



VO₂纳米粒子填充型聚合物薄膜电致相变特性

孙肖宁 曲兆明 王庆国 袁扬

Voltage induced phase transition of polyethene glycol composite film filled with VO₂ nanoparticles

Sun Xiao-Ning Qu Zhao-Ming Wang Qing-Guo Yuan Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 247201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200834

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200834>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电触发二氧化钒纳米线发生金属-绝缘体转变的机理

Mechanism of electrically driven metal-insulator phase transition in vanadium dioxide nanowires

物理学报. 2018, 67(17): 177201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180835>

利用连续激光抽运-太赫兹探测技术研究单晶和多晶二氧化钒纳米薄膜的相变

Study of phase transition of single crystal and polycrystalline vanadium dioxide nanofilms by using continuous laser pump-terahertz probe technique

物理学报. 2020, 69(20): 204205 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201188>

掺钨VO₂薄膜的电致相变特性

Characteristics of electrically-induced phase transition in tungsten-doped vanadium dioxide film

物理学报. 2017, 66(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.238101>

电场诱导二氧化钒绝缘-金属相变的研究进展

Research progress of metal-insulator phase transition in VO₂ induced by electric field

物理学报. 2019, 68(10): 107201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190136>

基于二氧化钒的太赫兹编码超表面

Terahertz coding metasurface based vanadium dioxide

物理学报. 2020, 69(22): 228101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200891>

缺陷组合嵌入VO₂薄膜结构的可调太赫兹吸收器

Tunable terahertz absorber with multi-defect combination embedded VO₂ thin film structure

物理学报. 2020, 69(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191511>

VO₂ 纳米粒子填充型聚合物薄膜 电致相变特性*

孙肖宁 曲兆明 王庆国† 袁扬

(陆军工程大学, 电磁环境效应国家级重点实验室, 石家庄 050003)

(2020年6月2日收到; 2020年8月18日收到修改稿)

采用简单的水热法结合热处理工艺, 制备了高纯、形貌可控的纳米 VO₂ (M) 颗粒, 得到了退火时间对颗粒形貌的影响, 首次揭示了 VO₂ 聚乙二醇复合薄膜电致相变过程, 建立了电致相变模型. 实验以 V₂O₅ 和 H₂C₂O₄·2H₂O 为原料, 经 180 °C, 12 h 水热处理后, 得到 VO₂ (B) 纳米颗粒, 真空退火转化为 VO₂ (M). 结果表明, 退火时间越长, 纳米颗粒长度越短. 多次重复测试发现, 复合薄膜在电场作用下, 均能够发生显著的相变现象, 但同一样品的重复相变电压低于第 1 次测试数据. 在首次测试后, 相变电压和非线性系数随纳米 VO₂ 的长度减小而指数增加, 同时发现材料两端电压在相变后可维持在 10 V 附近. 分析认为, 复合薄膜的相变电压和非线性系数由颗粒内势垒和界面间势垒共同决定. 首次伏安测试降低了颗粒间势垒, 造成了材料的“激活”现象, 纳米颗粒平均长度越短, 导电通道中的界面间势垒越多, 导致相变电压和非线性系数升高. 实验发现, 电场作用是复合薄膜相变发生的决定因素, 相变后焦耳热对维持相变起主要作用.

关键词: 二氧化钒, 真空退火, 电致相变, 势垒

PACS: 72.80.Ga, 71.30.+h, 81.05.-t, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.69.20200834

1 引言

近年来, 钒基氧化物因化学结构的多样化、性质的新颖性和潜在的应用性而引起广泛关注, 但钒氧化物非常复杂^[1], 且大部分都可发生绝缘-金属相变 (MIT)^[2,3]. 1959 年, Morin^[4] 在贝尔实验室首次发现了单晶二氧化钒 (VO₂) 的相变现象, 因其相变温度 (68 °C) 更接近室温, 而得到了更加广泛的研究. 单晶 VO₂ 在加热、电场及外部压力作用下, 均可发生由单斜畸变金红石相 (M 相, 半导体态) 向四方金红石相 (R 相, 金属态) 转变. 研究还发现离子掺杂、多价态钒氧化物混合掺杂、多物理场协同调控等多种手段^[5] 均可对单晶 VO₂ 相变行为进行调控, 甚至可将其相变温度降至室温, 这些特性

使单晶 VO₂ 具有巨大的实际应用价值, 并在智能窗领域的应用极具吸引力. 而在电场作用下, VO₂ 可在亚皮秒时间内完成相变^[6], 电导率实现 3—5 个数量级的变化, 具有响应速度极快 (小于 1 ns)^[7]、相变特性可重复 (20 亿次性能不降) 等特点, 在用于制备高性能逻辑器件和存储设备方面具有广阔应用前景.

迄今为止, 已发现的 VO₂ 包括 VO₂ (R)^[8], VO₂ (M)^[9], VO₂ (B)^[10], VO₂ (D)^[11] 和 VO₂ (A)^[12] 等多个晶相, 复杂相体系增加了纯 VO₂ (M) 的制备难度, 同时使得 VO₂ 的相变行为对元素掺杂^[13,14]、化学计量比^[15] 及制备工艺条件^[16] 都很敏感, 而在多数制备工艺中, 退火处理是一个必要过程, 对 VO₂ 薄膜的性能有很大影响^[17]. 在磁控溅射技术中, Kozo 等^[18] 认为退火温度可以改变 VO₂ 薄膜的形

* 电磁环境效应国家级重点实验室基金 (批准号: 614220504030617) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qwang1964@163.com

状, Kumar 等^[19]则认为退火时间加长可使晶粒尺寸变大, 表面粗糙度和相变温度升高, 迟滞宽度减小. 而在薄膜电性能方面, 东华大学 Xu 团队^[20]认为退火时间的增加, 可降低磁控溅射制备 VO₂ 薄膜的电阻, 并降低电致相变阈值, 而 Kim 团队^[21]的研究表明, 将退火温度从 200 °C 升高到 400 °C 会导致欧姆电阻和纳米束电阻的降低, 并且转变电压和转变温度会明显下降. 西安交通大学的 Ma 团队^[22]则重点研究了退火气氛对磁控溅射 VO₂ 薄膜性能的影响, 他们认为真空退火和氩气退火后的 VO₂ 薄膜均为单斜多晶结构, 在氩气中退火后, 与在真空中退火的薄膜相比, 颗粒减小, 能够产生更多的氧空位. Kim 团队^[17]通过激光沉积技术制备的 VO₂ 薄膜, 当退火温度从 200 °C 增至 500 °C 时, 薄膜电阻和相变温度及相变电压均会减小.

目前, 磁控溅射、分子束外延、溶胶-凝胶法及脉冲激光沉积等技术均可在特定基底上直接形成 VO₂ 薄膜, 但对设备和工艺条件要求较高, 而利用水热法制备纳米结构 VO₂, 具有纯度高、形貌可调、成型灵活等优点, 是大规模应用 VO₂ 的理想选择. Abouelsayedb 团队^[23]以 NH₄VO₃ 和 H₂C₂O₄·2H₂O 为原料, 利用水热法制备了纳米 VO₂, 研究结果表明不同退火温度制备的样品中杂相 V₆O₁₃ 和 V₂O₅ 的含量不同, 他们认为杂相的含量能够显著改变 VO₂ 的相变性能.

