

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 6 月 17 日 (17.06.2021)



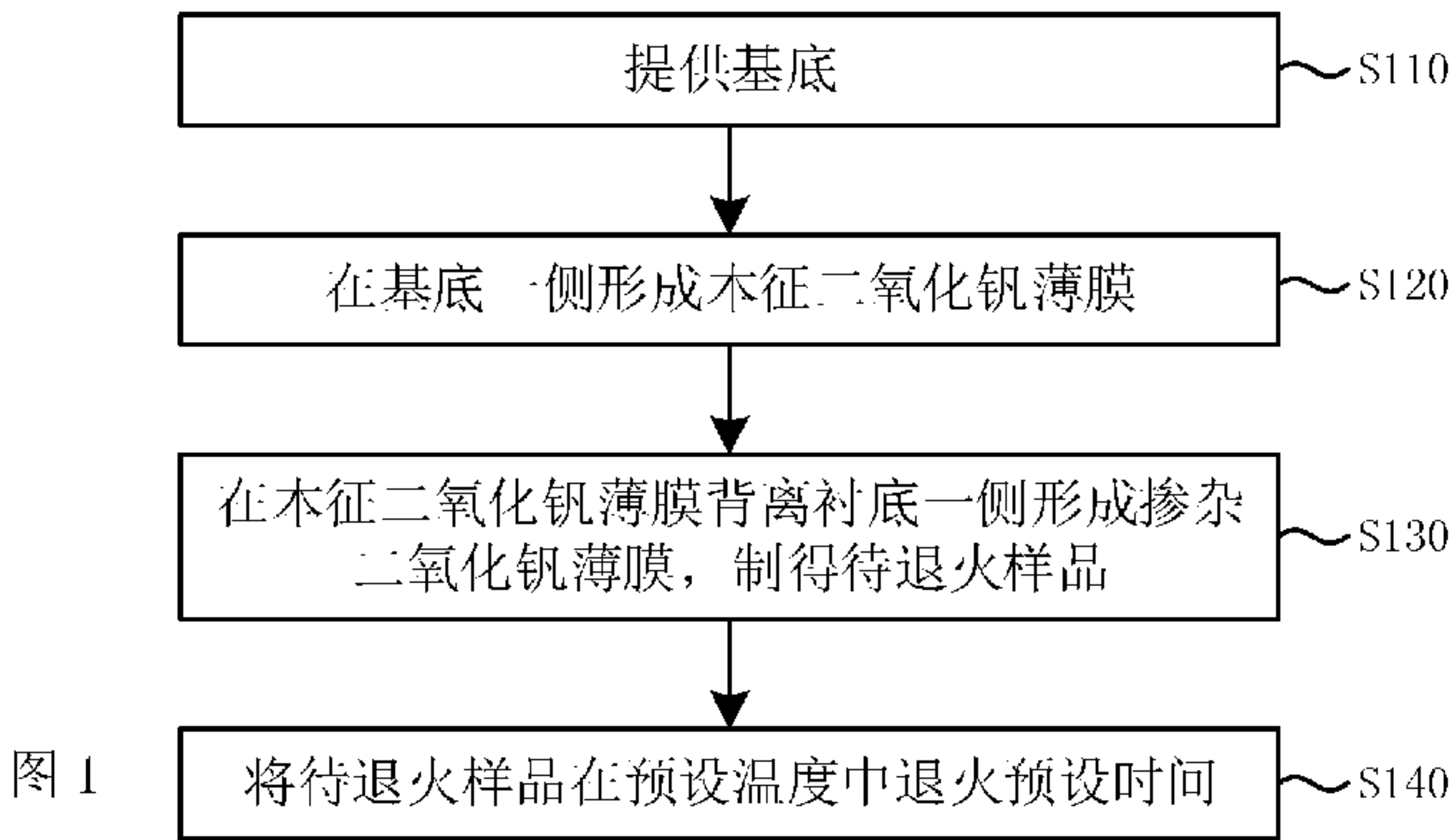
(10) 国际公布号
WO 2021/114136 A1

- (51) 国际专利分类号:
C03C 17/34 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/124562
- (22) 国际申请日: 2019 年 12 月 11 日 (11.12.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 深圳大学(SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。
- (72) 发明人: 张东平(ZHANG, Dongping); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。 管欢(GUAN, Huan); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。 何其聪(HE, Qicong); 中国广东省深圳市南山区

- 南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。 戚家华(QI, Jiahua); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。 范平(FAN, Ping); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。
- (74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司(BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING VANADIUM DIOXIDE THIN FILM

(54) 发明名称: 一种二氧化钒薄膜的制备方法



S110 PROVIDE SUBSTRATE
S120 FORM INTRINSIC VANADIUM DIOXIDE THIN FILM ON ONE SIDE OF SUBSTRATE
S130 ON SIDE OF INTRINSIC VANADIUM DIOXIDE THIN FILM AWAY FROM SUBSTRAT
FORM ULTRA-THIN HEAVILY DOPED VANADIUM DIOXIDE THIN FILM TO OBTAIN
SAMPLE TO BE ANNEALED
S140 ANNEAL SAMPLE TO BE ANNEALED AT PRESET TEMPERATURE FOR PRESET TIME

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a vanadium dioxide thin film. The preparation method comprises: providing a substrate; on one side of the substrate, forming an intrinsic vanadium dioxide thin film having good phase change performance; on the side of the intrinsic vanadium dioxide thin film away from the substrate, forming an ultra-thin heavily doped vanadium dioxide thin film, to obtain a sample to be annealed; annealing the sample to be annealed at a preset temperature for a preset time to obtain a sample of composite vanadium dioxide thin film having low phase transition temperature. In the technical solutions provided by the embodiments of the present application, the phase transition temperature of the vanadium dioxide thin film is reduced while there is almost no effect on the other phase transition properties; at the same time, the phase transition temperature of the vanadium dioxide thin

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

film can be adjusted by means of adjusting the annealing time, the film thickness of the heavily doped vanadium dioxide thin film, and the doping concentration of the heavily doped vanadium dioxide thin film; also, the preparation method provided by the embodiments of the present application has a simple process, and the range of applications is relatively broad.

