

二氧化钒纳米周期点阵的光学特性

唐佳茵¹, 李毅^{1,2*}, 孙瑶¹, 刘飞¹, 郝如龙¹, 伍征义¹,
蒋蔚¹, 徐婷婷¹, 陈培祖¹, 方宝英¹, 王晓华^{1,3}, 肖寒¹

(1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093; 2. 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093;
3. 上海电力学院 计算机与信息工程学院, 上海 200090)

摘要: 为了得到相变温度低且性能优越的智能窗光学材料, 基于时域有限差分法模拟计算了不同结构的 VO₂ 纳米周期点阵相变前后的光学特性, 优选出最佳的 VO₂ 纳米周期点阵结构. 采用直流磁控溅射和后退火工艺在玻璃衬底上制备 VO₂ 薄膜, 再利用掩膜光刻的方法制备 VO₂ 纳米周期点阵结构, 测试其组分结构, 反射和透过率曲线. 结果表明, 填充比为 0.74 的圆形纳米周期点阵的相变温度有效降低了约 25 °C, 在波长为 1700 nm 处的透过率改变量达到 39%, 透过率整体高于 VO₂ 薄膜, 呈现出良好的相变光学特性, 说明通过调控 VO₂ 纳米周期点阵的结构可以有效提升材料的光学特性.

关键词: VO₂; 纳米周期点阵; 光学特性; 热致相变

中图分类号: TB34, TN213 **文献标识码:** A

Optical properties of VO₂ nano periodic array

TANG Jia-Yin¹, LI Yi^{1,2*}, SUN Yao¹, LIU Fei¹, HAO Ru-Long¹, WU Zheng-Yi¹,
JIANG Wei¹, XU Ting-Ting¹, CHEN Pei-Zu¹, FANG Bao-Ying¹, WANG Xiao-Hua^{1,3}, XIAO Han¹

(1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. Shanghai Key Laboratory of Modern Optical Systems, Shanghai 200093, China;
3. Department of Computer and Information Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: The optical properties of VO₂ nano periodic array were studied in order to obtain low phase transition temperature and high quality optical material widely used in the field of intelligent window. Optical properties of VO₂ nano periodic array at different filling ratios were calculated with finite difference time domain method, and the best VO₂ nano periodic array was selected. Vanadium film was deposited on the glass substrate by magnetic DC sputtering, then VO₂ film was formed by annealing under air condition, and VO₂ nano periodic array was gained by photolithography and etching technology. Its microstructure and optical properties were tested by SEM, XRD and XPS as well as spectrophotometer. The results show that the phase transition temperature of VO₂ nano periodic array with filling ratio 0.74 decrease about 25 °C and the transmittance has changed 39% between the metallic and semiconducting states at 1700 nm. VO₂ nano periodic array exhibits the better optical properties than VO₂ film before and after phase transition. It is indicated that the optical properties can be improved through regulating the structure of VO₂ nano periodic array.

Key words: VO₂, nano periodic array, optical property, thermochromism

PACS: 71.20.Be, 78.20.-e, 73.61.-r

收稿日期: 2015-04-30, 修回日期: 2015-12-18

Received date: 2015-04-30, revised date: 2015-12-18

基金项目: 国家“863”计划(2006AA03Z348), 教育部科学技术研究重点项目(207033), 上海市科学技术委员会科技攻关计划(06DZ11415), 上海市教育委员会科技创新重点项目(10ZZ94), 上海市领军人才计划资助项目

Foundation items: Supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (863 Program) (2006AA03Z348), Key Program of Science and Technology Research of Ministry of Education (207033), Key Technologies R&D Program of Shanghai Science and Technology Commission (06DZ11415), Key Program of Science and Technology Research of Shanghai Education Commission (10ZZ94), The Shanghai Talent Leading Program

作者简介 (Biography): 唐佳茵 (1991-), 女, 宁夏银川人, 硕士研究生, 主要从事光电材料与器件研究. E-mail: t91713@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: optolyclp@263.net

引言

VO₂ 薄膜高于相变温度时呈金属态, 低于相变温度时呈半导体态. 相变是其晶体结构从单斜晶结构转变为四方晶结构的过程^[1], 同时, 这种相变特性也导致了光学特性的显著变化, 具体体现为在红外波段相变前后的透过率变化很大, 在可见光区域的变化不大. 因此, 基于这种优异的光学特性, 可以将 VO₂ 薄膜应用在现代的节能建筑领域^[2].

尽管 VO₂ 薄膜具备优异的特性, 但在智能窗应用方面还需满足以下要求: (1) 在可见光区的透过率较高, 保证室内的采光; (2) 相变前后, 在红外光区域具有高光透对比度; (3) 相变温度要接近室温. 随着研究的深入, 人们尝试用以下方法来改变 VO₂ 的相变特性. 一种是在纯净的 VO₂ 中掺杂大半径的阳离子来降低相变温度, 但掺杂会导致 VO₂ 在半导体相产生区域性能级, 该能级上的电子容易吸收不同波段光子的能量, 跃迁至导带而成为离域电子, 最终会导致薄膜的光透过率下降^[3-5]. 另一种方法是在非掺杂的情况下, 通过调控薄膜的微结构, 制备纳米量级的 VO₂ 薄膜^[6-7], 但因对微结构的控制难度大, 存在重复性差的缺点. 因此, 本文旨在研究 VO₂ 纳米周期点阵的相变特性和光学性能, 使其能满足在智能窗领域中的应用要求.

