

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.03.003

VO₂(M)纳米片/PET 柔性复合薄膜的制备及其光电性能

黄竹林¹, 宋浩然^{1,2}, 李明¹, 胡梦恩¹, 吴良飞¹, 李昕扬³

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 合肥 230031; 2. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601; 3. 天津工业大学化学学院, 天津 300387)

摘要: 针对 VO₂ 纳米颗粒在涂覆成膜过程中因本征电阻率高、VO₂ 连接较差而导致的薄膜电学性能劣化问题, 基于水热-退火法及退火真空度、退火温度的优化合成了 M 相二氧化钒(VO₂(M))纳米片, 采用旋涂的方式在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)表面构筑了连续致密的 VO₂(M)薄膜, 并分析了该薄膜的光电性能。结果表明: 由于纳米片在动态弯曲时能保持较好的连接, 其面内二维连续结构显著降低了界面电阻; 在最优退火真空度为 1.5 Pa、退火温度为 420 °C 条件下所得 VO₂(M)纳米片用于制备柔性 VO₂(M)/PET 薄膜, 该薄膜兼具光热调控能力和电阻可调特性, 在可见光透射率为 41.26% 的条件下实现了光热调制效率为 4.51% 的效果, 相变过程中电阻变化率可达为 2.94×10^2 , 为柔性光电器件的发展提供了材料基础。

关键词: 二氧化钒(VO₂); 柔性薄膜; 水热-退火法; 光学性能; 电学性能

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2025)03-0023-08

Preparation of VO₂(M) nanosheets/PET flexible composite films and its optoelectronic properties

HUANG Zhulin¹, SONG Haoran^{1,2}, LI Ming¹, HU Meng'en¹, WU Liangfei¹, LI Xinyang³

(1. Institute of Solid State Physics, Hefei Institute of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China; 3. School of Chemistry, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To address the issue of poor electrical performance of films caused by the high intrinsic resistivity of VO₂ nanoparticles and poor connection between VO₂ nanoparticles during the film coating process, VO₂(M) nanosheets were synthesized based on a hydrothermal-annealing method with optimization of the annealing vacuum degree and annealing temperature. A continuous and dense VO₂(M) film was fabricated on the surface of flexible polyethylene terephthalate (PET) by spin-coating, and the optoelectronic properties of VO₂(M) nanosheets/PET flexible composite films were analyzed. The results show that due to the good connection maintained by the nanosheets during dynamic bending, their in-plane two-dimensional continuous structure significantly reduces the interfacial resistance. The VO₂(M) nanosheets obtained under the optimal annealing vacuum degree of 1.5 Pa at annealing temperature of 420 °C were used to prepare flexible VO₂(M)/PET films, and the films have both photothermal regulation ability and tunable resistance. Under the condition of visible light transmittance of 41.26%, the photothermal modulation efficiency of 4.51% is achieved, and the change of resistance rate during the phase transition could reach 2.94×10^2 . It provides a material foundation for the development of flexible optoelectronic devices.

Key words: vanadium dioxide; flexible film; hydrothermal-annealing method; optical properties; electrical properties

M 相二氧化钒(VO₂(M))由于其独特的金属-绝缘体相变(MIT)特性, 在温度达到相变温度(68 °C)附近

时会发生可逆相变, 在晶体结构发生变化的同时也会伴随着光学、电学性能上的转变^[1-3]。VO₂(M)的可逆

收稿日期: 2025-04-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(52222208)

通信作者: 黄竹林(1984—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为超高温陶瓷材料、热控功能材料。E-mail: zhuang@issp.ac.cn

MIT 具有超快速和多源刺激响应的特点,可以由多种外部刺激来触发,包括光辐照刺激、温度刺激、电场刺激、磁场刺激、电化学刺激和应力刺激等^[4-6]。多条件驱动与高超的性能变化使得基于 $\text{VO}_2(\text{M/R})$ 的高性能智能器件在多重领域迅速发展并展现出强大的应用潜力,成为智能窗、光电传感器、智能穿戴设备的理想材料^[7-9]。随着各产业的发展,对高灵活、多功能的 VO_2 材料的需求不断增加,柔性衬底相较于传统刚性衬底可以适应更多异形表面,能够在众多领域获得进一步的发展与应用^[10]。常见的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜的制备方式有磁控溅射法、化学气相沉积法等,但由于 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的良好 MIT 性依靠其纯度与结晶性,在制备过程中往往需要较高的温度($> 400\text{ }^\circ\text{C}$),大多数有机柔性衬底难以承受高温从而限制了 $\text{VO}_2(\text{M})$ 柔性薄膜的发展^[11-13]。目前常见的制备 $\text{VO}_2(\text{M})$ 柔性薄膜的方法主要有高能溅射成膜^[14]、缓冲层沉积成膜^[15]、纳米颗粒聚合物涂覆成膜^[16]、转印自支撑 VO_2 薄膜^[17]。在这些方法中,纳米颗粒聚合物涂覆成膜法由于其可通过水热法得到高质量的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 粉末且具有大规模灵活制造的潜力而受到广泛关注^[18-19]。利用水热法可自由调控 VO_2 纳米颗粒的形貌,并能通过旋涂预先制备好的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 分散液来避免制备过程中高温对柔性衬底的影响^[20]。但旋涂薄膜内纳米颗粒之间的弱连接性与高接触电阻,使得这种方法得到的柔性薄膜电学性能普遍较差,从而限制了其在电学器件方面的使用。

