发(加速电压为 8 V，工作压强为 6×10^{-3} Pa)。将石英(SiO_2)基底(15 mm×12 mm)加热到 300 ℃，以不超过 0.5 nm/s 的沉积速率生长厚度为 200 nm 的薄膜。然后将制备好的样品在 500 ℃、10 Pa 压强下退火 30 min。最后得到纯 VO_2(M)膜，标记为样品 S_0。

1.2 PS 模板的制备

PS 模板的制备采用液面自组装法(图 1a~图 1c)。精确控制 PS 球的疏水性，使其悬浮在空气/水界面上而不聚集成多层。首先，将 PS 球与无水乙醇(体积比 1:4)混合形成溶液，超声振荡 5 min，得到均匀的混合溶液，用引流玻璃将 20 μL 混合溶液滴在去离子水表面，形成单层膜。随后，在去离子水中加入 10 μL 质量分数为 2%的十二烷基苯磺酸钠溶液。用沈阳科晶自动化设备有限公司生产的 PTL-MMB01 型恒温提拉镀膜机将单层的 PS 纳米球转移到干净的 SiO_2 衬底，提拉速率为 150 μm/min。样品在 60 ℃空气环境下干燥 5 min。最后，得到单层六角密排的 PS 模板。

1.3 Ag NPAs/VO_2 复合薄膜的制备

将 PS 模板放入真空室，蒸发 Ag 靶 20 min，得到样品如图 1d 所示。将含银膜的 PS 模板浸入甲苯

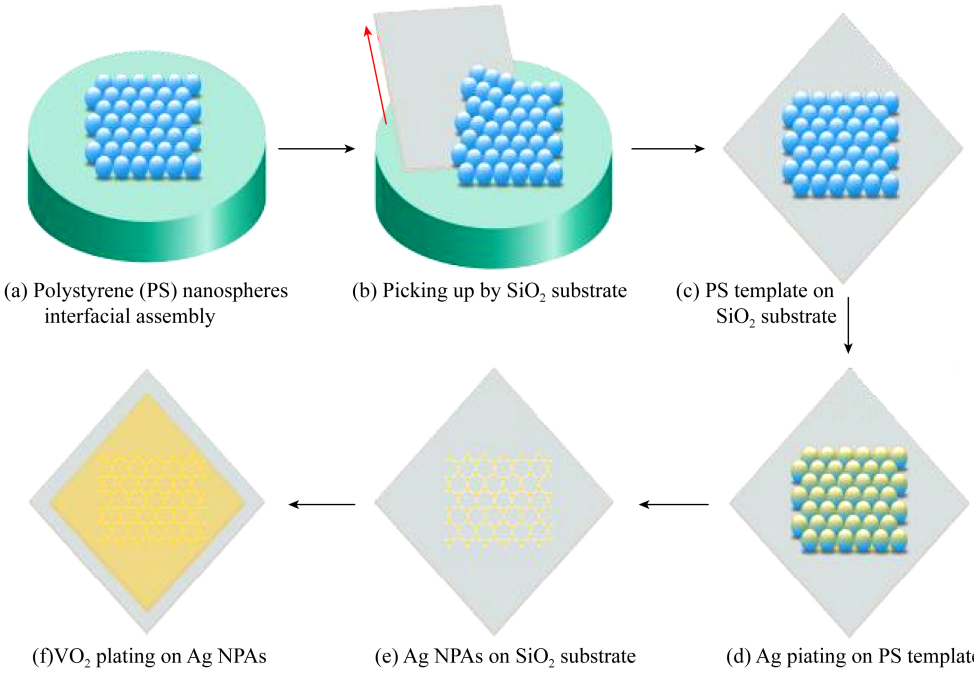


图 1 Ag NPAs/VO_2 复合薄膜制备流程

Fig. 1 Diagram of the procedure to fabricate Ag nanoparticle arrays (Ag NPAs)/VO_2 composite films

中，超声去除 PS 球，得到均匀有序的 Ag NPAs (图 1e)。然后在 Ag NPAs 上蒸镀一层 VO_2，得到 Ag NPAs/VO_2 复合膜(图 1f)，标记为样品 S_1。

