第 49 卷第 6 期
2021 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 6
June，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200608

热处理 V 膜制备 VO_2 薄膜的结构和光电性能

袁文辉[1]，刘保顺[2]

(1. 武汉高芯科技有限公司，武汉 430205；2. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室，武汉理工大学，武汉 430070)

摘 要：先用磁控溅射法在石英玻璃基片上制备了金属 V 膜，然后经过真空退火处理被转变为 VO_2 薄膜。研究了退火温度对 VO_2 薄膜表面形貌、晶体结构、光学性能和电学性能的影响。结果表明：随着退火温度由 300 ℃增加到 450 ℃，VO_2 薄膜的结晶度明显增加。退火温度在 400 ℃和 450 ℃制备的样品是高纯 M 相单斜结构，晶粒发育较好，晶界清晰。不同温度退火的样品的表面 V 元素包含由 4+和 5+态，5+态的出现是由于表面 V 元素受环境中氧化导致。虽然退火温度的改变对 VO_2 薄膜的可见光透过率无明显影响，但是可以改善对太阳光的调节效率。VO_2 薄膜半导体–金属相变温度和半导体相的电阻随热处理温度增加而增加，在 400 ℃和 450 ℃退火样品电阻相变前后的变化幅度可达 2 个数量级，450 ℃退火制备样品的滞后宽度和半导体金属相变临界温度分别为 14.6 ℃和 61.0 ℃。

关键词：二氧化钒薄膜；磁控溅射；真空退火；半导体–金属相变
中图分类号：O484.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1151–06
网络出版时间：2021–04–06

Structure and Optical–Electric Properties of VO_2 Films Prepared by Annealing V Films

YUAN Wenhui[1], *LIU Baoshun*[2]
(1. Wuhan Global Sensor Technology Co. Ltd., Wuhan 430205, China;
2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Metal V films were prepared on quartz substrates *via* magnetron sputtering, and then converted to VO_2 films *via* vacuum annealing. The effect of annealing temperature on the surface morphologies, crystalline structures, optical properties and electric properties of VO_2 films was investigated. The results show that the crystallinity of the films increases with the increase of annealing temperature from 300 ℃ to 450 ℃. The films annealed at 400 ℃ and 450 ℃ are a pure monoclinic phase. The grains grow better and the grain boundaries are clear. The valent states of V element for different samples include +4 and +5 states. The presence of V^{5+} in the films is due to the oxidation in atmosphere. The annealing temperature has little effect on the visible transmittance, but the solar modulation efficiency increases. The metal-insulator transition (MIT) temperature and the resistance of semiconductor phase increase with increasing the annealing temperature. The resistance change amplitude across the MIT for the films annealed at 400 ℃ and 450 ℃ is more than 2 orders of magnitude. The hysteresis width and the MIT temperature of the film annealed at 450 ℃ are 14.6 ℃ and 61.0 ℃, respectively.

Keywords: vanadium dioxide films; magnetron sputtering; vacuum post-annealing; semiconductor–metal transition

进入新世纪以来，能源和环境问题是人类所面临的两大挑战。随着我国经济社会的发展，能源消耗的快速增长和由此产生的环境污染所形成的安全问题已不容忽视。开源和节流是解决能源问题的总体指导方针，在开发可持续绿色能源之外，也需发展有效的节能技术。以我国为例，在现阶段的能源

收稿日期：2020–08–16。　修订日期：2020–09–15。
基金项目：国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2017YFE0192600)；国家自然科学基金面上项目(51772230)。
第一作者：袁文辉(1984—)，男，硕士，高级工程师。
通信作者：刘保顺(1977—)，男，博士，研究员。

Received date: 2020–08–16.　**Revised date:** 2020–09–15.
First author: YUAN Wenhui(1984–), male, Master, Senior Engineer.
E-mail: 110yuanwenhui@163.com
Corresponding author: LIU Baoshun(1977–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: bshliu@whut.edu.cn

消耗结构中，建筑能源消耗占总能源消耗的比例为30%~40%[1–2]，建筑节能技术一直都是全球所关注的重点研究领域。建筑能源消耗主要来源于空调和照明用电，由于玻璃热导相对较大且其厚度较薄，玻璃窗是建筑节能的薄弱环节。据统计，与玻璃窗户相关的能量消耗占建筑能源总消耗的45%以上[3]。由此可知，通过对建筑玻璃进行加工改性使其具有节能特性是非常必要的。