通过采用时域有限差分法 (FDTD) 研究了不同参数的 VO₂ 纳米周期点阵的光学特性, 采用直流磁控溅射和后退火工艺在玻璃衬底上制备 VO₂ 薄膜, 再利用掩膜光刻方法制备 VO₂ 纳米周期点阵结构, 探讨它们的热致相变光学特性.

1 理论分析与模拟计算

时域有限差分法是在时域内求解麦克斯韦方程的电磁模拟技术^[8-9]. 可将 VO₂ 纳米周期点阵结构看作由无穷多个 YEE 元胞构成, 如图 1 所示, 每个磁场分量都由四个电场分量环绕. 同样, 每个电场分量也是由四个磁场分量环绕. 由给定相应电磁问题的初始值和边界条件, 利用 FDTD 方法就可以逐步推进地求得以后每个时刻空间电磁场的分布^[9-10].

在直角坐标系中, VO₂ 纳米周期点阵的三维 FDTD 离散求解如下. 设观察点 (x, y, z) 为 E_x 的节点, 即 $(i + 1/2, j, k)$, 以及时刻 $t = (n + 1/2) \Delta t$, 于是, 沿着 x, y, z 三个轴向的 Maxwell 旋度方程各分量的标量形式第一式离散为^[10-11]:

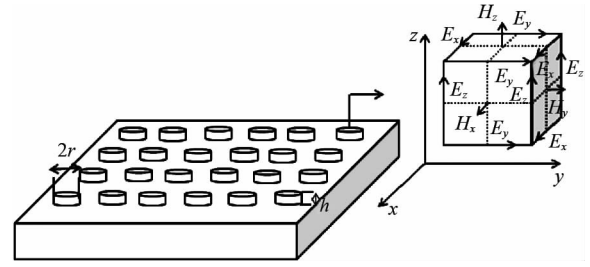


图 1 由 YEE 元胞组成的 VO₂ 纳米周期点阵结构

Fig. 1 VO₂ nano periodic array structure composed of YEE cells

$$E_x^{n+1} \left(i + \frac{1}{2}, j, k \right) = CA(m) E_x^n \left(i + \frac{1}{2}, j, k \right) + CB(m) \Delta \left[\frac{E_z^{n+\frac{1}{2}} \left(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) - H_z^{n+\frac{1}{2}} \left(i + \frac{1}{2}, j - \frac{1}{2}, k \right)}{\Delta y} - \frac{H_y^{n+\frac{1}{2}} \left(i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) - H_y^{n+\frac{1}{2}} \left(i + \frac{1}{2}, j, k - \frac{1}{2} \right)}{\Delta z} \right], \quad (1)$$

其中系数 CA 和 CB 分别为

$$CA(m) = \frac{\frac{\varepsilon(m)}{\Delta t} - \frac{\sigma(m)}{2}}{\frac{\varepsilon(m)}{\Delta t} + \frac{\sigma(m)}{2}} + \frac{\left(1 - \frac{\sigma(m) \Delta t}{2\varepsilon(m)} \right)}{\left(1 + \frac{\sigma(m) \Delta t}{2\varepsilon(m)} \right)}, \quad (2)$$

$$CB(m) = \frac{1}{\left(\frac{\varepsilon(m)}{\Delta t} + \frac{\sigma(m)}{2} \right)} = \frac{\frac{\Delta t}{\varepsilon(m)}}{\left(1 + \frac{\sigma(m) \Delta t}{2\varepsilon(m)} \right)}, \quad (3)$$

式中, m 为相应的坐标 $(i, j + 1/2, k + 1/2)$.

其他两式离散处理后可以得到:

$$E_y^{n+1} \left(i, j + \frac{1}{2}, k \right) = CA \left(i, j + \frac{1}{2}, k \right) E_y^n \left(i, j + \frac{1}{2}, k \right) + CB \left(i, j + \frac{1}{2}, k \right) \left[\frac{H_x^{n+\frac{1}{2}} \left(i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - H_x^{n+\frac{1}{2}} \left(i, j + \frac{1}{2}, k - \frac{1}{2} \right)}{\Delta z} - \frac{H_z^{n+\frac{1}{2}} \left(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) - H_x^{n+\frac{1}{2}} \left(i - \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right)}{\Delta x} \right], \quad (4)$$

$$E_z^{n+1} \left(i, j, k + \frac{1}{2} \right) = CA \left(i, j, k + \frac{1}{2} \right) E_z^n \left(i, j, k + \frac{1}{2} \right) + CB \left(i, j, k + \frac{1}{2} \right) \left[\frac{H_y^{n+\frac{1}{2}} \left(i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) - H_y^{n+\frac{1}{2}} \left(i - \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right)}{\Delta x} - \frac{H_x^{n+\frac{1}{2}} \left(i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - H_x^{n+\frac{1}{2}} \left(i, j - \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right)}{\Delta y} \right], \quad (5)$$

根据电场强度随着时间的取样值,定义填充比 S 为单个阵点面积与单个周期面积之比. 通过 FDTD 数值方法模拟,计算出不同填充比的入射光源频谱和光通过 VO_2 纳米周期点阵的频谱,光源通过 VO_2 纳米周期点阵的频谱与入射光源频谱相比,得到光通过 VO_2 纳米周期点阵的透过率频谱. 按照同样的方法可以得到光通过 VO_2 纳米周期点阵的反射率频谱.

