

二氧化钒和三氧化二钒研究进展

何山¹ 韦柳娅² 傅群² 林晨² 雷德铭¹ 郑臣谋^{*,2}

(中山大学¹物理系,²化学系, 广州 510275)

VO₂ 和 V₂O₃ 是优异的光、电、磁热敏材料, 在多种技术领域中具有广阔的应用前景, 已成为国内外新颖功能材料研究的热点之一。本文综述了 VO₂ 和 V₂O₃ 的粉体、陶瓷和薄膜的研究进展, 并对相关问题进行讨论。

关键词: 二氧化钒 三氧化二钒 制备 性能
分类号: O614.511

0 引言

自从 1959 年 Morin^[1]发现 VO₂ 相变特性以来, 对 VO₂ 的研究一直在不断进行, 近期更成为研究热点。VO₂ 在 340K 附近由低温半导体单斜晶相转变为高温金红石四方晶金属相, 并伴随着电阻率、磁化率、光透射率和反射率的突变。由于这些物理性质的突变十分优异, 例如单晶 VO₂ 在 0.1K 区间电阻率突变高达 5 个数量级, 高温端金属相电阻率为 10⁻⁶Ω·m^[2], 因具有卓越的性能, 它们在微电子和光电子领域具有众多的应用。VO₂ 是所有相变材料中相变温度 (T_c) 最接近室温的材料。在 VO₂ 中每掺入 1% W 或 Mo 原子时, T_c 分别降低 26K 和 11 K^[3,4], 这使得这种材料适宜于室温条件下使用。图 1 表明 VO₂ 材料电阻率-温度关系曲线。这是一种负温度系数 (NTC) 临界温度电阻 (CTR) 材料, 具有很好的开关特性。在多晶 VO₂ 中, 电阻突跃比单晶减少 1~2 个数量级。同时由图 1 升降温曲线围成的热滞回线宽度增大, 这是由于多晶晶粒间界导致晶相转换传播不连续所致, 需要额外的热能去推动, 才能使相变越过晶界^[5]。这是多晶开关特性较单晶差的原因。当 VO₂ 掺入 Mo 或 W 原子时, 材料 T_c 减少的同时, 电阻突变的开关特性也降低, 归因于掺杂原子填充 VO₂ 晶格间隙的存在^[6]。VO₂ 属于体效应材料, 因

此可制成膜材料。这种膜材料不仅具有上述电学特性, 而且具有特殊光学特性。图 2 是在硅衬底上的 VO₂ 膜在室温和 373K 时的光透射率和反射率曲线^[7]。从图 2 可见, VO₂ 膜相变前后光透射率和反射率的差别主要出现在红外区域。这种性质使它成为“智能窗口”材料的优先候选材料, 特别是掺 Mo、W 的低 T_c 掺杂膜。当室内温度低于 T_c 时, 太阳光中的大部分红外光通过半导体态的膜, 使室内温度升高。当温度达到 T_c 时, 膜由半导体态相变为金属态, 红外光透过率大大降低, 使室温保持恒定。利用 VO₂ 的这些性质, 还可以制备可擦写随机存储材料 (光

