

VO₂/FTO 复合热致变色薄膜的制备及其光学特性

王锋¹, 李毅^{1,2}, 丁杰¹, 佟国香¹, 覃源¹,
严梦¹, 梁倩¹, 方宝英¹, 王晓华^{1,3}, 陈少娟¹, 陈建坤¹, 郑鸿柱¹, 袁文瑞¹

(1. 上海理工大学, 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, 上海 200090)

摘要:在掺氟的 SnO₂ (FTO) 导电玻璃衬底上采用直流磁控溅射的方法室温沉积纯钒金属薄膜, 再在退火炉中经后退火工艺制备 VO₂/FTO 复合热致变色薄膜, 并对复合薄膜的结构及其光学特性进行研究. 结果表明, 导电玻璃上的 FTO 并没有改变 VO₂ 择优取向生长, 但明显改变了 VO₂ 薄膜的表面形貌特征. 与相同工艺条件下在玻璃衬底上制备的 VO₂ 薄膜相比, VO₂/FTO 复合薄膜的相变温度降低约 18 °C, 热滞回线温宽收窄约 4 °C, 相变前后的红外透过率分别约为 42% 和 21%. 说明复合薄膜既可明显降低相变温度和热滞宽度, 又可增强 VO₂ 薄膜的红外调控能力.

关键词: VO₂; FTO; 复合薄膜; 热致变色; 光学特性
中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Preparation and optical properties of VO₂/FTO thermochromic composite films

WANG Feng¹, LI Yi^{1,2}, DING Jie¹, TONG Guo-Xiang¹, QIN Yuan¹,
YAN Meng¹, LIANG Qian¹, FANG Bao-Ying¹, WANG Xiao-Hua^{1,3},
CHEN Shao-Juan¹, CHEN Jian-Kun¹, ZHENG Hong-Zhu¹, YUAN Wen-Rui¹

(1. University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China;
3. Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: The pure metal thin films were fabricated on the F doped SnO₂ conductive glass (FTO) substrates by DC magnetron sputtering at room temperature. Then the VO₂/FTO composite films were annealed in furnace. The structure and optical properties of the composite films were analyzed by instruments. Results show that FTO on the glass does not change the preferred orientation growth of VO₂ thin films, but significantly change its surface morphology characteristics. Compared with the VO₂ thin films that were prepared on glass substrates with the same process conditions, the phase transition temperature of the VO₂/FTO composite films is decreased about 18 °C, the width of thermal hysteresis is narrowed by about 4 °C, and the infrared transmittances before and after phase transition are 42% and 21% respectively. It suggested that the composite films can reduce the phase transition temperature, limit the thermal hysteresis loop as well as enhance the infrared light modulation capabilities of VO₂ thin films.

Key words: VO₂, FTO, composite films, thermochromism, optical properties

PACS: 81.15.-z, 78.20.-e, 73.61.-r

收稿日期: 2013-03-22, 修回日期: 2014-02-17

Received date: 2013-03-22, revised date: 2014-02-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划(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)和上海市领军人才计划(016)

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 (016)

作者简介 (Biography): 王锋(1990-), 男, 贵州普定人, 硕士研究生, 主要从事光电材料与器件研究. Email: wfyc1224@163.com

引言

目前 VO_2 是一种极具潜力和实用价值的热致变色材料^[1], 自从 20 世纪 50 年代末, Morin 在贝尔实验室发现钒的氧化物具有金属半导体相变特性以来, 人们对钒氧化物的研究从来没有中断过. 钒具有 VO 、 VO_2 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 V_3O_5 等 13 种不同的相, 其中 VO_2 因其相变温度 ($T = 68\text{ }^\circ\text{C}$) 最接近室温而被研究得最多. 随着温度的升高, 在达到相变温度时, VO_2 会由低温半导体相 (单斜结构) 转变成高温金属相 (金红石结构), 并且这种转变是可逆的, 同时这种转变会伴随着电阻率、透过率、磁化率、折射率等物理性质的突变. 由于 VO_2 拥有这种特殊的性质, 使其具有广泛的应用前景, 如智能窗、光学开关、光学存储器件、激光防护和红外探测等^[2-5].