针对以上问题,本文基于水热法能够调控产物形貌的优势,成功合成了具有片状结构的 VOOH 纳米粉末,并通过退火法得到了尺寸在 200 nm 以下的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片。随后采用旋转涂布的方式在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬底上负载 $\text{VO}_2(\text{M})$ 得到了 $\text{VO}_2(\text{M})/\text{PET}$ 柔性薄膜。通过对退火温度与真空度的精准调控验证了 VOOH 退火的产物与形貌的变化规律。得益于纳米片优良的成膜性与连接性,制得的柔性薄膜在光学性能与电学性能上展现出一定的可调节变化性。基于自身优秀的导电性质可通过焦耳热效应实现无外电路介入的“透光-遮光”切换,其电阻动态响应特性为研发柔性传感器、智能窗等器件提供了新思路。

1 实验部分

1.1 材料与设备

主要原料:五氧化二钒粉体(V_2O_5 , $\geq 99.6\%$),美国 Sigma-Aldrich 公司;草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\geq 99.5\%$)、乙二醇

(Ethylene Glycol, $\geq 99.0\%$)、过氧化氢溶液(H_2O_2 , 30%, 优级纯)、无水乙醇(Ethanol),国药集团;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),苏州迈凯斯塑料制品有限公司;去离子水(电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$),实验室采用 MERCK MILLIPORE 纯水系统自制。

主要设备:VBF-1200X 型水平真空管式炉,美国材料技术国际公司;X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪,荷兰 PANalytical 公司;SU8020 型场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;inVia Reflex 型显微共聚焦拉曼光谱仪,英国 Renishaw 公司;UV3600-MPC3100 型紫外可见红外分光光度计,日本岛津公司;Fs-pro 型半导体测试平台,上海概伦电子股份有限公司。

1.2 VOOH 纳米片的制备

将 0.8 g 的 V_2O_5 置于 500 mL 烧杯中,加入 30 mL 过氧化氢溶液,并使用磁力搅拌器缓慢搅拌 2 h,直到溶液发生剧烈的放热反应转变为红褐色的浓稠凝胶。随后向烧杯中加入 10 mL 乙二醇继续搅拌 2 h,直到反应完全结束。将凝胶全部转移至反应釜中,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 24 h,待水热反应完全结束后自然冷却至室温,取出样品并使用无水乙醇与去离子水洗去残余的有机物。最后将样品放入真空冷冻干燥机中在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 环境保存 72 h,得到 VOOH 纳米片。

1.3 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片/PET 柔性薄膜的制备

将得到的 VOOH 纳米片置于真空管式炉中进行退火处理,在 $1.5\sim 20.0\text{ Pa}$ 、 $300\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下退火 1 h,得到 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片。用去离子水、无水乙醇与等离子清洗机清洁 PET 膜的表面。将 200 mg 的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片与 10 mL 的乙醇混合制得 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片分散液,随后以旋涂的方式在清洁的 PET 膜表面制备得到 $\text{VO}_2(\text{M})/\text{PET}$ 柔性复合薄膜。旋涂速率为 1500 r/min ,旋涂时间为 30 s,通过控制旋涂的次数来控制 $\text{VO}_2(\text{M})$ 膜层的厚度。

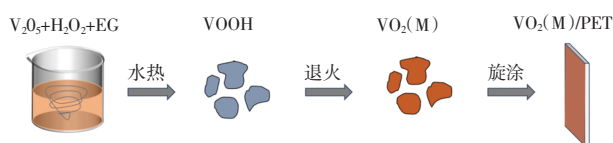
1.4 性能测试与结构表征

采用 X'Pert 粉末 X 射线衍射仪分析产物的物相组成;采用 SU8020 场发射扫描电子显微镜观察产物的微观形貌;采用 InVia Reflex 显微共聚焦拉曼光谱仪识别 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的振动峰;采用 UV3600-MPC3100 紫外可见红外分光光度计测试薄膜的变温光谱;采用 Fs-pro 半导体测试平台测试薄膜的温度-电阻($R-T$)曲线。

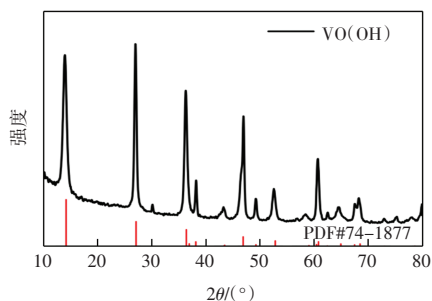
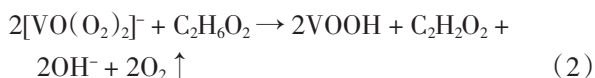
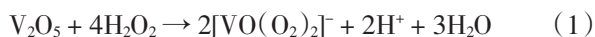
2 结果与讨论

2.1 乙二醇还原 V_2O_5 产物分析

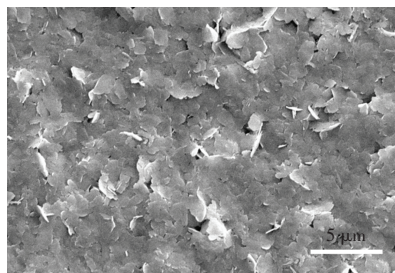
$\text{VO}_2(\text{M})/\text{PET}$ 柔性复合材料制备流程如图 1 所示。