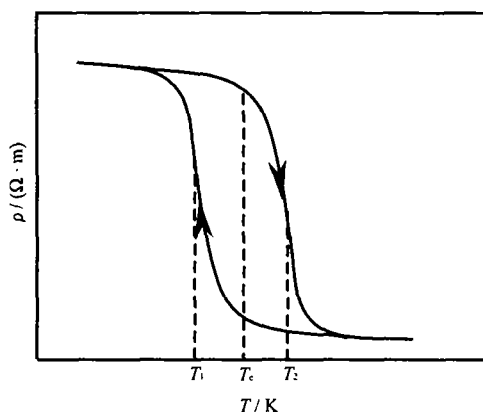


图 1 VO₂ 电阻率-温度曲线

Fig. 1 Resistivity vs temperature for VO₂

收稿日期: 2002-08-06。收修改稿日期: 2002-09-26。

国家自然科学基金资助项目 (No. 59972045)。

* 通讯联系人。E-mail: cedc46@zsu.edu.cn

第一作者: 何山, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 固体电子技术与材料物理。

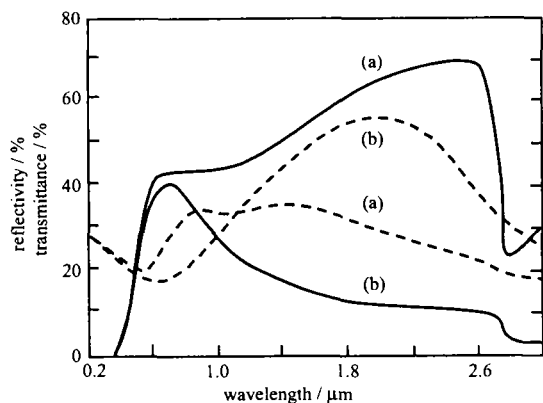


图 2 硅玻璃衬底上 VO_2 膜在室温(a)和 373K(b)时的光透射曲线(—)和反射曲线(---)

Fig. 2 Transmittance (—) and reflectivity (---) curves of VO_2 film on silica glass substrate at room temperature (a) and 373K (b)^[7]

盘)。图 3 出示这种装置示意图^[8]。将 VO_2 置于温度稍低于 T_c 的环境中,用激光照射 VO_2 膜,当能量足够大时,被照射点温度升高,由半导体态转变为金属态。当温度降低时,由于热滞作用该点仍保持为金属态,这样薄膜不同地方的反射率就会有变化,这种变化可由激光器检测到。当环境温度大大低于 T_c 时, VO_2 膜变为半导体,其保存的信息全部被擦除掉。实验发现, VO_2 存储的数据可以长期保持^[8]。

V_2O_3 有两个与温度有关的相变。在约 160K 发生低温反铁磁绝缘相 (AFI) 到高温顺磁金属相 (PM) 的一级相变,电阻率变化呈 NTC 特性,单晶电阻率突变达 7 个数量级。在约 350K 到 540K 的范围发生低温顺磁金属相 (PM) 到高温顺磁金属相 (PM') 的二级相变。相变时电阻率呈正温度系数 (PTC) 特性^[9]。在 V_2O_3 中掺入少量的 Cr ^[10]、 Al ^[11] 和稀土氧化物^[12], 它的 PM 相变成反铁磁绝缘相 (PI)。纯的和掺 Cr 的 V_2O_3 的电阻率和温度的关系示于图 4^[12]。与著名的 BaTiO_3 PTC 材料相比较, V_2O_3 材料室温电阻率要

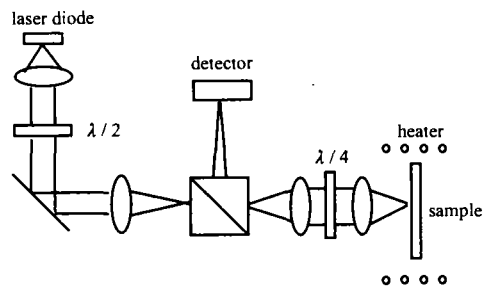


图 3 VO_2 膜光记录装置

Fig. 3 Optical bit recording system of VO_2 thin film^[8]

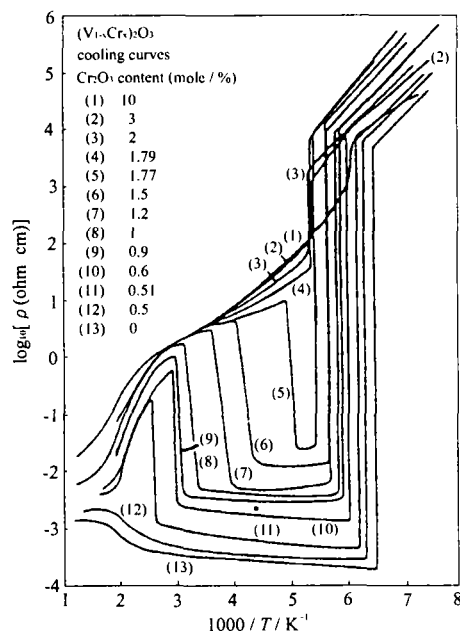


图 4 $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 单晶电阻率和温度关系

Fig. 4 Resistivity as a function of reciprocal temperature for $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ single crystal during a cooling cycle^[12]

