

电触发二氧化钒纳米线发生金属-绝缘体转变的机理

王泽霖 张振华 赵喆 邵瑞文 隋曼龄

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

Wang Ze-Lin Zhang Zhen-Hua Zhao Zhe Shao Rui-Wen Sui Man-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 177201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180835

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180835>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[VO₂ 金属-绝缘体相变机理的研究进展](#)

Research progress of metal-insulator phase transition mechanism in VO₂

物理学报.2016, 65(4): 047201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047201>

[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 V₂O₅ 制备二氧化钒薄膜及其性能的研究](#)

Properties in vanadium dioxide thin film synthesized from V₂O₅ annealed in H₂/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>

[二氧化钒薄膜低温制备及其太赫兹调制特性研究](#)

VO₂ low temperature deposition and terahertz transmission modulation

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

电触发二氧化钒纳米线发生金属-绝缘体转变的机理*

王泽霖¹⁾ 张振华²⁾ 赵喆¹⁾ 邵瑞文³⁾ 隋曼龄^{1)†}

1) (北京工业大学, 固体微结构与性能研究所, 北京 100124)

2) (杭州电子科技大学, 浙江(杭电)创新材料研究院, 杭州 310018)

3) (北京大学, 电子显微镜实验室, 北京 100871)

(2018年4月26日收到; 2018年5月20日收到修改稿)

二氧化钒(VO_2)是一种强关联相变材料,在341 K下发生金属-绝缘体转变.尽管对于 VO_2 相变的物理机理进行了大量研究,但科学家仍未形成统一认识.与热致 VO_2 相变相比,电触发 VO_2 相变应用前景更为广阔,但其机理也更为复杂.本文利用原位通电杆和超快相机技术,在透射电镜下原位观察了单晶 VO_2 纳米线通电时的相转变过程,记录了相变过程中对应的电压-电流值,并在毫秒尺度下捕捉到了 VO_2 的过渡相态.发现 VO_2 电致相变并非由焦耳热引起,推断其机理是载流子注入.同时观察到电子结构相变和晶体结构相变存在解耦现象,进一步支持了上述推断.将 VO_2 纳米线两端施加非接触式电场,观察到 VO_2 纳米线在电场中的极化偏移,而未观察到相变发生,该现象同样支持相变的载流子注入机理.研究表明 VO_2 的金属-绝缘体转变遵循电子-电子关联机理,即根据电子关联的Mott转变进行.

关键词: 二氧化钒, 金属-绝缘体转变, Mott相变, 原位透射电镜

PACS: 72.80.Ga, 71.30.+h, 73.63.-b, 68.37.Lp

DOI: 10.7498/aps.67.20180835

1 引言

二氧化钒(VO_2)在温度升高到341 K时会发生一级相变^[1],产生由绝缘体转变为导体的金属-绝缘体转变(metal-insulator transition, MIT)和由单斜相(M_1)转变为金红石相(R)的结构相转变(structural phase transition, SPT).自1959年发现MIT以来,大量的实验和理论工作一直在探寻 VO_2 MIT的机理^[2-4],因为在 VO_2 中,3d¹电子强关联导致的电子局域化(电子-电子相互作用)和相变过程中钒原子(V)二聚化带来的布里渊区的改变(电子-晶格相互作用)都存在于该体系中^[5,6].2014年,Morrison等^[7]利用超快电子衍射发现了 VO_2 薄膜

中金属性质的单斜相中间态,给出了MIT在时间尺度上先于SPT完成的证据,即电子结构转变领先于原子结构转变完成,暗示电子-电子相互作用可能主导了相变的发生.这一结果提供了通过观察电子结构转变和原子结构转变解耦来研究 VO_2 相变机理的新思路.然而,由于实验中测试的 VO_2 薄膜仍然附着在生长基底上,中间态的出现无法排除 VO_2 薄膜受基底应力调制的影响^[8-10].