通过在玻璃基板上沉积金属或透明导电膜可以调节玻璃红外反射和辐射率，从而达到节能的效果。现有玻璃基节能薄膜大多采用 Ag 系薄膜，具有成本昂贵，节能效果不能对环境激励作出智能反应的缺点，限制了其在一些地区的应用。相对于这种“静态”节能薄膜，人们更期望一种光学性质能够随环境变化而智能调节的功能薄膜材料[4]。温度升高时，此薄膜会增加对太阳光谱红外线的反射，阻止太阳光热量进入室内；温度降低时，则可以转变为对太阳光高透过，允许太阳光热量进入室内。

VO_2 材料在较低温度下，可以发生金属–绝缘体可逆转变(MIT)，伴随有电导率和近红外光学性能的突变。在低温半导体态时，VO_2 对近红外太阳光的透过率很高[5–6]；当转变为高温金属态时，其在近红外太阳光的透过率大幅降低。VO_2 的这种热致变色特性使其有望成为智能节能窗用关键功能材料，近年来在全球范围内被广泛研究[4]。VO_2 的金属–绝缘体转变也可以被应用于其他领域，包括太赫兹开关等集成式太赫兹功能器件[7]、电致光开关器件[8]、多光谱伪装材料[9]和激光防护材料等[10]。

人们发展了多种方法在玻璃上制备 VO_2 薄膜，包括水热法[11–12]、化学气相沉积法[13–14]、物理气相沉积法[15–16]和溶胶–凝胶法[17]。磁控溅射法是一种广泛使用的物理气相沉积法，采用金属 V 或者氧化物靶，通过控制反应气氛和基片温度可以获得具有 MIT 功能的 VO_2 薄膜[18–19]。使用磁控溅射一步法制备 VO_2 薄膜通常需要较高的衬底温度和较低的溅射速率以获得良好的结晶性能。本工作首先采用磁控溅射法在石英玻璃基片上快速制备了金属 V 膜，然后在真空中退火得到具有较好 MIT 特性的 VO_2 薄膜。研究了热处理温度对 VO_2 薄膜表面形貌、晶体结构、化学成分、光学性能和电学性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用纯度为 99.99%金属钒靶(ϕ56×5)，使用北京中科科仪 JD-500 型磁控溅射仪制备金属 V 膜。将清洗干净的石英玻璃基片放置于磁控溅射真空腔内样品托盘上，关闭真空室舱门。先开启机械泵，将真空室内真空度调至 10 Pa 以下，再开启分子泵将真空度调至所需背底真空(优于 3×10^{-3} Pa)，然后调控质量流量计通入纯度为 4N 的纯 Ar 溅射气体，控制工作气压为 0.1 Pa，调节溅射功率为 75 W，先对钒靶进行预溅射 15 min 清洁靶材，然后，固定功率不变，通过改变溅射时间在石英玻璃基底上制备不同厚度纯金属 V 膜。最后，将金属 V 膜放入真空管式退火炉进行退火。先将炉内温度升高到所需温度，同时使用机械泵抽真空。当管式炉内的真空度达到 10 Pa 后，依次关闭抽气阀门和真空泵。样品在不同的温度下退火 1 h，自然冷却后取出样品进行后续表征。

1.2 样品表征

采用荷兰 PANalytical 公司的 Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)和英国 Renishaw 公司的 InVia 型激光共聚焦显微 Raman 光谱仪分析薄膜的物相组成。采用德国 Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜样品的表面形貌。采用美国赛默飞世尔科技有限公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对 VO_2 薄膜表面组分进行定性和半定量分析。

1.3 光学系能和电学性能表征

采用四电极法测试 VO_2 随温度变化的热滞回线。利用美国 INSTEC 公司的配有测电阻用四探针的变温台对样品的测试温度进行控制，薄膜的实际温度采用美国 FLIR 公司的 E60 型的红外热辐射成像仪进行校准。为了准确地获得 VO_2 薄膜的电阻，通过离子溅射法在 VO_2 薄膜上先制备 2 个 Au 电极，中间留有 0.2 mm 的空隙用于样品电阻的测试。薄膜的电阻采用美国 keithley 公司 2450 型源表进行测试。使用日本岛津公司的 UV-3600 型紫外可见近红外分光光度计(UV-Vis-NIR)对 VO_2 薄膜的在 20 ℃和 90 ℃光学透过率进行测试。利用式(1)~式(2)对 VO_2 薄膜的可见光(380~780 nm)平均透过率(T_{lum})/全太阳光谱(300~2 500 nm)平均透过率(T_{sol})和太阳能调制效率(ΔT_{sol})进行计算：