以上分析可以看出, 退火处理对 VO₂ 的形貌和相变性能都会造成较大影响, 但多数文献以磁控溅射技术为基础, 对于水热法制备纳米 VO₂ 的相变行为研究较少, 且目前没有见到退火处理工艺对纳米 VO₂ 复合薄膜电致相变的研究报道. 本文利用水热法结合真空退火工艺成功制备了纳米 VO₂ (M) 颗粒, 通过改变退火时间, 实现了 VO₂ (M) 微观形貌的调控, 并制备了 VO₂-PEG (聚乙二醇) 复合薄膜, 通过对其电压响应的重复测试, 得到了制备的 VO₂ 复合材料的电致相变特性. 实验结果表明 VO₂ 复合薄膜具有非常好的电压非线性响应或开关性能, 非线性系数高, 一致性好, 是电压防护器件的优秀备选方案.

2 实验材料与方法

将 0.06 mol 草酸 (H₂C₂O₄·2H₂O, 天津永大化

学试剂有限公司) 溶于 150 mL 去离子水中, 配成草酸溶液, 加入 0.02 mol 五氧化二钒 (V₂O₅, 天津永大化学试剂有限公司), 充分搅拌后倒入 200 mL 反应釜中, 180 °C 保温 12 h, 过滤得到蓝黑色沉淀, 冷冻干燥 24 h, 得到 VO₂ (B) 纳米粉末. 再将制备的粉末在石英管式炉中, 经 500 °C 真空退火后, 得到具有相变性能的 VO₂ (M). 最后, 取 0.1 g VO₂ 粉末与 0.3 mL 30% 聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 溶液混合, 涂于印制电路板 (PCB) 上的两电极之间, 烘干后涂层厚度为 0.1 mm. 所有试剂均没有进行提纯.

XRD 测试使用 X 射线多晶衍射仪 (XD6, 北京普析通用仪器有限公司), 设置参数为: Cu K_α 射线、电压为 36 kV、电流为 20 mA, 测试范围为 10°到 90°, 扫描速率 8°/min, 变温 XRD 测试使用 Bruker D8 Advance, 将测试曲线与 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 进行比较, 得到产物的物相信息. VO₂ 粉末的形貌和微观结构利用高分辨率扫描电子显微镜 (SEM, Gemini SEM 300) 进行观察, 用差示扫描量热仪 (DSC, 梅特勒托利多 TGA/DSC 1/1600) 得到粉末的温致相变信息. 用半导体参数分析仪 (Keythley 2657) 进行薄膜的 *V-I* 曲线测试, 为了保护样品, 避免相变后电流过大烧毁样品, 在测试电路中串联 2 kΩ 电阻, 并设置极限电流为 50 mA.

3 结果与讨论

VO₂ 优异的相变行为源于其特殊的晶体结构 (如图 1 所示), 低温单斜晶系结构的对称性属于 *P2₁/c* 空间群 (如图 1(b) 所示), 而高温四方金红石结构的对称性属于 *P4₂/mnm* 空间群 (如图 1(c) 所示). 在 R 相晶体结构中 (图 1(b)), 钒原子接近其中的一个氧原子, 当 VO₂ 发生相变时, R 相 *a* 轴上的 V—V 键两两成对出现, 导致晶格扭曲^[24], 使晶体从正八面体结构变为偏八面体, 两个 V—O 键之间的夹角从 90°变为 78°—79°, 晶格参数和能带结构也随之变化, 而根据 Morin 理论^[4], 材料发生相变与否与材料中的临界载流子密度 *n_c* 有关, 一旦材料中的载流子密度大于 *n_c*, 则材料内部的电子-电子相互作用效应凸显, 此时材料即发生相变, 电阻发生突变.

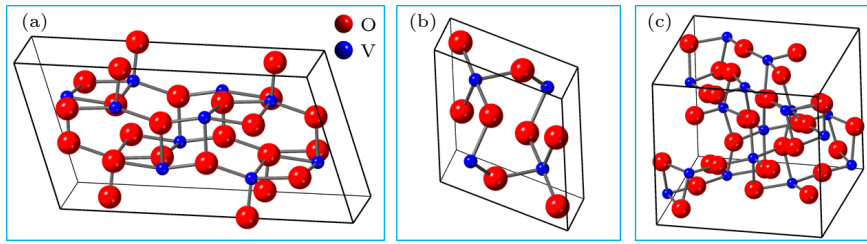


图 1 VO₂ 晶体结构图 (a) B 相; (b) M 相; (c) R 相.

Fig. 1. Crystal structure diagrams of VO₂: (a) B phase; (b) M phase; (c) R phase.

3.1 VO₂ 纳米颗粒的形态与表征

图 2 为高压水热法制备的纳米粉末 XRD 图, 可以看出, 制备产物的 3 个最强峰分别为 $2\theta = 14.38^\circ, 25.24^\circ$ 和 29.00° , 通过与 VO₂ (B) 标准卡片 (JCPDS PDF#81-2392) 进行对比, 其分别对应于 (001), (110) 和 (002) 晶面, 并且图中没有其他物质峰出现, 可以说明制备产物为高纯 VO₂ (B).

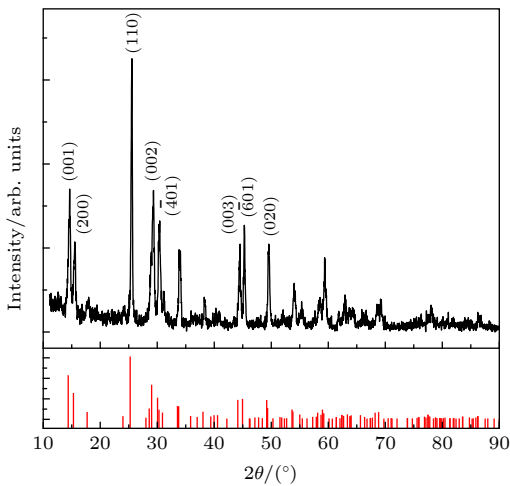


图 2 VO₂ 纳米粉末的 XRD 曲线

Fig. 2. XRD patterns of VO₂ nano-powders.

纳米粉末的 SEM 图如图 3 所示, 可以看出, 产物为规则纳米带结构, 平均长度为 2 μm, 宽度

为 300 nm, 厚度为 20 nm. 图 3(c) 为 X 射线能谱分析图, 其中 C 元素为测试用导电胶带, 这可以进一步说明所制备的样品中只含 V 和 O 两种元素, 没有杂质存在.

为研究热处理时间对 VO₂ 纳米颗粒的影响, 对制备的 VO₂ (B) 纳米颗粒进行真空热处理, 温度选择 500 °C, 升温速率为 10 °C/min, 恒温时间分别为 5, 20, 30, 60, 90, 300 min, 分别命名为 1# 至 6# 样品.