相比于热致相变,电触发 VO_2 相变应用更加广泛,如场效应管、触发器等.然而,对于电触发相转变背后的物理机理存在争议^[11-14].将 VO_2 接入闭合电路中,电压达到临界值,电流突然飙升,说明发生MIT.有研究者将此归因于电场作用下载流子直接注入,使电子库仑屏蔽作用崩塌触发相变的

* 国家重点研发计划(批准号:2016YFB0700700)、国家自然科学基金创新研究群体科学基金(批准号:51621003)和北京市重点项目(KZ201310005002)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mlsui@bjut.edu.cn

发生(电子-电子相互作用),而非电流带来的焦耳热效应^[15]. 还有研究者搭建了VO₂场效应管,以1.2 V的门电压(V_g)依靠离子液体(ions liquid)的双电层在VO₂薄膜表面建立起 10^9 V/m的电场,通过瞬间载流子的注入触发相变实现晶体管的开关控制,似乎证实了电场的载流子注入作用^[16]. 但是,该结果也受到了其他研究者的质疑. 原因在于,在强大电场的作用下,氧空位、质子在离子液体和VO₂薄膜间发生的迁移形成了对VO₂薄膜的电子掺杂,导致了相变的发生^[17-20]. 因此,需要规避离子液体,在无电流焦耳热的影响下,验证电场对VO₂MIT的触发作用.

深入研究VO₂相变的物理机理,有助于更好地调控VO₂的相变温度,并能推广它的实际应用^[4]. 本文利用原位透射电子显微技术(*in situ* TEM),探究电触发VO₂单晶纳米线发生相变过程中电子结构转变和晶体结构转变的解耦等现象,对电触发VO₂发生MIT的相变机理从电子显微学角度做探索性研究.

2 实验方法

本文通过物理气相运输法在管式炉中制备了单晶VO₂纳米线^[21]. 将VO₂粉末放入刚玉坩埚中,管式炉加热到1123 K,VO₂粉末升华后经氩气

运输(氩气流量20 sccm (1 sccm=1 mL/min))在洁净的硅片上生长出单晶VO₂纳米线.

采用通电样品杆(下文简称电杆)在透射电镜中研究电触发VO₂相变. 通过电杆可以给VO₂纳米线施加恒定的偏压或大小和方向均改变的交流电压,并获得实时的伏安曲线. 在实时记录的伏安曲线中,相邻两个点的时间间隔(即时间分辨率)为12.8 ms. 原位通电实验在JEOL 2010透射电镜下进行. 在利用电杆给VO₂纳米线通电的同时,使用Gatan Oneview[®]超快相机每隔5 ms拍摄一张纳米线的选区电子衍射谱,以记录通电过程中VO₂纳米线的结构变化.

3 实验结果和讨论

VO₂在发生相变前后,其能带结构和晶体结构都会发生变化,如图1所示. 一般情况下,金属相为金红石结构(rutile, R, $P4/mnm$),绝缘体相为单斜结构(monoclinic, M₁, $P2_1/c$),其晶体结构模型如图1(a)所示. 将具有金属态能带结构的R相称为metal R,将具有绝缘体能带结构的M₁相称为insulator M₁,如图1(b)所示. 当VO₂为金属态时,V原子3d轨道和O原子的2p轨道杂化,形成轨道 π^* 和 $d_{||}$ 轨道,费米能级 E_f 落在 π^* 与 $d_{||}$ 能带中,故此VO₂为金属相. 当VO₂为绝缘体态时, π^* 轨道