$$T_{lum}=\frac{\int\varphi_{lum}(\lambda)T(\lambda)\mathrm{d}\lambda}{\int\varphi_{lum}(\lambda)\mathrm{d}\lambda} \tag{1}$$

$$T_{sol}=\frac{\int\varphi_{sol}(\lambda)T(\lambda)\mathrm{d}\lambda}{\int\varphi_{sol}(\lambda)\mathrm{d}\lambda} \tag{2}$$

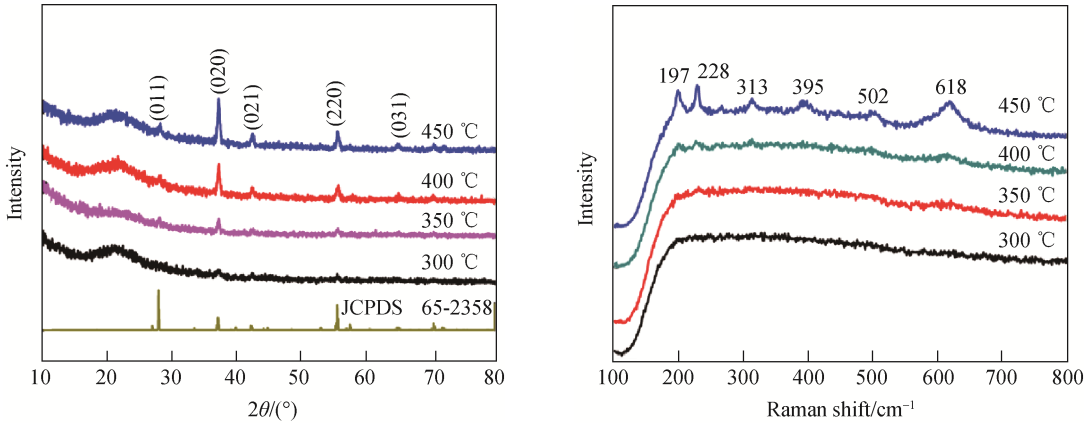
$$\Delta T_{sol}=T_{sol}(20℃)-T_{sol}(90℃) \tag{3}$$

$\varphi_{lum}(\lambda)$为人眼明视标准发光效率函数；$\varphi_{sol}(\lambda)$为空气质量为 1.5 时的太阳辐照光谱；$T(\lambda)$为薄膜在波长λ处的透过率。

2　结果与讨论

2.1　退火温度对 VO_2 薄膜晶体结构、化学成分和表面形貌的影响

图 1a 为溅射时间为 12 min 制备的金属 V 膜在不同温度下退火获得的 VO_2 薄膜的 XRD 谱。由图 1a 可见，当退火温度为 300 ℃和 350 ℃时，XRD 谱的衍射峰很弱，说明在低于 350 ℃退火而得的 VO_2 薄膜结晶效果不好，金属 V 膜可能也不能被充分氧化。当退火温度高于 350 ℃时，所制备样品的 XRD 衍射峰强度都明显提升，450 ℃退火样品的结晶度最好。XRD 谱所有衍射峰位都同 M 相 VO_2 的标准衍射峰很好对应，所有样品都呈单斜结晶相 VO_2，未出现高价和低价态的 V_2O_5 和 V_2O_3 杂相。与标准衍射峰比较可知，所制备的 VO_2 薄膜晶粒都沿(020)晶面择优取向生长。图 1b 是在不同温度退火的 VO_2 薄膜的 Raman 散射光谱。当退火温度高于 400 ℃，在 197、228、313、395、502 cm^{-1} 和 618 cm^{-1} 处出现了明显的 Raman 振动峰，这些峰都可归结于 VO_2(M)相的 Ag 对称振动模式，无其它杂相振动峰出现，也说明金属 V 膜在退火中没有形成 V_2O_5 或 V_2O_3 相，与 XRD 的表征结果一致，其中位于低频(197 cm^{-1} 和 227 cm^{-1})的振动峰对应于 V–V 振动模式，而高频处的峰与 V–O 振动模式相关联，这种对称性分配、峰位和光谱特征与先前报道的 M 相 VO_2 薄膜的 Raman 散射峰位相似[20–21]。当退火温度低于 400 ℃，Raman 散射光谱中没有出现明显的振动峰，说明较低的退火温度不能使金属 V 膜充分氧化并结晶，这也与 XRD 结果一致。