低 1 个数量级^[10], 通流密度大, 在用作大电流过流保护元件等方面具有其他类型的 PTC 材料难以代替的作用。 V_2O_3 也是一种体效应材料, 与 VO_2 相似, 相变时磁化率, 光透射率和反射率也产生突变, 同样可以制成膜材料应用。不同的是, 其应用温度范围比 VO_2 材料宽得多, 这是其优势之处。

综上所述, VO_2 和 V_2O_3 材料具有优异的光、电、磁性质, 不但可以作为热电开关, 磁开关, 光开关, 时间开关, 而且在气敏传感器, 全息存储材料, 电热致变色显示材料, 非线性电阻材料, 各种传感器等具有广泛的应用。

1 粉体的合成

粉体材料是 VO_2 和 V_2O_3 材料的一种主要材料, 它不但可以用来制备陶瓷材料, 也可以用来制备薄膜材料、高分子复合材料和作为催化剂材料。

1.1 VO_2 粉体的合成

VO_2 粉体的传统制备方法是用 V_2O_3 和 V_2O_5 粉体球磨混合物在 870 ~ 970K 的真空环境中反应 1 ~ 2d, 然后升温到 1170 ~ 1270K 再反应 3d^[13-15]。之所以要在 870K 预反应, 是因为 V_2O_5 熔点低, 以防结块。这种固-固相反应制备方法不仅需要长时间球磨, 不可避免地引入杂质, 而且反应时间长, 温度高,

能耗大。更重要的是,产物粒度粗,在应用时需长时间磨细。另一种方法是在 CO_2 气流中^[14]或抽真空控制氧分压为 100Pa ^[16] 在 1500K 或 1270K 下用几天时间还原 V_2O_5 粉体。近年发展了一些较温和的制备方法。如在惰性气氛中加热 $2\text{mol V}_2\text{O}_5$ 和 1mol 木炭的混合物^[17];通过小心控制 Ar 气体流速,在 673K 保温 0.5h ,接着在 723K 保温 2h ,最后在 823K 保温 1h 热解 NH_4VO_3 ^[18];在 590K 的 H_2 气流中保温 4d 还原 V_2O_5 ,接着在 570K 的 Ar 气氛中保温 3d 合成 B 相 VO_2 ^[19]。这些方法仅能获得微米级粉体。Lawton 等^[20]应用 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合气流在 $\geq 1000\text{K}$ 喷雾热分解 VOSO_4 稀溶液,首次获得粒径 $< 1\mu\text{m}$ 的 VO_2 粉体。但是该方法装置复杂,为了获得小颗粒粉体,必须使用大功率超声波强化雾化微液滴,同时应用很稀的 VOSO_4 溶液,能量大部分花费在水分的蒸发上。该方法的优点是能通过热解 VOSO_4 和 WO_2Cl_2 或 MoO_2Cl_2 的混合液实现 VO_2 的化学掺杂。Tsang^[21]应用 KBH_4 还原 K_3VO_4 溶液,获得 B 相亚纳米 ($> 100\text{nm}$) VO_2 粉体。这一方法随后被改进获得 VO_2 亚纳米粉体^[22]。该法需用到高毒性且昂贵的 KBH_4 ,而且操作麻烦。Toshiyuki 等^[23]首次应用 VOCl_3 气体,以 CO_2 激光器为光源。用激光诱导气相反应法合成纳米 ($< 100\text{nm}$) VO_2 粉体。但此法存在实验手段复杂,粉体造价高,难于大量制备等缺点。作者以 V_2O_5 、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 、 HCl 和 NH_4HCO_3 为主要原料,合成氧钒(IV)碱式碳酸铵 $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^[24],并以其为前驱体,在较低温度下制备了粒度 $< 2\mu\text{m}$ 的 B 相 VO_2 和正常相 (单斜) VO_2 粉体^[25]。在此基础上,对制备方法进行改进,在 720K 制备粒度 $< 10\text{nm}$ 无定形 VO_2 粉体和 870K 制备粒度 $< 30\text{nm}$ VO_2 粉体^[26]。这一方法的主要特点是合成过程简单,能大量地制备粉体,成本也较低。更为重要的是,能通过控制前驱体热分解时氮气流中的氧分压,制备从 $\text{VO}_{1.96}$ 到 $\text{VO}_{2.07}$ 的不同整比性的粉体。文献报道表明,单晶 VO_2 的整比性对其 T_c 和电阻率跃变数量级有很大的影响^[14, 27]。众所周知, V-O 体系是一个十分复杂的体系,存在着 VO 、 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 、 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 9$) 和 $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ ($3 \leq n \leq 6$) 等 13 种物相^[28],而 V^{4+} 并不是最稳定的价态,由此产生 VO_2 的整比性问题。由于我们采用的实验路线能够在较低温度下制备粉体,而且获得了纳米级的粉体,故有可能控制粉体组成的均匀性和不同