由于钒的氧化物非常复杂, 晶化程度、晶体取向、颗粒大小和价态等调控难度大, 导致生长的 VO_2 薄膜的结构和性能存在较大差异. 为了有效地解决上述问题, 目前人们常用的有两种方法: 一种是掺杂, 它能在一定程度上降低相变温度, 但相变前后的红外透过率差值会受到一定的影响; 另一种是复合薄膜^[6]. 大多数衬底上生长的 VO_2 , 晶态、晶界和基底热容量都会影响热滞回线^[7] 和红外透过率, 采用单晶衬底 (如蓝宝石^[8-9]) 有利于 VO_2 薄膜取向生长和提高结晶质量, 但是单晶衬底的价格昂贵, 难以大规模应用. 复合薄膜可以在一定程度上代替单晶衬底, 如 FTO ^[10-12] 薄膜, 是一种透明导电氧化物, 由于具有正四面体金红石结构、可见光的透过率高、电阻率低、化学性能稳定、耐高温和价格低廉等特性, 被广泛用于液晶显示屏、光催化、薄膜太阳能电池等方面^[13-14]. FTO 在可见光区域的光学常数介于 VO_2 和玻璃之间, 晶格常数也与 VO_2 相近, 且具有很好的柔韧性, 若在玻璃和 VO_2 之间引入 FTO 缓冲层, 将有助于减少 VO_2 薄膜界面反射和增加其光学透过率^[15]. 通过复合膜的结构设计也可有效地调节薄膜的光学参数, 从而改善 VO_2 薄膜的光学性能. 此外, 与其它一些特殊功能的材料复合, 有可能会实现自清洁等新功能, 能极大的拓展 VO_2 的应用领域. 目前有关 VO_2/FTO 复合薄膜的研究, 国内外的报道几乎没有. 本实验采用的复合薄膜结构是在 FTO 膜层上, 通过低温溅射沉积技术^[16] 和热氧化处理工艺来获得高质量的 VO_2 薄膜, 使 VO_2/FTO 复合薄膜比普通 VO_2 薄膜具有更低的相变温度和更好的光学特性.

本文报道了一种在掺氟的 SnO_2 导电玻璃上直

接制备 VO_2/FTO 复合热致变色薄膜的方法, 并对它的结构、形貌和光学性能进行分析. 在整个溅射过程中样品都处于常温状态, 所有热氧化过程均在大气环境中退火完成, 旨在为生产低成本、高效、规模化的智能窗薄膜提供一种有效可靠的技术途径.

1 实验

本实验采用 JC500-3/D 型的磁控溅射设备 (配有 FTM-V 型薄膜厚度检测仪), 利用磁控溅射和热氧化法在镀有一层 FTO 的导电玻璃基底上制备 VO_2/FTO 复合薄膜, 使用的靶材为 4N 高纯金属钒靶, 直径 120 mm, 厚 5 mm. 具体制备工艺如下: 首先将衬底依次用丙酮、乙醇、去离子水进行超声清洗, 清洗时间为 5 ~ 10 min, 清洗完毕后用氮气吹干; 然后将吹干的衬底放入溅射腔内, 把溅射腔抽为真空, 真空度为 2.5×10^{-3} Pa, 再充入高纯氩气, 最后压强稳定在 4.1×10^{-3} Pa. 溅射电流为 2 A, 电压为 400 V. 在溅射整个过程中腔内的温度均为室温. 钒金属薄膜沉积结束后, 取出制备好的薄膜样品, 采用后退火工艺, 退火温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 退火时间是 3 h. 鉴于探索低成本的制备工艺, 所有样品的后退火过程均在空气中进行, 不需要另外通入任何其他气体.

样品的晶体特性测量分析是采用北大青鸟集团生产的 BD90 型 X 射线衍射仪 (XRD); 形貌分析和厚度测量是采用 FTI 公司生产的 NoVaTM Nano SEM430 型超高分辨率热场发射扫描电子显微镜 (SEM); 光学性能采用 Perkin Elmer 公司的 Lambda1050 型 UV/VIS/NIR 分光光度计 (250 ~ 2 500 nm) 进行测试; 采用 RTS-8 型四探针测试仪测量薄膜电阻率随温度的变化; 利用 KER3100-08S 实现精密温度控制, 控温精度达 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

为了研究在空气中后退火工艺对薄膜组分和结构的影响, 在同等磁控溅射工艺参数下制备多个样品, 分别在不同的退火温度和退火时间下进行后退火处理. 如表 1 所示, 在不同的退火条件下 VO_2/FTO 复合薄膜的光学性能也各不相同, 从表中可以得到最佳工艺参数, 即退火温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 退火时间为 3 h. 同时也可以观察到过低的退火温度或过短的退火时间会使薄膜晶化度不高, 氧化不足, 导致薄膜的相变温度升高, 红外透过率降低. 反之, 过高的退火温度或过长的退火时间会促使晶粒合成为结构紧密的大晶团, 也会影响薄膜的光学性能.