(a) XRD patterns　　(b) Raman spectra

图 1　不同退火温度下制备的 VO_2 薄膜的 XRD 谱和 Raman 光谱

Fig. 1　XRD patterns and Raman spectra of the VO_2 films annealed at different annealing temperatures

图 2 为不同温度下退火获得的 VO_2 薄膜的 V 2*p* 和 O 1*s* XPS 光电子能谱。由于自旋轨道耦合效应，所有样品的 V 2*p* 谱都分裂为 V $2p_{3/2}$ 和 V $2p_{1/2}$ 两个峰。使用 Gauss 函数对 V $2p_{3/2}$ 峰进行分峰拟合可以得到 2 个峰，分别对应于 V^{4+}和 V^{5+}两个不同价态。即使对于较低的热处理温度，300 ℃和 350 ℃，也未观察到薄膜表面存在更低价 V 元素。由于 XPS 是一种表面探测技术，图 2a 和图 2b 的测试结果并不能说明 V 金属薄膜被全部氧化，只能归结为表面一层金属 V 的氧化。所有样品中的 V 元素主要以+4 价形式存在，V^{4+}元素和 V^{5+}元素相对含量随着热处理温度的升高无规律可循。结合着 XRD 谱和 Raman 光谱的分析结果可知，在高于 400 ℃退火，真空中残留氧可以扩散到金属 V 膜的内部，从而在整体上使其氧化为 VO_2 态，表面存在的 V^{5+}元素是空气中氧对 VO_2 表面的过氧化导致。

图 3 为不同温度下退火处理制备 VO_2 薄膜的 SEM 照片。由图 3 可见，随着退火温度的升高，薄膜中的晶粒粒径总体上逐渐增大，这与文献[22]报道的一致。当退火温度为 300 ℃时，样品表面没有出现明显晶粒，此时样品还没有完全结晶，说明该样品还未被充分氧化。当退火温度升至 350 ℃，样品表面出现了较小的晶粒，颗粒间界面不清，说明金属 V 膜在此温度下开始被氧化结晶，这同 XRD 和 Raman 光谱的分析结果一致。当退火温度升高到 400 ℃，薄膜表面的结晶颗粒明显长大，颗粒间的晶界趋于清晰，结晶度变好。继续升高退火温度使 VO_2 薄膜的晶粒长的更大。450 ℃退火的样品的晶

