

پوشش‌دهی لایه‌ی نازک ترموکرومیک دی‌اکسید وانادیم با روش سل-ژل روی شیشه

محسن فلاح وسطی کلا، بیژن افتخاری یکتا*، سیدمحمد میر کاظمی

دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* beftekhari@iust.ac.ir

چکیده:

اکسید وانادیم (VO_2) که در دمای $68^\circ C$ استحاله‌ای از فاز مونوکلینیک به تتراگونال (روتایل) دارد با موفقیت روی شیشه‌های سودا لایم و با روش سل-ژل اعمال شد. نتایج پراش پرتو ایکس (GIXRD) حاکی از وجود دو فاز VO_2 و V_6O_{13} در پوشش بود. با استفاده از آزمون اسپکتروسکوپی طیف نفوذی انعکاسی (DRS)، انرژی باند ممنوعه برای پوشش در حدود $1/65 eV$ بدست آمد. آزمون مقاومت سنجی سطحی ۴ نقطه‌ای در دمای اتاق و دمای $100^\circ C$ (بالا تر از دمای استحاله‌ی VO_2) نشان داد که مقاومت پوشش از حدود $600 K\Omega$ در دمای $25^\circ C$ به 200Ω در دمای $100^\circ C$ کاهش یافته است. بررسی‌های ریزساختاری صورت گرفته با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) نیز نشان دادند که ذرات VO_2 به صورت یکنواخت ($40-70 nm$) روی سطح شیشه توزیع شده‌اند. با توجه به نتایج آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میزان زبری متوسط سطح در حدود $18 nm$ و مقدار زبری ماکزیمم نیز در حدود $120 nm$ تعیین شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲ اردیبهشت ۱۳۹۶
پذیرش: ۲۲ مرداد ۱۳۹۶

کلید واژه:

اکسید وانادیم، استحاله‌ی مونوکلینیک به تتراگونال، سل-ژل، انرژی باند ممنوعه، مقاومت پوشش

۱- مقدمه

موضوع گرم شدن زمین یکی از مسائل مهم حال حاضر دنیا می‌باشد و کاهش مصرف انرژی در ساختمان‌ها، حمل و نقل و صنعت یکی از راه‌های غلبه بر این مسئله است. شیشه‌های ترموکروم به صورت گسترده در میان شیشه‌های کروموژن استفاده می‌شود. این شیشه‌ها دو حالت دارند: یک حالت شفاف با میزان عبور نور بالا و یک

حالت کدر با میزان عبور نور کم، که زمانی استفاده می‌شوند که دمای پنجره به ترتیب پایین‌تر و بالاتر از دمای استحاله (T_T) باشد.

برای ایجاد یک لایه‌ی ترموکرومیک روی شیشه، در بین تمامی مواد ذکر شده، اکسید وانادیم، مخصوصاً فاز اکسید وانادیم (IV) (یا همان VO_2) از ۳ دیدگاه بهترین گزینه است. اول اینکه این ترکیب پاسخ سریع‌تری به دمای محیط می‌دهد و از یک حالت نیمه‌هادی شفاف به حالت



فلزی مات (استحاله‌ی نیمه‌هادی به فلز) تغییر می‌کند. دوم اینکه در حین استحاله، پرتوهای فرابنفش تقریباً به طور کامل جذب می‌شوند ولی پرتوهای نور مرئی تقریباً بدون تأثیر عبور می‌کنند؛ و سوم اینکه دمای استحاله‌ی نیمه‌هادی به فلز را می‌توان به دمایی کمتر از دمای استحاله‌ی طبیعی آن رساند [۱]، [۲]. از مشکلاتی که در شیشه‌های حاوی پوشش اکسید وانادیم وجود دارد، پایداری فاز VO_2 است. در دیاگرام فاز $V-O$ بین ۱۵ تا ۲۰ فاز مانند VO_2 ، V_2O_5 ، V_2O_3 و ... مشاهده می‌شود. این فازها به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند، دسته‌ی اول فازهای مگنلی با فرمول کلی V_xO_{2x-1} برای $x=3-9$ و دسته‌ی دوم، فازهای وادزلی با فرمول کلی $V_{2x}O_{5x-2}$ [۳]. این اکسید در دماهای کمتر از دمای استحاله‌ی خود در $68^\circ C$ نیمه‌هادی بوده و ساختاری مونوکلینیک دارد ولی در دماهای بیشتر از $68^\circ C$ ساختاری تتراگونال (روتایل) با رفتاری شبیه به فلزات دارد [۴].