的整比性。因此,应用我们获得的粉体制备薄膜或陶瓷,有可能探索整比性对膜材料和块材料的影响规律。

1.2 V_2O_5 粉体的合成

V_2O_5 粉体传统的制备方法是用 H_2 在 870K 还原 V_2O_5 7d ^[29],或者在 770K 预还原几个小时,然后在 1170K 再还原几个小时^[30, 31]。也有人在密闭的硅管中加热 V_2O_5 和金属 V 粉末的混合物^[32],或者在 H_2 气流中在 1170K 还原 NH_4VO_3 3h ^[33]。值得注意的是,用 H_2 还原用喷雾热分解得到的 V_2O_5 ,可以制得 $< 10\mu\text{m}$ 的球状或哑铃状的 V_2O_5 粉体^[34]。在 N_2 中在 970K 热分解含胍钒盐可制得 $10 \sim 40\mu\text{m}$ V_2O_5 粉体^[35];这一方法反应条件温和,但前驱体较难获得。在 2270K 下通过 $\text{O}_2\text{-H}_2$ 焰融化挥发 V_2O_5 粉体,然后冷却 V_2O_5 蒸气并分段收集可获得球形状的微米粉体^[36]。至今唯一获得 V_2O_5 纳米粉体的方法,仍然是激光诱导 VOCl_3 气相 H_2 还原法^[23]。我们应用上述氧钒(IV)碱式碳酸铵为前驱体,在 H_2 气流中在 1070K 还原热解 30min ,获得粒度分布均匀,粒径 $< 30\text{nm}$ 的 V_2O_5 粉体,其扫描电镜照片示于图 5。这一工作即将发表。

2 陶瓷的制备

由于 VO_2 膜材料具有优异的光电性能,近年来它成为这类材料的研究热点。相对来说,陶瓷材料的研究较膜材料滞后。但是,陶瓷材料适应于大电流强度应用场合,如马达保护装置,这是膜材料所不能代替的,因此近年来也取得了一些进展。