图 4 为退火后样品的 XRD 图, 可以看出, 在前 3 个样品 1#, 2# 和 3# 中, B 相和 M 相同时存在, 根据文献 [25] 的研究可知, 这是因为在退火过程中, 首先在 B 相纳米带的缺陷周围形成 M 相纳米点, 随着时间的增加, M 相不断扩大, 样品中的 VO₂ (B) 含量减少, 根据样品 4#, 5#, 6# 的结果可知, 退火时间 $t \geq 60$ min, 最终全部转化为 VO₂ (M). 而实际上, 在高温退火过程中, B 相 VO₂ 首先直接生成 R 相 VO₂, 此过程不可逆, 温度降低后, R 相在 68 °C 附近发生可逆相变, 最终生成 M 相 VO₂. 图 5 显示了制备样品在温度变化过程中的晶型变化情况, 因常温 M 相 VO₂ 与高温 R 相 VO₂ 结构十分相近, 其在变化过程中, 晶相变化不明显, 但通过放大曲线可明显看到, 在升温过程中, M (011) 衍射峰向低角度偏移形成 R (110) 衍射峰 (如图 5 左图), M (130) 衍射峰发生分裂, 形成 R 相

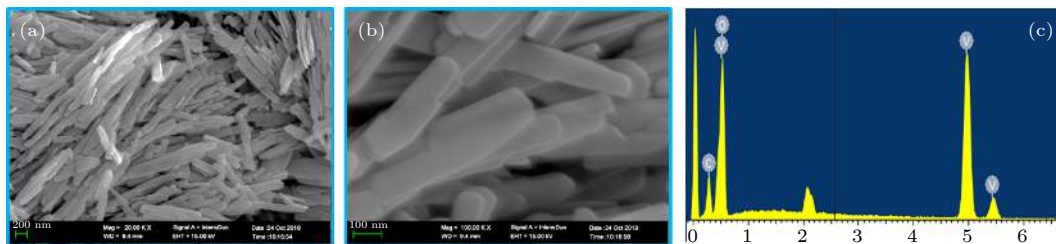


图 3 VO₂ (B) 颗粒 SEM 图 (a) 放大倍率为 2 万倍; (b) 放大倍率为 10 万倍; (c) X 射线能谱分析图

Fig. 3. SEM images of VO₂ (B) particles: (a) The magnification is 20000 times; (b) the magnification is 100000 times; (c) EDS spectrum.

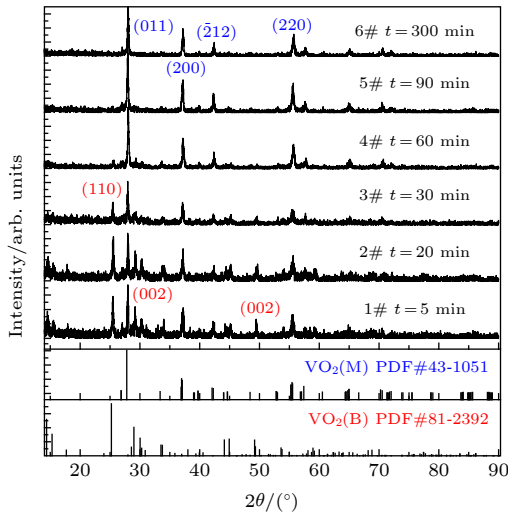


图 4 不同退火时间样品的 XRD 图

Fig. 4. XRD patterns of samples after different annealing times.

(310) 和 (002) 晶面衍射峰 (如图 5 右图), 这两点可直接证明 VO_2 样品发生了由低温 M 相向高温 R 相的转变 [26].

为观察退火时间对纳米 VO_2 微结构造成的影响, 使用 SEM 进行观察 (如图 6 所示), 可以看出, 样品在 500 °C 真空环境下, 纳米带的形状随着退火时间的增加持续发生变化: 纳米带首先出现裂缝 (图 6(a)), 而后纳米带的头部因部分融化而变尖 (图 6(b) 和图 6(c)), 时间继续增加, 纳米带发生断裂, 长度进一步减小 (图 6(d)), 而当退火时间 $t \geq 90$ min 时, 可以看出, 所有纳米带断裂成小片状 (图 6(e)), 并在高温作用出现重结晶, 纳米带变为不规则片状 (图 6(f)). 通过对图中的纳米结构长度

进行统计分析 (表 1), 可知在 500 °C 退火时, 纳米颗粒的长度随退火时间的增加而减小, 由最初的 2 μm 降到了 1 μm 以下.

为确定制备粉末样品的相变性能, 对样品进行了 DSC 测试, 在程序控制温度下, 测量样品和参比物的功率差 (热流率) 与温度关系, 通过对吸热峰和放热峰的分析得到样品的相变温度等信息. 由图 7 可以看出, 升温过程中, 所有样品均有吸热峰出现, 退火时间增加, 吸热峰面积增大, 焓变能增加, 由上文的分析可知, 这是因为随着退火时间的增加, 样品中 M 相含量增加, 但所有样品的相变温度均在 67.5 °C 附近, 非常接近块状 VO_2 的相变温度 (68 °C), 这说明样品的相变温度与退火时间没有关系, 降温 DSC 曲线表明, 所有样品均有相变发生, 随着退火时间的增加相变温度由 61 °C 向 62 °C 变化, 变化不明显, 与升温相变温度相比, 材料的相变迟滞宽度为 6 °C 左右. 通过上述分析结果可以说明, 我们成功制备了典型的具有可逆相变性能的 VO_2 (M) 纳米颗粒.

3.2 复合薄膜电致相变特性

为研究纳米颗粒的电致相变性能, 将制备的 VO_2 粉末与聚乙二醇 (PEG) 水溶液混合, 制备成 VO_2 -PEG 涂料, 涂于测试电极之间, 涂层 SEM 图如图 8 上插图所示. 根据涂层的 SEM 图可看出, 制备的涂层中 VO_2 纳米颗粒相互接触, 纳米颗粒由超薄的 PEG 修饰. 根据文献 [27], 可知制备的 VO_2 涂料已经超过了 VO_2 的逾渗阈值, 此时填料性能可明显影响涂层电性能.

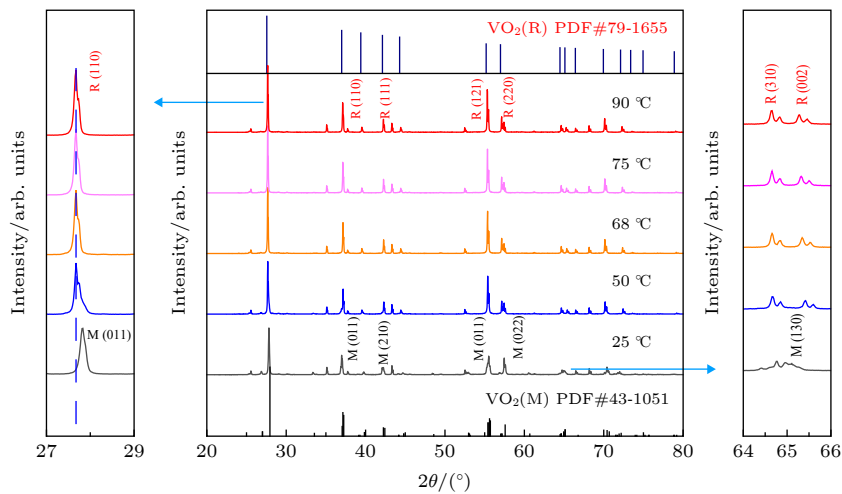


图 5 4#样品 (退火时间 $t = 60$ min) 的变温 XRD 曲线

Fig. 5. Variable-temperature XRD patterns of sample 4# (annealing time $t = 60$ min).