هرچند VO_2 نزدیک‌ترین دمای استحاله را به دمای محیط دارد، اما با این وجود باید این دما را به دمای محیط رساند. افزودنی‌های با شعاع یونی بیشتر می‌توانند دمای استحاله را کاهش دهند؛ مانند $[5]W^{+6}$ ، $[6]Nb^{+5}$ ، $[7]Tb^{+3}$ ، $[8]Mg^{+2}$ و Ti^{+4} . اما افزودنی‌های با شعاع یونی کمتر دمای استحاله را افزایش می‌دهند؛ مانند $[9]Sn^{+4}$ ، Cr^{+3} و ... هر چه میزان اختلاف شعاع یونی بین یون افزودنی و یون V^{+4} بیشتر باشد، میدان تنش ایجاد شده بیشتر بوده و اثر بیشتری روی دمای استحاله خواهد داشت؛ چه در افزودنی‌هایی که دمای استحاله را کاهش می‌دهند و چه در افزودنی‌هایی که دمای استحاله را افزایش می‌دهند. در بین

تمامی افزودنی‌های استفاده شده، تنگستن بیشترین کاهش دما را دارد ($25^\circ C/at\% W$). روش‌های متعددی نیز برای سنتز این پوشش به کار رفته است مانند سل-ژل [۱۰]، کندوپاش [۱۱]، رسوب دهی از فاز بخار [۱۲]، لیزر پالسی [۹] و ...

علاوه بر کاربرد در شیشه‌های هوشمند، از دیگر کاربردهای پوشش و بدنه‌ی اکسیدهای وانادیم می‌توان به قطعات تعویض کننده‌ی فوق سریع، سنسورها، سیستم‌های میکرومکانیکی [۱۳]، تابش سنج IR، سیستم‌های ذخیره‌سازی هولوگرافی، اسکنرهای لیزری، قطعات رادیاتورهای کوچک برای فضاپیما، در فعالیت‌های فتوکاتالیستی [۱۴]، پوشش‌های کنترل کننده‌ی نور خورشید [۱۵]، بولومترها، الکترودهای باتری‌های یون لیتیومی [۱۶]، سپرهای خورشیدی، ترانزیستورهای اثر میدان و ... اشاره نمود [۱۷].

در این پژوهش سعی شده تا یک پوشش از جنس VO_2 روی شیشه‌های سودا لایم ایجاد شود. از آنجا که ایجاد پوشش خالص VO_2 بسیار مشکل است و با کوچکترین مشکلی می‌تواند در حین فرآیند اکسید شود، نیاز است تا شرایط کنترل شده‌ی خاصی را اعمال کرد تا پوشش مورد نظر تهیه شده و پایدار شود. پس از تهیه‌ی پوشش، آنالیزهایی به منظور بررسی نوع پوشش و سایر خواص ترموکرومیک آن نیز انجام شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور ایجاد یک پوشش ترموکرومیک از جنس دی‌اکسید وانادیم، از پودر پنتوکسید وانادیم ($V_2O_5, 99.5\%$)



۹۹/۹۹۹٪ و فلوی گاز حدود ۲۰ cc/min)، در دمای ۵۵۰°C و سرعت حرارت دهی ۵°C/min و با زمان ماندگاری ۲ ساعت قرار گرفتند.