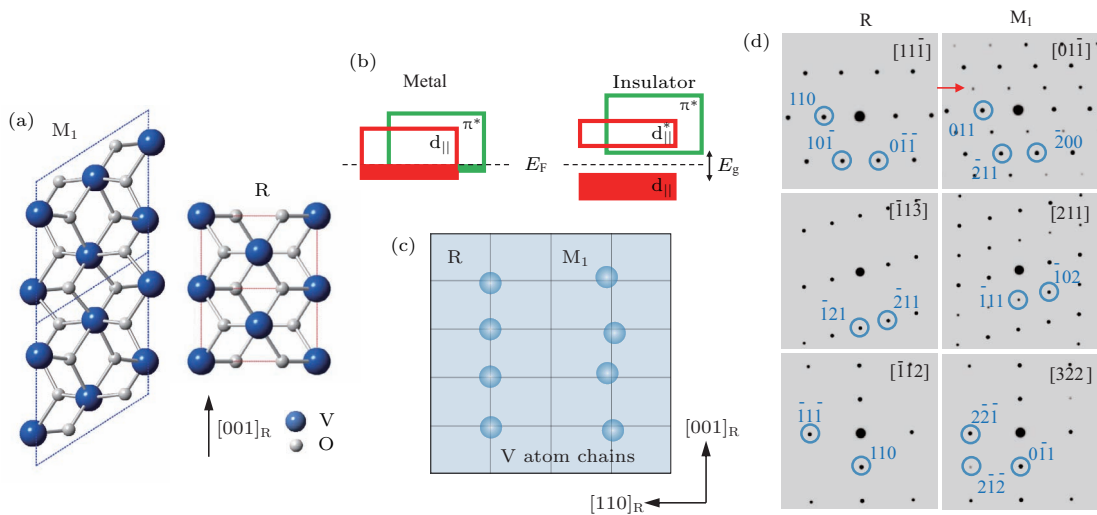


图1 VO₂在R和M₁相的能带和晶体结构差异 (a) R和M₁相的晶体结构模型; (b) 费米能级附近R和M₁两相的能带结构; (c) 沿[001]_R方向的V原子链排布; (d) 特定观察方向下VO₂R和M₁相存在差异的电子衍射模拟图
 Fig. 1. The differences of energy band and crystal structure between R and M₁ phase: (a) Model of VO₂ crystal structure; (b) schematic of the VO₂ band structure near Fermi level (E_f) in R and M₁; (c) arrangement of V atoms chain in R and M₁ VO₂ along [001]_R; (d) simulated VO₂ diffraction pattern from particular observation directions, from which the difference of phase R and M₁ can be seen.

能级提升, $d_{||}$ 能带分裂为一个成键轨道 $d_{||}$ 和反键轨道 $d_{||}^*$, 电子全部进入能级水平较低的 $d_{||}$ 成为价带. 此时 VO_2 存在一个 0.7 eV 的带隙, 故表现为半导体的性质. 这种能带电子结构转变称为 MIT [22].

图 1(c) 给出了 VO_2 在 R 和 M_1 两相中 V 原子的结构调整. 当 VO_2 为四方金红石 R 相时, 沿金红石结构的 c 轴, 即 $[001]_R$ 方向, V 原子为笔直的链状排列, 相邻 V-V 原子之间为等间距. 当 VO_2 从 R 相向 M_1 相转变时, V 原子沿 $[001]_R$ 和 $[110]_R$ 方向跳跃, 发生二聚化 (dimerization) 和锯齿扭曲 (zigzag), 相邻 V-V 原子之间形成疏密相间的不等间距, 结构对称性下降为单斜结构. 相变过程中, O 原子的位置几乎没有发生变化. 这种晶体结构的变化称为 SPT [23,24].

由于在 VO_2 发生从 R 到 M_1 的晶体结构转变时, 晶体中只是 V 原子的排列方式发生了稍许改变, O 原子位置几乎不变; 所以, 从大多数低指数带轴观察时, 转变前后的 R 相和 M_1 相电子衍射是完全相同的. 但由于晶体衍射存在的系统消光现象, 从一些特定晶带轴进行观察时, R 相和 M_1 相存在区别. 通常表现为衍射花样整体相似, 但在 R 相中个别位置或整排的衍射斑点发生消光. 图 1(d) 列出了 R 和 M_1 相有差异的三对晶带轴的电子衍射模拟图. 虽然每一对 R 相和 M_1 相的带轴指数不同, 但对于 VO_2 而言, 两两都为相同的观察方向, 从这些晶带轴的电子衍射谱中易于分辨相变的发生. 因此, 在用透射电子显微镜原位观察研究 VO_2 晶体结构相变时, 通过记录电子衍射图就能够准确地判断此时 VO_2 对应的晶体结构是 R 相还是 M_1 相.

利用物理气相输运法在硅片上制备的 VO_2 纳米线在光镜下的形貌如图 2(a) 所示. 纳米线均匀分布在硅基底上, 既存在长度小于 $1 \mu\text{m}$ 且横截面边长小于 100 nm 的小尺寸纳米线, 也存在长度超过 $30 \mu\text{m}$ 且横截面边长都在 $1 \mu\text{m}$ 以上的微米线. 扫描电镜观察显示: 纳米线是横截面为矩形的长方体, 生长方向沿 $[001]_R$ 晶向, 四个侧面均为 $\{110\}_R$ 晶面 (见图 2(a) 插图). 考虑到电子束的穿透能力有限, 为了便于在透射电镜中观察, 本文将选择截面边长尺寸在几百纳米量级的纳米线进行实验.

在透射电镜中, 利用电杆将 VO_2 纳米线接入闭合回路, 纳米线一端与固定端金电极连接, 另一端与可三维移动的、干净的钨针尖连接, 如图 2(b) 所示. 当透射电镜的电子束穿过纳米线给出 VO_2

相结构的电子衍射谱时, 可以实时而精确地测量到回路中的电流电压. 由于结构的差异, 纳米线 M_1 相和 R 相在同一观察方向下的选区电子衍射花样不同, 如 M_1 相的 $[01\bar{1}]_{M_1}$ 衍射图与 R 相的 $[1\bar{1}1]_R$ 衍射图相比, 多出了整排的衍射斑点 (如图 1(d) 中模拟衍射图和图 2(d) 中一插图的箭头所示). 通过快速相机记录的衍射花样的变化, 可以判断 VO_2 纳米线相变的发生并确定相变发生的时刻.