表 1 比较了不同退火条件下制备的 VO₂/FTO 复合薄膜在波长为 1 250 nm 时的光学性能
Table 1 Optical properties comparison of VO₂/FTO composite films at a wavelength of 1 250 nm under different annealing conditions

Annealing condition	Phase transition T/°C	T _{infrared} at 20 °C/%	T _{infrared} at 80 °C/%
380 °C, 2 h	61	25	18
380 °C, 3 h	59	30	20
380 °C, 4 h	54	34	21
400 °C, 2 h	55	33	19
400 °C, 3 h	50	42	21
400 °C, 4 h	53	38	27
420 °C, 2 h	58	35	24
420 °C, 3 h	60	41	28
420 °C, 4 h	无	44	44

图 1 中(a)、(b)、(c)和(d)分别是 FTO 薄膜和不同退火条件获得的 VO₂/FTO 复合薄膜的 X 射线衍射图(XRD),其中靶源为 CuK α . 通过对比可以看出,四个样品都出现了 8 个主要衍射峰,峰位角 2θ 分别在 27°, 34°, 38°, 52°, 55°, 62°, 66° 和 79° 附近,分别表征为 (110), (101), (200), (220), (211), (310), (301) 和 (321) 晶面的衍射. 经查表可知 FTO 薄膜中的主要成份 SnO₂ 在以上 8 个晶面的峰位角和图 1 中 FTO 的 8 个峰位角几乎一致. 因此,在 FTO 中的掺杂物质 F 元素取代了 SnO₂ 中的 O 元素后,既没有改变晶向,也没有改变 SnO₂ 的金红石

结构. 换句话说,掺杂元素 F 只是以基础方式替代 O 原子形成一个稳定的固溶体. 也可以从 F 元素和 O 元素近似的离子半径 (F: 0.133 nm, O: 0.132 nm) 和键能 (Sn-F: ~466.52 kJ·mol, Sn-O: ~527.60 kJ·mol) 推断出以上的结论. 复合薄膜经 380 °C 退火 3h 后,新出现 3 个主要衍射峰,峰位角 2θ 约在 25°, 29°, 49° 附近,分别表征 VO₂ (110)、(002)、(312) 晶面的衍射,呈多晶态,如图 1 (b) 所示;复合薄膜经 400 °C 退火 3h 后,(002) 和 (312) 衍射峰基本消失,VO₂ 呈 (110) 高度取向,如图 1 (c) 所示;复合薄膜经 420 °C 退火 3h 后,(110) 衍射峰减弱,(002) 和 (312) 衍射峰增强,出现少量的 V₂O₅,形成多种成分并存的多晶复合薄膜,如图 1 (d) 所示.

由此可见,这些膜厚相同的样品在 V-O 合成中,各种价态的钒氧化物存在竞争关系,只有在 400 °C 退火 3h 时才出现 VO₂ 结构的 (110) 准单晶相,该样品的 (110) 峰位对应的峰位角和半峰全宽分别约为 25.421° 和 0.503°. 由于 FTO 和 VO₂ 都具有相似的晶体结构和晶格常数,在 FTO 膜层上生长出 VO₂ 所需的成核界面能将会更少,从而使得金红石结构的 FTO 衬底能够促进 VO₂ 生长. 因此,在 FTO 衬底上通过磁控溅射和热氧化退火工艺,可以制备高取向生长的 VO₂/FTO 复合薄膜.