به منظور بررسی واکنش‌های رخ داده در طی عملیات حرارتی، ابتدا مقداری از سل، در هوا و دمای محیط خشک شده و تحت آزمون گرماسنجی تفاضلی (DTA/TG, Bahr STA 504) در اتمسفر آرگون قرار گرفت. از آنجا که این پودر قبل از عملیات حرارتی آمورف بوده است (VOC₂O₄)، به منظور بررسی پیوندهای موجود در این کمپلکس نیز از آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR, Perkin Elmer, Spectrum one) استفاده شد. به منظور بررسی فازی پوشش اعمال شده نیز از پراش پرتو ایکس (GIXRD, Philips PW 1730) استفاده شد. بررسی‌های ریزساختاری نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, TE_SCAN MIRA3) صورت گرفت. بررسی عملکرد پوشش نیز با مقاومت الکتریکی ۴ نقطه در دمای اتاق و دمای ۱۰۰°C (4-point probe resistivity, PID Control Oven, Scientific equipment & services, Research model) صورت گرفت. بررسی‌های سطحی نیز توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, SPM, FemtoScan) در حالت contact با پروب سیلیکونی و نیروی ۵ nN انجام شد.

۳- نتایج و بحث

پس از اتمام همزدن مغناطیسی تحت رفلاکس، واکنش زیر در ظرف رخ می‌دهد:

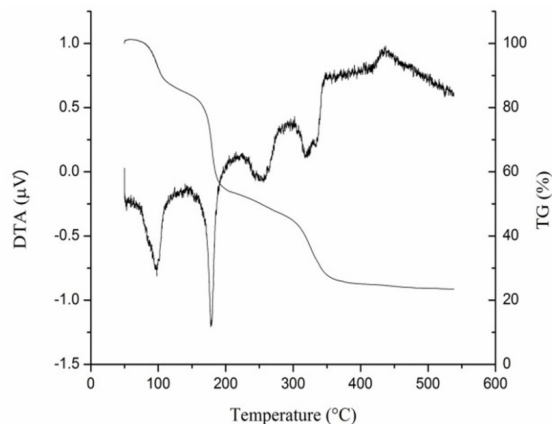


اگزالیک اسید (H₂C₂O₄, 99 % purity) و اتانول (C₂H₅OH, 99.9% purity) استفاده شد. همچنین پوشش‌ها روی شیشه‌های سودا لایم تهیه شده از شرکت Corning اعمال شدند. نوع زیر پایه می‌تواند اثر مهمی روی خواص پوشش نهایی داشته باشد. برای مثال، با استفاده از شیشه‌های سودا لایم، موضوع نفوذ یون سدیم به پوشش مطرح می‌شود که در نتیجه می‌تواند منجر به تخریب ویژگی ترموکرومیک شود. ولی شیشه‌های کوارتزی، مشکل نفوذ سدیم را ندارند.

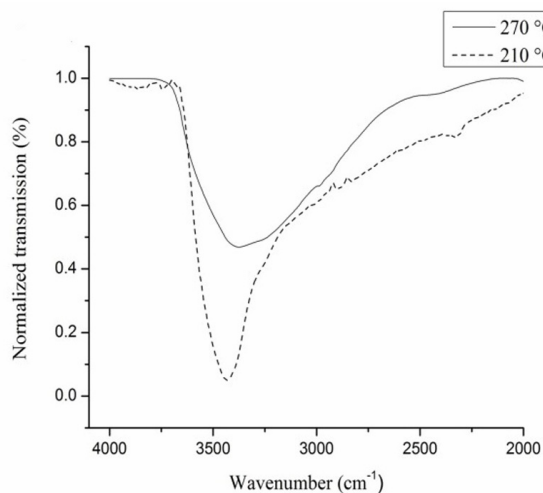
به منظور ایجاد پوشش ابتدا باید سل حاوی یون V⁴⁺ تهیه شود. بدین منظور ۱ g پودر پنتوکسید وانادیم با ۲ g اگزالیک اسید در یک ظرف مخلوط شده و مقداری اتانول نیز به عنوان حلال به آن اضافه شد. سپس این ظرف تحت رفلاکس و در دمای ۱۲۰°C روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفت. این عمل تا زمانی که یک سل آبی رنگ شفاف، که بیانگر حضور یون‌های V⁴⁺ است، تهیه شود ادامه یافت.