图1 VO₂(M)/PET 的制备流程Fig.1 Flow chart of fabrication process for VO₂(M)/PET

通过水热反应得到纤铁矿相- γ -VO(OH)纳米片,并通过控制退火的温度与真空度使VOOH纳米片转变为VO₂(M)纳米片。在搅拌的过程中,V₂O₅与过氧化氢溶液完全反应,转变为红褐色凝胶,在此过程中H₂O₂通过反应式(1)将V₂O₅转变为了离子状态的[VO(O₂)₂]⁻,离子状态的[VO(O₂)₂]⁻具有更高的活性,能够更好地发生后续的反应。在H₂O₂与V₂O₅间的反应完全结束后,加入乙二醇并在室温下搅拌2h直到充分混合。将混合后的凝胶在烘箱中于200℃下保温24h。在水热反应过程中[VO(O₂)₂]⁻与乙二醇会发生反应式(2),通过水热法将V⁵⁺还原为V³⁺,反应产物的XRD谱图和FESEM图像如图2所示。



(a) XRD 谱图



(b) FESEM 图像

图2 纤铁矿相- γ -VO(OH)的XRD谱图和FESEM图像Fig.2 XRD pattern and FESEM image of akaganéite-phase γ -VO(OH)

由图2(a)可见,在14.1°、27.0°、36.4°、46.9°、60.7°观察到明显的特征峰,对应了纤铁矿相- γ -VO(OH)的(020)、(120)、(031)、(051)、(231)晶面,反映出水热

产物主要为纤铁矿相- γ -VO(OH)(JCPDS No. 74-1877)。图2(b)展示了产物VOOH的SEM图像。由图2(b)可见,粉末彼此间没有明显的团聚,纳米片直径在200~500 nm之间,厚度约为10 nm。由图2XRD谱图与FESEM图像说明,水热反应成功制得了具有良好分散性的纯相纤铁矿相- γ -VO(OH),适合作为后续制备VO₂(M)纳米片的前驱体。

2.2 退火真空度对产物的影响

图3展示了纤铁矿相- γ -VO(OH)在退火温度为400℃时不同真空度下产物的XRD谱图。

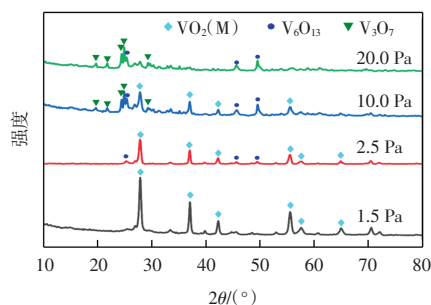


图3 退火真空度为1.5~20.0 Pa时产物的XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of products annealed under vacuum levels of 1.5-20.0 Pa

由图3可以看出,在真空度为1.5 Pa时,退火产物在27.8°、37.0°、42.2°、55.5°、57.4°表现出明显的特征峰,对应了VO₂(M)的(011)、(200)、(210)、(220)、(022)晶面(JCPDS No. 43-1041),表明此时纤铁矿相- γ -VO(OH)完全转变为VO₂(M)。将真空度提高至2.5 Pa,产物的XRD谱图在25.3°、45.5°、49.5°出现了额外的特征峰,对应了V₆O₁₃的(110)、(005)、(020)晶面(JCPDS No. 43-1040),说明此时产物中有少量的V³⁺发生了过氧化而转变为V⁵⁺,使得产物中出现了复合价态的钒氧化物V₆O₁₃。进一步将真空度升高到10.0 Pa,产物的XRD谱图在19.7°、21.8°、24.4°、25.4°、29.3°出现了额外的特征峰,对应了V₃O₇的(402)、(204)、(600)、(602)、(006)晶面(JCPDS No. 27-0940),说明真空度的升高导致了V离子的进一步氧化,使得复合价态的钒氧化物中V⁵⁺的含量上升。最后将真空度提高到20.0 Pa,产物中VO₂的特征峰几乎消失,产物中V₃O₇与V₆O₁₃的特征峰强度进一步增加,说明退火产物已经完全变为复合价态的钒氧化物。氧化钒薄膜的MIT性能受到其VO₂(M)含量与结晶性的影响,其含量与结晶性越高,薄膜的MIT性能越好。过高的退火真空度产生的V⁵⁺氧化物会降低VO₂(M)的含量、连续性与结晶性,影响薄膜的整体性能。而VO₂(M)纳米片结构的形貌受真空度的影响较小,主要依赖于退火温度和时间。

综上所述,本文实验条件下最佳退火真空度为 1.5 Pa。退火真空度增加,会导致退火气氛中氧分压增加。由于纳米尺寸的 VOOH 粉末拥有较强的表面能,使得其对氧气极其敏感。氧分压的微小变化使得 V^{3+} 发生过氧化而转变为 V^{5+} , 导致最终产物中 VO_2 纯度降低。

2.3 退火温度对产物的影响

为了探究退火的最佳温度,将 VOOH 在 300~450 °C 下进行退火,升温-保温过程中保持真空度为 1.5 Pa。不同退火温度下产物的 XRD 谱图如图 4 所示。