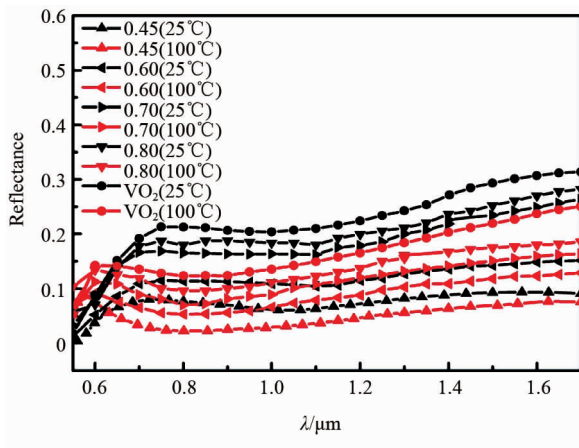


图2 不同填充比的 VO_2 纳米周期点阵反射率模拟曲线
Fig. 2 Simulated reflectance of VO_2 nano periodic array with different filling ratios

图2 给出模拟计算得到的不同填充比 S 的 VO_2 纳米周期点阵和 VO_2 薄膜的反射率,薄膜厚度均为 300 nm. 可以看出,在低温时, VO_2 薄膜的反射率在 760 nm 附近有峰值,反射率约为 21%,且在波长约为 1100 nm 处出现最小值. 在高温时, VO_2 薄膜在 600 nm 附近出现峰值,反射率约为 15%,在波长大致为 800 nm 处出现最小值. 无论在高温或低温时不同填充比的 VO_2 纳米周期点阵反射率的峰值点位置与 VO_2 薄膜的峰值点位置相同,但峰值随填充比 S 的减小逐渐减弱,最小值点位置也不随填充比 S 的变化而改变,1700 nm 处, VO_2 薄膜反射率的改变量约为 11%,填充比越小,反射率改变量越小,填充比为 0.6 处的改变量约为 2%,相变前后反射率变化不明显.

若将此结构用在智能窗方面,更加注重的是透过率. 图3 给出了不同填充比 S 的 VO_2 纳米周期点阵的透过率曲线. 当 $S < 0.7$ 时,透过率的改变量比 VO_2 薄膜的改变量小,这是由于填充比减小,导致相变时 VO_2 纳米周期点阵对光的调制作用减弱. 当 $S \geq 0.7$ 时,相变前后的透过率的改变量比 VO_2 薄膜的改变量大. 在相变前后, VO_2 纳米周期点阵的透

率都会随着填充比 S 的增大而下降,这可以理解为纳米周期点阵的衬底为玻璃,当制备成点阵结构的时候,局部区域的透过率来自玻璃,随着填充比的减小,基底面积就会增加,玻璃的透过率大于 VO_2 材料的透过率,所以整体的透过率会随着填充比的增大而减小^[12]. 模拟计算结果表明,当填充比 S 为 0.7 左右的纳米点阵,显著改变了相变前后的光学特性,而且相变前后的透过率也相应提高,在 1700 nm 处透过率的改变量在相变前后达到了 42%.

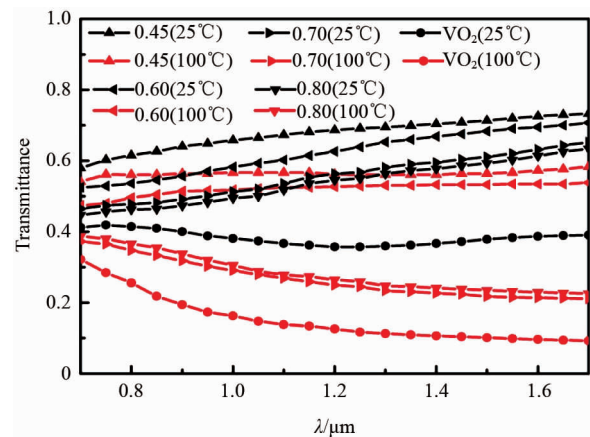


图3 不同填充比 S 的 VO_2 纳米周期点阵透过率模拟曲线
Fig. 3 Simulated transmittance of VO_2 nano periodic array with different filling ratios