به منظور پوشش دهی سل روی شیشه، ابتدا شیشه‌ها در ابعاد ۲×۲ cm برش داده شده و سپس با استون، اتانول و آب دیونیزه شده در حمام آلتراسونیک شست و شو و تمیز شدند. اعمال پوشش نیز با استفاده از دستگاه پوشش دهی دورانی^۱ روی این شیشه‌ها اعمال شد (با سرعت ۷۵۰ rpm). پس از پوشش دهی، این شیشه‌ها ابتدا در اتمسفر هوا و به آرامی در دمای ۷۰°C خشک شدند تا حلال اضافی از سیستم خارج شود. در نهایت شیشه‌های پوشش داده شده تحت عملیات حرارتی در اتمسفر نیتروژن (با خلوص

^۱ Spin coating



شکل ۱- نتایج آزمون DTA/TG تحت اتمسفر گاز خنثی از پودر خشک شده

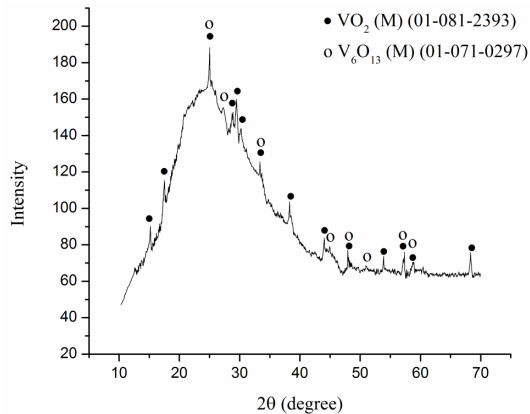


شکل ۲- آنالیز FTIR از پودر عملیات حرارتی شده در ۲۷۰°C و ۲۱۰°C

آنالیز فازی پوشش اعمال شده توسط آزمون GIXRD صورت گرفت و نتیجه‌ی این آزمون در شکل ۳ نمایش داده شده است. با توجه به این شکل می‌توان مشاهده نمود که علاوه بر یک تپه‌ی موجود که مربوط به فاز آمورف زمینه (شیشه) می‌باشد، دو فاز دیگر نیز به دست آمده است، یک فاز VO_2 با شماره کارت ۰۱-۰۸۱-۲۳۹۳ و یک فاز V_3O_{16} با شماره کارت ۰۱-۰۷۱-۰۲۹۷. از آنجا که تفکیک این دو فاز به دلیل نزدیکی قله‌های آن‌ها که در برخی موارد به

نتیجه‌ی آنالیز DTA/TG از پودر خشک شده در اتمسفر خنثی (آرگون) در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار، می‌توان گفت که پیک گرماگیر موجود در $100^\circ C$ مربوط است به خروج آب آزاد، پیک گرماگیر در $170^\circ C$ مربوط است به خروج آب ساختاری و همچنین تجزیه‌ی اگزالیک اسید باقیمانده در پودر (واکنش ۲). پیک گرماگیر موجود در $250^\circ C$ را نیز با توجه به نمودار کاهش وزن، می‌توان نسبت داد به شکسته شدن پیوندهای OH. این پیوند را می‌توان به دلیل ماهیت نانومتری پودر و در نتیجه‌ی آن سطح ویژه‌ی بسیار بالای پودر نسبت داد که در نتیجه باعث شده که پیوندی قوی‌تر ایجاد شود [۱۸]. این امر با توجه به تصاویر طیف FTIR تهیه شده در شکل ۲ نیز مشخص است. با توجه به این دو شکل می‌توان مشاهده نمود که میزان عبور امواج مادون قرمز در دماهای کمتر از $250^\circ C$ به مراتب بیشتر از میزان عبور امواج IR عبوری در دماهای بیشتر $250^\circ C$ است. پیک‌های مشاهده شده در حوالی $340^\circ C$ (به صورت یک پیک گرماگیر که در وسط آن یک پیک گرمازا نیز موجود است) نیز به ترتیب نسبت داده شده‌اند به واکنش تجزیه‌ی VOC_2O_4 به VO_2 ، CO و CO_2 تجزیه می‌شود و همچنین به احتمال زیاد به اکسیداسیون پودر به دلیل اکسیژن موجود به صورت ناخالصی (احتمالاً به دلیل حضور اکسیژن در گاز آرگون استفاده شده در حین انجام آزمون) نسبت داد. پیک گرمازای $440^\circ C$ نیز به کریستالیزاسیون فاز نهایی نسبت داده شده است.