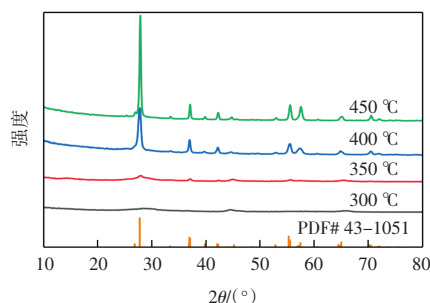


图 4 退火温度为 300~450 °C 时产物的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of products annealed at temperatures of 300~450 °C

由图 4 可以看出:当退火温度为 300 °C 时,产物中观察不到明显的特征峰,说明此时产物的结晶度很差,过低的退火温度使得 VOOH 以未反应完全的前驱体形式存在;将退火温度升高到 350 °C,退火产物的 XRD 谱图在 27.8°、37.0°、42.2° 出现了微弱的特征峰,与 $VO_2(M)$ 的(011)、(200)、(210)晶面的特征峰对应,表明在此温度下产物中有少量的纤铁矿相 γ -VO(OH) 开始转化为 $VO_2(M)$;随着温度进一步升高到 400 °C,27.8°、37.0°、42.2° 处的特征峰强度增强,同时在谱图中观察到 55.5° 与 57.4° 处有较强的峰出现,对应了 $VO_2(M)$ 的(220)、(022)晶面的特征峰,表明 $VO_2(M)$ 的结晶性进一步提高,含量也有增加。当退火温度提高到 450 °C 时,退火产物中 $VO_2(M)$ 的特征峰的强度进一步增加,同时 27.8° 的特征峰半峰宽减小,说明在 450 °C 下产物 $VO_2(M)$ 的结晶性进一步提高。

图 5 为不同退火温度下产物的 SEM 图像。由图 5 可以看出,在退火温度为 300~400 °C 时,退火产物仍然保持片状形貌且没有出现团聚。结合图 4 的 XRD 谱图的信息可知,在退火温度为 400 °C 时退火产物为 $VO_2(M)$ 纳米片。在退火温度升高至 450 °C 时,产物的形貌变为了纳米颗粒状,说明当退火温度为 450 °C 时,虽然 $VO_2(M)$ 有着更高的结晶性,但是在高温下发生了重结晶转变为纳米颗粒,平均尺寸在 100~400 nm,

且出现了纳米颗粒团聚体或者棒结构,这使得其在配置溶液时更难充分地分散。

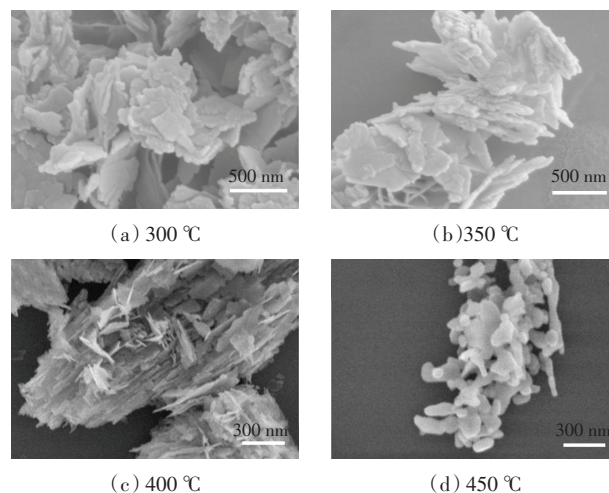


图 5 退火温度为 300~450 °C 时产物的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of products annealed at temperatures of 300~450 °C

为了获得纯净且具有高结晶性的 $VO_2(M)$ 纳米片,在 410~440 °C 的退火温度下对 VOOH 进行了热处理,其 XRD 谱图如图 6 所示。由图 6 可以看出,产物表现出的特征峰与 $VO_2(M)$ 的特征峰高度吻合,无其他杂峰,表明了此时退火的产物为较纯净的 $VO_2(M)$ 相;随着退火温度的增加,产物 XRD 特征峰的位置没有明显的变化,但是 27.8° 主峰的强度增加且半峰宽逐渐缩小,证明随着退火温度的升高,产物 $VO_2(M)$ 的结晶性不断增加。

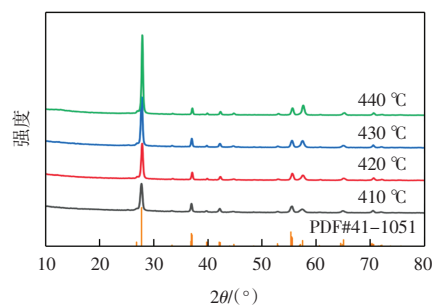


图 6 退火温度为 410~440 °C 时产物的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of products annealed at temperatures of 410~440 °C

图 7 展示了退火温度为 410~440 °C 时产物的 SEM 图像。

由图 7 可以看出,410 °C 退火时产物主要为 $VO_2(M)$ 纳米片,同时有少量的 $VO_2(M)$ 纳米颗粒残留在表面,产物表现出较好的分散性。产物中纳米颗粒的产生主要是由于退火过程中尺寸过小的纤铁矿相 γ -VO(OH) 在高温下发生粗化,使得其从纳米片转变为