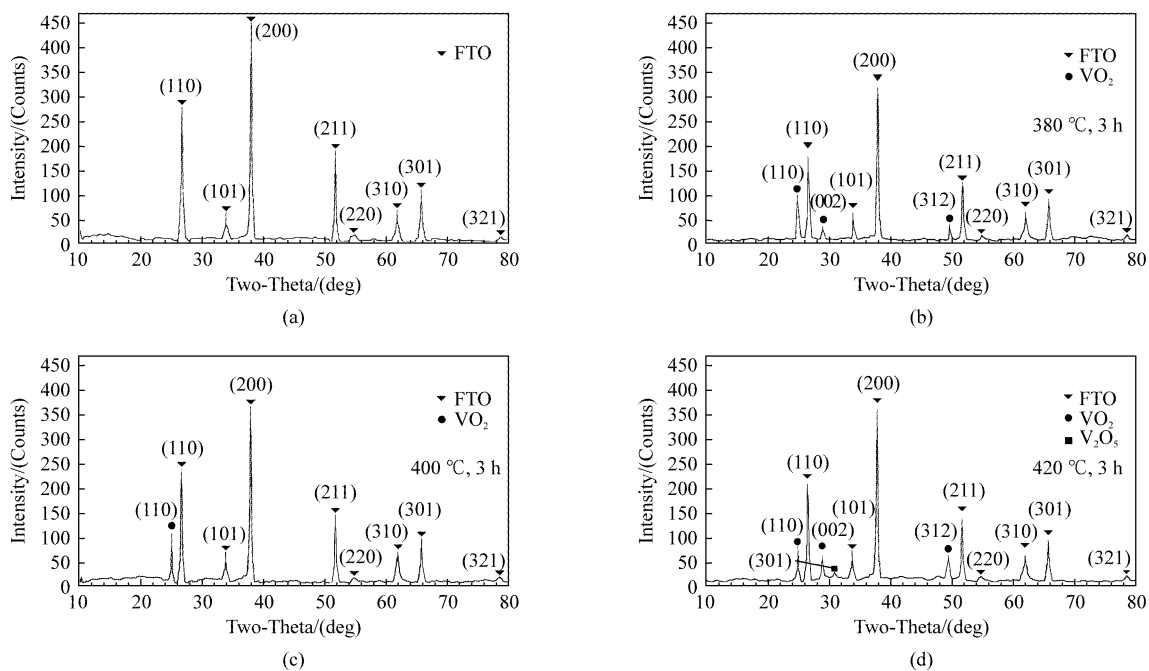


图 1 XRD 图谱(a)FTO 薄膜,(b),(c),(d)不同退火条件下获得的 VO₂/FTO 复合薄膜

Fig. 1 Spectra of XRD (a) FTO thin films, (b), (c) and (d) VO₂/FTO Composite films under different annealing temperature

为进一步研究 VO_2/FTO 复合薄膜的结构,采用 SEM 分别对 FTO、 VO_2 和 VO_2/FTO 薄膜的表面形貌进行观察,如图 2 所示.从图 2(a)中可以观察到 FTO 薄膜表面是由许多棱锥形状的晶团组成,排列紧凑.图 2(b)中的 VO_2 薄膜晶团呈长条状结构,晶团尺寸约 80 ~ 120 nm.在 FTO 膜层上制备出的 VO_2 薄膜,如图 2(c)所示,这些 VO_2 晶团都是生长在 FTO 锥形晶体的顶部,呈方形片状结构,晶团尺寸明显增大,约为 120 ~ 180 nm.由于 SnO_2 和钒氧化物都具有较低的固溶度,FTO 和 VO_2 的界面扩散程度不会太深,且金红石结构的 FTO 晶体颗粒会促进