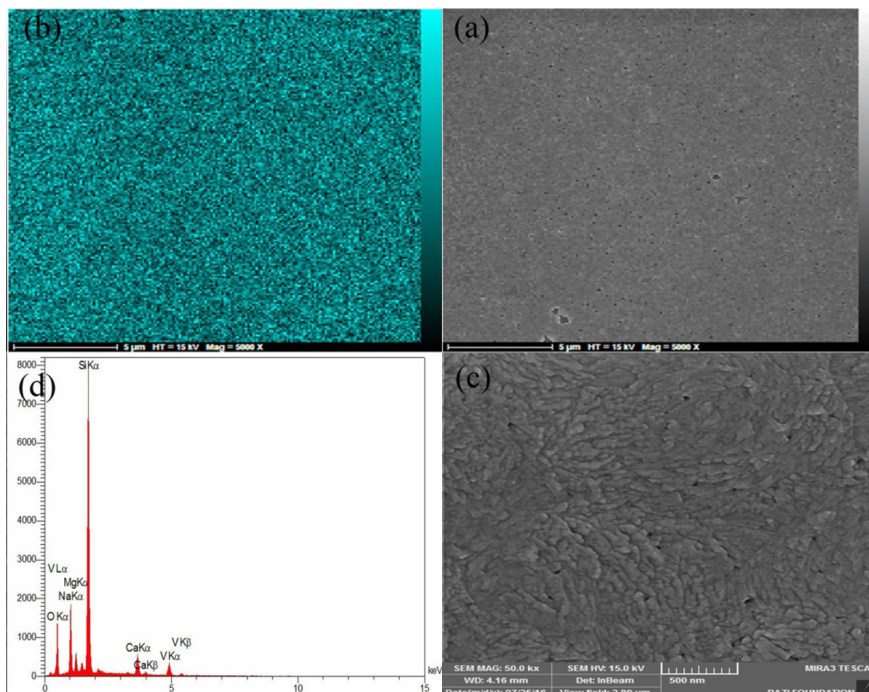




شکل ۳- طیف GIXRD از پوشش VO_2 اعمال شده روی شیشه

بررسی ریزساختاری پوشش ایجاد شده نیز توسط دستگاه FESEM صورت گرفت و نتایج آن در شکل ۴ نمایش داده شده است. به منظور بررسی کیفیت پوشش اعمالی از تصویر در بزرگنمایی $5000\times$ استفاده شده و تصویر نقشه‌ی پراکندگی عنصر وانادیم در آن تهیه شد (شکل ۴-ب).

صورت همپوشانی نمایان شده است، سخت می‌باشد، نمی‌توان با توجه به این آزمون به طور یقین بیان کرد که کدام فاز وجود دارد و یا اینکه در صورت وجود هر دو فاز، هر کدام چه کسری از کل فاز کریستالی را شامل می‌شوند. به منظور بررسی بیشتر و بهتر این موضوع آنالیزهای دیگری مورد نیاز است که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد. نکته‌ای که باید بدان دقت کرد این است که به دلیل اینکه پوشش اعمال شده روی این شیشه ضخامت نسبتاً بالایی داشته و پوشش دهی در چند مرتبه روی آن صورت گرفته است، نفوذ یون سدیم از زیرپایه به پوشش در حدی نبوده که بتواند فازی در طیف مورد نظر ایجاد نماید. نفوذ سدیم از شیشه‌ی زیر پایه به پوشش اصلی و ایجاد محصولاتی از جمله وانادات سدیم (مانند NaV_4O_7 ، $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ و ...) در برخی گزارش‌ها بیان شده است [۱۹].

