

VO<sub>2</sub> 金属-绝缘体相变机理的研究进展

罗明海 徐马记 黄其伟 李派 何云斌

Research progress of metal-insulator phase transition mechanism in VO<sub>2</sub>

Luo Ming-Hai Xu Ma-Ji Huang Qi-Wei Li Pai He Yun-Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 047201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.047201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I4>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

5d 过渡金属氧化物中的奇异量子物性研究

Novel properties of 5d transition metal oxides

物理学报.2015, 64(18): 187201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187201>

高温氢退火还原 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 制备二氧化钒薄膜及其性能的研究

Properties in vanadium dioxide thin film synthesized from V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> annealed in H<sub>2</sub>/Ar ambience

物理学报.2013, 62(22): 227201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227201>

金属 Pt 薄膜上二氧化钒的制备及其电致相变性能研究

Growth of vanadium dioxide thin films on Pt metal film and the electrically-driven metal--insulator transition characteristics of them

物理学报.2013, 62(21): 217201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.217201>

下电极对 ZnO 薄膜电阻开关特性的影响

Effects of bottom electrode on resistive switching characteristics of ZnO films

物理学报.2013, 62(7): 077202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.077202>

二氧化钒薄膜低温制备及其太赫兹调制特性研究

VO<sub>2</sub> low temperature deposition and terahertz transmission modulation

物理学报.2013, 62(1): 017202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017202>

## 综述

VO<sub>2</sub> 金属-绝缘体相变机理的研究进展\*

罗明海 徐马记 黄其伟 李派† 何云斌‡

(湖北大学材料科学与工程学院, 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

(2015年11月2日收到; 2015年12月2日收到修改稿)

VO<sub>2</sub> 是一种热致相变金属氧化物. 在 341 K 附近, VO<sub>2</sub> 发生由低温绝缘体相到高温金属相的可逆转变, 同时伴随着光学、电学和磁学等性质的可逆突变, 这种独特的性质使得 VO<sub>2</sub> 在光电开关材料、智能玻璃、存储介质材料等领域有着广阔的应用前景. 因此, VO<sub>2</sub> 金属-绝缘体可逆相变一直是人们的研究热点, 但其相变机理至今未有定论. 首先, 简要概述了 VO<sub>2</sub> 相变时晶体结构和能带结构的变化情况: 从晶体结构来讲, 相变前后 VO<sub>2</sub> 从低温时的单斜相 VO<sub>2</sub>(M) 转变为高温稳定的金红石相 VO<sub>2</sub>(R), 在一定条件下此过程也可能伴随着亚稳态单斜相 VO<sub>2</sub>(B) 与四方相 VO<sub>2</sub>(A) 的产生; 从能带结构来看, VO<sub>2</sub> 处于低温单斜相时, 其 d<sub>//</sub> 能带和 π\* 能带之间存在一个禁带, 带宽约为 0.7 eV, 费米能级恰好落在禁带之间, 表现出绝缘性, 而在高温金红石相时, 其费米能级落在 π\* 能带与 d<sub>//</sub> 能带之间的重叠部分, 因此表现出金属导电性. 其次, 着重总结了 VO<sub>2</sub> 相变物理机理的研究现状. 主要包括: 电子关联驱动相变、结构驱动相变以及电子关联和结构共同驱动相变的三种理论体系以及支撑这些理论体系的实验结果. 文献报道争论的焦点在于, VO<sub>2</sub> 是否是 Mott 绝缘体以及结构相变与金属-绝缘体相变是否精确同时发生. 最后, 展望了 VO<sub>2</sub> 材料研究的发展方向.

**关键词:** 二氧化钒, 金属-绝缘体相变, Mott 相变, Peierls 相变

**PACS:** 72.80.Ga, 71.30.+h, 73.50.-h

**DOI:** 10.7498/aps.65.047201

## 1 引言

自从 1959 年 Morin<sup>[1]</sup> 在贝尔实验室首次发现 VO<sub>2</sub> 具有金属-绝缘体相变 (MIT) 特性以来, VO<sub>2</sub> 就成了人们研究相变材料的热点之一. 作为一种热致相变金属氧化物, VO<sub>2</sub> 在 341 K 附近发生从低温半导体相到高温金属相<sup>[1,2]</sup> 的转变, 同时伴随着光学 (特别是红外光学部分)、电学 (4—5 个数量级) 和磁学性质的可逆突变. 虽然不少其他过渡金属氧化物也同样具有这种 MIT 相变性质, 譬如 Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[3,4]</sup>. 但是, VO<sub>2</sub> 的相变温度最接近室温, 并且可通过掺杂 W, F 或者 Mo 等元素进一步调整其相变温度. 这种室温附近的独特性质使得 VO<sub>2</sub> 在光电开关材料<sup>[5,6]</sup>、智能玻璃<sup>[7]</sup>、存储介质材料<sup>[8]</sup> 等众多领域具有广阔的应用前景.