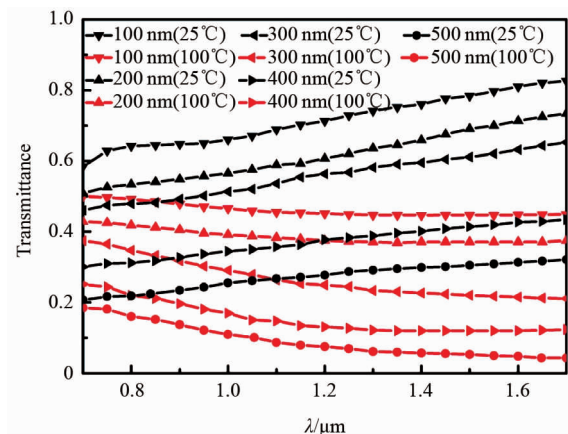


图4 填充比为 0.7 的不同厚度的 VO_2 纳米周期点阵透过率模拟曲线
Fig. 4 Simulated transmittance of VO_2 nano periodic array with different thickness at filling ratio of 0.7

设定 VO_2 纳米周期点阵的填充比为 0.7,改变薄膜的厚度,研究其透过率的变化情况,得到不同厚度的 VO_2 纳米周期点阵结构的透过率,如图4 所示. 纳米周期点阵在 700 ~ 1700 nm 范围内的透过率随着该点阵结构的厚度增加而减小,因为当该周期

点阵的薄膜厚度增加,光波通过纳米周期点阵后电场强度将减小,最终导致透过率下降。

由以上的模拟结果看出 VO_2 纳米周期点阵结构的填充比为 0.7 左右时,不同厚度的结构对光调制作用基本相似,但在实际情况下,厚度小于 200 nm 时虽然透过率高但是实际制备较难实现. 薄膜厚度大于 400 nm 时由于太厚而导致透过率降低,对光调制作用相应减弱. 综合考虑,薄膜厚度为 300 nm 的 VO_2 纳米周期点阵结构对光调制的效果最优。

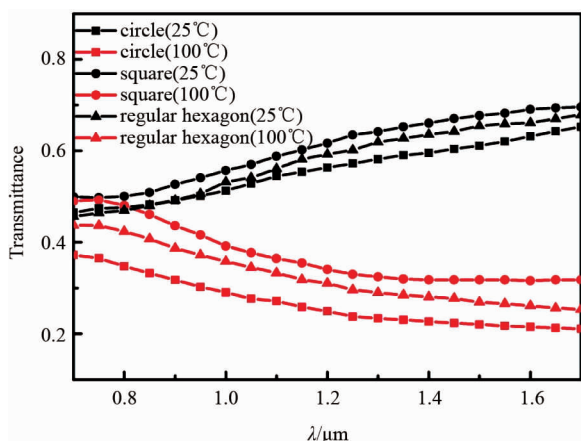


图 5 填充比为 0.7 厚度为 300 nm 的不同形状的模拟透过率

Fig. 5 Simulated transmittance of VO_2 nano periodic array with different shape at filling ratio of 0.7 and thickness of 300 nm

图 5 给出了 VO_2 纳周期点阵在填充比 S 为 0.7, 厚度为 300 nm, 阵点为圆形、正方形和正六边形的透过率光谱. 三种形状对光的调制作用基本相似, 其中圆形透过率的改变量在相变前后达到了 42%. 正方形透过率的改变量略低于圆形结构, 为 39%, 而正六边形透过率的改变量基本和圆形相似, 为 41%. 上述结果说明, 圆形的点阵结构提高了相变前后的透过率, 且透过率改变量最大。

2 实验

目前制备 VO_2 薄膜的方法有很多, 主要有化学气相沉积法^[13], 溶胶-凝胶法^[14,15], 溅射法^[16-18]等. 由于磁控溅射法可以制备出相对致密的 VO_2 薄膜, 可以很好的与衬底附着, 工艺成本低, 所以本论文采用该制备方法. 选用 JC500-3/D 型磁控溅射镀膜设备, 先沉积出 V 金属薄膜, 经过后退火得到 VO_2 薄膜, 再用光刻机进行掩膜光刻得到 VO_2 纳米周期点阵. 根据理论分析与模拟计算得到的结果, 制作阵点

为圆形且填充比为 0.74 的掩模板. 先将玻璃衬底放入磁控溅射镀膜设备中, 用高纯金属钒靶 (99.99%) 作为溅射源, 靶材直径是 120 mm, 厚度为 5 mm, 靶材与衬底之间的距离为 100 mm. 溅射镀膜前预抽真空到 2.4×10^{-3} Pa, 再向真空室内通入纯度 99.999% 的高纯氩气作为工作气体, 其流量控制为 80 mL/min. 以直流溅射电压 400 V 和电流 2.0 A 常温溅射沉积 V 金属薄膜, 取出后放入 SX2-4-10 式电阻炉中, 在温度为 390°C 下热氧化退火 4 h, 制备出膜厚为 300 nm 且成分单一的 VO_2 薄膜, 然后在 VO_2 薄膜上面涂覆一层光刻胶, 通过曝光系统将预制在掩模板上的图形按照所要求的位置, 精确传递到 VO_2 表面的光刻胶薄层上, 接着经过刻蚀工艺, 将光刻胶未掩蔽的 VO_2 层除去, 从而在 VO_2 膜层上获得与掩模板图形几乎完全一致的 VO_2 纳米周期点阵结构. 用 NoVaTM Nano SEM430 型电子显微镜 (SEM) 测量的 VO_2 纳米周期点阵的电子显微镜照片如图 6 所示, 点阵填充比为 0.74, 厚度为 300 nm, 点阵周期为 400 nm.