(57) 摘要：本文公开了一种二氧化钒薄膜的制备方法。该制备方法包括：提供基底；在基底一侧形成具有良好相变性能的本征二氧化钒薄膜；在本征二氧化钒薄膜背离衬底一侧形成一层超薄重掺杂二氧化钒薄膜，制得待退火样品；将待退火样品在预设温度中退火预设时间，得到低相变温度的复合二氧化钒薄膜样品。本申请实施例提供的技术方案，在降低二氧化钒薄膜相变温度的同时，对其他相变性能几乎没有影响，同时二氧化钒薄膜的相变温度可以通过调节退火时间、重掺杂二氧化钒薄膜的膜层厚度、重掺杂二氧化钒薄膜的掺杂浓度等进行调节；同时，本申请实施例提供的制备方法工艺简单，适用范围较广。

一种二氧化钒薄膜的制备方法

技术领域

本申请实施例涉及材料技术领域，例如涉及一种二氧化钒薄膜的制备方法。

背景技术

二氧化钒 (VO_2) 是一种具有半导体-金属相变特性的材料，相变前为半导体态，对红外光呈现为高透特性；相变后为金属态，对红外光呈现为高反特性。二氧化钒的上述相变特性使其在智能节能窗领域具有重要的应用前景。太阳辐射的总能量中 98% 的能量集中于红外光与可见光波段，其中的大多数能量都集中在红外波段，而二氧化钒在发生半导体-金属相变时正好对红外波段的光透过率和反射率发生突变，二氧化钒的这种特性使其成为智能窗材料的首选。具体应用场景中，夏天温度高时， VO_2 处于高温金属态，此时智能窗对红外光透过率很低，可以抑制红外光入射至室内，达到降低室温的目的；与之相反，当外界温度低于 VO_2 的相变温度时，红外光可以以较高的透过率透过智能窗，使室内温度上升。由此，在窗户上安装镀有 VO_2 薄膜的玻璃，可利用的 VO_2 相变特性，实现对室内温度的智能调节，从而可实现冬暖夏凉的目的。

通常，单晶二氧化钒的相变温度为 68°C ，虽然该相变温度最接近室温，但是对于智能窗应用而言，该温度相对于人体舒适温度仍偏高。前期研究表明，通过对二氧化钒进行掺杂，可以有效降低其相变温度，一般掺杂的元素有钨(W)、钼(Mo)等元素。但是，利用掺杂元素降低二氧化钒的相变温度的同时，也带来如可见光透过率降低、红外光调制能力降低等相变性能劣化的问题，这成为

二氧化钒基智能窗研究中的瓶颈之一。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请实施例提供一种二氧化钒薄膜的制备方法，以在降低二氧化钒的相变温度的同时，可以保持二氧化钒相变性能几乎不受影响；从而有利于实现二氧化钒在智能节能窗领域的实际应用。

本申请实施例提出一种二氧化钒薄膜的制备方法，该制备方法包括：

提供基底；

在所述基底一侧形成本征二氧化钒薄膜；所述本征二氧化钒薄膜具有相变性能；

在所述本征二氧化钒薄膜背离所述衬底一侧形成掺杂二氧化钒薄膜，制得待退火样品；

将所述待退火样品在预设温度中退火预设时间。

在一实施例中，所述在所述基底一侧形成本征二氧化钒薄膜包括：采用反应溅射工艺在所述基底一侧形成本征二氧化钒薄膜；

所述在所述本征二氧化钒薄膜背离所述衬底一侧形成掺杂二氧化钒薄膜包括：采用反应共溅射工艺在所述本征二氧化钒薄膜背离所述衬底一侧表面形成掺杂二氧化钒薄膜。

在一实施例中，所述采用反应溅射工艺在所述基底一侧形成本征二氧化钒薄膜之前还包括：

对钒靶材进行预溅射，以去除所述钒靶材表面的污染物。

在一实施例中，所述掺杂二氧化钒薄膜的厚度 A 的取值范围为 $1\text{nm} \leq A \leq 20\text{nm}$ 。

在一实施例中，所述掺杂二氧化钒薄膜的掺杂比例 B 的取值范围为 $B \geq 8\%$ ；所述掺杂比例 B 为掺杂元素占掺杂元素和二氧化钒的摩尔数百分比。

在一实施例中，所述掺杂元素为金属元素。

在一实施例中，所述预设温度的取值范围为 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ ；所述预设时间的取值范围为 $15\text{min} \sim 60\text{min}$ 。

在一实施例中，所述待退火样品在预设真空环境中退火；

所述预设真空环境的真空度为 $3 \times 10^{-3}\text{Pa} \sim 8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

在一实施例中，所述预设真空环境的环境气氛包括氩气氛、或氧气氛、或不充任何气体直接抽真空的环境气氛。

本申请实施例提供的二氧化钒薄膜的制备方法包括：提供基底；在基底一侧形成具有良好相变性能的本征二氧化钒薄膜；在本征二氧化钒薄膜背离衬底一侧形成一层超薄重的掺杂二氧化钒薄膜，制得待退火样品；将待退火样品在预设温度中退火预设时间，得到低相变温度的复合二氧化钒薄膜样品；在降低二氧化钒薄膜相变温度的同时，对其他相变性能几乎没有影响，同时二氧化钒薄膜的相变温度可以通过调节退火时间、重掺杂二氧化钒薄膜的膜层厚度、重掺杂二氧化钒薄膜的掺杂浓度等进行调节；同时，本申请实施例提供的制备方法工艺简单，适用范围较广。