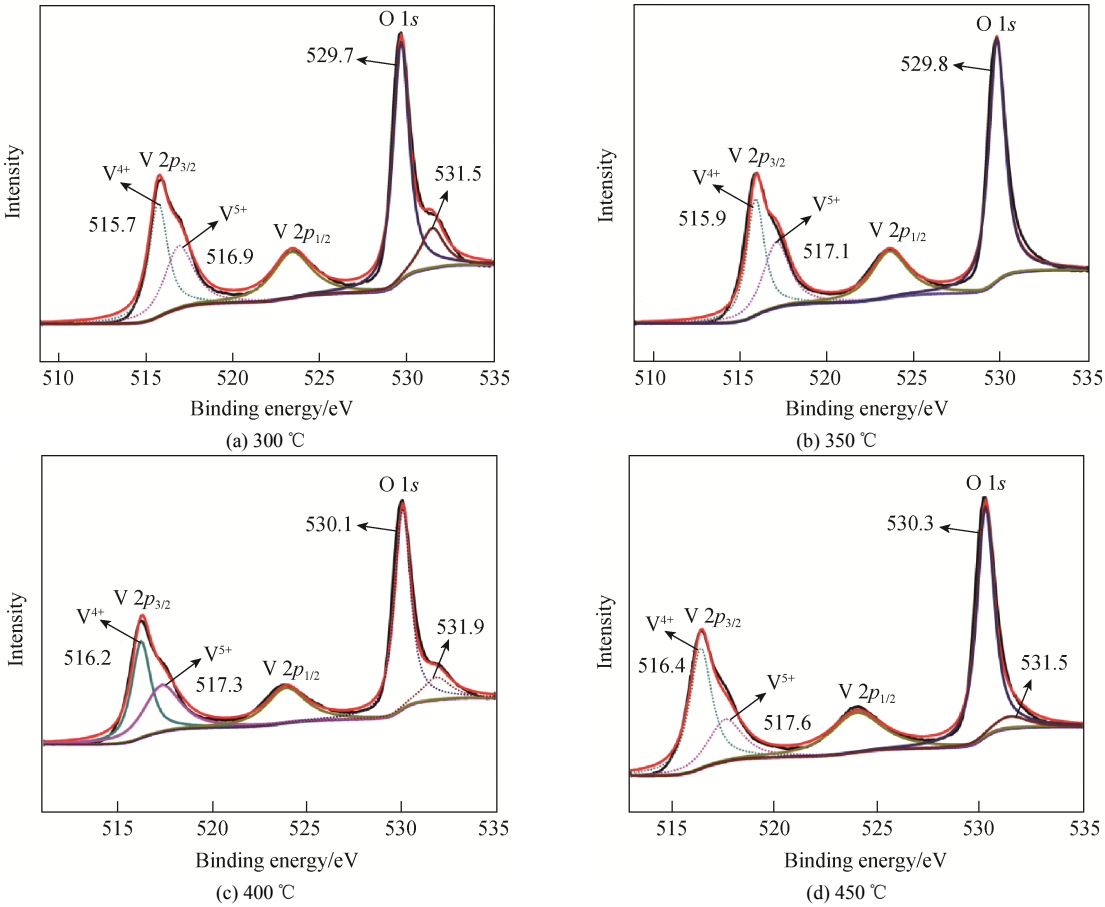


图 2 不同温度退火处理制备的 VO_2 薄膜的 V 2*p* 和 O 1*s* XPS 谱

Fig. 2 V 2*p* and O 1*s* XPS patterns of VO_2 thin films prepared by heat treatment at different temperatures

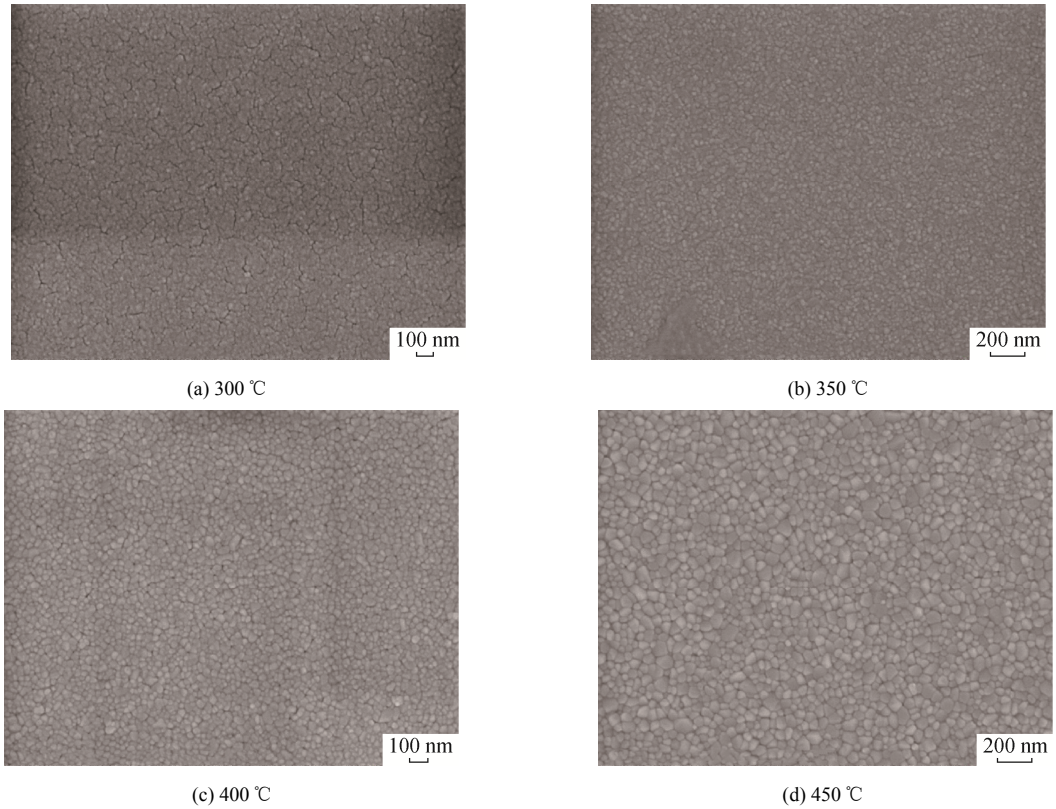


图 3 不同温度下退火制备的 VO_2 薄膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of VO_2 films prepared by heat treatment at different temperatures