因此, 人们对 VO<sub>2</sub> 的制备工艺、物理性能、MIT 特性机理和实际应用等方面产生了浓厚兴趣, 并进行了广泛深入的研究. 特别是近年来, 随着一些制备技术 (脉冲激光沉积、原子层沉积、分子束外延等) 和测试表征手段 (超快光谱、高分辨显微镜、超级计算机等) 的快速发展, VO<sub>2</sub> 的研究也得到了飞速的发展. 在实验研究和应用开发方面, VO<sub>2</sub> 薄膜、VO<sub>2</sub> 纳米棒、VO<sub>2</sub> 纳米线等的制备已经相当成熟. Li 等<sup>[9]</sup> 用原子层沉积 (ALD) 技术在玻璃衬底上实现大面积制备结晶性能良好的 VO<sub>2</sub> 薄膜, 实验结果表明, ALD 技术可以制备相变特性较好的 VO<sub>2</sub> 薄膜. 掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜和粉体的制备也得到广泛研究, 有许多已经达到实际应用的程度. Zhu 等<sup>[10]</sup> 采用室温共溅射沉积和热氧化工艺相结合的方法成功制备出了具有热致变色特性的超薄 W-VO<sub>2</sub>/ZnO/SiO<sub>2</sub>

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51572073, 61274010, 51202062, 11574074) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: paili@hubu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: ybhe@hubu.edu.cn

掺钨纳米复合薄膜, 该薄膜的相变温度、红外光通过率差量、热致回线宽度等热致变色性能得到协同增强, 提升了VO<sub>2</sub>在智能玻璃方面的应用. 在基础理论研究方面, VO<sub>2</sub>由于其尚存争议的MIT相变机理而备受关注. 2013年, Aetukuri等<sup>[11]</sup>通过变温X射线吸收谱来研究调控电子轨道占据态对MIT相变的影响, 发现相变温度和相变过程中的结构扭曲取决于电子轨道占据态, 这一发现对通过调控电子轨道占据态来控制原子层VO<sub>2</sub>薄膜的导电性具有重要指导意义. 2014年, Budai等<sup>[12]</sup>采用第一性原理研究了VO<sub>2</sub>的MIT相变过程, 研究结果揭示了晶格动力学在金属氧化物多相竞争中的关键作用, 为新材料的预测和设计指明了方向.

到目前为止, VO<sub>2</sub>的相变机理已得到广泛研究, 然而, 对于VO<sub>2</sub> MIT相变的物理机理, 至今缺乏总结性的文章, 本文在文献调研的基础上, 总结和评述了VO<sub>2</sub> MIT相变的物理机理. 对于VO<sub>2</sub> MIT相变的物理机理, 文献报道上主要存在三种观点: 第一种是电子-电子关联机理, 即电子关联驱动的Mott转变<sup>[13]</sup>; 第二种是电子-声子机理, 即晶体结构驱动的Peierls转变<sup>[14]</sup>; 第三种是电子关联和晶体结构共同驱动VO<sub>2</sub>相变机理<sup>[15,16]</sup>. 本文简要介绍了VO<sub>2</sub>相变时晶体结构和能带结构的变化情况, 概述了VO<sub>2</sub>相变机理的研究现状, 并对主要的三种机理进行了讨论, 最后展望了VO<sub>2</sub>的研究前景.

## 2 VO<sub>2</sub>的晶体结构变化

VO<sub>2</sub>是一种典型具有多种晶相结构的化合物, 常见以下四种相结构: 单斜相VO<sub>2</sub>(M)、稳定的金

红石相VO<sub>2</sub>(R)、单斜相VO<sub>2</sub>(B)、四方相VO<sub>2</sub>(A). 341 K时, VO<sub>2</sub>发生从绝缘体相到金属相的可逆相变<sup>[17,18]</sup>, 在341 K以下时呈VO<sub>2</sub>(M)相, 在341 K以上时则为VO<sub>2</sub>(R)相. VO<sub>2</sub>(B)是一种亚稳态的过渡相, 在氮气氛围中加热, 可以转变为稳定的金红石相VO<sub>2</sub>(R), 而VO<sub>2</sub>(A)<sup>[19]</sup>是在这一过程中产生的亚稳态, VO<sub>2</sub>(A)和VO<sub>2</sub>(B)之间的相转变是不可逆的. 此外, 有相关研究证实, 亚稳态VO<sub>2</sub>(A)在435 K附近, 也存在类似的从低温四方相向高温四方相的可逆相转变.

VO<sub>2</sub>(R/M)之间可逆相转变的晶体结构变化示意图如图1所示. 图1(a)是VO<sub>2</sub>(R)的晶体结构, 其空间群为P42/mnm (No. 136), 晶胞参数 $a_T = b_T = 0.455$  nm,  $c_T = 0.286$  nm. 在VO<sub>2</sub>(R)晶体结构中, V<sup>4+</sup>离子占据四方结构的体心和顶角, 每个V<sup>4+</sup>离子与周围六个O<sup>2-</sup>离子键合构成一个轻微畸变的正八面体VO<sub>6</sub>单元. 在z轴方向上, 最近邻的V—V原子之间的距离相等且为0.287 nm, 所有金属V原子共同占有V原子中的d-电子, 表现出金属导电性. 图1(b)是VO<sub>2</sub>(M)的晶体结构, 其空间群为P21/c (No. 14), 晶胞参数 $a_M = 0.575$  nm,  $b_M = 0.452$  nm,  $c_M = 0.538$  nm,  $\beta = 122.6^\circ$ <sup>[20]</sup>. 当相变发生时, VO<sub>2</sub>的晶轴长度发生改变, V原子偏离顶角位置,  $\beta$ 角发生变化, 晶体结构也随之由对称性高的四方结构变为对称性低的单斜结构. 沿z轴方向, VO<sub>2</sub>(M)中V原子间二度聚合, V—V键之间形成一种长短交替的折线形疏密结构, 长间距为0.312 nm、短间距为0.265 nm. 每个V原子的d-电子都束缚在这些V—V键上, 表现出局域性, 从而导致VO<sub>2</sub>表现出绝缘性.