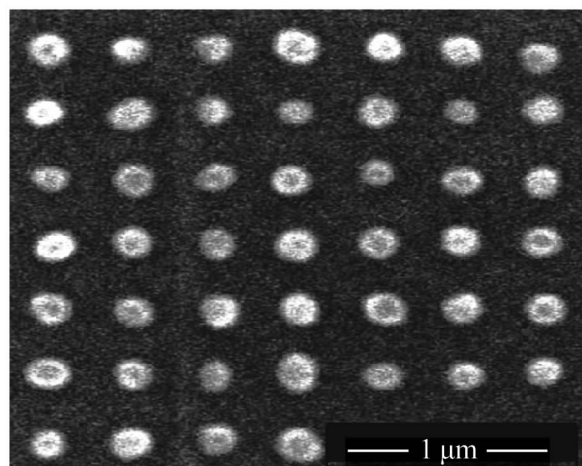


图 6 VO_2 纳米周期点阵的电子显微镜照片

Fig. 6 Microscope photo of VO_2 nano periodic array

3 结果与讨论

利用 MiniFlex600 型 X 射线衍射 (XRD) 分析实验样品的晶体结构, 结果如图 7 所示. 可以看出, 该样品出现了四个衍射峰, 峰位角 2θ 分别在 18° 、 28° 、 43° 、 56° 出现了衍射峰, 对应纳米周期点阵结构中 VO_2 (100)、(011)、(210)、(220) 晶面的衍射, 以 (011) 峰为主. 用 PHI 5000C ESCA 型 X 射线光电子能谱仪对制备出的样品再进行 X 射线光电子能谱分析 (XPS), 结果由图 8 给出. 对照 XPS 标准数据库

可以看出,峰位 522.1 eV 对应 V 2p_{1/2},此时 V 以 +4 价态也即 VO₂ 存在,而 V 2p_{2/3} 峰值处的电子结合能为 515.7 eV,更接近 VO₂ 的 V 2p_{2/3} 峰,可以认为所制备出的纳米周期点阵的主要成分为 VO₂.

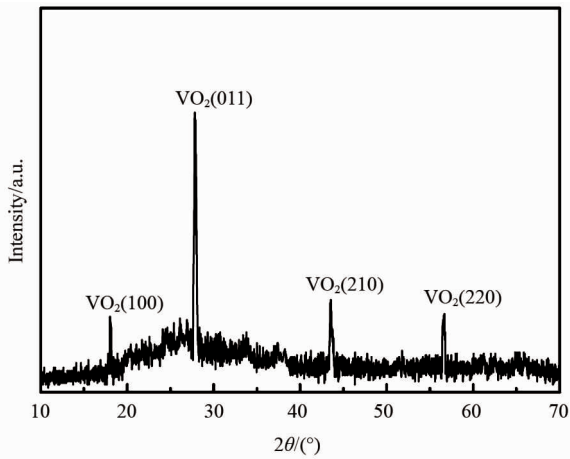


图 7 VO₂ 纳米周期点阵的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of VO₂ nano periodic array

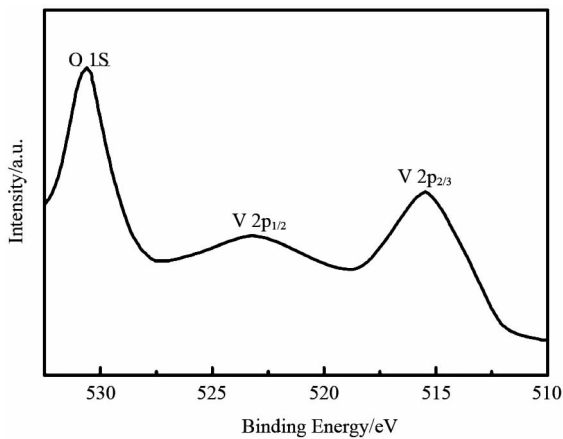


图 8 VO₂ 纳米周期点阵的 XPS 频谱
Fig. 8 XPS pattern of VO₂ nano periodic array

采用 Lambda1050 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测量 VO₂ 纳米周期点阵相变前后的反射率曲线. 对于厚度为 300 nm, 填充比和点阵周期分别为 0.74 和 400 nm 的圆形 VO₂ 纳米周期点阵, 其反射率的实验测试曲线与模拟分析曲线如图 9 所示. 可以看出实验制备的 VO₂ 纳米周期点阵的反射率曲线和模拟分析曲线在相变前后的变化趋势较为一致, 整体的反射率略低于模拟曲线, 大约低 1.5%, 在 1100 nm 之后, 反射率变化较为明显, 与模拟结果吻合.