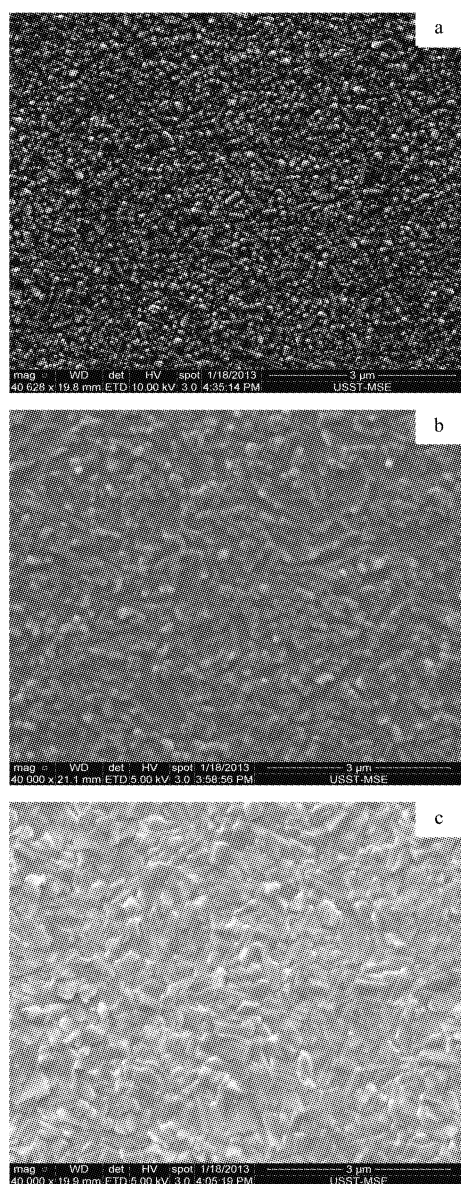


图 2 SEM 图 (a) FTO, (b) VO_2 薄膜, (c) VO_2/FTO 复合薄膜

Fig. 2 Images of SEM (a) FTO films, (b) VO_2 films and (c) VO_2/FTO composite films

VO_2 生长,可观察到 VO_2 在 FTO 膜层上择优取向生长.同时 FTO 也会导致生长的 VO_2 晶体颗粒大小不均匀,从而改变了 VO_2 表面形貌特征,其中衬底材料 FTO 的膜厚为 350 nm,利用薄膜厚度检测仪可得 VO_2 膜厚约 300 nm. SEM 结果表明,FTO 有助于 VO_2 薄膜结晶和生长,也明显改变了它的表面形貌特征.

VO_2/FTO 复合薄膜在相变前后的光电特性如图 3 和图 4 所示.其中图 3 是 VO_2/FTO 复合薄膜和 VO_2 薄膜在波长为 1 250 nm 的透过率随温度变化曲线,即薄膜透过率的热滞回线.利用精密恒温工作台和数字型精密温度计分别对样品薄膜进行加热和读出其表面温度,在不同温度下测得相应的透过率,最终得到特定波长下透过率随温度变化的曲线.通过观察图 3,可以看出两种薄膜的热滞回线形状相差不大,但是回线的中心位置、高度和宽度差异较大, VO_2/FTO 复合薄膜的热滞回线中心位置对应的相变温度约 50 $^{\circ}\text{C}$,热滞回线温宽约 6 $^{\circ}\text{C}$,相比 VO_2 薄膜相变温度降低约 18 $^{\circ}\text{C}$,热滞回线收窄约 4 $^{\circ}\text{C}$. VO_2 薄膜在高温(80 $^{\circ}\text{C}$)和低温(20 $^{\circ}\text{C}$)的红外透过率分别约为 32% 和 20%,差量只有 12%,而 VO_2/FTO 复合薄膜高低温的红外透过率分别约为 42% 和 21%,差量可达 21%.因为 VO_2 薄膜与衬底材料 FTO 的热膨胀系数的差值比衬底材料为普通玻璃要更小,薄膜内产生的内应力也会更小,且 FTO 具有良好的导热性,从而导致相变温度降低.另一方面在复合薄膜中,随着 VO_2 颗粒尺寸的增大,在多晶 VO_2 薄膜相变时,会降低晶界导致晶相转变传递的不连续性,从而减少推动晶相转变传递所需要的额外热能,使相变更容易越过晶界.因此薄膜晶粒越大,晶界密度越小,导致相变反应速度快,热滞回线窄,这与实验结果一致.此外,在 FTO 上生长的 VO_2 其化学计量、纯度和晶体结构也得到改善,使得 VO_2/FTO 复合薄膜的红外透过率调制能力优于相同条件下的 VO_2 薄膜.