粒为棱角分明的 VO_2 大晶粒，颗粒和颗粒间接触紧密，这主要是因为在较高温度下原子扩散速率较快，颗粒生长通过 van der Waals 熟化机制进行，小颗粒逐步消失，大颗粒长大，这样的生长过程有效地降低了界面能。

表 1　不同温度下退火制备的 VO_2 薄膜的热致变色性能

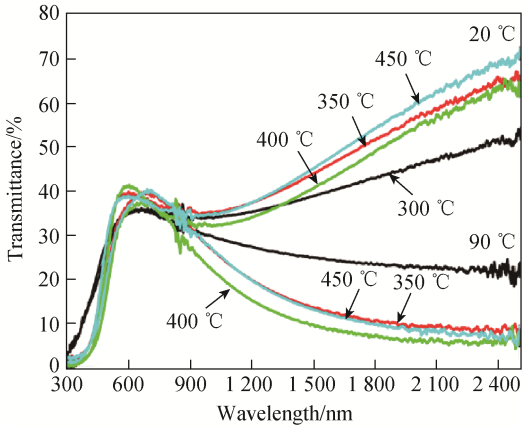
Table 1　Thermochromic properties of TiO_2 films prepared by annealing at different temperatures

Annealing temperature/ ℃	T_{lum}(20 ℃)	T_{lum}(90 ℃)	ΔT_{sol}/%	ΔT(2 500)/%
300	33.0	32.4	3.9	31.6
350	37.0	32.4	8.1	56.9
400	37.1	30.4	9.7	56.1
450	36.7	31.6	10.0	63.2

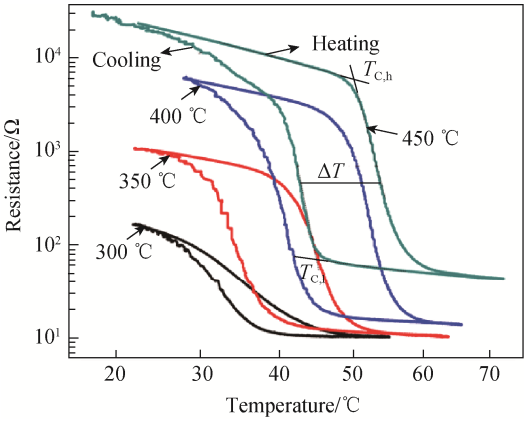
T_{lum}(20 ℃)：Average visible transmittances of the VO_2 films at 20 ℃; T_{lum}(90 ℃): Average visible transmittances of the VO_2 films at 90 ℃; ΔT_{sol}: Modulation efficiency of the VO_2 films before and after the metal insulator transition (MIT); ΔT(2500)：Transmittance change at 2 500 nm before and after the MIT.

图 4a 为不同退火温度制备的 VO_2 薄膜在低温(20 ℃)和高温(90 ℃)态测试的紫外–可见–近红外光谱。所有样品的低温态在近红外光区有较高透过率，其高温态的近红外透过率变低，呈现出随温度变化智能调光的效果。由图 4a 可见，随着退火温度的增加，MIT 转变前后的光学性能变化幅度增加。表 1 为由式(1)和式(2)计算的热致变色性能。由表 1 可见，当 VO_2 薄膜从低温半导体体相转变为高温金属相后，其综合透过率有所降低，太阳能综合调节效率和在 2 500 nm 处的透过率变化都随着退火温度提升而增加。当退火温度为 450 ℃时，VO_2 薄膜的对 2 500 nm 红外线的调节高达 63.2%，太阳能调节效率也可达 10%，说明该温度下退火制备的 VO_2 薄膜具有较好的 MIT 性质。