在阅读并理解了详细描述和附图后，可以明白其他方面。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图做一简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本申请实施例提供的一种二氧化钒薄膜的制备方法的流程示意图；

图 2 是本申请实施例提供的一种待退火样品的结构示意图；

图 3 是本申请实施例提供的另一种二氧化钒薄膜的制备方法的流程示意图；

图 4 是本申请实施例提供的一种二氧化钒薄膜与本征二氧化钒样品的光学热滞回线对比示意图；

图 5 是本申请实施例提供的一种二氧化钒薄膜与本征二氧化钒样品的高低温透射谱的对比示意图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本申请作进一步的详细说明。可以理解的是，此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本申请，而非对本申请的限定。另外还需要说明的是，为了便于描述，附图中仅示出了与本申请相关的部分而非全部结构。

本申请实施例的核心思想在于：提供一种能够降低 VO_2 薄膜相变温度、且保持其相变性能几乎不受影响的、以及较简单的工艺方法。本申请实施例提供的制备方法主要包括：首先在基底上镀制一层具有良好相变性能的 VO_2 薄膜本征层

(即本征二氧化钒薄膜), 然后在 VO_2 薄膜本征层上再镀制一层超薄 $\text{VO}_2\text{:M}$ 薄膜重掺杂层(即掺杂二氧化钒薄膜), 其中 M 表示掺杂元素, 最后将所镀制的待退火样品在一定(预设)温度和一定(预设)时间下进行退火处理, 可以得到所需要的低相变温度(复合) VO_2 薄膜样品。其中, 掺杂元素的种类可根据实际需求设置, 可为本领域技术人员可知的任一种, 本申请实施例对此不作限定。

本申请实施例的技术效果包括但不限于:

1) 通过该制备方法获得的复合 VO_2 薄膜相对于 VO_2 薄膜本征层, 相变温度大幅降低。

2) 复合 VO_2 薄膜的相变温度可以通过改变退火时间、退火温度、退火气氛、重掺杂层的厚度等进行调节。示例性的, 延长退火时间和升高退火温度有利于降低 VO_2 薄膜的相变温度。

3) 复合 VO_2 薄膜的相变温度降低的同时, VO_2 薄膜的其他光学相变性能和电学相变性能相对于 VO_2 薄膜本征层基本保持不变。

4) 复合 VO_2 薄膜制备过程中, VO_2 薄膜本征层和 $\text{VO}_2\text{:M}$ 薄膜重掺杂层的形成工艺均可根据实际需求灵活选择, 本申请实施例对此不作限定。

5) 相对于传统采用掺杂方法来制备低相变温度的复合 VO_2 薄膜而言, 该方法工艺简单, 大大地降低了生产成本。

下面结合附图 1-5, 对本申请实施例提供的二氧化钒薄膜的制备方法以及由此制得的二氧化钒薄膜进行示例性说明。

参考图 1, 该二氧化钒薄膜的制备方法包括:

S110、提供基底。

其中, 所述基底为后续形成薄膜起到支撑保护作用。

示例性的，基底可为玻璃基底、硅基底或本领域技术人员可知的其他类型的基底，本申请实施例对此不作限定。

示例性的，该步骤包括提供合适（适用于后续步骤中应用的设备）尺寸和厚度的基底，在形成薄膜前还需要对基底进行清洗和干燥处理。

S120、在基底一侧形成本征二氧化钒薄膜。

其中，本征二氧化钒薄膜具有相变性能。

示例性的，本征二氧化钒薄膜的形成方式可包括溅射、蒸镀或本领域技术人员可知的其他工艺方法，本申请实施例对此不作限定。

S130、在本征二氧化钒薄膜背离衬底一侧形成掺杂二氧化钒薄膜，制得待退火样品。

其中，掺杂二氧化钒薄膜可理解为在本征二氧化钒薄膜的基础上利用掺杂元素进行掺杂而形成的一种薄膜。

示例性的，掺杂二氧化钒薄膜的形成方式可包括溅射、蒸镀或本领域技术人员可知的其他工艺方法，本申请实施例对此不作限定。

示例性的，图 2 为待退火样品的结构示意图。参照图 2，该待退火样品包括基底 300，以及在基底 300 一侧依次层叠的本征二氧化钒薄膜 310 和掺杂二氧化钒薄膜 320。

需要说明的是，本征二氧化钒薄膜 310 和掺杂二氧化钒薄膜 320 的厚度均可根据二氧化钒薄膜的制备方法的实际需求设置，本申请实施例对此不作限定。

S140、将待退火样品在预设温度中退火预设时间。

其中，退火步骤使得掺杂二氧化钒薄膜中的掺杂元素可扩散进入本征二氧化钒薄膜中。掺杂元素的扩散程度与预设温度和预设时间相关：在掺杂元素还

未充分扩散之前，退火的温度越高、退火时间越长，越有利于掺杂元素的扩散。

其中，掺杂元素的扩散程度会影响最终复合二氧化钒（VO₂）薄膜的相变温度。示例性的，扩散越均匀，越有利于降低复合 VO₂ 薄膜的相变温度。

具体温度和时间在下文中详述。

在图 1 的基础上，还可对 S120 和 S130 进一步细化。示例性的，参照图 3，该二氧化钒薄膜的制备方法可包括：

S210、提供基底。

S220、采用反应溅射工艺在基底一侧形成本征二氧化钒薄膜。

示例性的，可采用直流脉冲反应磁控溅射技术，利用钒靶材制备本征二氧化钒薄膜。

S230、采用反应共溅射工艺在本征二氧化钒薄膜背离衬底一侧表面形成掺杂二氧化钒薄膜，制得待退火样品。

示例性的，可采用磁控反应共溅射技术，利用钒靶材和掺杂元素的靶材，形成掺杂二氧化钒薄膜。

S240、将待退火样品在预设温度中退火预设时间。

至此，形成复合 VO₂ 薄膜。

需要说明的是，本征二氧化钒薄膜的制备工艺并不局限于反应溅射工艺，在其他实施方式中，只要能形成本征二氧化钒薄膜的物理气相沉积方法、化学气相沉积方法、溶液法都可作为本申请核心构思下的制备本征二氧化钒薄膜的工艺。