图 4 是利用四探针测试仪测得 VO_2 和 VO_2/FTO 复合薄膜电阻率随温度变化的曲线.可以看出在所测量的温度范围 20 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 内,两种薄膜的电阻率随温度的变化都存在明显的跃变特性,这是由于当薄膜处于低温时, VO_2 处于半导体相,大部分电子被限制在原子周围,薄膜内载流子浓度很低,此时电阻率较大.在逐渐升温过程中,载流子浓度增加,电阻率逐渐减小,当薄膜温度达到相变温度附近时,发生半导体-金属相转变导致薄膜内载流子浓度急

剧增加,薄膜电阻率急剧减小. VO₂/FTO 复合薄膜和 VO₂ 薄膜的相变温度分别在 50 °C 和 68 °C 附近,前者的电阻率热滞回线宽度约 5 °C,后者的电阻率热滞回线宽度约 10 °C. 此外,相变前后 VO₂/FTO 复合薄膜的电阻率都明显小于 VO₂ 薄膜的电阻率,但它们的电阻率突变数量级相差并不大.

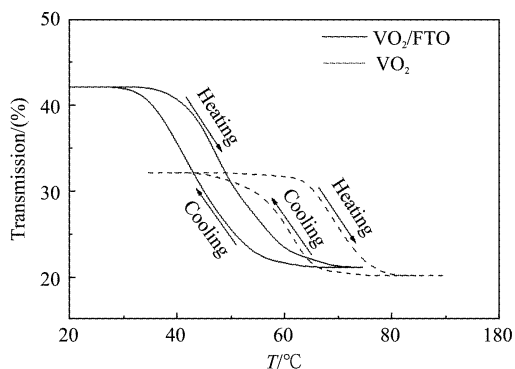


图3 VO₂ 和 VO₂/FTO 复合薄膜的透过率-温度变化曲线
Fig. 3 Transmittance-temperature curves of VO₂ and VO₂/FTO composite films

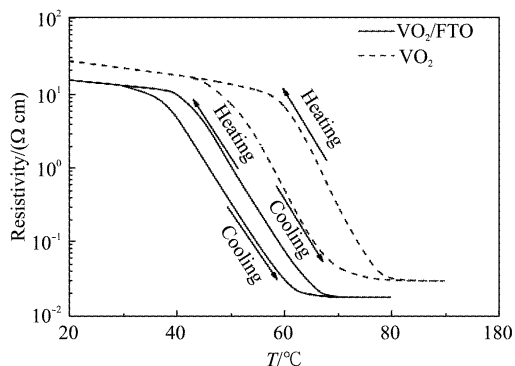


图4 VO₂ 和 VO₂/FTO 复合薄膜的电阻率-温度变化曲线
Fig. 4 Resistivity-temperature curves of VO₂ and VO₂/FTO composite films

图5是FTO薄膜、VO₂薄膜和VO₂/FTO复合薄膜在20 °C和80 °C的透射光谱.在图5(a)中,FTO薄膜在高低温时的透过率几乎没有变化,波长在400~1250 nm时,其透过率高达70%~80%,在波长大于1250 nm的区域,随着波长的增加透过率下降得很快,在2300 nm以后稳定在10%左右.在图5(b)中,VO₂/FTO复合薄膜相变前后在可见光波段(390~760 nm)透过率变化不大,在红外波段(760~1250 nm)相变前的透过率可达42%,相变后只有21%.在1200 nm以后其透过率越来越低,

当波长超过2300 nm时,其透过率才保持稳定,这主要是受FTO材料本身的限制.