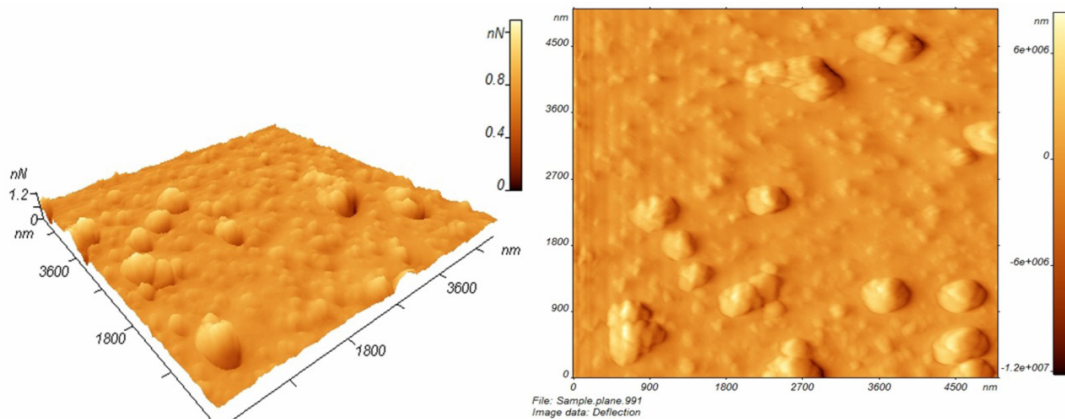


شکل ۴- (a) تصویر پوشش در بزرگنمایی $5000\times$ برابر، (b) تصویر نقشه توزیع پراکندگی وانادیم، (c) تصویر در بزرگنمایی $5000\times$ و (d) آنالیز EDS از پوشش.



مربوط به پوشش اعمال شده؛ هرچند می‌توان گفت سدیم به دلیل تحرک بالا و اندازه‌ی کوچکی که دارد می‌تواند به پوشش اصلی نیز نفوذ کرده باشد و همانطور که بیان شد ترکیبات سدیم وانادات را تشکیل دهد [۱۹].

به منظور بررسی کیفیت سطحی از آنالیز AFM در حالت تماسی استفاده شد. نتایج این آزمون در شکل ۵ نمایش داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از این آزمون، مقدار زبری متوسط ۱۸ نانومتر است این درحالی است که مقدار زبری ماکزیمم ۱۲۰ نانومتر می‌باشد که به جهت ذرات کلوخه شده است، اما عدد پایین زبری متوسط نشان می‌دهد میزان ذرات کلوخه شده به نسبت کل سطح کم است.



شکل ۵- تصاویر AFM گرفته شده از سطح پوشش.

دمای پایین‌تر از دمای استحالته‌ی خود (در حدود 68°C) حالتی نیمه‌هادی داشته و مقاومت $1\text{ M}\Omega$ به دست آمده نیز به دلیل این ماهیت نیمه‌هادی است. اما در دمای 100°C که بالاتر از دمای استحالته‌ی VO_2 است، این اکسید ماهیتی فلزی پیدا کرده و مقاومت الکتریکی آن به شدت کاهش می‌یابد و به حدود $200\ \Omega$ می‌رسد. مکانیزم این استحالته که ناشی از تغییرات در سطح ترازهای انرژی این اکسید در دماهای کمتر و بیشتر از دمای استحالته است،

با توجه به شکل ۴-b می‌توان مشاهده نمود که وانادیم به صورت مطلوبی در سراسر زیرپایه پخش شده و کیفیت پوشش دهی در حد مطلوبی است. در شکل ۴-c نیز پوشش به صورت واضح‌تری در بزرگنمایی $5000\times$ نمایش داده شده است و می‌توان مشاهده کرد که پوشش به صورت کریستال‌هایی در هم تنیده رشد کرده است. اندازه‌ی این کریستالیت‌ها در محدوده‌ی $40\text{--}70\text{ nm}$ بوده است. شکل ۴-d نیز آنالیز EDS گرفته شده از محدوده‌ی مشخص شده در شکل ۴-c را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج این آنالیز می‌توان بیان کرد که پیک‌های سیلیسیم، کلسیم، منیزیم و سدیم مربوط به زیرپایه (شیشه) هستند و پیک وانادیم