1.4　表征

使用工作电压 10 kV 的场发射扫描电子显微镜(FESEM，Carl Zeiss Supra VP55，德国)观察样品的表面形貌。通过掠入射 X 射线衍射仪(GIXRD，X 'pert Pro MPD，荷兰)观察薄膜样品的晶体结构，管压 36 kV，管流 30 mA，铜 $K_{\alpha 1}$ 辐射产生 λ≈0.154 06 nm 的 X 射线，掠入射角为 1.0°，扫描范围为 20°~70°，探测器步进角为 0.02°。采用日本岛津 UV-3700 型紫外–可见分光光度计，在室温下 350~2 500 nm 波长范围内测试样品的光学性能。四探针测试系统(Tektronix，美国)配备了美国吉时利 2400 源表和温度控制器，测试样品的电阻率(ρ)–温度(T)曲线，样品表面的温度用精密热电偶进行测量。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

图 2 为室温下测试样品的 GIXRD 谱。300 ℃生长的样品在 2θ=25.2°出现了 1 个衍射峰，对应于 VO_2(B) (110)晶面，与标准卡片(JCPDS 81-2392)相匹配。经 500 ℃退火后，VO_2(B)转化为 VO_2(M) (JCPDS 09-0142)。Ag NPAs/VO_2 复合材料中同时存在 VO_2(M)和 Ag (JCPDS 87-0720)两相，且无任何杂相，说明 2 种材料结合良好。

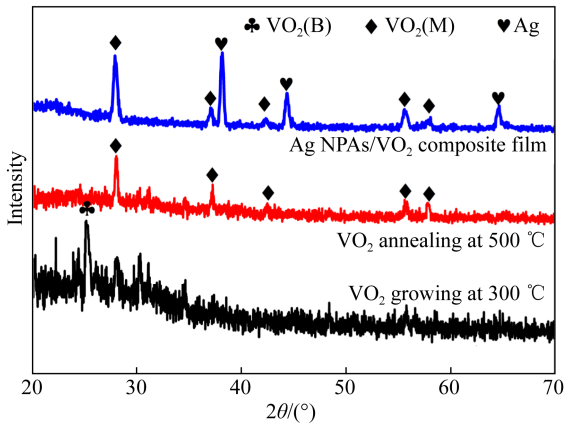
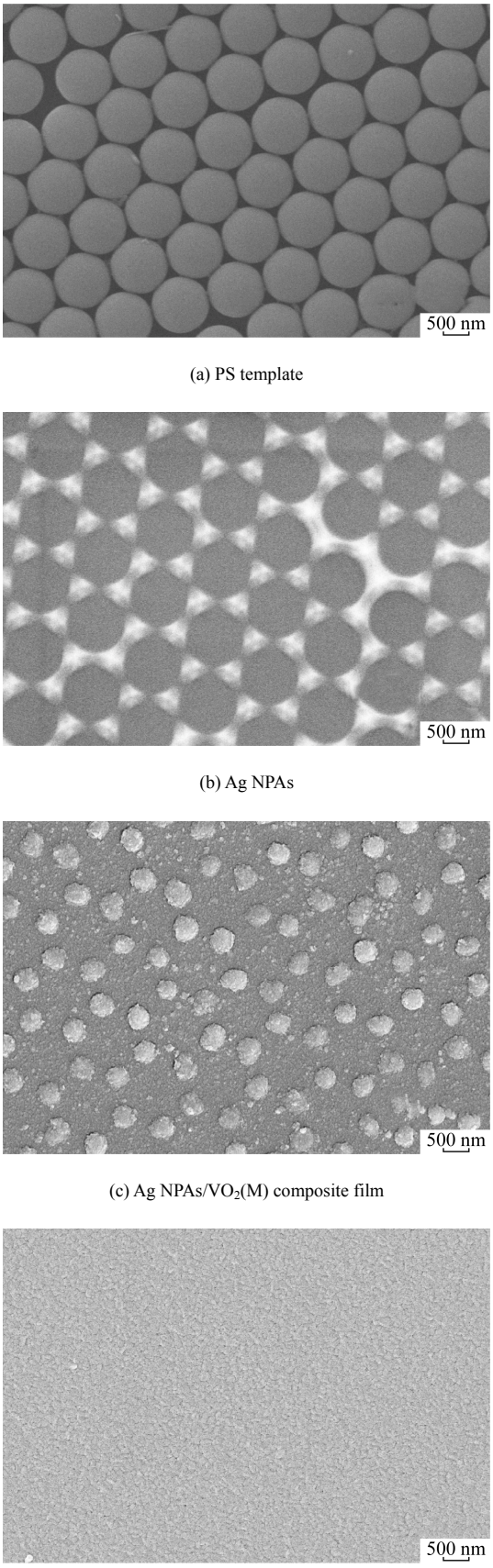