图 5 V_2O_5 纳米粉体扫描电镜照片

Fig. 5 SEM micrograph of V_2O_5 nano-powder

2.1 VO_2 陶瓷

VO_2 陶瓷研究中首先面临的第一个问题,是陶瓷在热循环过程中电性能的稳定性。 VO_2 相变时晶

胞体积变化约 1.3%^[37],由此产生的应力对膜材料影响不大,而对块材料却产生巨大的影响。单晶甚至不到 1 次热循环就产生微裂缝^[12];而由微米粉体烧结得到的陶瓷强度小,经几个热循环后就碎裂。这些样品经氧化钽化处理后的陶瓷强度有较大提高,但仍未能实用化^[37]。Ivon 等^[38]在 VO₂ 中加入磷酸钽玻璃,试图消除相变过程的微裂缝以稳定材料热循环电性能,没有获得成功。在随后的研究中^[39],他们将热循环后的样品再加热处理,可使已失去相变性能的样品,基本恢复第一次测试的热电性能,但没报道再加热处理的样品的热循环稳定性。Kuřma 也报道^[40]用磷酸钽玻璃改性 VO₂ 陶瓷,但没有给出陶瓷热循环稳定性的明确结果。VO₂ 陶瓷研究面临的第二个问题是整比性问题。在单晶研究中, Kimizuka^[14]研究了 VO_{2.00} 到 VO_{2.07}, 得出 T_c 从 336K 增加到 344K, 电阻率变化从 1.3×10 增加到 2×10^4 。Brückner^[27]则观察到对于 VO_{1.994} 到 VO_{2.000}, T_c 从 331K 增加到 342K, 电阻率变化则从 6.3×10 增加到 1.3×10^4 。在陶瓷中, 文献^[37-40]均表明富氧 VO_{2+x} 具有较大的电阻率跃变,但 x 值没有确定。我们测定了 VO_{1.960} 到 VO_{2.070} 的纳米粉体的相变热,发现 VO_{2.020} 在 343.3K 具有最大的相变热 $56.75 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[26]。如上所述,由于纳米粉体组成的均匀性,由它们来制备陶瓷,将有可能弄清楚整比性对 VO₂ 陶瓷热电性能的关系。同时,由我们建立起来的 V³⁺, V⁴⁺ 和 V⁵⁺ 的化学分析方法——它比上述文献用物理方法确定整比性要准确——也有可能确定 VO_{2.000±x} 的准确 x 值(待发表结果)。另外,由纳米粉体烧结得到的纳米晶粒陶瓷,相变应力较微米晶粒陶瓷小,有可能克服这类陶瓷热循环过程中出现微裂缝的问题。事实上,我们初步获得的 VO₂ 纳米陶瓷具有很

高的机械强度,对其研究正在进行中。

2.2 V₂O₃ 陶瓷

V₂O₃ 陶瓷由于室温电阻率低, 通电流密度大, 元件能微型化, 应用温度范围广, 整比性问题不很突出, 故研究得比 VO₂ 陶瓷多。V₂O₃, VO₂ 和 BaTiO₃ 陶瓷的一些主要性能列于表 1 中。与 VO₂ 相似, V₂O₃ 在 AFI-PI 相变中体积变化约 1.4% 或 1.5%, 在 PM-PI 相变中体积变化约 1.2%^[41,42]。因此它也面临材料热循环中产生碎裂的问题。材料微裂缝的产生与其微结构有关, Perkins 等^[43,44]讨论了陶瓷微裂缝密度的关系,认为晶粒在 4~5 μm , 陶瓷密度大于理论密度的 97%, 是一种好的结果。V₂O₃ 的熔点比 VO₂ 高, 因此烧结温度高, 烧结时间长。目前对 V₂O₃ 陶瓷研究得较多的是掺 Cr 陶瓷, 其制备过程仍采用传统的陶瓷方法, 即将 Cr₂O₃ 和 V₂O₃ 粉体长时间球磨混合, 压片然后在常压 H₂ 气氛中在 1773K 烧结 10h^[10]。为了降低烧结温度, 同时获得较高的致密度并相应降低材料的室温电阻率, 一些作者在原料中引入一种或几种金属(或其氧化物)作为烧结助剂, 如 Sn, Cu, Fe 等^[45-49], 但仍须在 1723K 烧结 4h 或 1673K 烧结 6h, 能耗仍然较高。V₂O₃ 的热循环滞后温度宽度较 VO₂ 大, 大约 50K, 归因于转变时的晶格效应^[50]。作为热电开关使用, 人们希望滞后温度较小。Hendrix^[47]等认为大晶粒度陶瓷转变较尖锐, 但没有给出具体的晶粒尺寸。上述已表明, 我们已制备 30nm 的 V₂O₃ 粉体, 并且可以在前驱体的合成过程中, 通过化学掺杂掺进 Cr, Ti, Mo 和 W 等^[51], 从而简化了传统陶瓷制备的球磨过程。应用这些纳米粉体制备 V₂O₃ 和 VO₂ 陶瓷, 能较大幅度降低陶瓷烧结温度, 缩短烧结时间, 同时容易获得高密度细晶粒陶瓷, 以期改善陶瓷性能, 简化制备过程。