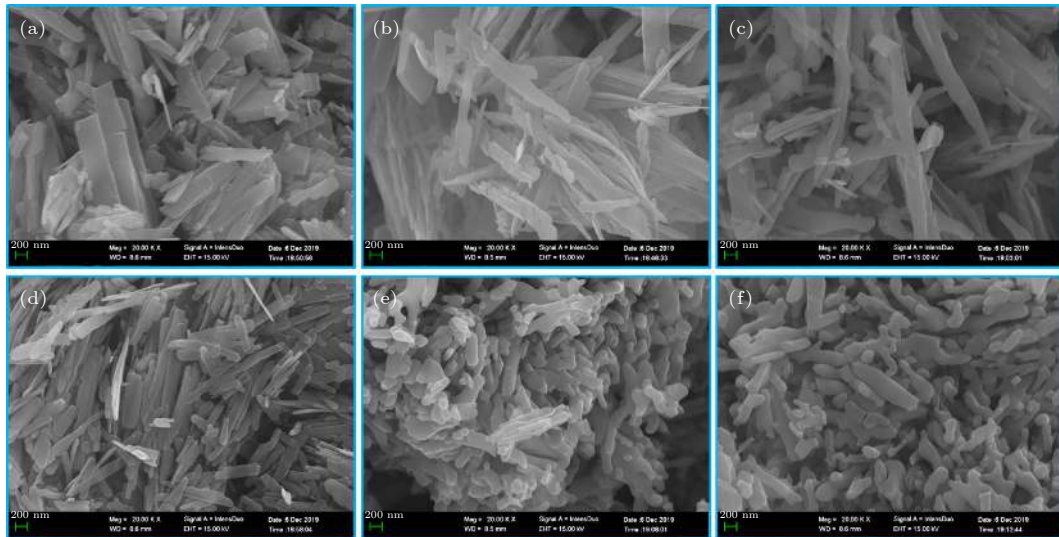


图 6 不同退火时间样品的 SEM 图 (a) 退火时间为 5 min; (b) 退火时间为 20 min; (c) 退火时间为 30 min; (d) 退火时间为 60 min; (e) 退火时间为 90 min; (f) 退火时间为 300 min

Fig. 6. SEM images of samples with different annealing times: (a) Annealing time is 5 min; (b) annealing time is 20 min; (c) annealing time is 30 min; (d) annealing time is 60 min; (e) annealing time is 90 min; (f) annealing time is 300 min.

表 1 不同退火时间薄膜的电压响应数据表

Table 1. Voltage response data table of films with different annealing times.

Annealing time/min	Length of VO ₂ belt/nm	Nonlinear coefficient	R_0^1 at $V_i = 5$ V/k Ω	R_0^2 at $V_i = 100$ V/ Ω	Limit voltage/V	
1#	5	2026	79.97	80.33	362.66	12.71
2#	20	1324	150.50	119.99	208.63	8.88
3#	30	1274	154.11	105.66	225.65	9.16
4#	60	1023	189.19	114.80	224.00	11.30
5#	90	802	240.64	77.60	236.93	10.23
6#	300	783	245.79	94.33	231.48	10.56

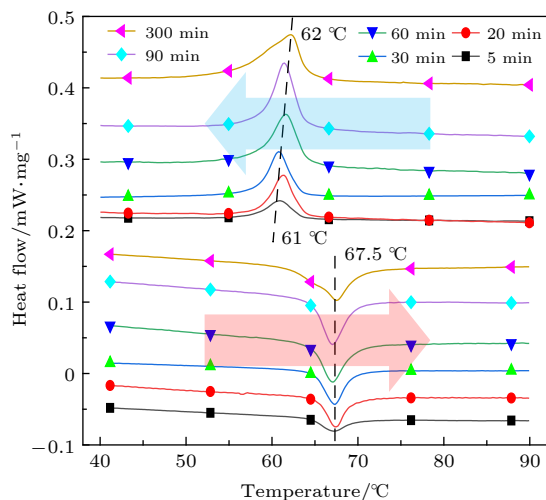


图 7 不同退火时间制备样品的 DSC 测试曲线 (下半部分为升温曲线, 上半部分为降温曲线)

Fig. 7. DSC curves of samples prepared at different annealing times (The lower is the heating curves, and the upper is the cooling curves).

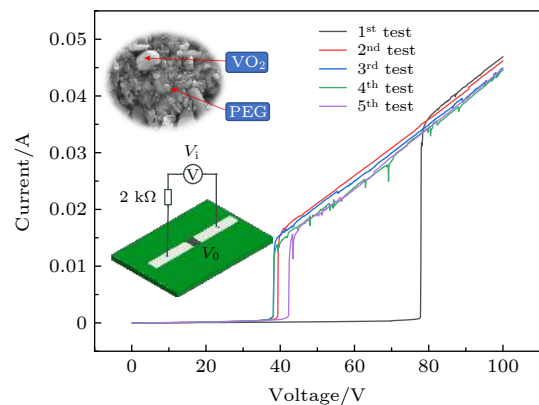


图 8 VO₂-PEG 复合薄膜 V-I 曲线 (下插图测试连接示意图 (两电极之间间距为 1 mm, 电极宽度为 2 mm), 上插图薄膜 SEM 图)

Fig. 8. V-I curves of VO₂-PEG composite film. The inset at the bottom is the schematic diagram of the test connection (The distance between the two electrodes is 1 mm, and the electrode width is 2 mm), and the inset at the top is the SEM image of the film.

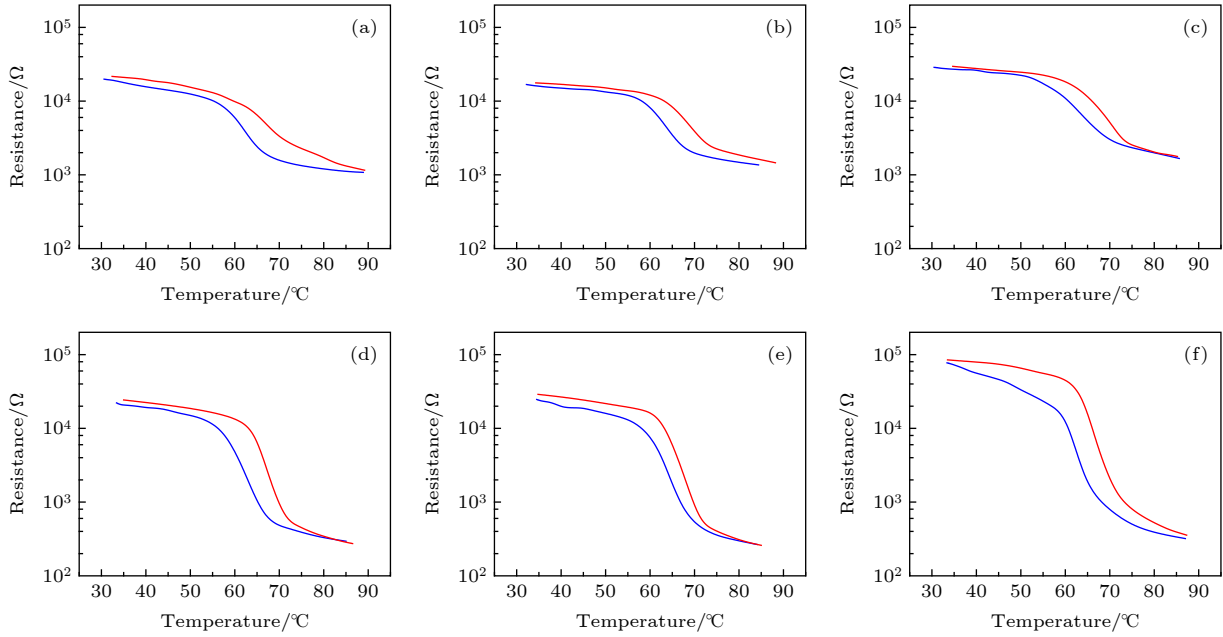


图 9 (a)–(f) 样品 1#–6# 的变温电阻曲线 (红色为升温曲线, 蓝色为降温曲线)

Fig. 9. Temperature-dependent resistance curves of (a)–(f) samples 1#–6# (The red lines are the heating curves; the blue lines are the cooling curves).