图 2　薄膜样品的 GIXRD 谱

Fig. 2　Glancing incidence XRD patterns of the film samples

2.2　显微结构分析

实验过程中制备的 PS 模板，如图 3a 所示。该模板是一个六角密排的单层结构支撑在 SiO_2 衬底上，PS 球的粒径为 1 080 nm。以 PS 球体之间的空隙作为模板来生成特定大小的岛屿颗粒。通过去除



(a) PS template

(b) Ag NPAs

(c) Ag NPAs/VO_2(M) composite film

(d) Pure VO_2(M) film

图 3　样品的 FESEM 照片

Fig. 3　FESEM images of samples

PS 球，得到由三角形 Ag 粒子组成典型六边形图案的二维纳米颗粒阵列结构的 Ag NPAs，如图 3b 所示。然后将 VO_2(M)膜涂覆在 Ag NPAs 上，形成 Ag NPAs/VO_2 复合材料，如图 3c 所示。图 3d 为纯 VO_2(M)薄膜。对于嵌入的 Ag 纳米颗粒的度量可以通过 PS 模板来几何定义。在一个平面内，Ag 粒子质点近似看成一个等边三角形，其面积(S)可以通过式(1)估算：

$$S=(\sqrt{3}-\frac{\pi}{2})R^2=0.161R^2 \tag{1}$$

其中：R 是模板 PS 球半径。Ag 粒子的高度(h=50 nm)不受 PS 模板的限制，但是等于所蒸镀 Ag 薄膜的厚度。根据 Ag 纳米颗粒的面外高度和面内面积，通过式(2)计算出 Ag 纳米颗粒的体积(V)以及 Ag 占复合薄膜中的体积分数 φ：

$$\begin{cases} V=hS \\ \varphi=\dfrac{V}{V+\sqrt{3}HR^2} \end{cases} \tag{2}$$

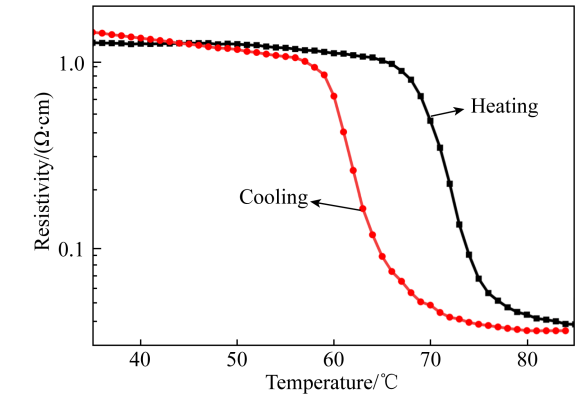
其中：H 为 VO_2 薄膜的厚度，为 200 nm。根据式(1)和式(2)，得到复合薄膜 Ag 的体积分数为 2.27%，Ag 纳米颗粒的体积为 2.38×10^6 nm^3。在此基础上，在 VO_2(M)薄膜中嵌埋体积分数为 2.27%的典型六边形图案二维纳米颗粒阵列结构的 Ag NPAs。

2.3 电学性能分析

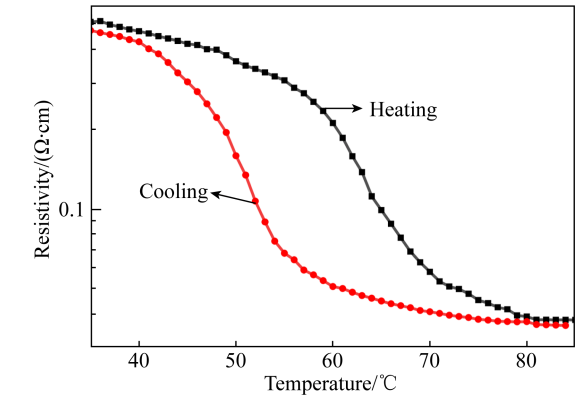
为了研究 Ag NPAs 进入 VO_2(M)对其 T_C 的影响，用四探针技术测量样品与温度相关的 ρ，如图 4a 和图 4b 所示。图 4c 和图 4d 分别为纯 VO_2(M)膜和 Ag NPAs/VO_2 复合膜对应的 ρ–温度曲线的一阶导数。2 个样品存在明显的热滞后现象。加入 Ag NPAs 后，热滞回线的幅度明显降低。Ag NPAs/VO_2 复合膜的 ρ 值低于纯 VO_2(M)膜。室温下，纯 VO_2(M)膜和 Ag NPAs/VO_2 复合膜的 ρ 值分别是 1.05 Ω·cm 和 0.52 Ω·cm。随着温度增加，观察到 ρ 在很小的温度范围内发生近 2 个数量级的变化，表明发生绝缘体到金属转变。为了准确地确定 T_C，采用 Gauss 拟合峰值法分别确定加热和冷却时的相变点 $T_{C\text{-}h}$ 和 $T_{C\text{-}c}$，绝缘体–金属转变温度定义为热滞回线的中心[28]：