在图 3（图 1）的基础上，对该制备方法进一步细化，S220（S120）之前还可包括：对钒靶材进行预溅射，以去除钒靶材表面的污染物。

如此，可确保反应溅射顺利进行，同时可避免本征二氧化钒薄膜中掺入杂质，以确保本征二氧化钒薄膜具有良好的相变性能。

在上述实施例提供的制备方法中，掺杂二氧化钒薄膜的厚度 A 的取值范围为 $1\text{nm} \leq A \leq 20\text{nm}$ 。

如此设置，可确保掺杂二氧化钒的厚度合适，以确保掺杂元素的掺杂量使得最终形成的复合 VO_2 薄膜在具有较低的相变温度的同时具有较好的相变特性。

在上述实施例提供的制备方法中，掺杂二氧化钒薄膜为二氧化钒和掺杂元素形成的薄膜；掺杂元素的掺杂比例 B 的取值范围为 $B \geq 8\%$ ；掺杂比例 B 为掺杂元素摩尔数占掺杂元素和二氧化钒的摩尔百分比。

如此设置，可使确保掺杂二氧化钒的掺杂比例可确保最终形成的复合 VO_2 薄膜在具有较低的相变温度的同时具有较好的相变特性。

在上述实施例提供的制备方法中，掺杂元素为金属元素。

如此设置，可利用反应共溅射的方法形成掺杂二氧化钒薄膜；与形成本征二氧化钒薄膜的反应溅射方法可采用同一设备进行，从而有利于节省工序切换的时间，同时有利于降低设备成本。

在上述实施例提供的制备方法中，预设温度的取值范围为 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ ；预设时间的取值范围为 $15\text{min} \sim 60\text{min}$ 。

如此设置，可使掺杂元素的扩散程度合适，从而可确保最终形成的复合 VO_2 薄膜在具有较低的相变温度的同时具有较好的相变特性。

在上述实施例提供的制备方法中，待退火样品在预设真空环境中退火；预设真空环境的真空度为 $3 \times 10^{-3}\text{Pa} \sim 8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

如此设置，可避免其他杂质的影响，从而有利于确保最终形成的复合 VO_2

薄膜在具有较低的相变温度的同时具有较好的相变特性。

在上述实施例提供的制备方法中，预设真空环境的环境气氛包括氩气氛、或氧气氛、或不充任何气体直接抽真空的环境气氛。

如此设置，可使环境气氛多样化，可根据实际制备条件和二氧化钒薄膜的制备方法的需求灵活选择，提高制备灵活性。

下文中结合一示例，对本申请实施例提供的二氧化钒薄膜的制备方法以及由该制备方法制得的二氧化钒薄膜的特性进行示例性说明。

结合图 2，本示例中，基底 300 为经过超声清洗的 K9 玻璃。VO₂ 薄膜本征层 310（即本征二氧化钒薄膜 310）采用直流脉冲反应磁控溅射技术制备，以金属钒（V）为靶材；VO₂ 薄膜本征层 310 制备的本底真空为 1.0×10^{-3} Pa，Ar 作为溅射气体，O₂ 作为反应气体。VO₂ 薄膜本征层 310 沉积前，先仅通入 Ar 对 V 靶材进行 10 分钟的预溅射，以去除 V 靶材表面的污染物；然后通入 Ar 和 O₂，Ar 的流量为 40sccm，O₂ 的流量为 1.5sccm，在沉积室压强 0.6Pa、基底温度 400℃下溅射沉积 2 小时，制备出相变性能优异的 VO₂ 薄膜本征层 310。其后，利用磁控反应共溅射技术，分别以金属 V 和金属铬（Cr）为靶材，在所沉积的 VO₂ 薄膜本征层 310 上沉积 VO₂:Cr 薄膜重掺杂层 320（即掺杂二氧化钒薄膜 320）。其中，VO₂:Cr 薄膜重掺杂层 320 制备中的本底真空为 1×10^{-3} Pa，Ar 作为溅射气体，O₂ 作为反应气体，Ar 的流量为 40sccm，O₂ 的流量为 1.5sccm，沉积室压强为 0.6Pa，沉积温度为常温（即基底 300 不被加热），V 靶材和 Cr 靶材的溅射功率均为 10W，溅射时间均为 15 秒（s），如此，形成待退火样品。最后，将所得的待退火样品在温度为 300℃、真空度为 5×10^{-3} Pa 的高真空环境中退火 30 分钟（min），制备出复合 VO₂ 薄膜。

分别对本征 VO_2 薄膜（即二氧化钒薄膜样品）和根据本申请上述示例制备的复合 VO_2 薄膜的光学热滞回线和高低温透射谱进行测量，所得结果分别如图 4 和图 5 所示。

由图 4 可知，根据本申请示例制备得到的复合 VO_2 薄膜相变温度（指升温相变温度与降温相变温度的平均值，下同）比本征 VO_2 薄膜相变温度降低了约 25°C ，效果明显。

由图 5 可知，本征 VO_2 薄膜和复合 VO_2 薄膜的高低温透射谱几乎重合，透过率的最大差异在 5% 以内，说明本申请示例所制备的复合 VO_2 薄膜的相变性能相对于对本征 VO_2 薄膜相变性能几乎没有变化。

本申请实施例提供的二氧化钒薄膜的制备方法所得到的复合二氧化钒薄膜样品，在降低二氧化钒薄膜相变温度的同时，对其他相变性能几乎没有影响，且二氧化钒薄膜的相变温度可以通过调节退火时间、重掺杂二氧化钒薄膜的膜层厚度等进行调节；同时，本申请实施例提供的制备方法工艺简单，适用范围较广。