به منظور بررسی خاصیت ترموکروم این پوشش و رفتار نیمه‌هادی به فلز در آن از مقاومت سنجی سطحی که به صورت ۴ نقطه‌ای انجام می‌پذیرد استفاده شد. با استفاده از این آنالیز، مقاومت پوشش در دمای اتاق در حدود $1\text{ M}\Omega$ و در دمای 100°C (که بالاتر از دمای استحالته‌ی پوشش در 68°C است)، در حدود $200\ \Omega$ اندازه‌گیری شد. این افت قابل توجه در مقاومت الکتریکی مربوط است به استحالته‌ی صورت گرفته در VO_2 . همانطور که اشاره شد،



مراجع

- [1] Y. Zhao, R. Xu, X. Zhang, X. Hu, R. J. Knize, and Y. Lu, "Simulation of smart windows in the ZnO/VO₂/ZnS sandwiched structure with improved thermochromic properties," *Energy Build.*, vol. 66, pp. 545–552, 2013.
- [2] L. Kang, Y. Gao, H. Luo, J. Wang, B. Zhu, Z. Zhang, J. Du, M. Kanehira, and Y. Zhang, "Thermochromic properties and low emissivity of ZnO:Al/VO₂ double-layered films with a lowered phase transition temperature," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, pp. 3189–3194, 2011.
- [3] A. L. Pergament, "Metal-Insulator Transition Temperatures and Excitonic Phases in Vanadium Oxides," *Condens. Matter Phys.*, vol. 2011, no. 1, pp. 1–5, 2011.
- [4] A. B. K. Mohammed Soltani, *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Chapter 13. 2015.
- [5] Z. Huang, C. Chen, C. Lv, and S. Chen, "Tungsten-doped vanadium dioxide thin films on borosilicate glass for smart window application," *J. Alloys Compd.*, vol. 564, pp. 158–161, 2013.
- [6] S. C. Barron, J. M. Gorham, M. P. Patel, and M. L. Green, "High-Throughput Measurements of Thermochromic Behavior in V_{1-x}Nb_xO₂ Combinatorial Thin Film Libraries," *ACS Comb. Sci.*, vol. 16, pp. 526–534, 2014.
- [7] N. Wang, M. Duchamp, R. E. Dunin-borkowski, S. Liu, X. Zeng, X. Cao, and Y. Long, "Terbium-Doped VO₂ Thin Films: Reduced Phase Transition Temperature and Largely Enhanced Luminous Transmittance," *Langmuir*, vol. 32, no. 3, pp. 759–764, 2015.
- [8] N. Wang, S. Liu, X. T. Zeng, S. Magdassic, and Y. Long, "The Mg/W-codoped vanadium dioxide thin films with enhanced visible transmittance and low phase transition temperature," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 6771–6777, 2015.

در گزارش‌های منتشر شده به طور کامل بیان شده است [۲۰].

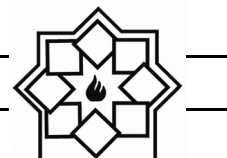
بررسی‌های انجام شده توسط آزمون DRS به همراه رابطه‌ی زیر (رابطه‌ی کوبلکا مانک) نشان دادند که انرژی باند ممنوعه برای پوشش ایجاد شده در حدود ۱/۶۵ eV بوده که با نتایج سایر محققین همخوانی دارد.

$$F(R) = \alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3)$$

که در این رابطه R میزان بازتاب است. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^{0.5}$ بر حسب $h\nu$ و رسم مماس در نقطه‌ی عطف منحنی و مشخص کردن محل برخورد مماس با محور افقی، می‌توان انرژی باند ممنوعه را به صورت تقریبی بدست آورد [۲۱].