表 1 BaTiO₃、V₂O₃ 和 VO₂ 陶瓷的主要性质
Table 1 Main Properties of Ceramics of BaTiO₃, V₂O₃ and VO₂

properties	BaTiO ₃	V ₂ O ₃	VO ₂
property of resistance-temperature	PTC	PTC	NTC
normal state resistivity/($\Omega \cdot \text{m}^{-1}$)	10^{-3}	10^{-4}	10^{-2}
resistance variation	$10^3 \sim 10^7$	5 ~ 400	$10 \sim 10^4$
property of switch	poorer	better	better
T_c /°C	-30 to 240	-30 to 150	10 to 70
melting point/°C	1618	1940	1540
density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5.6	4.87	4.4
transition mechanism	grain boundary potential barrier	intrinsic phase transition in the grains	intrinsic phase transition in the grains
thermal hysteresis	no	yes	yes
voltage/frequency dependence	yes/yes	no/no	no/no

3 关于膜材料

V_2O_5 和 VO_2 膜材料已有综述文章^[52], 本文不作赘述。在此, 仅就一些问题评述。在膜的多种制备方法中, 脉冲激光沉积法(PLD)或脉冲激光剥离(PLA)沉积法和磁控溅射法或溅射法可以获得质量较高的膜, 但设备昂贵, 成膜面积小, 不适合批量生产。Sol-gel 法工艺简单, 可大面积成膜, 成本也较低, 但是, Sol-gel 法的前驱体如 $VO(i-OC_3H_7)_3$ 实际上仍然是昂贵的。应用粉体通过有机介质调浆, 然后由简单的涂覆和喷涂工艺成膜, 虽然原始, 但很实用, 特别适用于大面积成膜。事实上, 这种成膜方法在微米 VO_2 粉体^[53]和亚纳米 VO_2 粉体^[54]已被应用, 而且膜有相当好得电性能和光性能。Guinneto^[55]的研究表明, 粉体粒度减少, 相变前后红外透射反差增大, 这对纳米粉体应用是一个好信息。特别是对 $V_{1-x}M_xO_2$ ($M = Mo, W$) 等掺杂粉体, 效益可能更高。采用膜离子注入法^[56]或磁控溅射法^[57, 58]的掺杂产品, 除了军用部门外, 一般部门是用不起的。值得一提的是, V_2O_5 膜的研究比较少, 但最近也引起重视^[59]。