注意，上述仅为本申请的较佳实施例及所运用技术原理。本领域技术人员会理解，本申请不限于这里所述的特定实施例，对本领域技术人员来说能够进行各种明显的变化、重新调整和替代而不会脱离本申请的保护范围。因此，虽然通过以上实施例对本申请进行了较为详细的说明，但是本申请不仅仅限于以上实施例，在不脱离本申请构思的情况下，还可以包括更多其他等效实施例，而本申请的范围由所附的权利要求范围决定。

权 利 要 求 书

1、一种二氧化钒薄膜的制备方法，其中，包括：

提供基底；

在所述基底一侧形成本征二氧化钒薄膜；所述本征二氧化钒薄膜具有相变性能；

在所述本征二氧化钒薄膜背离所述衬底一侧形成掺杂二氧化钒薄膜，制得待退火样品；

将所述待退火样品在预设温度中退火预设时间。

2、根据权利要求 1 所述的二氧化钒薄膜的制备方法，其中：

所述在所述基底一侧形成本征二氧化钒薄膜包括：采用反应溅射工艺在所述基底一侧形成本征二氧化钒薄膜；

所述在所述本征二氧化钒薄膜背离所述衬底一侧形成掺杂二氧化钒薄膜包括：采用反应共溅射工艺在所述本征二氧化钒薄膜背离所述衬底一侧表面形成掺杂二氧化钒薄膜。

3、根据权利要求 2 所述的二氧化钒薄膜的制备方法，其中，所述采用反应溅射工艺在所述基底一侧形成本征二氧化钒薄膜之前还包括：

对钒靶材进行预溅射，以去除所述钒靶材表面的污染物。

4、根据权利要求 1 所述的二氧化钒薄膜的制备方法，其中，所述掺杂二氧化钒薄膜的厚度 A 的取值范围为 $1\text{nm} \leq A \leq 20\text{nm}$ 。

5、根据权利要求 1 所述的二氧化钒薄膜的制备方法，其中，所述掺杂二氧化钒薄膜的掺杂比例 B 的取值范围为 $B \geq 8\%$ ；所述掺杂比例 B 为掺杂元素占掺杂元素和二氧化钒的摩尔百分比。

6、根据权利要求 5 所述的二氧化钒薄膜的制备方法，其中，所述掺杂元素

为金属元素。

7、根据权利要求 1 所述的二氧化钒薄膜的制备方法，其中，所述预设温度的取值范围为 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ ；所述预设时间的取值范围为 15min~60min。

8、根据权利要求 7 所述的二氧化钒薄膜的制备方法，其中，所述待退火样品在预设真空环境中退火；

所述预设真空环境的真空度为 $3\times 10^{-3}\text{Pa}\sim 8\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