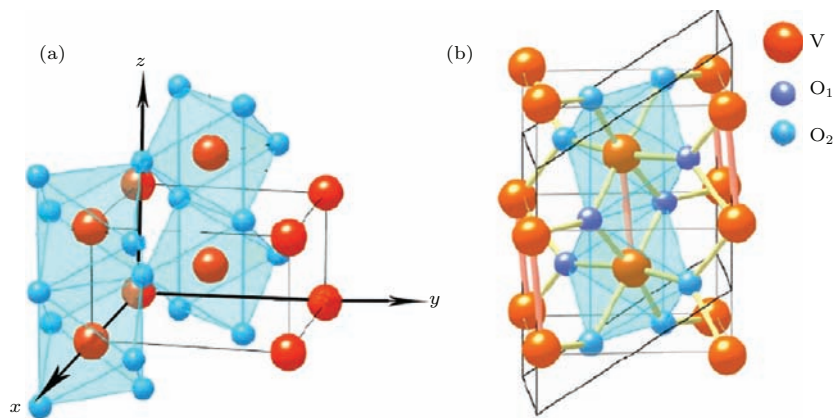


图1 VO<sub>2</sub>的(a)金红石结构VO<sub>2</sub>(R)和(b)单斜结构VO<sub>2</sub>(M)<sup>[21]</sup>

Fig. 1. (a) Rutile structure VO<sub>2</sub>(R); (b) monoclinic structure VO<sub>2</sub>(M) of VO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>.

### 3 VO<sub>2</sub>的能带结构变化

1949年, Mott<sup>[22]</sup>通过能带理论预测了VO<sub>2</sub>具有MIT相变特性. VO<sub>2</sub>在发生MIT相变前后, 其能带结构也同时发生变化<sup>[18]</sup>. 图2给出了高温金红石相和低温单斜相的能带结构. 如图2所示, 在金红石相能带结构中, 费米能级落在 $\pi^*$ 能带与 $d_{//}$ 能带之间的重叠部分, 表现出金属导电性. 在单斜相能带结构中,  $d_{//}$ 能带分裂成两个能带( $d_{//}$ 能带和 $d_{//}^*$ 能带), 在 $d_{//}$ 能带和 $\pi^*$ 能带之间形成一个禁带, 带宽约为0.7 eV, 费米能级恰好落在禁带之间, 从而使得VO<sub>2</sub>表现出绝缘性.

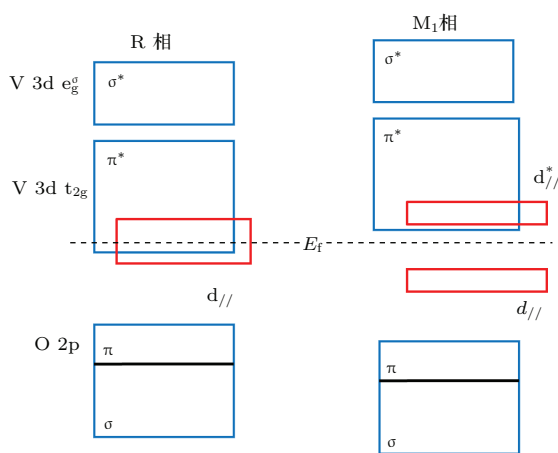


图2 金红石(R)相和单斜(M<sub>1</sub>)相的能带结构<sup>[23]</sup>  
 Fig. 2. Energy band structure of rutile (R) phase and monoclinic (M<sub>1</sub>) phase<sup>[23]</sup>.

### 4 VO<sub>2</sub> MIT相变的物理机理研究现状

自从Morin在1959年证实了VO<sub>2</sub>具有MIT相变特性以来, 其微观机理研究一直备受人们关注. 到目前为止, 对VO<sub>2</sub> MIT相变的本质仍未有统一认识. 文献中主要有三种不同的观点, 下面我们就这三种观点进行总结, 以此了解目前VO<sub>2</sub>相变本质的研究现状.

#### 4.1 电子关联驱动驱动的Mott相变

2007年, Kim等<sup>[24]</sup>观测到单斜金属相VO<sub>2</sub>电流-温度曲线的线性特征, 认为VO<sub>2</sub>单斜金属相与单斜半导体相之间的MIT相变是Mott相变. Qazilbash等<sup>[25]</sup>利用椭圆偏振光谱和反射率测量