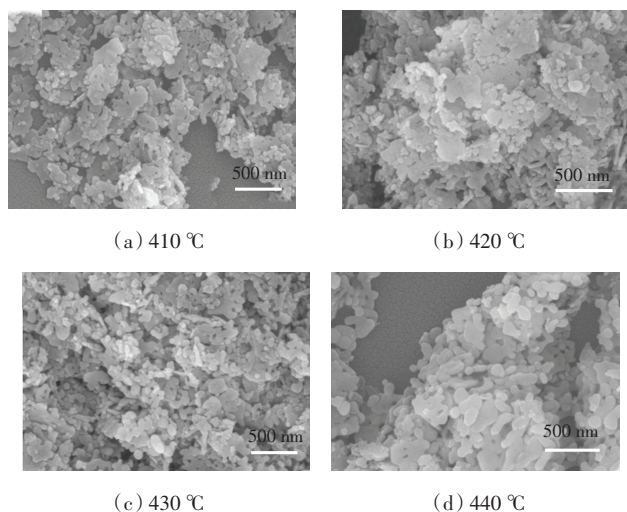


图7 退火温度为410~440 °C时产物的SEM图像

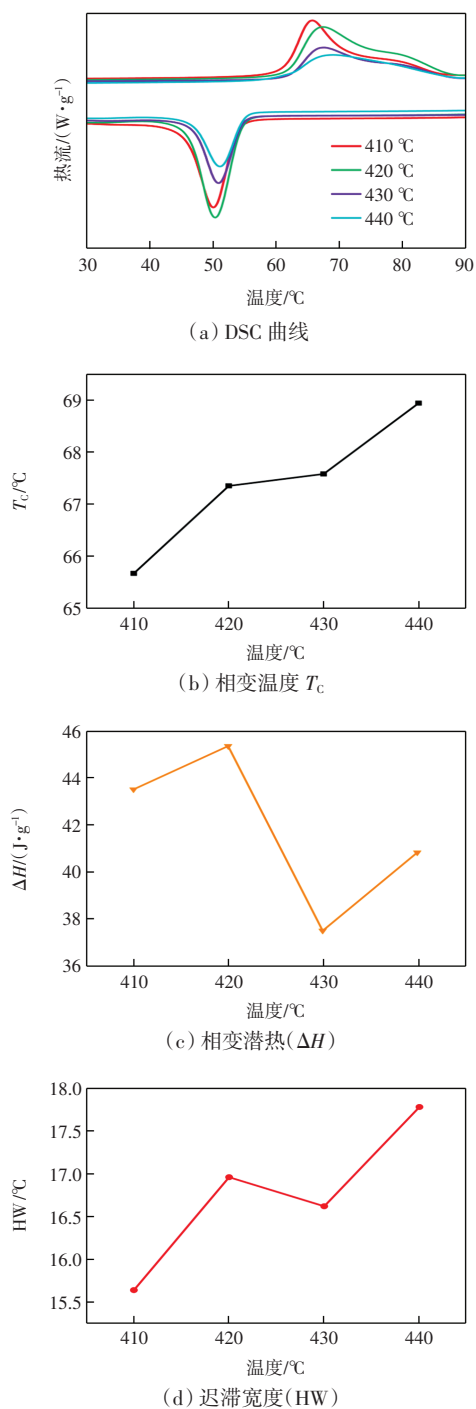
Fig.7 SEM images of products annealed at temperatures of 410~440 °C

纳米颗粒。420 °C退火时产物中有少量的VO₂(M)纳米片发生了团聚现象,且纳米片表面有部分纳米颗粒附着,产物整体表现出较好的分散性,纳米片的直径在100~400 nm。而430 °C与440 °C退火时产物中VO₂(M)纳米片的含量明显减小,且出现较多彼此间互相连接的纳米颗粒,这说明在该退火温度下VO₂(M)已经发生了再结晶,使得原本的片状形貌消失且更易发生团聚现象。

图8所示为退火温度在410~440 °C后得到的VO₂(M)纳米片与纳米颗粒的热性能曲线。

图8(a)为升温 and 冷却循环的DSC曲线,都已经归一化并消除了基线,可以看出,VO₂(M)呈现出了可逆的一级相变,所有样品在升温 and 冷却循环中的连续DSC曲线的相似性表明了相变的无疲劳性。升温过程中存在明显的吸热峰,冷却过程中存在明显的放热峰,且放热的出现相较于吸热有着明显的滞后现象。从DSC图像中能看出VO₂(M)纳米片在升温的过程中MIT完成的速度明显高于VO₂(M)纳米颗粒,这是由于纳米片的面内连续结构提供高效热传导路径,使得相变触发阈值更集中,有效地缩短了相变响应时间。

对于不同温度下得到的VO₂(M),其相变温度(T_c)取为吸热峰的最高点。由图8(b)和图8(c)可以看出:当退火温度为410、420、430、440 °C时,VO₂(M)粉末的 T_c 分别为65.67、67.73、67.58、68.94 °C,整体相变温度随着退火温度的升高而升高;与此同时纳米粉末的潜热(ΔH)分别为43.5、45.34、37.5、40.82 J/g,在退火温度为420 °C时, ΔH 达到了最高值。VO₂(M)的相变温度受到其晶体缺陷、晶粒尺寸、结晶度等多方面因素影响。当退火温度升高时,更高的温度使得材料整体

图8 退火温度为410~440 °C时VO₂(M)粉末的热性能Fig. 8 Thermal performance of VO₂(M) powders annealed at 410~440 °C

的结晶度增加,导致晶体缺陷的减小,使得材料的 T_c 与HW逐渐升高;并且由于纳米片具有更高的比表面积,相比纳米颗粒暴露了更多的活性表面,从而增强了与吸附氧间的相互作用,使得其具有更低的相变温度;更高的退火温度使得更多的纳米片发生再结晶转变为纳米颗粒,且使得纳米颗粒进一步发生团聚,因而导致了相变温度的增加。值得注意的是410、420 °C