首先对样品进行了变温电阻测试 (如图 9 所示), 可以看出, 所有样品在温度变化下, 电阻均可发生突变, 升温相变温度在 68 °C 附近, 其中样品 6# 电阻变化率最大, 将近 3 个数量级, 虽然没有报道的纯 VO₂ 电阻变化率大, 但已证明了制备的 VO₂ 复合薄膜能够发生可逆的温度相变, 且随着退火时间的增加, 制备样品的电阻变化率增加。

典型 V - I 测试曲线如图 8 所示, 可以看出, 重复测试中制备样品均出现了电流突变现象. 其中第 1 次测试的材料相变电压较高 (约 79 V), 之后相变电压约为 40 V, 重复性较好. 作为防护器件、可调电阻涂层的潜在应用材料, 在实际应用过程中, VO₂ 复合材料的相变电压 V_M 、钳位电压 V_L 、相变前后的电阻 (R_0^1 和 R_0^2) 及非线性系数 β 等性能参数对产品应用具有非常关键的影响. 图 10 为一典型样品的测试数据分析图, 其中图 10(a) 是直接测量得到的 V - I 曲线, 图 10(b)–(d) 是根据图 10(a) 中的数据计算得到, 如图 10(b) 中材料电阻 $R_0 = V_1/I - 2000$ (其中 V_1 为图 10(a) 中的测试电压, I 为测试得到的电路中的电流, 2000 即电路中保护电阻值), 图 10(c) 中的材料两端电压 $V_0 = V_1 - I \times 2000$.

综合分析图 10 中的数据, 材料的相变过程可

分为 3 个阶段: 高阻阶段、相变阶段和低阻阶段. 高阻阶段, 材料初始电阻 $R_0^1 = 241 \Omega$ (图 10(b)), 电路中电流很小 (约 20 μ A), 材料电阻 R_0 随输入电压 V_1 的增大而线性减小 (图 10(b)), 线性系数为 5.08 k Ω /V; 相变阶段是材料最为重要的一部分, 由图 10(a) 可以看出, 当输入电压 $V_1 = 39.73$ V 时, 材料发生相变, 材料电阻 R_0 由 64.9 k Ω 急剧减小为 758 Ω (如图 10(b)), 电阻瞬间变化倍率接近 100 倍, 同时导致电流发生突变 (如图 10(a)), 由 0.0563 mA 变为 14.8 mA, 此时加载在材料两端的电压为 $V_0 = 38.61$ V (如图 10(c)), 则材料的相变电压为 $V_M = 38.61$ V, 相变阶段的电压与电流的非线性系数^[28] $\beta = \log(I_2/I_1)/\log_{10}(V_2 - V_1) = 109$; 在低阻阶段, 材料电阻线性减小, 在 $V_1 = 100$ V 时, 材料电阻为 $R_0^2 = 202 \Omega$, 线性系数为 9.41 Ω /V, 由图 10(d) 可以看出, 在低阻阶段, 材料两端电压基本不变, 即在测试过程中, 材料具有类似于二极管的钳位电压特性 ($V_L \approx 10$ V).

为进一步分析退火处理对材料 MIT 的影响, 为材料应用调控技术提供理论支撑, 对不同退火时间得到的样品分别进行 V - I 测试, 每个样品测试 5 次, 对材料的相变电压 V_M 、非线性系数 β 、电阻 R_0 变化及钳位电压 V_L 等参数进行分析.

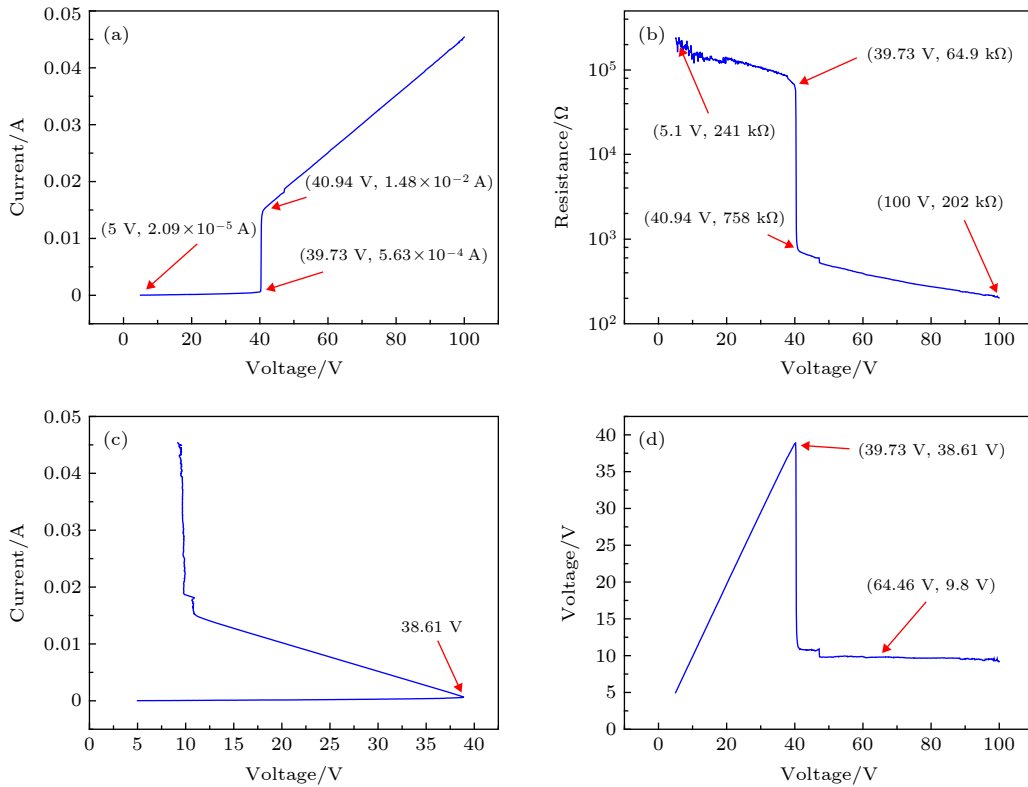


图 10 复合薄膜典型测试曲线分析图 (a) 输入电压 V_1 与电流 I 曲线; (b) 输入电压 V_1 与材料电阻 R_0 曲线; (c) 材料两端电压 V_0 与电流 I 曲线; (d) 输入电压 V_1 与材料两端电压 V_0 曲线

Fig. 10. Analysis of the second test curve of the composite film: (a) Input voltage V_1 vs. current I ; (b) input voltage V_1 vs. material resistance R_0 curve; (c) voltage across the material V_0 vs. current I curve; (d) input voltage V_1 vs. voltage across the material V_0 curve.