的手段, 发现载流子电荷的散射率的线性增加导致VO<sub>2</sub>电阻率随温度的线性增加, 证明了VO<sub>2</sub>的MIT相变是一种电子-电子关联作用引起的, 而不是电子-声子相互作用的结果. Zhang等<sup>[26]</sup>测量了单根VO<sub>2</sub>纳米棒的电阻随温度的变化, 同时通过拉曼光谱得到了单根VO<sub>2</sub>纳米棒不同区域的结构, 研究了单根VO<sub>2</sub>纳米棒不同区域的结构和VO<sub>2</sub> MIT相变之间的关系. 发现随着温度的不断升高, VO<sub>2</sub>从单斜M<sub>1</sub>相转变为金属R相和Mott绝缘体M<sub>2</sub>相的混合相, 通过不同温度下的拉曼光谱可以得到Mott绝缘体M<sub>2</sub>相的比例, 得出Mott绝缘体M<sub>2</sub>相的电阻, 结果与Mott-Hubbard带隙所预测的情况一致. 直接电荷注入可以诱导金属单斜相, 说明VO<sub>2</sub>的MIT相变为Mott相变. Kittiwatanakul等<sup>[27]</sup>研究了张力对VO<sub>2</sub>相变的影响, 有张力作用的VO<sub>2</sub>薄膜在绝缘相和金属相时都具有金红石结构, 从而表明VO<sub>2</sub>的MIT转变是一种Mott转变. Nag等<sup>[28]</sup>研究了VO<sub>2</sub>的MIT相变和结构相变, 结果表明VO<sub>2</sub>的结构相转变和MIT相转变不是同时发生的, 说明该相变为Mott转变.

Qazilbash等<sup>[29]</sup>利用扫描近场红外显微镜对VO<sub>2</sub>在MIT相转变开始时出现的纳米级金属“水坑”进行了成像. 远场红外光谱表明不同准粒子质量的金属“水坑”发生Mott转变. 图3给出了在4 μm × 4 μm面积内的散射幅度图片, 这些图片是在红外线频率为930 cm<sup>-1</sup>时通过近场红外显微镜的散射扫描获得的. 这些图片展示了典型温度下VO<sub>2</sub>的MIT相变的渗透过程, 相对于绝缘体相(蓝黑色区域)来说, 金属相区域(蓝色、绿色和红色)表现高的近场散射幅度. 近场图片的幅度对比表明电子在MIT相变中的运动趋势, 当温度在295—341 K范围内, VO<sub>2</sub>表现出绝缘体性质, 观测到均匀的低散射图像, 在图中表现为深蓝色. 当温度升高到342.4 K时, 已经可以观察到纳米簇了, 这些纳米簇的散射信号幅度比绝缘体相的散射信号提高了2—5倍, 表明这些纳米簇已经处于金属相了. 随着温度继续往上升高, 这些金属相的区域会成核生长, 然后成核的区域会相互连接起来. 在上述VO<sub>2</sub>的MIT转变过程中, VO<sub>2</sub>的绝缘相与金属相都是共同存在的. 当温度等于360 K的时候, 已经观察不到绝缘相的“岛”了, 从绝缘体相到金属相的转变完成. 图3中这些纳米金属“水坑”都表现出了比较强的散射信号幅度, 这些散射信号是由于多体库仑作用的电子关联造成的.

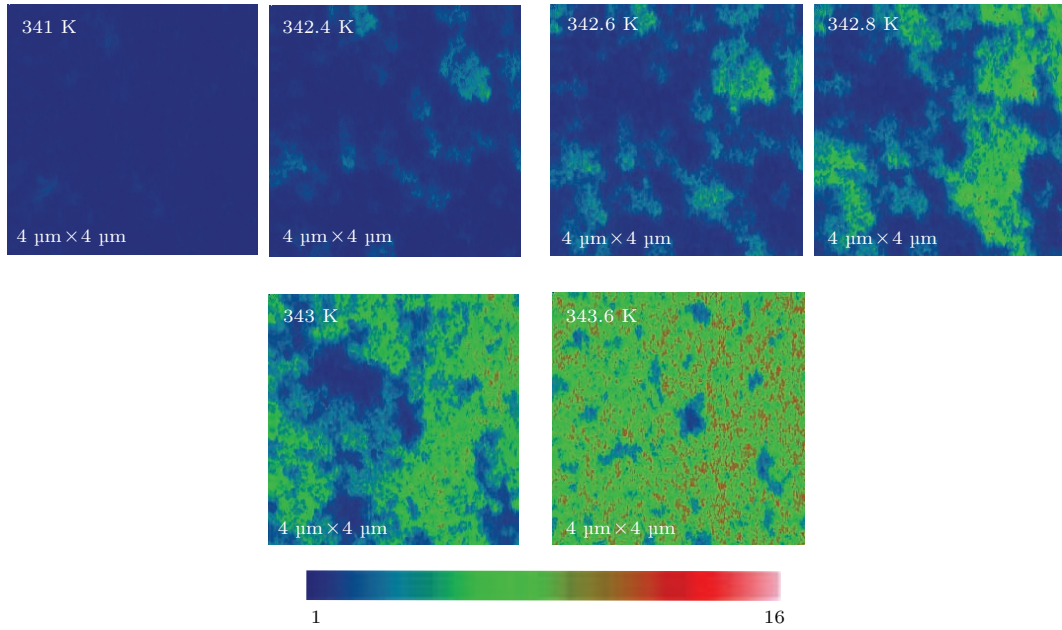


图3 散射扫描近场红外显微镜拍摄记录的近场散射幅度图<sup>[29]</sup>

Fig. 3. Images of the near-field scattering amplitude obtained by scattering scanning near-field infrared microscope<sup>[29]</sup>.