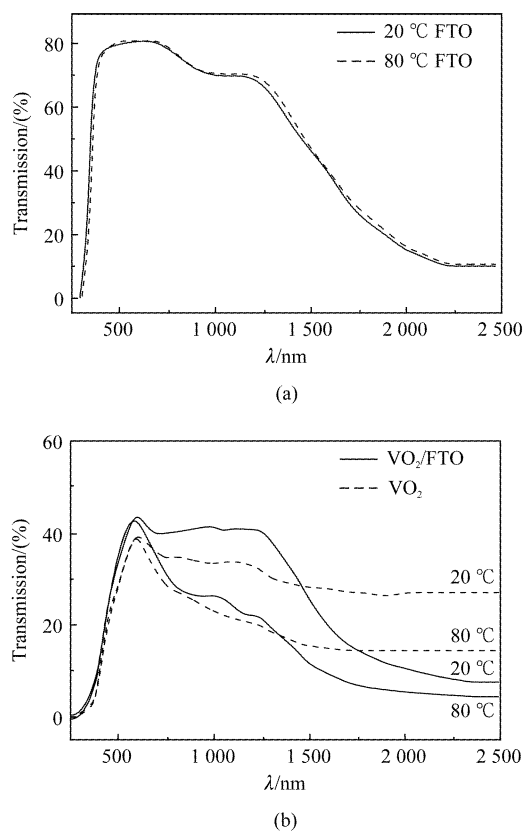


图5 透过率波长变化曲线(a) FTO, (b) VO₂ 和 VO₂/FTO 复合薄膜
Fig. 5 Transmittance-wavelength curves of FTO, VO₂ and VO₂/FTO composite films (a) FTO, (b) VO₂ and VO₂/FTO composite films

3 结论

采用复合薄膜结构,在FTO衬底上常温溅射沉积钒金属薄膜,再在空气中后退火处理,可制备出具有低相变温度和窄热滞回线的VO₂/FTO复合薄膜,为智能窗材料提供了一种新的有效途径.由于FTO具有类似VO₂的金红石结构,在实验结果中也可观察到复合薄膜结晶性和取向性都比较好,表明复合薄膜并没有改变VO₂薄膜在FTO表面择优取向生长,但明显改变了VO₂薄膜的表面形貌特征.VO₂/FTO这种复合薄膜具有相变温度低,热滞回线温宽窄,在一定红外波段范围内红外调控能力较强等特性.

REFERENCES

- [1] CUI Jing-Zhong, DA Dao-An, JING Wan-Shun. Study of structural, electrical and optical properties of VO₂ thermochromic thin films[J]. *Acta Phys. Sin* (崔敬忠, 达道安,

- 姜万顺. VO₂ 热致变色薄膜的结构和光电特性研究. *物理学报*, 1998, **47**(3): 0454 - 0461.
- [2] Kakiuchida H, Jin P, Tazawa M. Control of thermochromic spectrum in vanadium dioxide by amorphous silicon suboxide layer [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**(10): 1279 - 1284.
- [3] Luo R G, He P, Huang W X, *et al.* Optical switching and color changing properties of VO₂ films on muscovite substrate [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, **41**(8): 1327.
- [4] NING Yong-Gang, SUN Xiao-Quan. Applications of VO₂ thin films on laser protection [J]. *Infrared and Laser Engineering* (宁永刚, 孙晓泉. 二氧化钒薄膜在激光防护上的应用研究. *红外与激光工程*), 2005, **34**(5): 0530 - 0535.
- [5] CHEN Chang-Hong, YI Xin-Jian, ZHANG Jing, *et al.* Characterization of uncooled VO₂-based thin films bolometer [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (陈长虹, 易新建, 张静, 等. 基于 VO₂ 薄膜非制冷红外探测器性能研究. *红外与毫米波学报*), 2001, **20**(2): 136 - 138.
- [6] ZHAN Ting, HU Gu-Jin, SHANG Jing-Lin, *et al.* Microstructures and optical properties of PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ multilayer films deposited on FTO-coated glass substrate [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (张婷, 胡古今, 商景林, 等. FTO 玻璃衬底上锆钛酸铅多层膜的微结构与光学特性. *红外与毫米波学报*), 2010, **29**(3): 176 - 179.
- [7] ZHU Hui-Qun, LI Yi, WANG Hai-Fang, *et al.* Infrared optical properties of thermochromic energy-saving thin films with nanostructure [J]. *Acta Optica Sinica* (朱慧群, 李毅, 王海方, 等. 热致变色纳米节能薄膜红外光学特性. *光学学报*), 2010, **30**(10): 2794 - 2799.
- [8] MA Ping, WEI Tong-Bo, DUAN Rui-Fei, *et al.* Growth of GaN thick film by HVPE on sapphire substrate [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (马平, 魏同波, 段瑞飞, 等. 蓝宝石衬底上 HVPE-GaN 厚膜生长. *半导体学报*), 2007, **28**(6): 902 - 908.
- [9] HU Ke-Yan, XU Jun, TANG Li-Hui, *et al.* A method to strengthen and toughen sapphire by codoping of Fe/Ti ions [J]. *Acta Phys. Sin* (胡克艳, 徐军, 唐慧丽, 等. 铁钛共掺杂韧性蓝宝石晶体的研究. *物理学报*), 2013, **62**(6): 066201.
- [10] HU Zhi-Qiang, ZHANG Chen-Ning, QIU Peng, *et al.* Study on FTO/ITO composite conducting films [J]. *Journal of Function Materials* (胡志强, 张晨宁, 邱鹏, 等. FTO-ITO 复层导电薄膜的研究. *功能材料*), 2005, **36**(12): 1886 - 1888.
- [11] QUAN Xiang, LIN Zu-Lun, ZHANG Guo-Hong, *et al.* Effect of FTO conducting glass on window layer materials of solar cells [J]. *Chinese Journal of Electron Devices* (权祥, 林祖伦, 张国宏, 等. FTO 导电玻璃对太阳能电池窗口层材料的影响. *电子器件*), 2010, **33**(6): 655 - 658.
- [12] MO Jian-Liang, CHEN Hua, CAO Ya-Yan, *et al.* Microstructure and properties of SnO₂: F films prepared by apecvd method [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica* (莫建良, 陈华, 曹崖雁, 等. F 掺杂 SnO₂ 透明导电薄膜微结构及性能研究. *太阳能学报*), 2004, **25**(2): 0152.
- [13] Zhu K X, Guo L W, Lin J J, *et al.* Graphene covered SiC powder as advanced photocatalytic material [J]. *Appl. Phys. Lett*, 2012, **100**(2): 023113 - 023116.
- [14] Heske C, Groh U, Weinhardt L, *et al.* Damp-heat induced sulfate formation in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based thin film solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett*, 2002, **81**(24): 4550 - 4552.
- [15] 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.
- [16] WANG Yin-Ling, LI Mei-Cheng, ZHAO Lian-Cheng. Phase compositions and resistance-temperature characteristic of VO_x thin films by magnetron sputtering [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (王银铃, 李美成, 赵连城. 磁控溅射氧化钒薄膜的相成分及电阻-温度特性. *稀有金属材料与工程*), 2005, **34**(7): 1077 - 1080.