图 11 显示不同退火时间样品的相变电压变化趋势. 可以看出, 所有材料第 1 次的相变电压均明显高于之后的测试数据, 说明 VO_2 -PEG 复合材料在电压作用下需要“激活”过程, 相变场强随着退火时间的增加而增加. 为具体说明退火时间对材料性能的影响, 表 1 展示了材料的各相变参数, 材料的

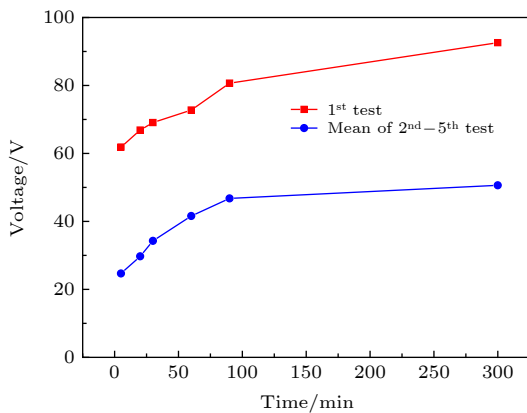


图 11 不同退火时间样品的相变电压变化曲线

Fig. 11. MIT voltage curves of samples with different annealing times.

初始电阻 R_0^1 集中在 $100 \text{ k}\Omega$, 高压电阻 R_0^2 集中在 $250 \text{ }\Omega$ 附近, 而钳位电压则集中在 10 V 附近. 从图 12 可以看出, 材料相变电压与非线性系数均随纳米带长度 L 指数衰减, 样品 6# 有最大的非线性系数 β , 将近 250.

3.3 复合薄膜电致相变建模与分析

关于 VO_2 相变机理有多种模型与理论 [29], 其中 Mott [30] 或 Peierls [31] 理论均得到了不同研究者的支持, 而对于 VO_2 电致相变的研究则相对较少, 文献 [32] 专门讨论了目前为止国内外在 VO_2 电致相变实验和理论方面的研究成果, 总体来说, 有 3 种理论较为流行: 第 1 种是 VO_2 在纯电场作用下即可发生相变 [33,34]; 第 2 种是直接导致 VO_2 发生相变的因素是电流引起的焦耳热作用 [35,36]; 第 3 种观点认为在电压作用下, VO_2 发生相变, 但材料发生相变后依赖大电流引进的焦耳热来维持 VO_2 晶体的 R 相 [37]. 而对于 VO_2 复合薄膜的相变理论研究, 集中在热致变色 [38] 领域, 研究结果认为

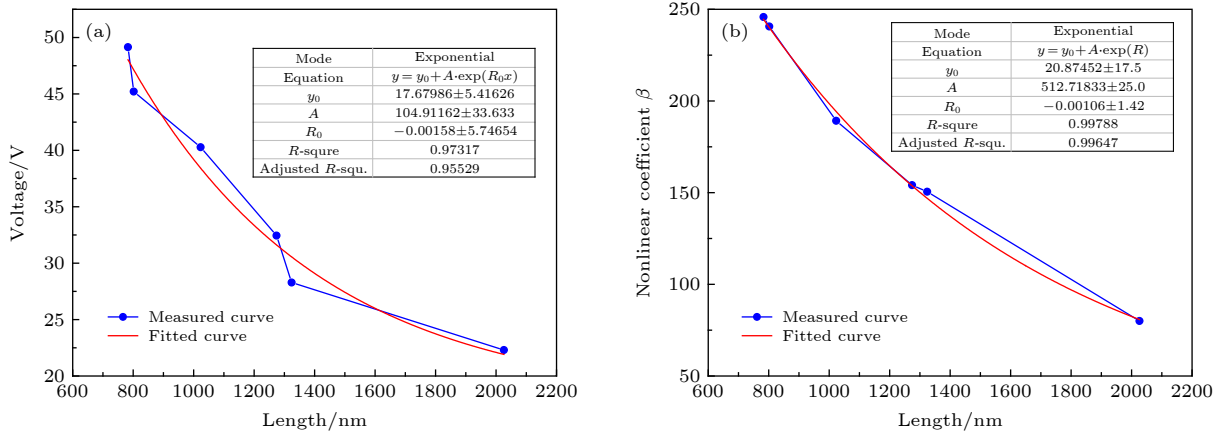


图 12 相变电压 (a) 及非线性系数 (b) 随纳米颗粒长度的变化曲线 (红色为拟合曲线)

Fig. 12. MIT voltage (a) and nonlinear coefficient (b) with the nanoparticle length change curves (The red lines are the fitting curves).

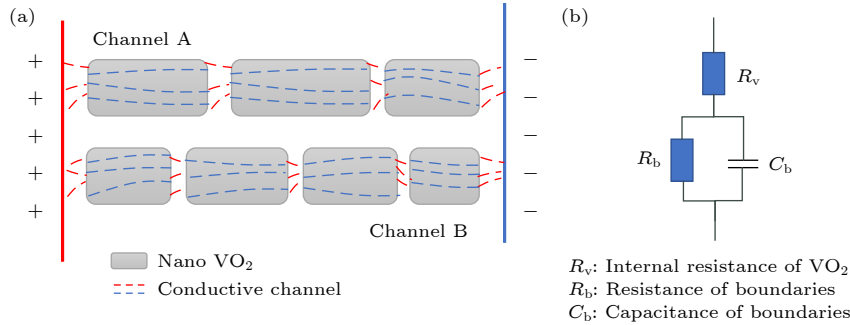


图 13 VO₂ 复合薄膜中导电通道模型 (a) 和电路简化模型 (b)

Fig. 13. The conductive channel model (a) and the simplified circuit model (b) in the VO₂ composite film.

在无掺杂 VO₂ 复合薄膜中, 填料尺寸对复合薄膜的相变温度具有很大影响^[19], 甚至有学者通过改变纳米颗粒尺寸将相变温度降到了室温附近^[39], 但对 VO₂ 复合薄膜的电致相变研究较少. 通过第 3 节的实验结果分析可以看出, 纳米 VO₂ 的长度同样对复合薄膜的电致相变有重要影响. 根据复合薄膜丝状传导机制^[40] 和等电位模型, 将 VO₂ 复合薄膜中载流子运动简化为如图 13 所示模型.

我们认为在载流子穿过 VO₂-PEG 复合薄膜的过程中, 材料的电阻由两部分组成, 一部分是 VO₂ 纳米颗粒内部的电阻 R_b , 根据本征 VO₂ 的相变特性, 其在高场强作用下, 电阻会急剧减小, 另一部分是纳米颗粒之间有机物的电阻 R_v , 而载流子穿过界面间势垒主要有两种方式, 高能量电子以跃迁方式穿过形成跃迁电流, 低能量电子以量子隧穿方式穿过势垒形成隧穿电流^[41], 根据文献^[42], 总电流在低电压下线性增加, 但在高电压下, 电流会迅速增加, 形成非线性响应. 所以导电通道两端

的总电阻:

$$R = nR_b + (n + 1)R_v, \quad (1)$$

其中 n 为导电通道中 VO₂ 纳米颗粒的数量. 同理, 复合材料的相变电压为

$$V_M = nV_b + (n + 1)V_v, \quad (2)$$

其中, V_b 为纳米颗粒两端的平均电压, V_v 为纳米颗粒间的平均电压.

可以看出, 在 VO₂-PEG 复合薄膜中, VO₂ 的 MIT 行为、纳米颗粒之间的电流突变及载流子流经的纳米颗粒的数量都会对复合薄膜的电阻产生影响.