Kim等<sup>[30]</sup>利用飞秒抽运-探针技术,证实了VO<sub>2</sub>的结构相转变和MIT相转变不是同时发生的,表明该相变为Mott转变.图4(a)给出了不同温度下的相干声子振荡谱,图4(b)给出了不同温度下相干声子振荡谱的快速傅里叶变化谱.从图4(a)可以看出,在54 °C以下,振动轨迹明显,在54 °C

以上,振动幅度明显减弱,说明在54 °C时开始发生MIT相变.从图4(b)中可以看出,58 °C时,代表金红石相的4.5和6 THz的峰是同时出现的,表明了VO<sub>2</sub>的金红石相并不是和VO<sub>2</sub>的MIT一级相变同时出现.

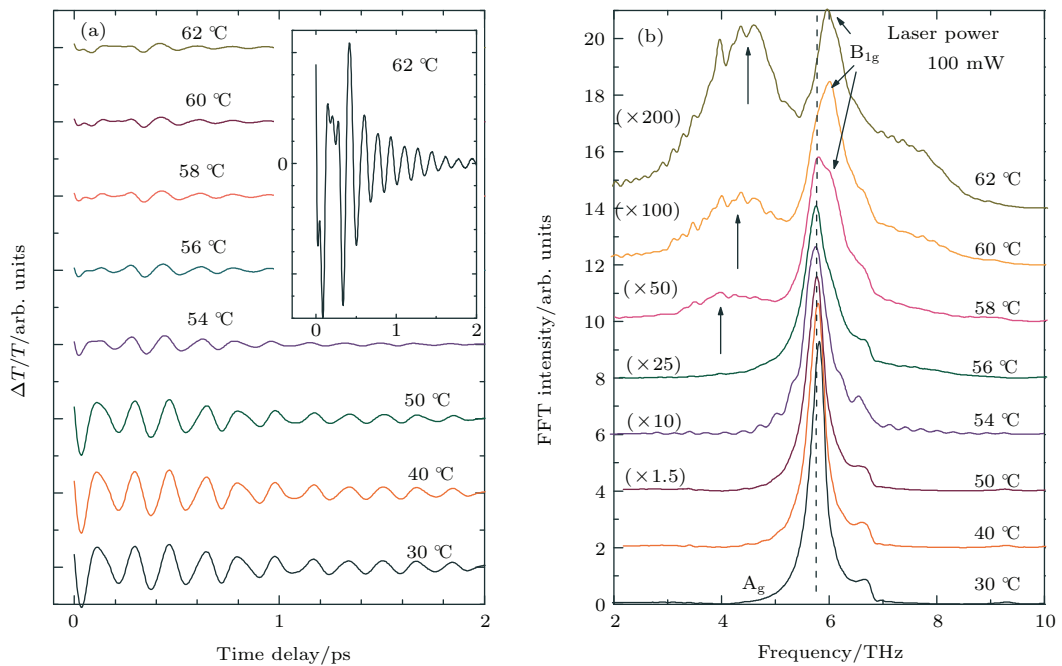


图4 (a)不同温度下的相干声子振荡谱<sup>[30]</sup>; (b) (a)中不同温度下相干声子振荡谱的快速傅里叶变化谱<sup>[30]</sup>

Fig. 4. (a) The temperature dependence of coherent phonon oscillations<sup>[30]</sup>; (b) the temperature dependence of the fast Fourier transformed (FFT) spectra taken from the coherent phonon oscillations in fig. 4(a)<sup>[30]</sup>.

### 4.2 结构驱动的Peierls相变

关于VO<sub>2</sub>的MIT相变是由于结构驱动的Peierls相变,目前文献对这一方面报道的比较少,近年来主要有下面一些报道.

Cavalleri等<sup>[31]</sup>利用超快光谱学的方法通过实验表明了VO<sub>2</sub>低温绝缘体可能有重要的带状特性,而低温绝缘体的带状特性是由于Peierls扭曲引起的,进而说明VO<sub>2</sub>的MIT相变是由于结构驱动的.Gervais等<sup>[14]</sup>认为晶格的不稳定性导致了VO<sub>2</sub>的MIT相变,需要研究晶格的振动.同时,建立模型来分析晶格不稳定性和声子振动之间的相互关系.而且,晶格的不稳定性可以通过声子的色散曲线来进行观察.

### 4.3 Mott相变和Peierls相变的共同作用

同样有很多研究者认为VO<sub>2</sub>的MIT相变是由电子-电子关联作用和晶体结构变化所共同影响的.

Koethe等<sup>[16]</sup>通过光电子能谱和X射线吸收光谱对VO<sub>2</sub> MIT相变过程中的价带和导带进行研究,观测到VO<sub>2</sub>在MIT相变过程中价带和导带能谱有一个巨大的变化,而这种变化单纯地只用Mott相变理论或者Peierls相变理论是没有办法解释的,因此认为VO<sub>2</sub>的MIT相变是由于Mott相变和Peierls相变共同作用的结果. Biermann等<sup>[32]</sup>采用平均场理论和密度泛函理论证明了电子的库仑相互作用和晶体结构畸变,尤其是V原子的二聚化作用,对VO<sub>2</sub>的MIT相变起着非常重要的作用,发现VO<sub>2</sub>不是常规的Mott绝缘体,V原子的二聚化存在强烈的Coulomb相互作用. 2005年,Haverkort等<sup>[15]</sup>通过X射线吸收光谱实验得出了VO<sub>2</sub> MIT相变过程中的轨道占有从几乎各向同性变为几乎完全 $\sigma$ 极化,这和三带Hubbard模型<sup>[33]</sup>是相符的.沿z轴方向的V<sup>4+</sup>离子链容易受到Peierls相变的影响.但是,电子的强关联作用是导致轨道占有有戏剧性变化的原因.因此,认为VO<sub>2</sub>的MIT相变是一种Mott-Peierls相变.