图 10 是厚度为 300 nm, 填充比为 0.74, 点阵周

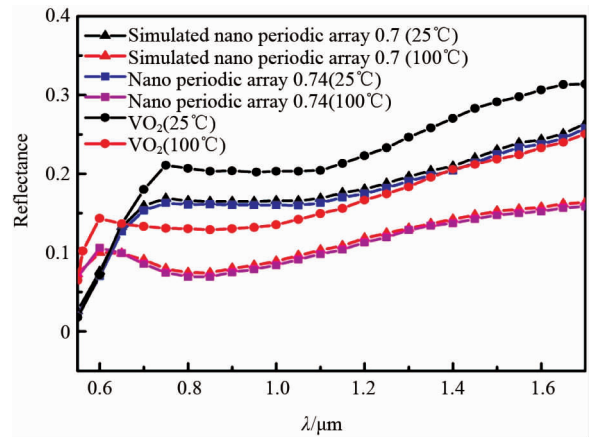


图 9 VO₂ 纳米周期点阵与 VO₂ 薄膜的反射率
Fig. 9 Reflectance spectra of VO₂ nano periodic array and VO₂ film

期为 400 nm 的 VO₂ 纳米周期点阵的透过率曲线与模拟曲线对比, 可以看出两者在相变前后的变化趋势基本相同, 但有微小差异, 这是由于实际制备的 VO₂ 纳米周期点阵与理论上的周期结构存在差异, 以及实验环境对其影响所致. 同时, 在所制备的 VO₂ 纳米周期点阵在相变前后 1700 nm 处的透过率改变量达到 39%, VO₂ 薄膜达到 33%, VO₂ 纳米周期点阵的相变特性比 VO₂ 薄膜好而且透过率高, 这与理论计算得到的结果相吻合. 由于所采用的光源为非相干光, 实验测试结果表明制备的 VO₂ 纳米周期点阵并无干涉行为.

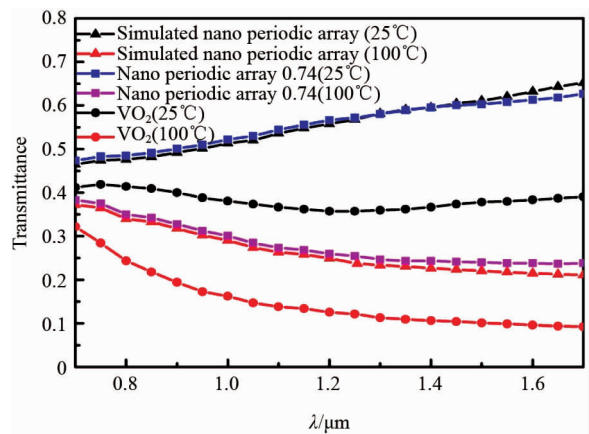


图 10 VO₂ 纳米周期点阵与 VO₂ 薄膜的透过率
Fig. 10 Transmittance spectra of VO₂ nano periodic array and VO₂ film

考虑到 VO₂ 纳米周期点阵结构的特殊性, 采用 Lambda1050 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测量了 VO₂ 纳米周期点阵与 VO₂ 薄膜在 200 ~ 500 nm 波段

的相变前后的透过率与反射率曲线,如图 11 所示.可以看出,相变之前,在 200~400 nm 紫外区的透过率很低,越接近可见光波段,透过率逐渐提高,波长为 500 nm 处时透过率约为 22%,相变之后,透过率略低于相变之前的透过率,大约低 1%,对光调控作用不明显,相比于 VO_2 薄膜,透过率有提升,但相差不大. VO_2 纳米周期点阵结构反射率最高达 5%,相比 VO_2 薄膜反射率略有下降,但相变前后差异不大.

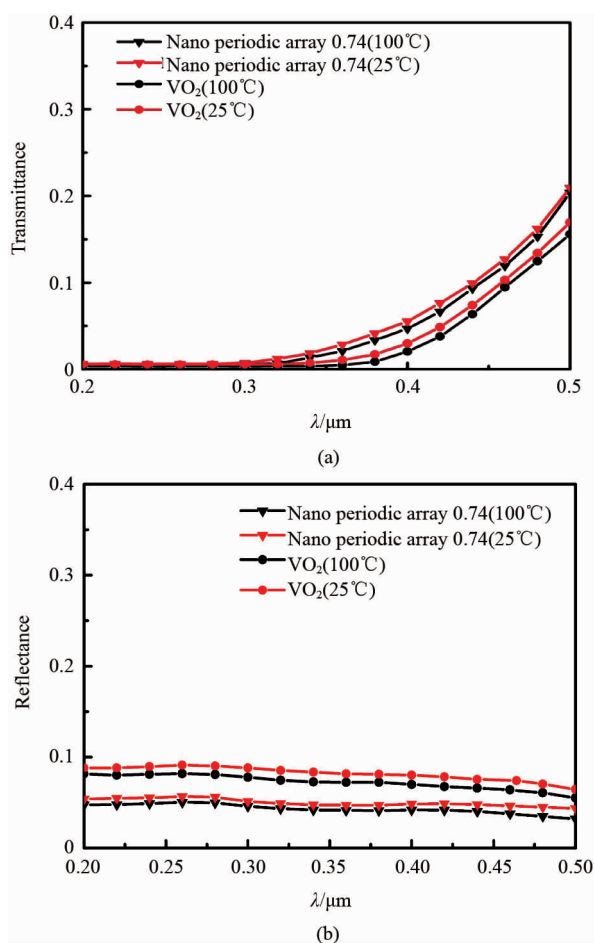


图 11 200~500 nm 的 VO_2 纳米周期点阵与 VO_2 薄膜的透过率与反射率

Fig. 11 Transmittance spectra and reflectance spectra of VO_2 nano periodic array and VO_2 film at 200~500nm