下退火样品的 ΔH 显著高于 430、440 °C 下退火的样品,这是由于纳米片相较于纳米颗粒在聚集之后其面与面之间相互叠加,使得暴露的表面积降低,从而表现出比纳米颗粒更高的 ΔH 。

图 9 展示了 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片的拉曼光谱图。由图 9 可见, 194 cm^{-1} (ωV1) 和 223 cm^{-1} (ωV2) 处的峰与低频区域的锯齿状 V-V 二聚体振动有关, 618 cm^{-1} ($\omega\text{O-M2}$) 处的峰则可归因于 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的 V-O 晶格振动^[21]。这 3 个振动峰是代表产物为 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的显著特征,进一步证实了合成产物主要为 $\text{VO}_2(\text{M})$ 。

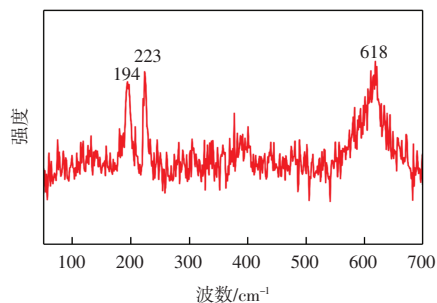
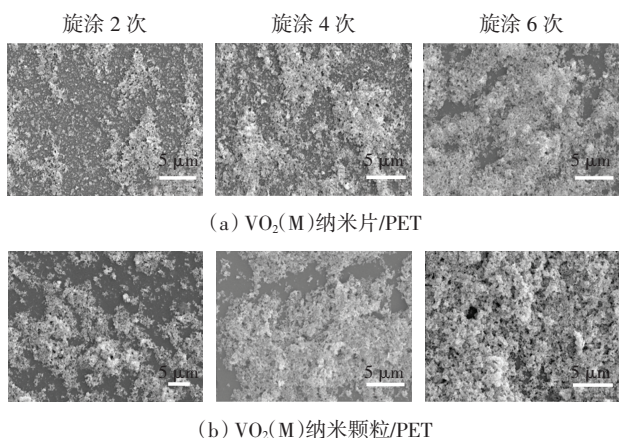


图 9 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片的拉曼光谱

Fig.9 Raman spectrum of $\text{VO}_2(\text{M})$ nanosheets

2.4 $\text{VO}_2(\text{M})/\text{PET}$ 柔性薄膜的形貌

旋转涂布法是一种常见的薄膜制备方法,通过控制旋转的速度、加速度与时间,能够得到不同厚度的薄膜。本实验将退火温度 420 °C、真空度 1.5 Pa 下制得的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片分散在无水乙醇中得到 $\text{VO}_2(\text{M})$ 分散液,并在旋涂速率为 1 500 r/min、加速度为 500 r/(min·s)、旋涂时间为 30 s 的条件下制备了旋涂次数为 2、4、6 次的 3 种厚度的 $\text{VO}_2(\text{M})/\text{PET}$ 柔性薄膜。为与 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片的成膜性能进行对比,采用相同的旋涂工艺参数使用同浓度 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒分散液制备了相同厚度的 3 种薄膜。其微观形貌如图 10 所示。



(a) $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片/PET

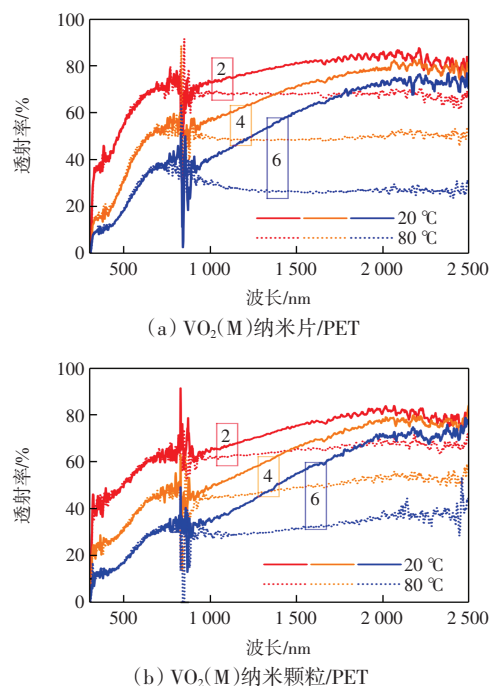
(b) $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒/PET

图 10 不同厚度 $\text{VO}_2(\text{M})/\text{PET}$ 柔性薄膜的表面微观形貌
Fig.10 Surface microstructures of $\text{VO}_2(\text{M})/\text{PET}$ flexible films with different thickness

由图 10 可以看出:在低厚度的情况下,纳米片薄膜表面的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 团簇数量明显少于纳米颗粒薄膜;且相较于纳米颗粒薄膜,纳米片薄膜表面存在大量纳米片均匀分布在团簇之间,这使得其表面 $\text{VO}_2(\text{M})$ 具有更高的均匀性与连通性。在 6 次旋涂后虽然 2 种薄膜表面几乎被 $\text{VO}_2(\text{M})$ 完全覆盖,但纳米颗粒薄膜内的粉末间存在明显的空隙,这导致其膜内具有较高的接触电阻,使得相变后仍然具有较高的电阻;而纳米片则由于其独特的二维结构,具有更好的涂膜性能与面内连续性,能够得到更均匀的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 膜。