$$T_C=\frac{T_{C\text{-}h}+T_{C\text{-}c}}{2} \tag{3}$$

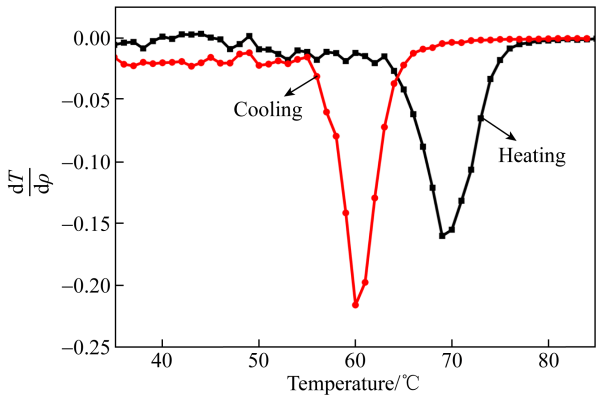
纯 VO_2(M)膜和 Ag NPAs/VO_2 复合膜的 T_C 分别为 65 ℃和 55 ℃，这是由于在 Ag NPAs/VO_2 复合膜中注入了更多的自由电子[29]。



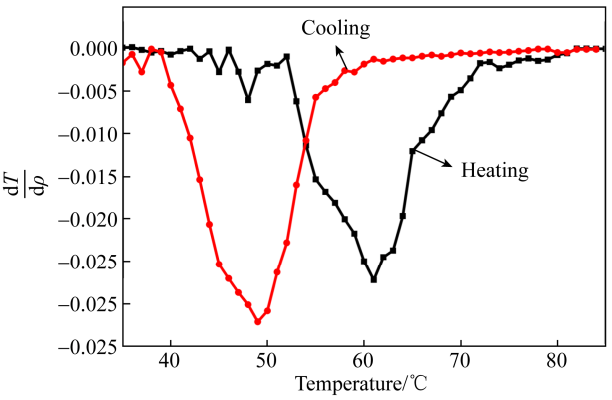
(a) Pure VO_2(M) film



(b) Ag NPAs/VO_2(M) composite film



(c) Pure VO_2(M) film



(d) Ag NPAs/VO_2(M) composite film

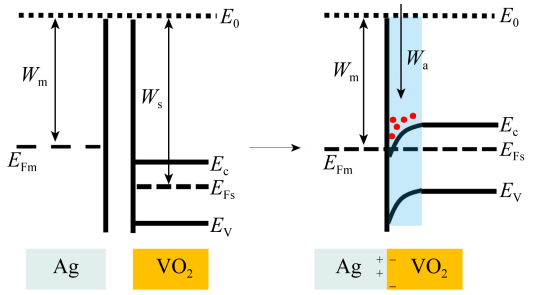
图 4 样品的电阻率–温度曲线及对应的一阶微分图

Fig. 4 Samples resistivity (ρ)–temperature curves and corresponding first-order differential data line chart