采用 KER3100-08S 精密恒温工作台对样品加热,在特定波长为 1250 nm 处测试 VO_2 纳米周期点阵的升温 and 降温过程的透过率变化.测试样品的实际温度由数字型精密温度计给出,最小精度为 0.1°C.图 12 给出填充比 0.74 的 VO_2 纳米周期点阵和 VO_2 薄膜的透射率热滞回线.从图中可以看出, VO_2 纳米周期点阵的相变温度为 43°C 左右,相变温

度明显降低,这主要归结为两方面的原因:一方面是因为纳米点阵中内应力更强,为 VO_2 完成晶体结构的转变提供了能量,导致了相变温度降低;另一方面是因为结构比较特殊,点阵具有周期性,中间有间隔,与薄膜结构相比,单位体积内晶粒的数量和晶界减少,来自这些晶界对相变的作用会减弱,晶体相变时克服能垒所需额外的热能更少,相变更容易完成,相变温度则更低.此外,还可以看出 VO_2 纳米周期点阵的迟滞回线较陡,宽度大概为 7°C 左右,而 VO_2 薄膜的宽度约为 4°C.这可能是由于随着晶粒横向尺寸减小,异向成核为新相的可能性减小,使得迟滞回线的宽度增加^[19].

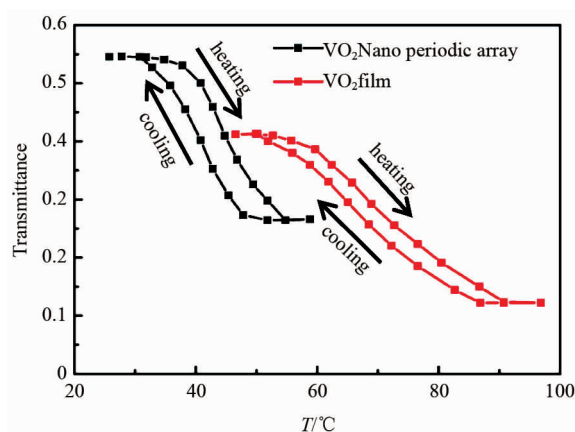


图 12 VO_2 纳米周期点阵和 VO_2 薄膜在 1250 nm 处的透射率热滞回线

Fig. 12 Curve of transmittance-temperature hysteresis at 1250 nm of VO_2 nano periodic array and VO_2 film

采用探针法测量 VO_2 纳米周期点阵结构和 VO_2 薄膜的电阻率随温度的变化,并绘制出热滞回线.如图 13 所示,从图中可以看出, VO_2 纳米周期点阵和 VO_2 薄膜的相变温度大约在 43°C 和 68°C,且前者的热滞回线宽度大约为 7°C,后者的宽度大于为 4°C,与之前的实验结果吻合.

4 结论

(1) 基于时域有限差分法模拟计算了 VO_2 纳米周期点阵相变前后的光学特性.结果表明,在填充比为 0.7 左右,厚度为 300 nm,阵点为圆形的 VO_2 纳米周期点阵有效提高了相变前后的透过率改变量,降低了相变温度.

(2) 采用直流磁控溅射和后退火工艺在玻璃衬底上制备 VO_2 薄膜,再利用掩膜光刻的方法制备 VO_2 纳米周期点阵结构.

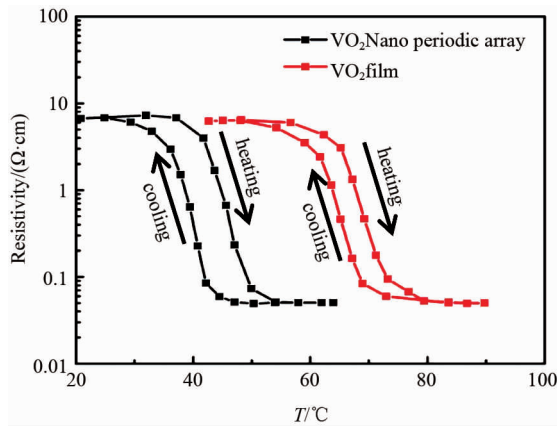


图 13 VO₂ 纳米周期点阵和 VO₂ 薄膜的电阻率-温度变化曲线

Fig. 13 Resistivity-temperature curves of VO₂ nano periodic array and VO₂ film

(3) 实验制备出填充比为 0.74, 厚度为 300 nm 的 VO₂ 纳米周期点阵, XRD 和 XPS 测试验证了该纳米周期点阵的主要成分为 VO₂; 反射和透过光谱的测量表明其有效提高了透过率, 且对光的调制作用最好, 同时验证了模拟计算结果的正确性; 热滞回线表明其有效降低了相变温度, 使该结构有望在新型光电器件和智能窗领域中得以应用。