图 4b 为不同温度下退火的 VO_2 薄膜的电阻–温度热滞回线。由图 4b 可见，在从低温到高温程序控制升温中，半导体相 VO_2 薄膜电阻随着温度升高而逐渐减小，具有负温度系数特性，体现出活化特征，这主要是因为半导体相 VO_2 材料的载流子浓度随温度增加而增加。当达到 MIT 转变温度时，薄膜的电阻随温度变化呈现出明显突变，发生了半导体相到金属相的转变，对应着 VO_2 薄膜从单斜相到四方相的一级热力学相变。继续升高温度时，待 MIT 转变完成后，可以看到金属相的电阻随温度的变化不再明显。在降温过程中，金属相又可逆地转变为半导体相。所有 VO_2 薄膜的电阻–温度曲线都呈现了热滞特性。在升温过程和降温过程中的 MIT 温度可以从电阻突变点直接获得，VO_2 薄膜的 MIT 转变温度 T_C 可以取升降温 MIT 温度的算术平均值，热滞宽度通过升降温电阻突变中间温度之差获得(图 4b)。



(a) UV-Vis-NIR spectra



(b) Resistance–temperature curves

图 4 (a)　不同温度下退火制备的 VO_2 薄膜的在 20 ℃和 90 ℃的紫外–可见–近红外光谱和电阻–温度曲线

Fig. 4　Ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) spectra of VO_2 thin films measured at 20 ℃ and 90 ℃and resistance–temperature curves

表 2 为不同温度下退火制备的 VO_2 薄膜样品的 MIT 转变温度和热滞后宽度。随着退火温度的升高，VO_2 薄膜低温半导体态的电阻增大。对于 300 ℃热处理制备的样品，其在 30 ℃时的电阻只有 100 Ω，但也具有一定的 MIT 转变属性，说明该温度下退火样品是金属 V 和半导体 VO_2 相的复合物。由表 1 可见，MIT 转变温度随着退火温度升高而增加，转变的陡峭度也增加，由此可知 VO_2 相的纯度和结晶度逐渐变好。VO_2 薄膜电阻温度热滞回线的宽度同晶粒大小分布有关，450 ℃制备样品热致宽度达到了 14.6 ℃，而 300 ℃退火样品的热致宽度较窄，只有

6.3 ℃(表 2)，这同 SEM 观察结果一致，300 ℃退火的 VO_2 颗粒的粒径分布均匀，450 ℃退火样品的颗粒尺寸分布较大。随着退火温度的升高，VO_2 的薄膜的 MIT 转变温度从 47 ℃增加大 61 ℃，这也表明了热处理温度的升高有助于提升薄膜的结晶度，减少缺陷。450 ℃热处理样品的 MIT 转变温度最接近体相单晶材料。因而，综合前面晶体结构、形貌和性能的测试分析结果，400 ℃~450 ℃是较为合理的退火温度，能够得到质量较好的 VO_2 薄膜。

表 2 金属–绝缘体转变温度和滞后宽度

Table 2 Metal–insulator transition temperature and hysteresis width

Annealing temperature/ ℃	T_C/ ℃	$T_{C,h}$/ ℃	$T_{C,l}$/ ℃	ΔT/ ℃
300	47	49.8	43.46	6.3
350	50	54.7	44.00	10.7
400	59	62.8	55.20	7.6
450	61	68.3	53.72	14.6

T_C: Critical MIT temperatures of the VO_2 films; $T_{C,h}$: Critical MIT temperatures of the VO_2 films upon heating; $T_{C,l}$: Critical MIT temperatures of the VO_2 films upon cooling; ΔT: Hysteresis width of the resistance- temperature curves.

3 结论

通过对磁控溅射法制备的金属 V 膜进行真空退火制备了具有热致变色性能的 VO_2 薄膜材料。随着退火温度的升高，VO_2 薄膜粒径逐渐增大，可见光透过率和太阳能调节效率都先增大后减小。VO_2 薄膜的 MIT 温度增大，MIT 幅度增加。最佳的真空退火温度在 400～450 ℃。450 ℃退火得到的 VO_2 薄膜的 MIT 滞后宽度为 14.6 ℃，MIT 温度为 61 ℃，太阳能调节效率达 10%，综合透过率接近 37%，近红外调节能力为 63%。

参考文献:

[1] HUOVILA P. Buildings and climate change: Status, challenges, and opportunities[M]. Paris: United Nations Environment Programme, 2007: 1–30.

[2] GAO Y F, LUO H J, ZHANG Z T, et al. Nanoceramic VO_2 thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing[J]. Nano Energy, 2012, 1: 221–246.

[3] PÁSZTORY Z, GORBACHEVA G, CZIMONDOR D, et al. The effects of windows and reduced night temperature on the heating energy demand in different regions of Russia [J]. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2018, 371: 012050.