Yao等<sup>[34]</sup>利用同步辐射变温X射线吸收精细结构谱学和密度泛函理论计算的方法,从实验和理论上研究了VO<sub>2</sub> MIT相变的物理机理,第一次展示了VO<sub>2</sub>在相变温度点附近的电子结构的变化情况和原子结构的变化情况(如图5所示).而且通过比较VO<sub>2</sub>的MIT相变过程

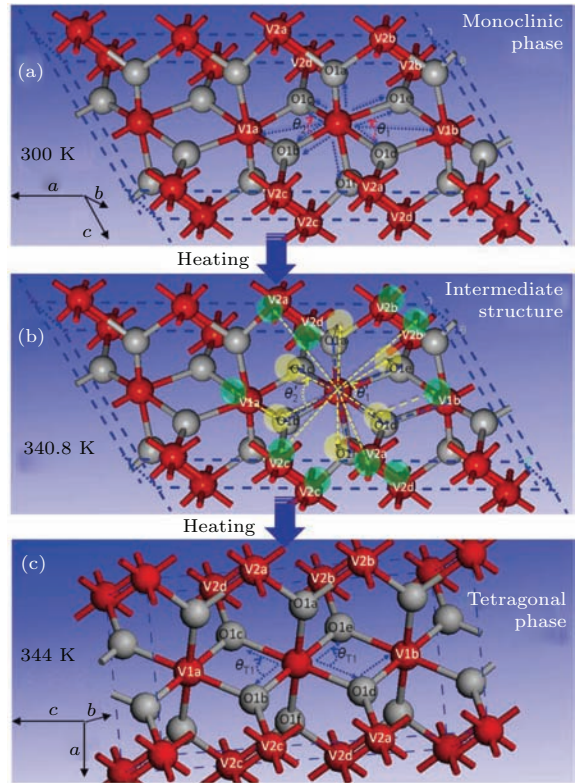


图5 VO<sub>2</sub>相变过程中原子结构的变化<sup>[34]</sup>

Fig. 5. Atomic structure change during the phase transition of VO<sub>2</sub><sup>[34]</sup>.

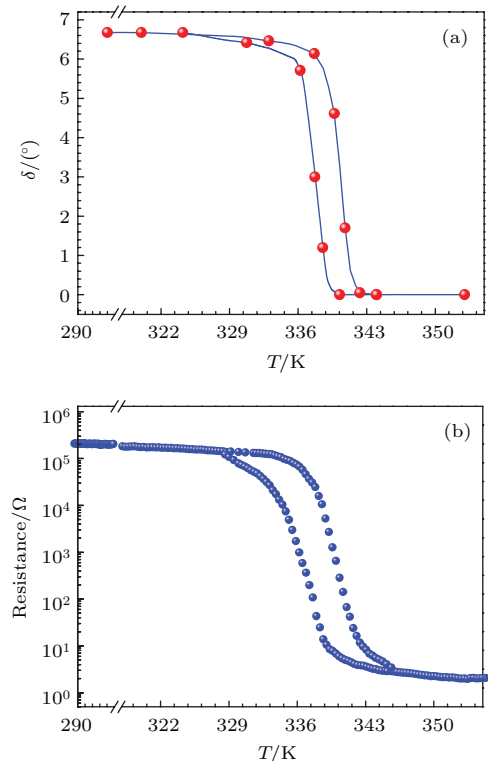


图6 (a) 扭转角 $\delta$ 随着温度的变化<sup>[34]</sup>; (b) 电阻随着温度的变化<sup>[34]</sup>

Fig. 6. (a) Plot of the twisting angle  $\delta$  vs temperature<sup>[34]</sup>; (b) the temperature dependence of the resistance<sup>[34]</sup>.

中V—V扭曲角和电阻随温度的变化情况(如图6所示),发现V—V扭曲角和电阻随温度的变化一样,有一个特别明显的滞后回线,这说明相变过程中电子的性质和晶体结构是同时发生变化的.从原子结构层次上提出VO<sub>2</sub>的MIT相变是由晶体结构转变和电子-电子关联性共同作用的结果.

## 5 结束语

从以上总结来看,VO<sub>2</sub>的晶体结构主要有四种:VO<sub>2</sub>(A),VO<sub>2</sub>(B),VO<sub>2</sub>(M),和VO<sub>2</sub>(R).其中,低温单斜相VO<sub>2</sub>(M)和高温四方相VO<sub>2</sub>(R)在341 K附近会发生可逆的MIT相转变.在VO<sub>2</sub>由金属金红石相转变为绝缘单斜相的同时,它的能带结构也同样发生明显的变化.对于VO<sub>2</sub> MIT相变的物理机理,目前主要有三种观点.文章对国内外VO<sub>2</sub> MIT相变机理三种不同观点的研究现状进行了总结.