2.5 $\text{VO}_2(\text{M})/\text{PET}$ 柔性薄膜的光电性能

为探究相变前后薄膜的光学性能变化,测试了不同旋涂次数的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片/PET 薄膜与 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒/PET 薄膜在 20 °C 与 80 °C 的透射光谱,测试结果如图 11 所示。



(a) $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米片/PET

(b) $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒/PET

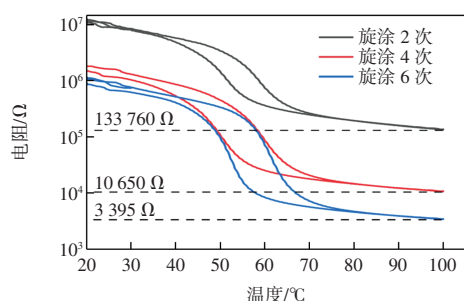
图 11 不同厚度的 $\text{VO}_2(\text{M})/\text{PET}$ 柔性薄膜在 20 °C 与 80 °C 下的透射光谱

Fig.11 Transmission spectra of $\text{VO}_2(\text{M})/\text{PET}$ flexible films with variable thicknesses measured at 20 °C and 80 °C

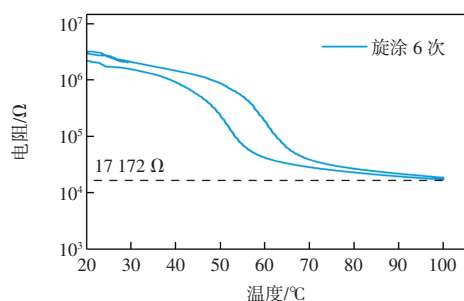
通常依据薄膜在可见光透射率 ($T_{1\mu\text{m}}$) 约 40% 时的太阳光调制效率 (ΔT_{sol}) 判断其光学调制性能。由图 11 可以看出, $\text{VO}_2(\text{M})$ 的 MIT 使得 2 种柔性复合薄膜的光学透射率在 20 °C 和 80 °C 下展现出截然不同的透射光谱曲线,且 2 种柔性复合薄膜的 ΔT_{sol} 均随着旋涂次数的增加而增加。在旋涂次数为 4 次时纳米片薄膜的 $T_{1\mu\text{m}} = 41.26\%$, $\Delta T_{\text{sol}} = 4.51\%$; 而同厚度纳米颗粒薄膜的 $T_{1\mu\text{m}} = 36.78\%$, $\Delta T_{\text{sol}} = 4.24\%$ 。在旋涂次数为 6 次时

纳米片薄膜的 $T_{1\mu\text{m}} = 26.32\%$, $\Delta T_{\text{sol}} = 7.09\%$, 展现出一定的太阳光调制能力。由于片状结构能够通过自组装与定向沉积形成连续薄膜,晶界数量显著低于纳米颗粒的随机堆积结构,降低了入射光的漫反射与散射损失,使其可见光的透过率相较于纳米颗粒薄膜有所提升。

图 12 为不同厚度的 VO₂(M)纳米片/PET 柔性复合薄膜与 6 次旋涂的 VO₂(M)纳米颗粒/PET 柔性复合薄膜在 25~100 °C 循环下的电阻-温度($R-T$)曲线。



(a) VO₂(M)纳米片/PET



(b) VO₂(M)纳米颗粒/PET

图 12 不同柔性复合薄膜的 $R-T$ 曲线

Fig.12 $R-T$ curves of different flexible composite films

由图 12(a)可以看出,在室温环境下,纳米片薄膜表现出高电阻的特性,处于 Mott 绝缘体相。随着温度的升高,VO₂(M)/PET 的电阻缓慢降低。在温度达到 40 °C 附近时电阻开始出现明显降低的趋势;在 70 °C 附近时减缓,并在 100 °C 时达到最小值。在冷却过程中,电阻表现出与加热过程相反的变化,整个循环过程有着明显的热滞回线,反映了 VO₂(M)/PET 具有出色的 MIT 性能。随着旋涂次数(厚度)的增加,热滞回线整体向右移动且面积逐渐增加,说明薄膜的热滞效应逐渐增强,材料完全相变所需要的时间越长。3 种旋涂次数的薄膜其热滞宽度均小于 10 °C,发生时间小于 30 s,具有较短的自调节时间。旋涂 2 次、4 次、6 次后薄膜绝缘态与金属态之间电阻的比值 ΔR 逐步增加,分别为 7.47×10^2 、 1.87×10^2 、 2.94×10^2 。

实验中发现,由于其内部较差的连接性,使得 2、4 次旋涂的纳米颗粒薄膜难以获得有效的电学数据。由

图 12(b)可知,6 次旋涂的纳米颗粒薄膜在 25~100 °C 循环下 $\Delta R = 1.88 \times 10^2$,变化弱于同厚度纳米片薄膜。VO₂ 纳米片由于其独特的二维结构,在旋涂过程中更易形成面内连续排列,在厚度较低时能够明显地提高薄膜内的连续性,减少晶界和颗粒间接触电阻,从而显著提升其电学性质。

3 结论

本研究采用水热-退火法成功制备出具有片状形态的 VO₂(M)纳米粉末,并通过旋涂工艺在柔性 PET 衬底表面构筑了 VO₂(M)薄膜,有效避免了 VO₂(M)制备过程中对有机衬底的损伤问题。研究结果表明:

(1) 利用双氧水、V₂O₅ 和乙二醇作为原料制备了纤铁矿相 γ -VO(OH),得到的 VOOH 呈现片状结构且尺寸均匀。

(2) 通过对 VOOH 退火温度与真空度的调节,在退火温度为 420 °C、真空度为 1.5 Pa 的条件下可以得到结晶性与纯度较高、尺寸均匀的 VO₂(M)纳米片。

(3) 得益于纳米片在柔性衬底上的结构稳定性,薄膜内二维连续结构显著降低了界面电阻。所得到的薄膜具有一定的太阳光调制特性与电阻可调性。当 $T_{1\mu\text{m}} = 41.26\%$ 时,其 $\Delta T_{\text{sol}} = 4.51\%$,且相变前后其电阻变化率 ΔR 可达 2.94×10^2 ,为制备具有优异光电性能的 VO₂(M)柔性薄膜提供了一种新思路。

参考文献:

- [1] MORIN F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. Physical Review Letters, 1959, 3 (1): 34-36.
- [2] AETUKURI N B, GRAY A X, DROUARD M, et al. Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy[J]. Nature Physics, 2013, 9(10): 661-666.
- [3] ZYLBERSZTEJN A, MOTT N F. Metal-insulator transition in vanadium dioxide[J]. Physical Review B, 1975, 11(11): 4383-4395.
- [4] ARATA Y, NISHINAKA H, TAKEDA M, et al. Strain-induced modulation of resistive switching temperature in epitaxial VO₂ thin films on flexible synthetic mica[J]. ACS Omega, 2022, 7(45): 41768-41774.
- [5] LIAO F Y, YAN Z C, LIANG W Z, et al. Tuning the metal-insulator transition of vanadium dioxide thin films using a stretchable structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 705: 468-474.
- [6] WANG K, CHENG C, CARDONA E, et al. Performance limits of microactuation with vanadium dioxide as a solid engine[J].

- ACS Nano, 2013, 7(3): 2266–2272.
- [7] HAN H Z, FANG C Q, CHENG Y L, et al. Temperature-switching flexible strain sensors based on vanadium dioxide for intelligent packaging applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(31): 41060–41071.
- [8] LIU Y X, CAI Y, ZHANG Y S, et al. Van der Waals epitaxy for high-quality flexible VO₂ film on mica substrate[J]. Journal of Applied Physics, 2021, 130(2): 025301.
- [9] FANG S L, HAN C Y, LIU W H, et al. A bioinspired flexible artificial mechanoreceptor based on VO₂ insulator-metal transition memristor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 911: 165096.
- [10] CAO X, CHANG T C, SHAO Z W, et al. Challenges and opportunities toward real application of VO₂-based smart glazing[J]. Matter, 2020, 2(4): 862–881.
- [11] GU D E, LI Y T, ZHOU X, et al. Facile fabrication of composite vanadium oxide thin films with enhanced thermochromic properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(41): 37617–37625.
- [12] KOZEN A C, JORESS H, CURRIE M, et al. Structural characterization of atomic layer deposited vanadium dioxide[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(35): 19341–19347.
- [13] WANG J, DAI Y P, YU J M, et al. Electrical properties of single-crystal VO₂(M) by RF magnetron sputtering[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2024, 35(31): 1998.
- [14] CAO C C, HU B, TU G L, et al. Sputtering flexible VO₂ films for effective thermal modulation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(24): 28105–28113.
- [15] CHOI Y, JUNG Y, KIM H. Low-temperature deposition of thermochromic VO₂ thin films on glass substrates[J]. Thin Solid Films, 2016, 615: 437–445.
- [16] CHANG Q F, WANG D, ZHAO Z J, et al. Size-controllable M-phase VO₂ nanocrystals for flexible thermochromic energy-saving windows[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(7): 6778–6785.
- [17] CHAE J Y, LEE D, LEE D W, et al. Direct transfer of thermochromic tungsten-doped vanadium dioxide thin-films onto flexible polymeric substrates[J]. Applied Surface Science, 2021, 545: 148937.
- [18] WU L F, TENG A, LI M, et al. Kirkendall effect induced ultrafine VOOH nanoparticles and their transformation into VO₂(M) for energy-efficient smart windows[J]. Materials Horizons, 2024, 11(4): 1098–1107.
- [19] GUO D Y, LING C, WANG C Z, et al. Hydrothermal one-step synthesis of highly dispersed M-phase VO₂ nanocrystals and application to flexible thermochromic film[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(34): 28627–28634.
- [20] KIM H, KIM Y, KIM K S, et al. Flexible thermochromic window based on hybridized VO₂/graphene[J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 5769–5776.
- [21] MAKAREVICH A M, SADYKOV I I, SHAROVAROV D I, et al. Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(35): 9197–9205.

本文引文格式:

黄竹林, 宋浩然, 李明, 等. VO₂(M)纳米片/PET柔性复合薄膜的制备及其光电性能[J]. 天津工业大学学报, 2025, 44(3): 23–30.

HUANG Z L, SONG H R, LI M, et al. Preparation of VO₂(M) nanosheets/PET flexible composite films and its optoelectronic properties[J]. Journal of Tiangong University, 2025, 44(3): 23–30(in Chinese).