第 1 次测试中相变电压明显高于之后的测试, 主要是因为界面间势垒发生变化. 第 1 次对复合薄膜施加电压时, 界面间由 VO₂-PEG-VO₂ 组成, 形成半导体-绝缘体-半导体接触面, 在高场强时, 电流产生的焦耳热使相邻 VO₂ 纳米颗粒间的有机物中形成丝状导电通道, 势垒高度降低, R_b 下降, 同时 VO₂ 纳米颗粒分压增大, VO₂ 纳米颗粒发生电

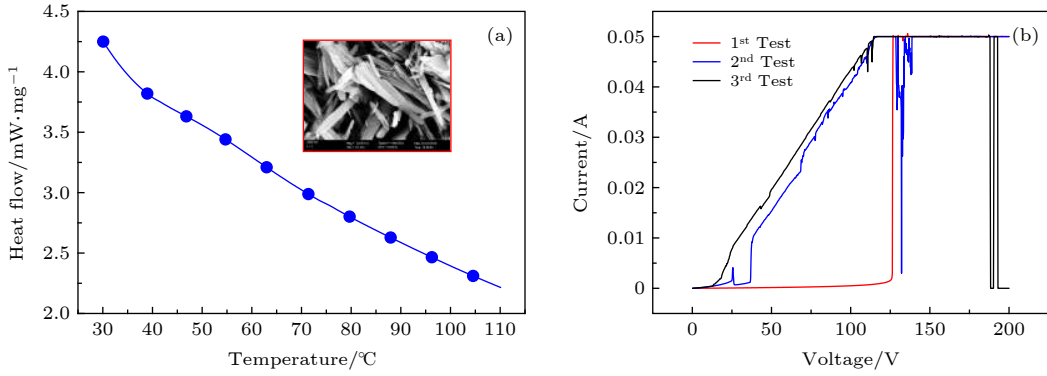

 图 14 对比样品 DSC 曲线 (插图为样品 7#SEM 图) (a) 和 V - I 测试曲线 (b)

 Fig. 14. DSC curve (a) of the comparative sample (the inset is the SEM of sample 7#) and the V - I test curves (b).

致相变, 最终导致材料电阻突变. 而在之后的测试中, 因导电通道的存在, 界面变为 VO_2 - VO_2 接触面, 界面两侧分压下降, 使复合薄膜发生相变的总电压下降. 比较电极间的两条导电通道 (如图 13 所示, Channel A 和 Channel B), 因制备样品中的 VO_2 掺杂浓度已经超过其在有机物中的逾渗阈值^[27], 可以认为在复合体系中, VO_2 纳米颗粒几乎完全接触 (颗粒之间只有几个纳米厚度的有机物进行间隔), 颗粒之间的间距与纳米颗粒的长度相比可以忽略, 所以在电极间距 L 一定的情况下, 在导电通道中, 纳米颗粒的平均长度 l 越小, 载流子所需克服的界面间势垒数量 $n = L/l$ 越多, 根据 (1) 式和 (2) 式可以得出, 纳米颗粒越小, 材料初始电阻和相变电压越大.

为验证上述理论, 设置对比样品 7#, 由图 14 可以看出在电压测试中, 只有第 1 次测试出现了明显的相变现象, 根据上文分析, 可知第 1 次测试中的相变主要由纳米颗粒之间的有机物电阻突变形成, 而在后续的测试中, 样品相变现象不明显, 且没有重复性, 根据上述分析, 这是因为在之后的测试中, 材料的电致相变由 VO_2 的 MIT 起主要作用, 但根据图 14(a) DSC 曲线可知, 样品 7# 并没有相变性能, 导致对比样品存在不可重复相变.

根据图 10 分析的结果, 样品相变前, 材料中是低电流、高电压, 根据热量耗散平衡方程, 在相变前材料中电流引起的焦耳热难以使 VO_2 达到相变温度, 可以认为材料发生相变是电场起主要作用, 而相变后电压急剧下降, 但材料仍可以维持在低阻状态, 即 R 相, 这说明在电致相变后, 材料中的电流产生的焦耳热是维持 VO_2 R 相的主要原因, 所以对于上文中提到的 3 种 VO_2 电致相变理

论我们更倾向于文献 [37] 中的观点.

4 结 论

以水热法结合真空退火工艺制备了相变 VO_2 纳米颗粒, 并将制备的 VO_2 纳米颗粒与聚乙二醇复合为有机薄膜, 首次深入研究了薄膜的电致相变性能规律. 研究表明, 在 500 °C 退火温度下, 随着退火时间的延长, VO_2 纳米颗粒会发生裂缝、断裂、再融合等现象, 纳米颗粒的长度持续减小. 在对复合薄膜进行电压测试中, 发现复合薄膜相变需要“激活”过程, 减小纳米 VO_2 长度有助于提高相变电压和相变非线性系数, 样品最大的非线性系数可达 250, 而材料的初始电阻在 100 k Ω 附近, 相变后电阻在 250 Ω 附近, 阻值变化达到 400 倍左右, 而钳位电压则约为 10 V. 通过建立复合薄膜电致相变模型, 我们认为, 纳米颗粒的 MIT 相变及颗粒间界面电阻的非线性特性, 共同导致了复合材料的电致相变性能, 材料的“激活”行为是因为在第 1 次电压测试中使界面间产生了稳定的导电通道, 降低了界面间势垒, 而纳米颗粒平均长度对相变电压的影响, 则是因为在导电通道中更短的纳米颗粒可形成更多的界面间势垒.

VO_2 复合薄膜在智能窗方面已经得到了初步应用, 但对于电致相变的应用仍停留在实验室研究阶段, 本文的研究数据和理论分析, 对于 VO_2 在电致相变方面的应用具有一定的指导作用, 可推动 VO_2 复合薄膜在脉冲防护器件、可调超材料、可重构天线等方面的应用. 下一步, 本课题组将利用研究成果进行可变电磁超材料的工程应用技术研究.