۴- نتیجه‌گیری

پوشش VO₂ با استفاده از روش سل-ژل و پوشش‌دهی دورانی روی شیشه‌های سودا لایم اعمال شد. نتایج بدست آمده از آنالیز GIXRD نشان از وجود همزمان دو فاز می‌دهد ولی با توجه به نتایج آزمون DRS و اینکه فاز V₆O₁₃ رفتاری شبیه به فلزات دارد (دمای استحالته‌ی آن حدود ۱۲۰°C است [۳])، مشخص شد که فاز اصلی و یا غالب در این پوشش فاز VO₂ بوده است. نتایج آزمون مقاومت سنجی، که بیانگر کاهش مقاومت الکتریکی پوشش به میزان حدود ۵۰۰۰ برابری، تایید دیگری بر اعمال موفقیت آمیز پوشش مورد نظر روی شیشه بود. بررسی‌های ریزساختاری نیز نشان از کیفیت سطحی مناسب پوشش اعمال شده داشته‌اند.



- Chabal, and K. J. Balkus Jr., "Vanadium oxide nanowire-carbon nanotube binder-free flexible electrodes for supercapacitors," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 936–945, 2011.
- [17] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, and R. Krizecky, "Thermochromic vanadium dioxide (VO₂) smart coatings for switching applications," in *Applied Physics in the 21st Century*, vol. 2, X. Chen, Ed. Kerala, India: Transworld Research Network, pp. 1–23, 2008.
- [18] N. H. D. A. Camargo, O. J. Bellini, E. Gemelli, and M. Tomiyama, "Synthesis and characterization of nanostructured ceramics powders for biomedical applications," *Rev. Matéria*, vol. 12, no. 4, pp. 574–582, 2007.
- [19] L. Zhao, L. Miao, S. Tanemura, J. Zhou, L. Chen, X. Xiao, and G. Xu, "A low cost preparation of VO₂ thin films with improved thermochromic properties from a solution-based process," *Thin Solid Films*, vol. 543, pp. 157–161, 2013.
- [20] J. B. Goodenough, "The two components of the crystallographic transition in VO₂," *J. Solid State Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 490–500, 1971.
- [21] S. Hu, S.-Y. Li, R. Ahuja, C. G. Granqvist, K. Hermansson, G. A. Niklasson, and R. H. Scheicher, "Optical properties of Mg-doped VO₂: Absorption measurements and hybrid functional calculations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 20, pp. 201902–201905, 2012.
- [9] M. G. Hur, T. Masaki, and D. H. Yoon, "Thermochromic Properties of Sn-W Co-Doped VO₂ Nanostructured Thin Film Deposited by Pulsed Laser Deposition," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 12, pp. 8941–8945, 2014.
- [10] O. Monfort, T. Roch, L. Satrapinsky, M. Gregor, T. Plecenik, N. Plecenik, and G. Plesch, "Reduction of V₂O₅ thin films deposited by aqueous sol-gel method to VO₂(B) and investigation of its photocatalytic activity Olivier," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 322, pp. 21–27, 2014.
- [11] M. Querré, E. Janod, L. Cario, J. Tranchant, B. Corraze, V. Bouquet, S. Deputier, S. Cordier, M. Guilloux-viry, and M. Besland, "Metal-insulator transitions in (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ thin films deposited by reactive direct current magnetron co-sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 617B, pp. 56–62, 2015.
- [12] M. E. A. Warwick and R. Binions, "Chemical vapour deposition of thermochromic vanadium dioxide thin films for energy efficient glazing," *J. Solid State Chem.*, vol. 214, pp. 53–66, 2014.
- [13] R. Minch, K. R. Moonosawmy, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni, "The influence of processing conditions on the morphology and thermochromic properties of vanadium oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 277–284, 2014.
- [14] W. Avansi Jr., C. C. Ribeiro, E. R. Leite, V. R. Mastelaro, W. Avansi, C. C. Ribeiro, E. R. Leite, and V. R. Mastelaro, "Vanadium Pentoxide Nanostructures: An Effective Control of Morphology and Crystal Structure in Hydrothermal Conditions," *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 8, pp. 3626–3631, 2009.
- [15] P. Kiri, G. Hyett, and R. Binions, "Solid state thermochromic materials," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 86–105, 2010.
- [16] S. D. Perera, B. Patel, N. Nijem, K. Roodenko, O. Seitz, J. P. Ferraris, Y. J.