(上接 142 页)

- [4] Zheng W Y, Lei Y, Dong Y, *et al.* Color tunable upconversion emission in Yb, Er Co-Doped Bismuth Titanate inverse opal [J]. *Journal of The American Ceramic Society*, 2011, **94**(8): 2308-2310.
- [5] Wang Y. H, Gu B, Xu G D, *et al.* Nonlinear optical properties of neodymium-doped bismuth titanate thin films using Z-scan technique [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **8**(10): 1686-1688.
- [7] Manuel B. Nanoferronics is a winning combination [J]. *Nature Materials*, 2012, **11**(11): 354-357.
- [8] Hu Z L, Gu H S, Hu Y M, *et al.* Microstructural, Raman and XPS properties of single-crystalline Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ nanorods [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **113**(1): 42-45.
- [9] Liao M, Zhong X L, Wang J B, *et al.* Nd-substituted bismuth titanate ferroelectric nanofibers by electrospinning [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **304**(1): 69-72.
- [10] Zhou D, Gu H S, Hu Y M, *et al.* Raman scattering, electronic, and ferroelectric properties of Nd modified Bi₄Ti₃O₁₂ nanotube arrays [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(9): 094105.
- [11] Chen X M, Lin J L, Yuan D, *et al.* Obtaining a high area ratio free-standing silicon microchannel plate via a modified electrochemical procedure [J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2008, **18**(3): 037003.
- [12] Zhang J Z, Chen X G, Jiang K, *et al.* Evolution of orientation degree, lattice dynamics and electronic band structure properties in nanocrystalline lanthanum-doped bismuth titanate ferroelectric films by chemical solution deposition [J]. *Dalton Trans.*, 2011, **40**: 7967.
- [13] Oh Y N, Yoon S G. Microelectronics and Nanometer Structures [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2005, **23**: 1029.
- [14] Zheng X J, Yi W M, Chen Y Q, *et al.* The effects of annealing temperature on the properties of Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ thin films [J]. *Scripta Materialia* 2007, **57**: 675-678.
- [15] Moert M, Schindler G, Mikolajick T, *et al.* Influence of the morphology of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films deposited by metal organic decomposition on its electrical characteristics [J]. *Appl. Surf. Sci.* 2005, **249**: 23.