References

- [1] WANG Feng, LI Yi, DING Jie, *et al.* Preparation and optical properties of VO₂/FTO thermochromic composite films [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (王锋, 李毅, 丁杰, 等. VO₂/FTO 复合热致变色薄膜的制备及其光学特性. *红外与毫米波学报*), 2014, **33**(2): 143-148.
- [2] LI Yi, WANG Hai-Fang, YU Xiao-Jing, *et al.* Study of VO₂ thermochromic thin films fabricated by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Materials Engineering* (李毅, 王海方, 俞晓静, 等. 脉冲激光沉积法制备 VO₂ 热致变色薄膜研究进展. *材料工程*) 2009, **54**(12): 83.
- [3] QIN Yuan, LI Yi, FANG Bao-Ying, *et al.* Fabrication and optical properties of vanadium dioxide thin films doped by tungsten-vanadium Co-sputtering [J]. *Acta Opt. Sin* (覃源, 李毅, 方宝英, 等. 钨钒共溅掺杂二氧化钒薄膜的制备及其光学特性. *光学学报*), 2013, **33**(12): 351.
- [4] Guinneton F, Sauques L, Valmalette J C, *et al.* Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films; role of deposition process and microstructure [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **446**(2): 287-295.
- [5] ZHOU Sheng, LI Yi, ZHU Hui-Qun, *et al.* Preparation and infrared optical properties of W-V Co-sputtered thermochromic thin films [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (周晟, 李毅, 朱慧群, 等. 钨钒共溅热致变色薄膜的制备及其红外光学性能. *稀有金属材料与工程*), 2012, **41**(1): 143-147.

- [6] Chen S H, Ma H, Dai J, *et al.* Nanostructured vanadium dioxide thin films with low phase transition temperature [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(10): 101117-101117-3.
- [7] Dmitry R, Zawilski K T, Narayanamurti V, *et al.* Structure - functional property relationships in rf-sputtered vanadium dioxide thin films [J]. *Appl Phys*, 2007, **102**(11): 113715-113715-7.
- [8] Yee K S. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media [J]. *IEEE Trans. Antennas Propag*, 1966, **14**(3): 302-307.
- [9] GE De-Biao, YAN Yu-Bo. *Finite-difference time-domain method for electromagnetic waves* [M]. Xi'an: Electronic Science & Technology University Press (葛德彪, 闫玉波. *电磁场时域有限差分方法第二版*, 西安: 电子科技大学出版社). 2005: 1-195.
- [10] Taflove A, Hagness S C. *Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method* [M]. 2nd ed, Boston london: Artech House 2000: 1-623.
- [11] Kim H K, You. H, Chiarello R P, *et al.* Finite-size effect on the first-order metal-insulator transition in VO₂ films grown by metal-organic chemical-vapor deposition [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**(19): 2900-2907.
- [12] YAN Meng, LI Yi, FANG Bao-Ying, *et al.* Preparation and infrared optical properties of VO₂ nano array [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (严梦, 李毅, 方宝英, 等. 二氧化钒纳米点阵的制备及其红外光学特性研究. *稀有金属材料与工程*), 2014, **43**(3): 737-742.
- [13] LIANG Ji-Ran, HU Ming, WANG Xiao-Dong, *et al.* Phase transition of vanadium oxide films annealed with different methods [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves Rare Metals* (梁继然, 胡明, 王晓东, 等. 不同升温热处理方式二氧化钒薄膜的制备与光学相变性能. *红外与毫米波学报*), 2010, **29**(6): 457-460.
- [14] SHEN Nan, LI Yi, YI Xin-Jian. Preparation of VO₂ films with nanostructure and improvement on its visible transmittance. [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (沈楠, 李毅, 易建新. 纳米 VO₂ 薄膜的制备及其可见光透过率的改善. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(3): 199-202.
- [15] YIN D. C, XU N K, ZHAN J Y, *et al.* High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method [J]. *Mater Res Bull*, 1996, **31**(3): 335-340.
- [16] Schlag H J, Scherber. W. New sputter process for VO₂ thin films and examination with MIS-elements and C-V-measurements [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **366**: 28-31.
- [17] Kivaisi R T, Samigi M. Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions [J]. *Solar Energy Material and Solar Cell*, 1999, **57**: 141-152.
- [18] HAN Bin, ZHAO Qing-Nan, YANG Xiao-Dong, *et al.* Preparation and characterization of vanadium dioxide films by magnetron sputtering [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (韩宾, 赵青南, 杨晓东, 等. 磁控溅射法制备二氧化钒薄膜及其性能表征. *稀有金属材料与工程*), 2009, **38**(4): 717-721.
- [19] Aliwv. R A, Andreev V N, Kapralova V M, *et al.* Effect of grain sizes on the metal - semiconductor phase transition in vanadium dioxide polycrystalline thin films [J]. *Physics of the Solid State*, 2006, **48**(5): 929-934.