为了提升VO<sub>2</sub>的实用价值,降低其相转变温度是一个可行的办法,对VO<sub>2</sub>进行掺F和W等元素可以进一步降低它的相变温度,从而使VO<sub>2</sub>在智能玻璃等方面得到广泛的应用. Hou等<sup>[35]</sup>对VO<sub>2</sub>进行不同浓度的W掺杂,当W的掺杂浓度达到2.0%时,VO<sub>2</sub>的MIT相转变温度降低到298 K,大大提高了VO<sub>2</sub>的实用价值. Tan等<sup>[36]</sup>为了探究掺杂W来降低VO<sub>2</sub> MIT相变温度的机理,利用同步辐射X射线吸收光谱和第一性原理计算研究了不同W掺杂浓度的VO<sub>2</sub>在MIT相变过程中的原子空间结构的演变过程.

另外,VO<sub>2</sub>纳米材料近期也受到人们的广泛关注.因为在纳米尺度下,由于量子尺寸效应,VO<sub>2</sub>的很多基本性能可能发生改变.所以,人们对纳米结构体系VO<sub>2</sub>的MIT相变物理机理也同样进行了很多研究. Cao等<sup>[37]</sup>通过调节单晶VO<sub>2</sub>纳米束的应力强度,研究应力对VO<sub>2</sub> MIT相变过程的影响,这项工作将有助于研究和设计VO<sub>2</sub>微纳米结构的器件. Sohn等<sup>[38]</sup>研究了表面应力诱导VO<sub>2</sub>单晶纳米线的Mott相变情况.最近, Wu等<sup>[39]</sup>研究了衬底引起的应变对单晶VO<sub>2</sub>纳米柱的MIT转变的作用,这项研究引起了关于一维VO<sub>2</sub>纳米结构及VO<sub>2</sub> MIT相变机理研究的新一轮热潮.

VO<sub>2</sub>在诸多领域都有着广阔的应用前景,特别是在智能玻璃和激光防护方面已经取得了很多具有实用价值的研究成果.但是,在VO<sub>2</sub>得到商业化应用之前还要对VO<sub>2</sub>的MIT相变机理做更加深入

的研究,完全弄清楚VO<sub>2</sub> MIT相变的物理机理,从而能根据具体应用有效调控VO<sub>2</sub>的相变温度.另外,需在VO<sub>2</sub>实际应用器件的设计、生产工艺的可重复性以及产品工作的稳定性和使用寿命等方面进行更多的研究开发.

## 参考文献

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Chain E E 1991 *Appl. Opt.* **30** 2782
- [3] Mott N F 1968 *Rev. Mod. Phys.* **40** 677
- [4] Adler D 1968 *Rev. Mod. Phys.* **40** 714
- [5] Lysenko S, Rua A J, Vikhniin V, Jimenez J, Fernandez F, Liu H 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 5512
- [6] Soltani M, Chaker M, Haddad E, Kruzelesky R 2006 *Meas. Sci. Technol.* **17** 1052
- [7] Manning T D, Parkin I P, Pemble M E, Sheel D, Vernardou D 2004 *Chem. Mater.* **16** 744
- [8] Lee J S, Ortolani M, Schade U, Chang Y J, Noh T W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 133509
- [9] Li J G, Hui L F, Feng H, Qin L J, Gong T, An Z W 2015 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **35** 243 (in Chinese) [李建国, 惠龙飞, 冯昊, 秦利军, 龚婷, 安忠维 2015 真空科学与技术学报 **35** 243]
- [10] Zhu H Q, Li Y, Ye W J, Li C B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 238101 (in Chinese) [朱慧群, 李毅, 叶伟杰, 李春波 2014 物理学报 **63** 238101]
- [11] Aetukuri N B, Gray A X, Drouard M, Cossale M, Gao L, Reid A H, Kukreja R, Ohldag H, Jenkins C A, Arenholz E, Roche K P, Dürr H A, Samant M G, Parkin S S P 2013 *Nat. Phys.* **9** 661
- [12] Budai J D, Hong J W, Manley M E, Specht E D, Li C W, Tischler J Z, Abernathy D L, Said A H, Leu B M, Boatner L A, McQueeney R J, Delaire O 2014 *Nature* **515** 535
- [13] Zylbersztejn A, Mott N F 1975 *Phys. Rev. B* **11** 4383
- [14] Gervais F, Kress W 1985 *Phys. Rev. B* **31** 4809
- [15] Haverkort M W, Hu Z, Tanaka A, Reichelt W, Streltsov S V, Korotin M A, Anisimov V I, Hsieh H H, Lin H J, Chen C T, Khomskii D I, Tjeng L H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 196404
- [16] Koethe T C, Hu Z, Haverkort M W, Schüßler-Langeheine C, Venturini F, Brookes N B, Tjernberg O, Reichelt W, Hsieh H H, Lin H J, Chen C T, Tjeng L H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 116402
- [17] Fillingham P J 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 4823
- [18] Becker M F, Buckman A B, Walsler R M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1507
- [19] Theobald F 1977 *J. Less-Comm. Met.* **53** 55
- [20] Guinneton F, Sauques L, Valmalette J C, Cros F, Gavarri J R 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 63
- [21] Eyert V 2002 *Ann. Phys.* **11** 650
- [22] Mott N F 1949 *Proc. Phys. Soc. A* **62** 416
- [23] Goodenough J B, Hong H Y P 1973 *Phys. Rev. B* **8** 1323
- [24] Kim H T, Kim B J, Lee Y W, Chae B G, Yun S J, Kang K Y 2007 *Physica C* **460–462** 1076