参 考 文 献

- [1] Morin F. *Phys. Rev. Lett.*, **1959**, **13**(1), 34.
- [2] Kucharczyk D., Niklewski T. *J. Appl. Cryst.*, **1979**, **12**, 370.
- [3] Nii J., Wakihara M., Taniguchi M. *Mat. Res. Bull.*, **1979**, **14**, 1069.
- [4] Hörlin T., Niklewski T., Nygren M. *Mat. Res. Bull.*, **1973**, **8**, 179.
- [5] Borek M., Qian F., Nagabushnam V. et al *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, **63**, 3288.
- [6] Case F. C. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1984**, **A2**, 1509.
- [7] Lu S., Hou L., Gam F. *J. Mater. Sci.*, **1993**, **28**, 2169.
- [8] Fukuma M., Zembutsu S., Miyazawa S. *Appl. Opt.*, **1983**, **22**, 265.
- [9] Yethirai M. *J. Solid State Chem.*, **1990**, **88**, 53.
- [10] Kokabi H. R., Papeaux M., Aymami J. A. et al *Mater. Sci. Eng. B*, **1996**, **38**, 80.
- [11] Joshi G. M., Honig J. M. *Rev. Chim. Miner.*, **1982**, 251.
- [12] Suzuki T., Ogino M., Yoshizawa T. et al *Adv. Sci. Technol.*, **1999**, **17**, 135.
- [13] Bando Y., Kyoto M., Takad T. et al *J. Cryst. Growth*, **1978**, **45**, 20.
- [14] Kimizuka N., Isahii M., Kawada M. et al *J. Solid State Chem.*, **1974**, **9**, 69.
- [15] Oppermann H., Reichelt M., Gerlach U. et al *Phys. State Solid(A)*, **1975**, **28**, 439.
- [16] Hörlin T., Niklewski T., Nygren M. *Acta Chem. Scand. A*, **1976**, **30**, 619.
- [17] Ivon A. I., Kolbunov V. R., Chernenko I. M. *Inorg. Mater.*, **1996**, **32**, 555.
- [18] Abraham K. M., Goldman J. L., Dempsey M. D. *J. Electrochem. Soc. : Electrochem. Sci. Technol.*, **1981**, **128**, 2493.
- [19] Murphy D. W., Christain P. A., Disalvo F. J. et al *J. Electrochem. Soc. : Electrochem. Sci. Technol.*, **1981**, **128**, 2053.
- [20] Lawtow S. A., Theby E. A. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, **78**, 104.
- [21] Tsang C., Manthiram A. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**, 520.
- [22] YIN Da-Chuan(尹大川), WANG Meng(王 猛), HUANG Wei-Dong(黄卫东) *Xibei Gongye Daxue Xuebao (J. Northwest Univ. Tech.)*, **1999**, **17**, 493.
- [23] Toshiyuki O., Yasuhiro I., Kenkyu K. R. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **1997**, **10**, 211.
- [24] Mak T. C. W., Li P., Zhang C. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1597.
- [25] Zheng C., Zhang J., Luo G. et al *J. Mater. Sci.*, **2000**, **35**, 3425.
- [26] Zheng C., Zhang X., Zhang J. et al *J. Solid State Chem.*, **2001**, **156**, 274.
- [27] Brückner W., Moldenhauer W., Wich H. et al *Phys. State Sol. (A)*, **1975**, **29**, 63.
- [28] Partlow D. P., Gukovich S. R., Radford K. C. et al *J. Appl. Phys.*, **1991**, **70**, 443.
- [29] Chen S., Hahn J., Rice C. E. et al *J. Solid State Chem.*, **1982**, **44**, 192.
- [30] Keer H. V., Pickerson D. L., Kuwamoto H. et al *J. Solid State Chem.*, **1976**, **19**, 95.
- [31] Piao J., Takahashi S., Kohiki S. *Jpn. J. Appl. Phys. Part. 1*, **1998**, **37**, 6519.
- [32] Mcwhan D. B., Remeika J. P. *Phys. Rev. B*, **1970**, **2**, 3734.
- [33] Du W., Du H. *Chin. Sci. Bull.*, **1992**, **37**, 1929.
- [34] Sullivan R. J., Srinivasan T. T., Newnham R. E. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1990**, **73**, 3715.
- [35] Wu J., Liu H., Zhu S., Ma Z. *Chin. Chem. Lett.*, **1991**, **2**, 901.
- [36] Kittaka S., Sasaki S., Morimoto T. *J. Mater. Sci.*, **1987**, **22**, 557.
- [37] YANG Zhao-Hui(杨朝晖), LUO Yu-Ji(罗裕基), ZHENG Chen-Mou(郑臣谋), ZHANG Jin-Xiu(张进修) *Cailiao*