9、根据权利要求 8 所述的二氧化钒薄膜的制备方法，所述预设真空环境的环境气氛包括氩气氛、或氧气氛、或不充任何气体直接抽真空的环境气氛。

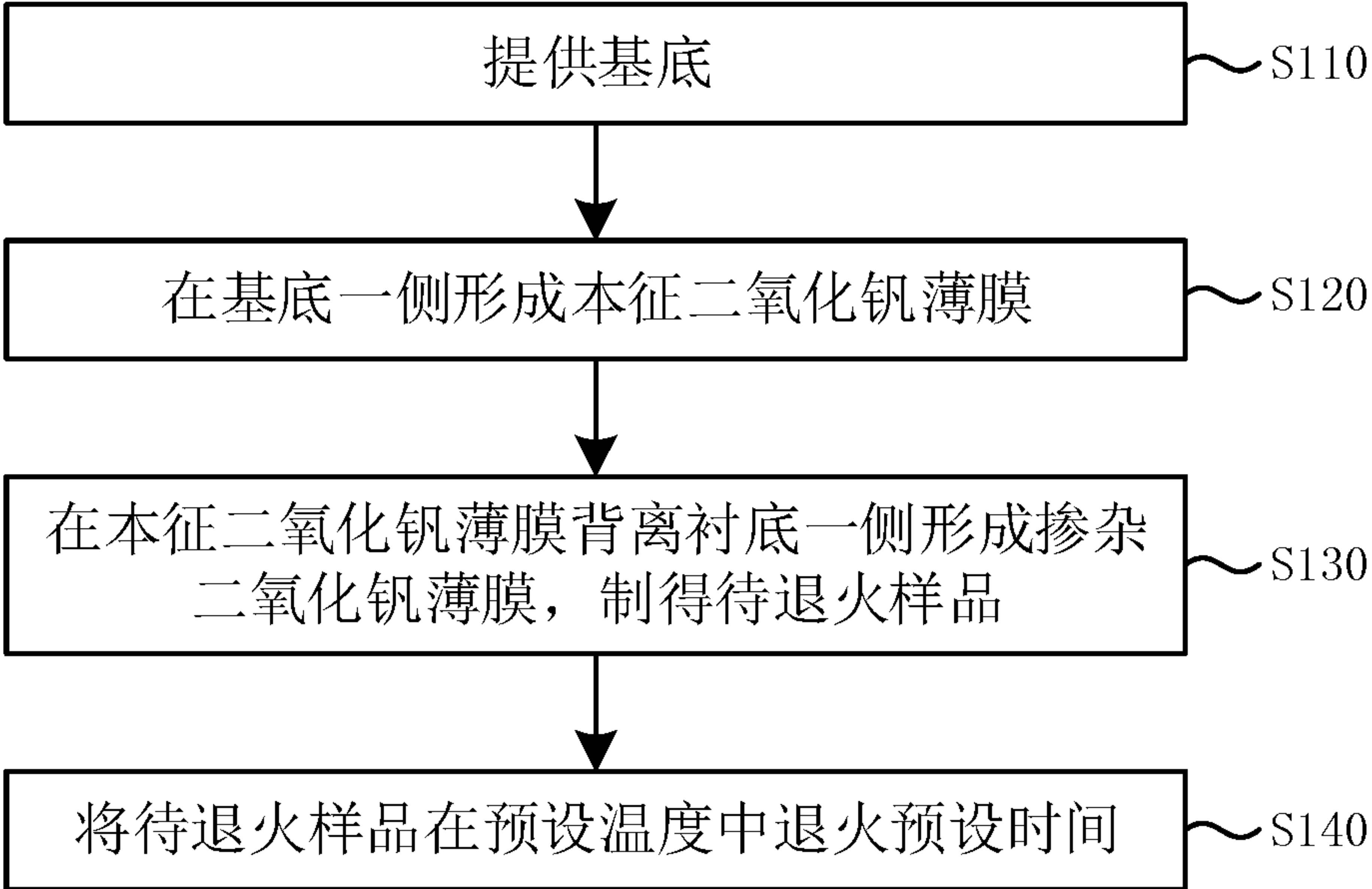


图 1

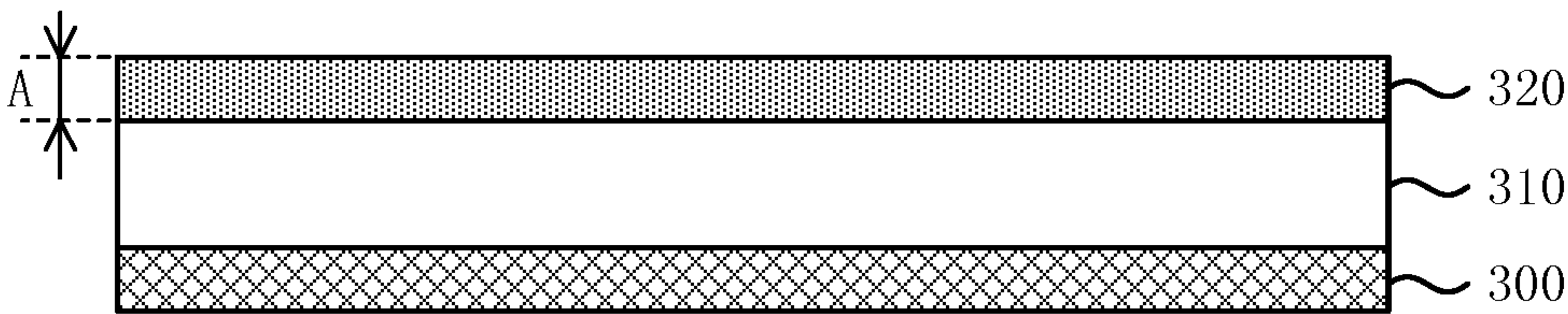


图 2

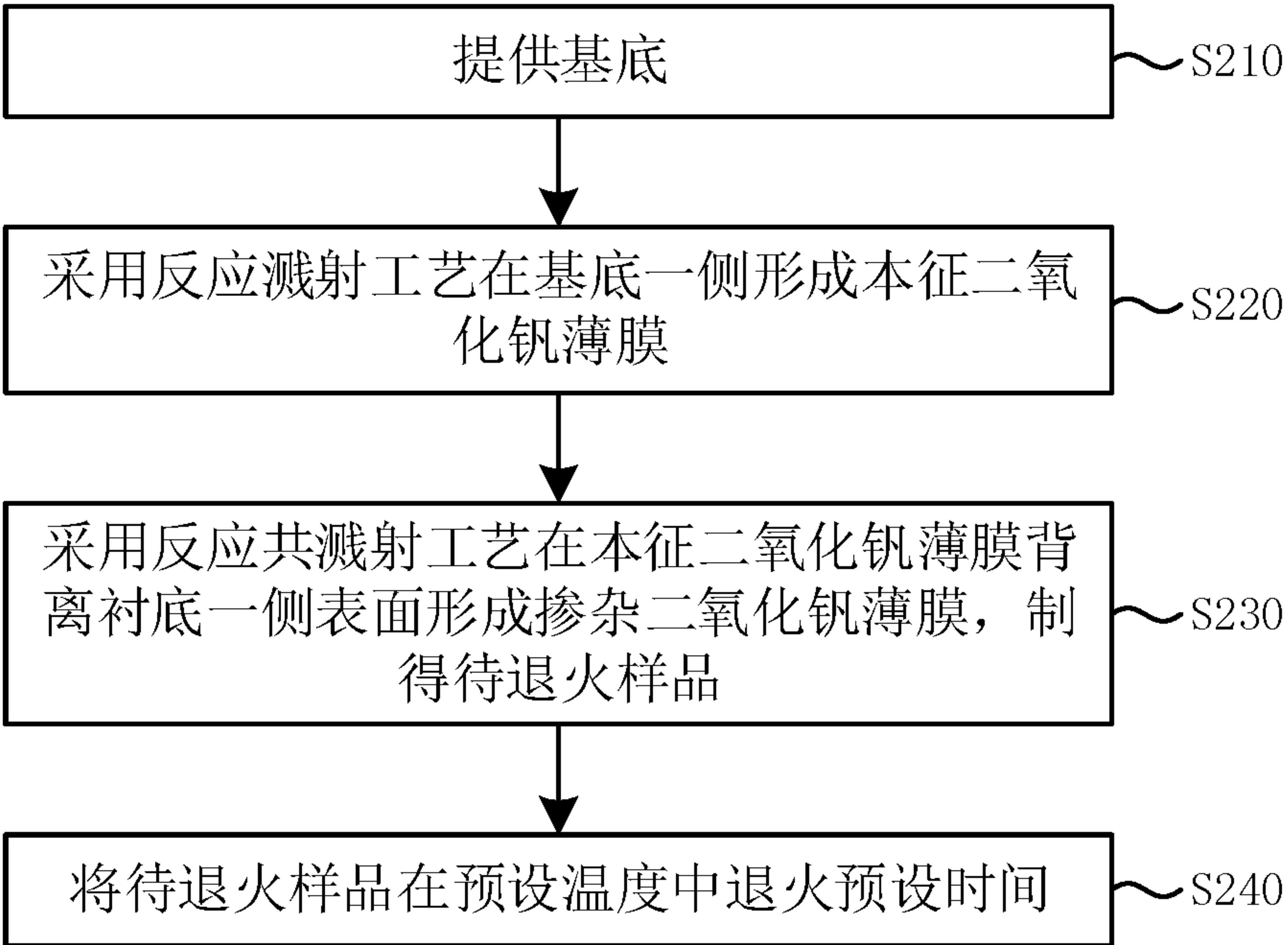


图 3

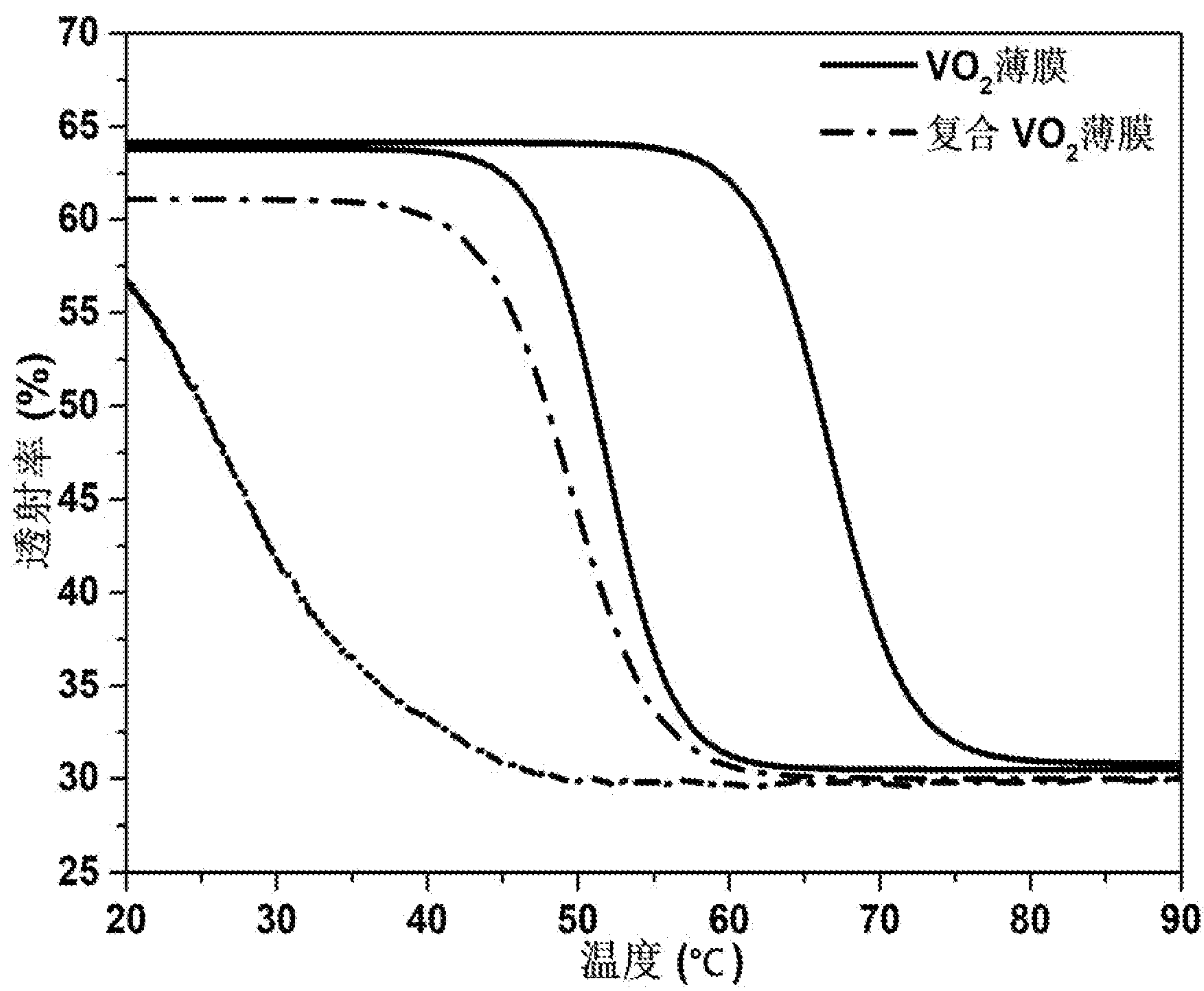


图 4

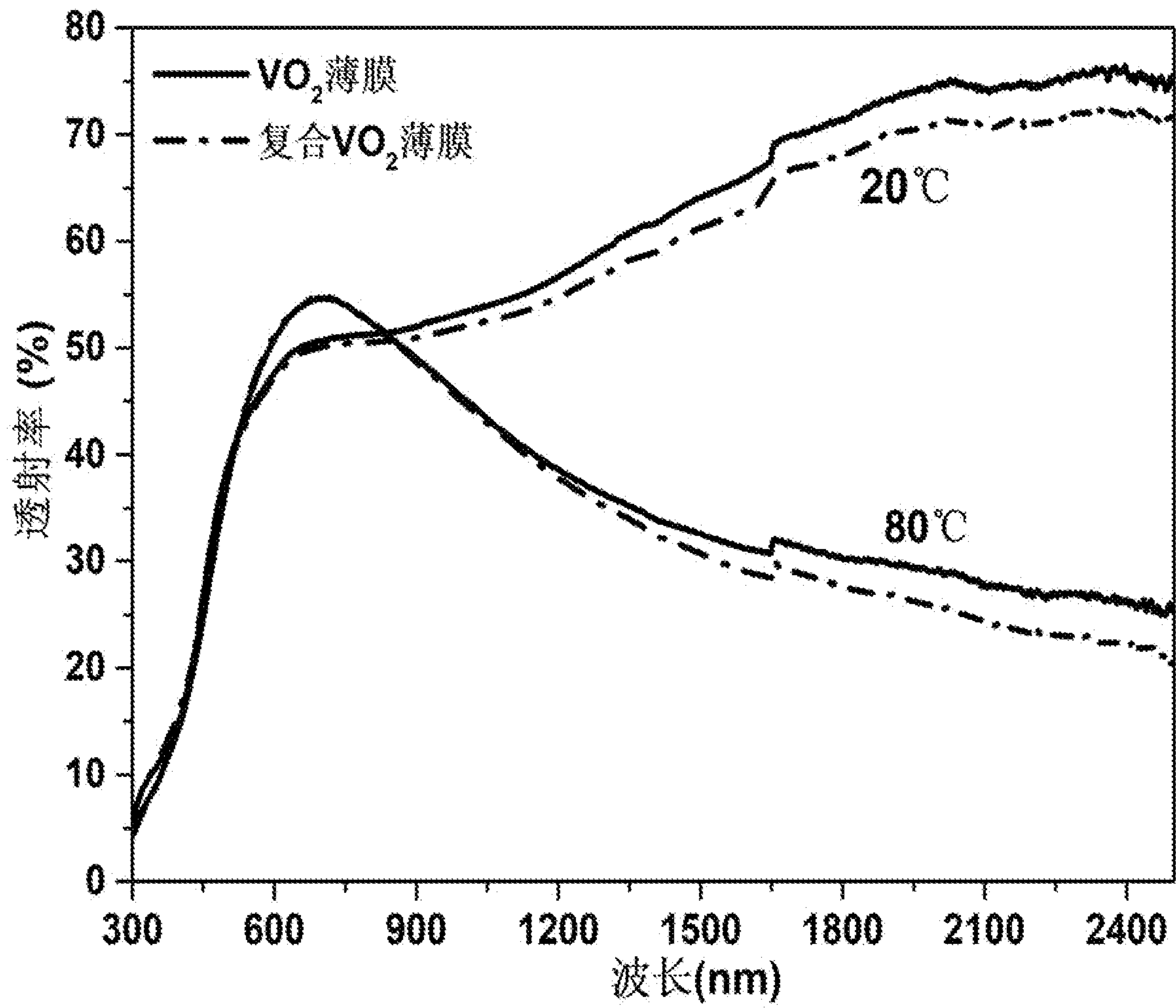


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/124562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 17/34(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C 17/-

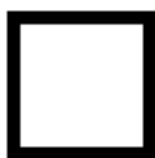
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 二氧化钒, 掺杂, 未掺杂, 双层, 两层, VO2, vanadium dioxide, doped, undoped, double layers, two layers

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103507323 A (SAMSUNG CORNING PRECISION MATERIALS CO., LTD.) 15 January 2014 (2014-01-15) description, paragraphs [0037]-[0065]	1-9
A	CN 102634758 A (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 15 August 2012 (2012-08-15) entire document	1-9
A	CN 110158034 A (SHANGHAI INSTITUTE OF TECHNICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 23 August 2019 (2019-08-23) entire document	1-9