[4] BAHULANAM S M, ERIKSSON T S, NIKLASSON G A, et al. Thermochromic VO_2 films for energy-efficient windows[J]. Sol Energ Mater, 1987, 16: 347–363.

[5] KANG M, KIM S W, RYU J-M, et al. Optical properties for the Mott transition in VO_2[J]. AIP Adv, 2012, 2: 012168.

[6] LEAHU G, VOTI R L,SIBILI C, et al. Anomalous optical switching and thermal hysteresis during semiconductor-metal phase transition of VO_2 films on Si substrate[J], Appl Phys Lett, 2013, 103: 231114.

[7] 孙丹丹, 陈智, 文岐业, 等. 二氧化钒薄膜低温制备及其太赫兹调制特性研究[J]. 物理学报, 2013, 62(1): 17202.
SUN Dandan, CHEN Zhi, WEN Qiye, et al. Acta Phys Sin (in Chinese), 2013, 62: 17202.

[8] HEINILEHTO S T, LAPPALAINEN J H, JANTUNENH M, et al. IR-wavelength optical shutter based on ITO/VO_2/ITO thin film stack[J]. J Electroceram, 2011, 27: 7–12.

[9] JI H, LIU D, ZHANG C, CHENG H. VO_2/ZnS core–shell nanoparticle for the adaptive infrared camouflage application with modified color and enhanced oxidation resistance[J]. Sol Energ Mat Sol C, 2018, 176: 1–8.

[10] 路远, 凌永顺, 冯云松, 等. 二氧化钒薄膜对红外脉冲功率激光的智能防护分析[J]. 红外与激光工程, 2012, 41: 2886–2890.
LU Yuan, LING Yongshun, FENG Yunsong, et al. Infrared Laser Eng (in Chinese), 2012, 41: 2886–2890.

[11] WANG S, LI C, TIAN S, et al. Facile synthesis of VO_2 (D) and its transformation to VO_2(M) with enhanced thermochromic properties for smart windows[J]. Ceram Int, 2020, 46: 14739–14746.

[12] LI M, MAGDASSI S, GAO Y, LONG Y. Hydrothermal synthesis of VO_2 polymorphs: Advantages, challenges and prospects for the application of energy efficient smart windows[J]. Small, 2017, 13: 1701147.

[13] POWELL M J, Raul Q C, TAYLOR A, et al. Intelligent multifunctional VO_2/SiO_2/TiO_2 coatings for self-cleaning, energy-saving window panels[J]. Chem Mater, 2016, 28, 5: 1369–1376.

[14] WU S, TIAN S, LIU B, et al. Facile synthesis of mesoporous VO_2 nanocrystals by a cotton-template method and their enhanced thermochromic properties[J]. Sol Energ Mat Sol C, 2018, 176: 427–434.

[15] GUO P, LIU C, LIU J, et al. Influence of partial pressure of oxygen on thermochromic performance of VO_2 thin films by RF magnetron sputtering[J]. Mod Phy Lett B, 2019, 33: 1950349.

[16] BA C O F, FORTIN V, BAH S T, et al. Formation of VO_2 by rapid thermal annealing and cooling of sputtered vanadium thin films[J]. J Vac Sci Technol A, 2016, 34: 031505.

[17] WAN M, LIU B, WANG S, et al. Optical properties and formation mechanism of M1-phase VO_2 thin films annealed in a closed NH_3 atmosphere[J]. J Alloys Compd, 2017, 706: 289–296.

[18] LUO Z F, ZHOU X, YAN D W, et al. Effects of thickness on the nanocrystalline structure and semiconductor-metal transition characteristics of vanadium dioxide thin films[J]. Thin Solid Films, 2014, 550:227–232.

[19] WEI X B, WU Z M, XU X D, et al. Growth mode and texture study in vanadium dioxide thin films deposited by magnetron sputtering[J]. J Phys D: Appl Phys, 2008, 41: 055303.

[20] PETROV G I, YAKOVLEV V V, SQUIER J. Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81: 1023–1025.

[21] PAN M, LIU J, ZHONG H, et al. Raman study of the phase transition in VO_2 thin films[J]. J Cryst Growth, 2004, 268(1/2): 178–183.

[22] ZHANG D P, ZHU M D, LIU Y, et al. High performance VO_2 thin films growth by DC magnetron sputtering[J]. J Alloys Comp, 2016, 659: 198–202.