上述现象可以根据文献[29]等理论解释，VO_2(M)中自由电子浓度的升高将在较低的温度下引发相变。当 Ag 纳米颗粒与 VO_2(M)膜接触时，形成一个纳米金属–半导体结，结的形成通常伴随着电荷的流动[17]。为了明确自由电荷流动方向，应该考虑 2 种材料的能量图，如图 5a 所示。E_0 是作为参考的真空能级。Ag 的功函数(W_m)为 4.63 eV[30]，远低于 n 型半导体 VO_2(M)薄膜(W_s=5.4 eV)[17, 30]，当 2 种材料接触时，电子将从 Ag 流向 VO_2(M)，直到它们的 Fermi 能级 E_{Fm} 和 E_{Fs} 对齐，导致结位置吸收能量(W_a)[17,31]，如图 5b 所示。单位面积吸收的能量与注入到半导体中的电子数成正比。然而，自由电子从金属 Ag 注入到 VO_2(M)薄膜[31]，只能延伸到几十纳米厚的半导体薄膜中[17]。因此增大金属 Ag 与 VO_2(M)薄膜的接触面积，有利于提高注入到 VO_2(M)薄膜自由电子数量，增大结位置的能量吸收[26]。薄膜发生相变所需要的总能量 W 可以由式(4)计算：

$$W = W_e + W_a \tag{4}$$

其中：W_e 为外部加热时提供的能量，对应于 T_C。为了减小 W，在增加额外的能量 W_a 后，有必要降低 W_e。结果表明：加入 Ag NPAs 后 T_C 明显降低。对于样品 S_1，T_C 降低的机理是随着 Ag NPAs 的注入，使自由电子从 Ag 注入 VO_2(M)膜中，在纳米金属–半导体结位置吸收能量，从而降低了 T_C。



(a) Before contact　　(b) After contact

E_0 is the vacuum level; E_{Fm} and E_{Fs} are the Fermi levels of Ag and VO_2, respectively; E_c and E_v are the conduction band (CB) and valence band (VB) of VO_2, respectively; W_m and W_s are work functions of Ag and VO_2, respectively; W_a is the energy absorbed in the contact region when electrons are injected from Ag to VO_2.

图 5　Ag 与 VO_2 的能带

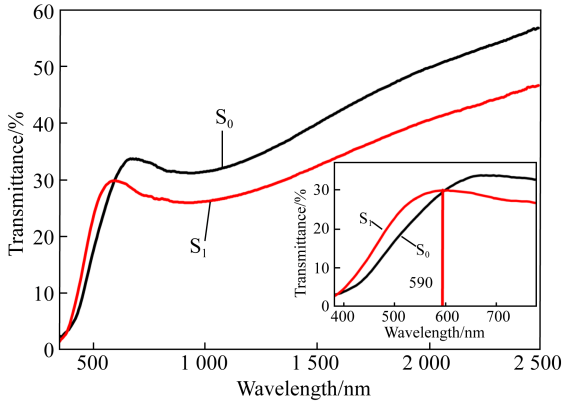
Fig. 5　Band diagram of Ag and VO_2

2.4　光学性能分析

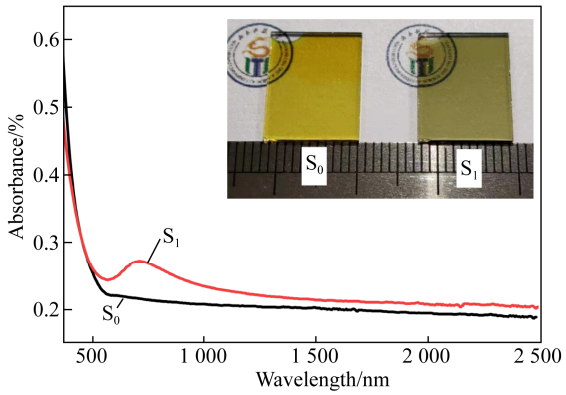
如图 6a 所示，纯 VO_2(M)膜(样品 S_0)与 Ag NPAs/VO_2 复合膜(样品 S_1)在 350~2 500 nm 波段范围内光谱透射比表现出明显差异，尤其是在红外(780~2 500 nm)波段，样品 S_0 明显高于样品 S_1，这是因为 Ag NPAs 嵌埋增大了薄膜平均厚度[21]。而对于可见光区域(图 6a 右下角插图)，在 590~780 nm 波段样品 S_1 光谱透过率下降，这是由于 Ag NPAs 对此波段的光共振吸收所致[26](图 6b)，但是在低波长(390~590 nm)样品 S_1 可见光透过率上升。综合来看，通过可见光透过率积分式(5)[2]，可以获得样品在可见光波段的平均透过率($T_{lum}(S_0)$=23.20%、$T_{lum}(S_1)$=23.17%)：

$$T_{lum} = \frac{\int \varphi_{lum}(\lambda) T(\lambda) \mathrm{d}\lambda}{\int \varphi_{lum}(\lambda) \mathrm{d}\lambda} \tag{5}$$