参考文献

- [1] Surnev S, Ramsey M G, Netzer F P 2003 *Prog. Surf. Sci.* **73** 117
- [2] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D 2000 *J. Phys. Condens. Matter* **12** 8837
- [3] Karakotsou C, Anagnostopoulos A N, Kambas K, Spyridelis J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 16144
- [4] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [5] Wang Q G, He C A, Qu Z M, Shan S H, Li A, Cheng W, Wang Y 2018 *Safety & EMC* **2018** 14 (in Chinese) [王庆国, 何长安, 曲兆明, 山世浩, 李昂, 成伟, 王妍 2018 *安全与电磁兼容* **2018** 14]
- [6] Yang Z, Ko C, Ramanathan S 2011 *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** 337
- [7] Becker M F, Buckman A B, Walser R M, Lépine T, Georges P, Brun A 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 2404
- [8] Ji S, Zhao Y, Zhang F, Jin P 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 282
- [9] Zhang Y, Zhang J, Zhang X, Mo S, Wu W, Niu F, Zhong Y, Liu X, Huang C, Liu X 2013 *J. Alloys Compd.* **570** 104
- [10] Zhang K F, Bao S J, Liu X, Shi J, Su Z X, Li H L 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 1985
- [11] Song Z D, Zhang L M, Xia F, Webster N A, Song J, Liu B, Luo H, Gao Y 2016 *Inorg. Chem. Front.* **3** 1035
- [12] Ji S, Zhang F, Jin P 2011 *J. Solid State Chem.* **184** 2285
- [13] Zhang J, Li Y, Liu Z M, Li Z P, Huang Y Q, Pei J H, Fang B Y, Wang X H, Xiao H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 238101 (in Chinese) [张娇, 李毅, 刘志敏, 李政鹏, 黄雅琴, 裴江恒, 方宝英, 王晓华, 肖寒 2017 *物理学报* **66** 238101]
- [14] Qin Y, Li Y, Fang B Y, Tong G X, Wang X H, Ding J, Wang F, Yan M, Liang Q, Chen S J 2013 *Acta Opt. Sin.* **33** 343 (in Chinese) [覃源, 李毅, 方宝英, 佟国香, 王晓华, 丁杰, 王峰, 严梦, 梁倩, 陈少娟 2013 *光学学报* **33** 343]
- [15] Chen L, Wang X, Wan D, Cui Y, Liu B, Shi S, Luo H, Gao Y 2016 *RSC Adv.* **6** 73070
- [16] Ji S, Zhang F, Jin P 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 3520
- [17] Rathil S, Lee I y, Park J H, Kim B J, Kim H T, Kim G H 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 19718
- [18] Kozo T, Li Z C, Wang Y Q, Ni J, Hu Y, Zhang Z J 2009 *Front. Mater. Sci. Chin.* **3** 48
- [19] Kumar M, Singh J P, Chae K H, Park J, Lee H H 2020 *Superlattices Microstruct.* **137** 106335
- [20] Meng Y F, Sang J X, Liu Z, Xu X F, Tan Z Y, Wang C R, Wu B H, Wang C, Cao J C, Chen X S 2019 *Appl. Surf. Sci.* **470** 168
- [21] Rathil S, Park J H, Lee I, Jin Kim M, Min Baik J, Kim G H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 203114
- [22] Xu H Y, Huang Y H, Liu S, Xu K W, Ma F, Chu P K 2016 *RSC Adv.* **137** 79383
- [23] Afify H H, Hassan S A, Obaida M, Abouelsayed A 2019 *Physica E* **114** 113610
- [24] Luo M H, Xu M J, Huang Q W, Li P, He Y B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 047201 (in Chinese) [罗明海, 徐马记, 黄其伟, 李派, 何云斌 2016 *物理学报* **65** 047201]
- [25] Dai L, Cao C, Gao Y, Luo H 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 712
- [26] Wu C, Zhang X, Dai J, Yang J, Wu Z, Wei S, Xie Y 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 4509
- [27] Antonova K V, Kolbunov V R, Tonkoshkur A S 2014 *J. Polym. Res.* **21** 422
- [28] Pillai S C, Kelly J M, Ramesh R, McCormack D E 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 3268
- [29] Qazilbash M M, Brehm M, Chae B G, Ho P C, Andreev G O, Kim B J, Yun S J, Balatsky A V, Maple M B, Keilmann F, Kim H T, Basov D N 2007 *Science* **318** 1750
- [30] Zylbersztein A, Mott N F 1975 *Phys. Rev. B* **11** 4383
- [31] Gervais F, Kress W 1985 *Phys. Rev. B* **31** 4809
- [32] Sun X N, Qu Z M, Wang Q G, Yuan Y, Liu S H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 107201 (in Chinese) [孙肖宁, 曲兆明, 王庆国, 袁扬, 刘尚合 2019 *物理学报* **68** 107201]
- [33] Rozen J, Lopez R, Haglund R F, Feldman L C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 081902
- [34] He X F, Xu J, Xu X F, Gu C C, Chen F, Wu B H, Wang C R, Xing H Z, Chen X S, Chu J H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 093106
- [35] Kumar S, Pickett M D, Strachan J P, Gibson G, Nishi Y, Williams R S 2013 *Adv. Mater.* **25** 6128
- [36] Singh S, Horrocks G, Marley P M, Shi Z, Banerjee S, Sambandamurthy G 2015 *Phys. Rev. B* **92** 155121
- [37] Joushaghani A, Jeong J, Paradis S, Alain D, Stewart Aitchison J, Poon J K S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 231904
- [38] Zeng W, Chen N, Xie W G 2020 *Cryst. Eng. Comm.* **22** 851
- [39] Whittaker L, Jaye C, Fu Z, Fischer D A, Banerjee S 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 8884
- [40] Wang Z S, Zeng F, Yang J, Chen C, Pan F 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 447
- [41] Mamunya E P, Davidenko V V, Lebedev E V 1996 *Compos. Interfaces* **4** 169
- [42] Yang W, Wang J, Luo S, Yu S, Huang H, Sun R, Wong C P 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 35545

Voltage induced phase transition of polyethylene glycol composite film filled with VO₂ nanoparticles^{*}

Sun Xiao-Ning Qu Zhao-Ming Wang Qing-Guo[†] Yuan Yang*(National Key Laboratory on Electromagnetic Environment Effects, Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China)*

(Received 2 June 2020; revised manuscript received 18 August 2020)

Abstract

In this paper, the voltage induced metal-insulator phase transition (MIT) of polyethylene glycol (PEG) composite film is investigated based on VO₂ nanoparticles prepared by the hydrothermal method and vacuum annealing process. High purity VO₂ (B) nanoparticles are obtained after being treated in a hydrothermal reactor at 180 °C for 12 h by using vanadium pentoxide (V₂O₅) and oxalic acid (H₂C₂O₄·2H₂O) as raw materials. The X-ray diffraction (XRD) pattern shows that the prepared nano-powders are free of impurities, and the scanning electron microscope (SEM) pictures confirm that the micro-morphology is of a band-shaped nano-structure. Next, these products are heated in a vacuum quartz tube at 500 °C for different times. The XRD and differential scanning calorimeter (DSC) curves of the annealed samples prove that the VO₂ (M) with MIT performance is successfully prepared. And the content of M phase in the sample increases with preparation time increasing. When the annealing time is longer than 60 min, all the samples are converted into materials with M phase. The SEM images show that the average length of the nano-powders decreases with the annealing time increasing from 10 min to 300 min. Then PEG coating containing VO₂ (M) nanoparticles is applied between two electrodes with a pitch of 1 mm on printed circuit board (PCB). The *V-I* test is carried out after a 20 kΩ resistor has been connected in the circuit. The results display repeatable non-linear *V-I* curves indicating that the composite film undergoes an MIT phase transition under voltage. After it is activated for the first test, the MIT voltage and non-linear coefficient increase exponentially as the length of VO₂ decreases. Besides, it is also found that the voltage across the material is maintained at around 10 V after the resistance has changed suddenly, which is similar to the behavior of diode clamping voltage. We believe that the phase transition voltage and non-linear coefficient of the VO₂ composite film are influenced by the intra-particle potential barrier and the inter-layer potential barrier. The longer the average length of the nanoparticles, the higher the potential barrier between the interfaces in the conductive channels is, and thus increasing the phase transition voltage and phase transition coefficient. The activation phenomenon of the thin film is caused by reducing the barrier between particles during the first test. Furthermore, the results can prove that the electric field is the determinant of the phase transition during the VO₂ composite film electrical field induced MIT of the VO₂ composite film. However, after the phase transition, Joule heat plays a significant role in maintaining the low resistance state.

Keywords: vanadium dioxide, vacuum annealing, electrical field induced phase transition, potential barrier**PACS:** 72.80.Ga, 71.30.+h, 81.05.-t, 68.55.-a**DOI:** [10.7498/aps.69.20200834](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200834)

^{*} Project supported by the Foundation of National Key Laboratory on Electromagnetic Environment Effects, China (Grant No. 614220504030617).

[†] Corresponding author. E-mail: qwang1964@163.com