A	JP 2000137251 A (YASUI ITARU et al.) 16 May 2000 (2000-05-16) entire document	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

02 September 2020

Date of mailing of the international search report

11 September 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/124562

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103507323	A	15 January 2014	EP	2679555	B1	27 March 2019
				CN	103507323	B	15 June 2016
				KR	20140006216	A	16 January 2014
				JP	6367528	B2	01 August 2018
				US	8988758	B2	24 March 2015
				EP	2679555	A1	01 January 2014
				JP	2014009154	A	20 January 2014
				US	2014002886	A1	02 January 2014
CN	102634758	A	15 August 2012	CN	102634758	B	30 October 2013
CN	110158034	A	23 August 2019	None			
JP	2000137251	A	16 May 2000	None			

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2019/124562
A. 主题的分类 C03C 17/34(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C03C 17/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC: 二氧化钒, 掺杂, 未掺杂, 双层, 两层, V02, vanadium dioxide, doped, undoped, double layers, two layers		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 103507323 A (三星康宁精密素材株式会社) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书第[0037]-[0065]段	1-9
A	CN 102634758 A (南京理工大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 全文	1-9
A	CN 110158034 A (中国科学院上海技术物理研究所) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 全文	1-9
A	JP 2000137251 A (YASUI ITARU等) 2000年 5月 16日 (2000 - 05 - 16) 全文	1-9
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2020年 9月 2日		国际检索报告邮寄日期 2020年 9月 11日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 李亚坤 电话号码 62084093

国际检索报告 关于同族专利的信息				国际申请号 PCT/CN2019/124562			
检索报告引用的专利文件				公布日 (年/月/日)		同族专利	
CN	103507323	A	2014年 1月 15日	EP	2679555	B1	2019年 3月 27日
				CN	103507323	B	2016年 6月 15日
				KR	20140006216	A	2014年 1月 16日
				JP	6367528	B2	2018年 8月 1日
				US	8988758	B2	2015年 3月 24日
				EP	2679555	A1	2014年 1月 1日
				JP	2014009154	A	2014年 1月 20日
				US	2014002886	A1	2014年 1月 2日
CN	102634758	A	2012年 8月 15日	CN	102634758	B	2013年 10月 30日
CN	110158034	A	2019年 8月 23日	无			
JP	2000137251	A	2000年 5月 16日	无			