其中：$T(\lambda)$是所测得的特定波长下样品透射光谱百分比；$\varphi_{lum}(\lambda)$是人类眼睛标准的明视觉发光效率函数。由此来看，虽然在特定的棕黄色(590~750 nm)[26]波段的透过率下降，但是整个可见波段的透过率几乎保持不变。因此将 Ag NPAs 嵌入 VO_2 薄膜，不影响薄膜对整个可见光波段的平均透过率，同时改变了纯 VO_2 薄膜因电子跃迁穿过 V 3*d* 和 O 2*p* 之间的间隙(2.5 eV)，而造成短波段(496 nm)的强吸收所呈现出互补色，即棕黄色[27]，如图 6b 右上角插图所示，这将有利于 VO_2 薄膜在智能窗等方面的应用。



(a) Transmittance spectra



(b) Absorbance spectra

图 6　样品在室温下的光学性能

Fig. 6　Optical properties of samples at room temperature

3 结论

采用自组装的 PS 模板，以六角密排单层膜为掩膜，将 Ag NPAs 嵌埋入 VO_2(M)膜中形成复合薄膜。与所制备的纯 VO_2(M)薄膜相比，T_C 从 65 ℃降低到 55 ℃。结合 Ag/VO_2(M)的能带分析，阐述了向 VO_2(M)膜中注入了更多的自由电子，导致在其内部金属–半导体结位置吸收更多的能量，触发相变在较低温度处发生的机理。通过嵌埋 Ag NPAs，薄膜对 590~750 nm 处波段进行强吸收，棕黄色光被稀释，薄膜的颜色被改变。Ag NPAs/VO_2(M)膜同时满足降低 T_C 和稀释颜色的要求。

参考文献:

[1] BABULANAM S M, ERIKSSON T S, NIKLASSON G A, et al. Thermochromic VO_2 films for energy-efficient windows[J]. Sol Energy Mater, 1987, 16(5): 347–363.

[2] CHANG T C, CAO X, BAO S H, et al. Review on thermochromic vanadium dioxide based smart coating: From lab to commercial application[J]. Adv Manuf, 2018, 6(1): 1–19.

[3] 陈长, 曹传祥, 罗宏杰, 等. 二氧化钒智能节能窗: 从镀膜玻璃到节能发电一体化窗[J]. 科学通报, 2016, 61(15): 1661–1678.
CHEN Chang, CAO Chuanxiang, LUO Hongjie, et al. Chin Sci Bull (in Chinese), 2016, 61(15): 1661–1678.

[4] CUI Y, KE Y, LIU C, et al. Thermochromic VO_2 for energy-effificient smart windows[J]. Joule, 2018, 2: 1–40.

[5] KIM Y, YU S, PARK J, et al. High-throughput roll-to-roll fabrication of flexible thermochromic coatings for smart windows with VO_2 nanoparticles[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(13): 3451–3458.

[6] CHEN S, WANG Z, REN H, et al. Gate-controlled VO_2 phase transition for high-performance smart windows[J]. Sci Adv, 2019, 5(3): 6815.

[7] FALLAH V M, MIRKAZEMI S M, EFTEKHARI Y B. Structural, morphological and optical properties of W-doped VO_2 thin films prepared by sol–gel spin coating method[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2019, 16(3): 943–950.

[8] GUAN H, ZHANG D, JIN J, et al. Thickness dependence of Cr-doped VO_2 thin films deposition by reactive pulsed magnetron sputtering[C]//Tenth International Conference on Thin Film Physics and Applications. Qingdao, China: International Society for Optics and Photonics, 2019, 11064.

[9] CHEN X, WU M, LIU X, et al. Tuning the doping ratio and phase transition temperature of VO_2 thin film by dual-target Co-sputtering[J]. Nanomaterials, 2019, 9(6): 834.

[10] HU L, TAO H, CHEN G, et al. Porous W-doped VO_2 films with simultaneously enhanced visible transparency and thermochromic properties[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2016, 77(1): 85–93.

[11] ZHOU L, HU M, SONG X, et al. Double-layer VO_2 thin film patterned by SiO_2 spheres with improved thermochromic properties for smart windows[J]. Appl Phys A, 2019, 125(1): 19.