- [25] Qazilbash M M, Burch K S, Whisler D, Shrekenhamer D, Chae B G, Kim H T, Basov D N 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205118
- [26] Zhang S X, Chou J Y, Lauhon L J 2009 *Nano Lett.* **9** 4527
- [27] Kittiwatanakul S, Wolf S A, Lu J W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 073112
- [28] Nag J, Haglund Jr R F, Payzant E A, More K L 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 103532
- [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] Kim H T, Lee Y W, Kim B J, Chae B G, Yun S J, Kang K Y, Han K J, Yee K J, Lim Y S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 266401
- [31] Cavalleri A, Dekorsy T, Chong H H W, Kieffer J C, Schoenlein R W 2004 *Phys. Rev. B* **70** 161102
- [32] Biermann S, Poteryaev A, Lichtenstein A I, Georges A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 026404
- [33] Tanaka A 2004 *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 152
- [34] Yao T, Zhang X D, Sun Z H, Liu S J, Huang Y Y, Xie Y, Wu C Z, Yuan X, Zhang W Q, Wu Z Y, Pan G Q, Hu F C, Wu L H, Liu Q H, Wei S Q 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 226405
- [35] Hou J W, Zhang J W, Wang Z P, Zhang Z M, Ding Z J 2013 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13** 1543
- [36] Tan X G, Yao T, Long R, Sun Z H, Feng Y J, Cheng H, Yuan X, Zhang W Q, Liu Q H, Wu C Z, Xie Y, Wei S Q 2012 *Sci. Rep.* **2** 466
- [37] Cao J, Ertekin E, Srinivasan V, Fan W, Huang S, Zheng H, Yim J W L, Khanal D R, Ogletree D F, Grossman J C, Wu J 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 732
- [38] Sohn J I, Joo H J, Ahn D, Lee H H, Porter A E, Kim K, Kang D J, Welland M E 2009 *Nano Lett.* **9** 3392
- [39] Wu J Q, Gu Q, Guiton B S, de Leon N P, Ouyang L, Park H 2006 *Nano Lett.* **6** 2313



## REVIEW

# Research progress of metal-insulator phase transition mechanism in VO<sub>2</sub>\*

Luo Ming-Hai Xu Ma-Ji Huang Qi-Wei Li Pai<sup>†</sup> He Yun-Bin<sup>‡</sup>

(Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Key Laboratory of Green Preparation and Application for Functional Materials, Ministry of Education, Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

( Received 2 November 2015; revised manuscript received 2 December 2015 )

## Abstract

VO<sub>2</sub> is a metal oxide that has a thermally-induced phase-transition. In the vicinity of 341 K, VO<sub>2</sub> undergoes a reversible transition from the high-temperature metal phase to the low-temperature insulator phase. Associated with the metal-insulator transition (MIT), there are drastic changes in its optical, electrical and magnetic characteristics. These make VO<sub>2</sub> an attractive material for various applications, such as optical and/or electrical switches, smart glass, storage media, etc. Thus, the reversible metal-insulator phase transition in VO<sub>2</sub> has long been a research hotspot. However, the metal-insulator transition mechanism in VO<sub>2</sub> has been a subject of debate for several decades, and yet there is no unified explanation. This paper first describes changes of the crystal structure and the energy band structure during VO<sub>2</sub> phase transition. With regard to the crystal structure, VO<sub>2</sub> transforms from the low-temperature monoclinic phase VO<sub>2</sub>(M) into the high-temperature stable rutile phase VO<sub>2</sub>(R), and in some special cases, this phase transition process may also involve a metastable monoclinic VO<sub>2</sub>(B) phase and a tetragonal VO<sub>2</sub>(A) phase. In respect of the energy band structure, VO<sub>2</sub> undergoes a transition from the low-temperature insulator phase into a high-temperature metal phase. In the band structure of low-temperature monoclinic phase, there is a band gap of about 0.7 eV between d<sub>//</sub> and π\* bands, and the Fermi level falls exactly into the band gap, which makes VO<sub>2</sub> electronically insulating. In the band structure of high-temperature rutile phase, the Fermi level falls into the overlapping portion of the π\* and d<sub>//</sub> bands, which makes VO<sub>2</sub> electronically metallic. Next, this paper summarizes the current research status of the physical mechanism underlying the VO<sub>2</sub> MIT. Three kinds of theoretical perspectives, supported by corresponding experimental results, have been proposed so far, which includes electron-correlation-driven MIT, Peierls-like structure-driven MIT, and MIT driven by the interplay of both electron-correlation and Peierls-like structural phase transition. It is noted that recent reports mostly focus on the controversy—whether VO<sub>2</sub> is a Mott insulator, and whether the structural phase transition and the MIT accurately occur simultaneously in VO<sub>2</sub>. Finally, the paper points out the near-future development direction of the VO<sub>2</sub> research.

**Keywords:** vanadium dioxide, metal-insulator phase transition, Mott transition, Peierls transition

**PACS:** 72.80.Ga, 71.30.+h, 73.50.-h

**DOI:** 10.7498/aps.65.047201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51572073, 61274010, 51202062, 11574074).

† Corresponding author. E-mail: [paili@hubu.edu.cn](mailto:paili@hubu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [ybhe@hubu.edu.cn](mailto:ybhe@hubu.edu.cn)