- Kexue Jinzhan* (*Chinese Mater. Sic. Prog.*), **1991**, **5**, 342.
- [38] Ion A. I., Kolbunov V. R., Chernenko I. M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1999**, **19**, 1883.
- [39] Ion A. I., Kolbunov V. R., Chernenko I. M. *Inorg. Mater.*, **2000**, **36**, 88.
- [40] Kuöma E. *Electron. Technol.*, **1993**, **26**, 129.
- [41] McWhan D. B., Remeika J. P. *Phys. Rev. B*, **1970**, **2**, 3734.
- [42] Yethiraj M., Werner S. A., Yelon W. B. *Phys. 136 B*, **1986**, 458.
- [43] Perkins R. S., Rüegg A., Fisher M. *Adv. Ceram.*, **1983**, **7**, 166.
- [44] Thans H., Honig J. M. *J. Solid State Chem.*, **2000**, **159**, 41.
- [45] Nomura T., Yoshino H., Fukushima S. et al *JP* 86, 220, 404.
- [46] Tanaka M., Nakajima Y., Haba H. *JP* 94, 151, 108.
- [47] Hendrix B. C., Wang X., Chen W. et al *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, **1992**, **3**, 113.
- [48] CHEN Wen(陈文), XU Qing(徐庆), CUI Wan-Qiu(崔万秋) *Wuhan Gongye Daxue Xuebao* (*J. Wuhan Univ. Tech.*), **1994**, **16**, 18.
- [49] CHEN Wen(陈文), XU Qing(徐庆), CUI Wan-Qiu(崔万秋) *Gongneng Cailiao* (*Chinese Function Mater.*), **1995**, **26**, 442.
- [50] Nobuo O. *J. Solid State Chem.*, **1982**, **45**, 241.
- [51] ZHENG Chen-Mou(郑臣谋), LUO Yi-Ji(罗裕基), HUANG Kun-Yao(黄坤耀) *Wuji Cailiao Xuebao* (*Chinese J. Inorg. Mater.*), **1996**, **11**, 621.
- [52] YUAN Ning-Yi(袁宁一), LI Jin-Hua(李金华), LIN Cheng-Lu(林成鲁) *Gongneng Cailiao* (*Chinese Function Mater.*), **2001**, **32**, 572.
- [53] Kavanagh K. L., Naguib H. M. *Thin. Solid Films*, **1982**, **91**, 231.
- [54] Guinneton F., Sauques L., Valmalette J.-C. et al *J. Phys. Chem. Solid*, **2001**, **62**, 1229.
- [55] Guinneton F., Valmalette J.-C., Gavarri J. R. *Opt. Mater.*, **2000**, **15**, 111.
- [56] Case F. C. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1984**, **A2**, 1509.
- [57] Tazawa M., Jin P., Tanemura S. *Appl. Opt.*, **1998**, **37**, 1858.
- [58] Jin P., Tazawa M., Yoshimura K. et al *Thin Solid Films*, **2000**, **375**, 128.
- [59] Yamaguchi I., Manabe T., Kumagai T. et al *Thin Solid Films*, **2000**, **366**, 294.

Progress of Study on Vanadium Dioxide and Sesquioxide

HE Shan¹ WEI Liu-Ya² FU Qun² LIN Chen² LEI De-Ming¹ ZHENG Chen-Mou^{*·2}

(¹ Department of Physics, ² Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

VO₂ and V₂O₃ materials have been discussed for the subject of which are of interest for many investigations because they are a kind of thermosensitive materials with outstanding optical, electrical and magnetical properties, and with potential extensive applications in many technical areas. The progress of preparation methods for their powders, ceramics and thin films was summarized and reviewed with 59 references, at the same time, related problems were also discussed.

Keywords: vanadium dioxide vanadium sesquioxide preparation properties