[12] KE Y, BALIN I, WANG N, et al. Two-dimensional SiO_2/VO_2 photonic crystals with statically visible and dynamically infrared modulated for smart window deployment[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(48): 33112–33120.

[13] LIANG J, LI P, SONG X, et al. The fabrication and visible-near-infrared optical modulation of vanadium dioxide/silicon dioxide composite photonic crystal structure[J]. Appl Phys A, 2017, 123(12): 794.

[14] 李景朋. Au 三角纳米颗粒阵列/VO_2 复合结构的制备及其共振特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
LI Jingpeng. Preparation and resonance characteristics of Au triangular nanoparticle array/VO_2 composite structure (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2016.

[15] KOCER H, BUTUN S, BANAR B, et al. Thermal tuning of infrared resonant absorbers based on hybrid gold-VO_2 nanostructures[J]. Appl Phys Lett, 2015, 106(16): 161104.

[16] 刘星. Au/VO_2 复合结构纳米颗粒阵列的制备及其共振特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
LIU Xing. Preparation and resonance characteristics of Au/VO_2 composite structure nanoparticle array (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2015.

[17] XU G, HUANG C, TAZAWA M, et al. Tunable optical properties of nano-Au on vanadium dioxide[J]. Opt Commun, 2009, 282(5): 896–902.

[18] KANAA J B K, NDJAKAC J M, NGOMA B D, et al. Thermochromic nanocrystalline Au-VO_2 composite thin films prepared by radiofrequency inverted cylindrical magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(6):1641–1647.

[19] LONG S, CAO X, HUANG R, et al, Self-template synthesis of nano-porous VO_2-based films: localized surface plasmon resonance and enhanced optical performance for solar glazing application[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(25): 22692–22702.

[20] ZHENG P, TANG H, LIU B, et al. Origin of strong and narrow localized surface plasmon resonance of copper nanocubes[J]. Nano Res, 2019, 12(1): 63–68.

[21] LIANG J, GUO J, ZHAO Y, et al. The effects of surface plasmon resonance coupling effect on the solar energy modulation under high transmittance of VO_2 nanostructure[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2019, 119: 1–7.

[22] LACKNER F, SCHIFFMANN A, LASSERUS M, et al. Helium nanodroplet assisted synthesis of bimetallic Ag@Au nanoparticles with tunable localized surface plasmon resonance[J]. Eur Phys J D, 2019, 73(5): 104.

[23] ZHU A, GAO R, ZHAO X, et al. Site-selective growth of Ag nanoparticles controlled by localized surface plasmon resonance of nanobowl arrays[J]. Nanoscale, 2019, 11(14): 6576–6583.

[24] MANDAL A, CHAUDHURI P. Controlling the absorption spectrum within a thin amorphous silicon layer by using the size dependent plasmonic behaviour of silver nanoparticles[J]. J Renewable Sustainable Energy, 2013, 5(3): 031614.

[25] AMIRJANI A, HAGHSHENAS D F. Facile and on-line colorimetric detection of Hg^{2+} based on localized surface plasmon resonance (LSPR) of Ag nanotriangles[J]. Talanta, 2019, 192: 418–423.

[26] MU H, LV J, LIU C, et al. Localized surface plasmon resonance properties of Ag nanorod arrays on graphenecoated Au substrate[J]. Opt Commun, 2017, 402(1): 216–220.

[27] 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): 11723–11729.

[28] LONG S, CAO X, SUN G, et al. Effects of V_2O_3 buffer layers on sputtered VO_2 smart windows: Improved thermochromic properties, tunable width of hysteresis loops and enhanced durability[J]. Appl Surf Sci, 2018, 441: 764–772.

[29] ZYLBERSZTEJN A, MOTT N F. Metal-insulator transition in vanadium dioxide[J]. Phys Rev B, 1975, 11(11): 4383.

[30] CHEN L, CUI Y, SHI S, et al. Exploring the work function variability and structural stability of VO_2(110) surface upon noble metal (Ag, Au, Pt) adsorption and incorporation[J]. Appl Surf Sci, 2018, 450: 318–327.

[31] GROSSE K L, POP E, KING W P, et al. Nanometer-scale temperature imaging for independent observation of Joule and Peltier effects in phase change memory devices[J]. Rev Sci Instrum, 2014, 85(9): 147.