在室温环境下, 在纳米线两端施加 -6 — $+6 \text{ V}$ 的电压, 电压随时间均匀变化, 每隔 12.8 ms 记录一个电流电压值, 两点间电压的差值为 0.012 V , 整个通电过程总共历时 12.8 s , 记录的伏安曲线如图 2(d) 所示. 在给纳米线通电的同时, 利用快速相机每隔 5 ms 拍摄一张纳米线的选区电子衍射花样. 通过同时纪录 VO_2 纳米线的衍射花样和电流-电压值, 可以给出 VO_2 纳米线伏安曲线中每个数据点的相结构, 如图 2(d) 中对应时间插入的电子衍射图所示. 整个过程总共发生了四次相变: 起始电压为 -6 V 时, VO_2 纳米线瞬间从 M_1 相转变为 R 相; 随着电压逐渐减小, 纳米线相变为 M_1 相; 当电压反向增大后, 纳米线再一次变为 R 相; 最后在通电停止时, VO_2 纳米线相变回到 M_1 相.

在数据处理中, 将快速相机记录的时间和伏安曲线 $t = 0 \text{ s}$ 和 $t = 12.8 \text{ s}$ 这两个时间节点进行精确的校准和比对分析, 结果显示, 发生第二次相变时 (图 2(d) 中绿色箭头所标示的点), VO_2 的电子结构转变与晶体结构转变发生了解耦. 在图中绿色箭头表示的时间点上, 即 $t = 5.6576 \text{ s}$ 这一时刻, 电流已经明显减小, 表示其电子结构处在绝缘相. 但该时间点前后记录到的两张电子衍射图 (图 2(d) 中绿色虚线框内的两张插图) 标定出晶体结构均为 R 相, 由此可以判断此时纳米线的晶体结构仍为 R 相, 因此 VO_2 纳米线是处于 insulator R 的状态. insulator R 的电子结构和晶体结构如图 2(d) 右下角插图所示. 即通电过程中电压值减小到 -0.696 V 时, 纳米线电子结构已经发生变化, $d_{||}$ 能带分裂, 价带和导带之间出现了带隙; 然而, 从电子衍射图判断此时纳米线仍是 R 相, 也就是说晶体结构尚未发生变化. 在此次从 metal R 到 insulator M_1 相变中, 电子结构转变 (metal 到 insulator) 先于晶体结构转变 (R 相到 M_1 相) 发生, 两者发生了解耦, 出现了 insulator R 的状态.

第三次相变对应的是 insulator M_1 到 metal R

转变,即在 $t = 7.8080$ s 的时刻,电流突然增大,说明 VO_2 已处于金属相.但由于伏安曲线的分辨率不足,电流电压时间的记录点与电子衍射的记录点并不完全重合.该时刻之前记录到的电子衍射图显示晶体结构为 M_1 相,之后的电子衍射图显示结构为 R 相,如图 2(d) 中橙黄色虚线框内的两张插图所示.因此,无法准确判断此时刻 VO_2 所处的晶体结构,即第三次相变无法确定电子结构转变 (insulator 到 metal) 是否先于晶体结构转变 (M_1 相到 R 相),无法获知是否有 metal M_1 的状态.

进一步将三根不同 VO_2 纳米线样品分别连入电路,对纳米线两端施加电压后得到了三组不同

的电流随电压变化的曲线,如图 2(c) 所示.在纳米线两端施加初始电压为 -5 V (即金电极一端电势较低),之后施加电压的绝对值随时间而线性减小,同时记录电路中对应的电流值.在这三条伏安曲线中,都在电压减小到 -1 V 左右时,出现了电流值的突变,这是由于电阻值突然增大导致的.说明 VO_2 在此时由金属相瞬间转变为绝缘相.需要指出的是,通过对电杆控制模块的设置,在电路中采用了补偿机制,补偿机制在这里可以简化理解为一个滑动变阻器,如图 2(b) 所示,电流上限被设定为 $103.5 \mu\text{A}$.当电流值超过 $103.5 \mu\text{A}$ 时,补偿机制生效,使电流维持这一数值;当电流小于 $103.5 \mu\text{A}$ 时,

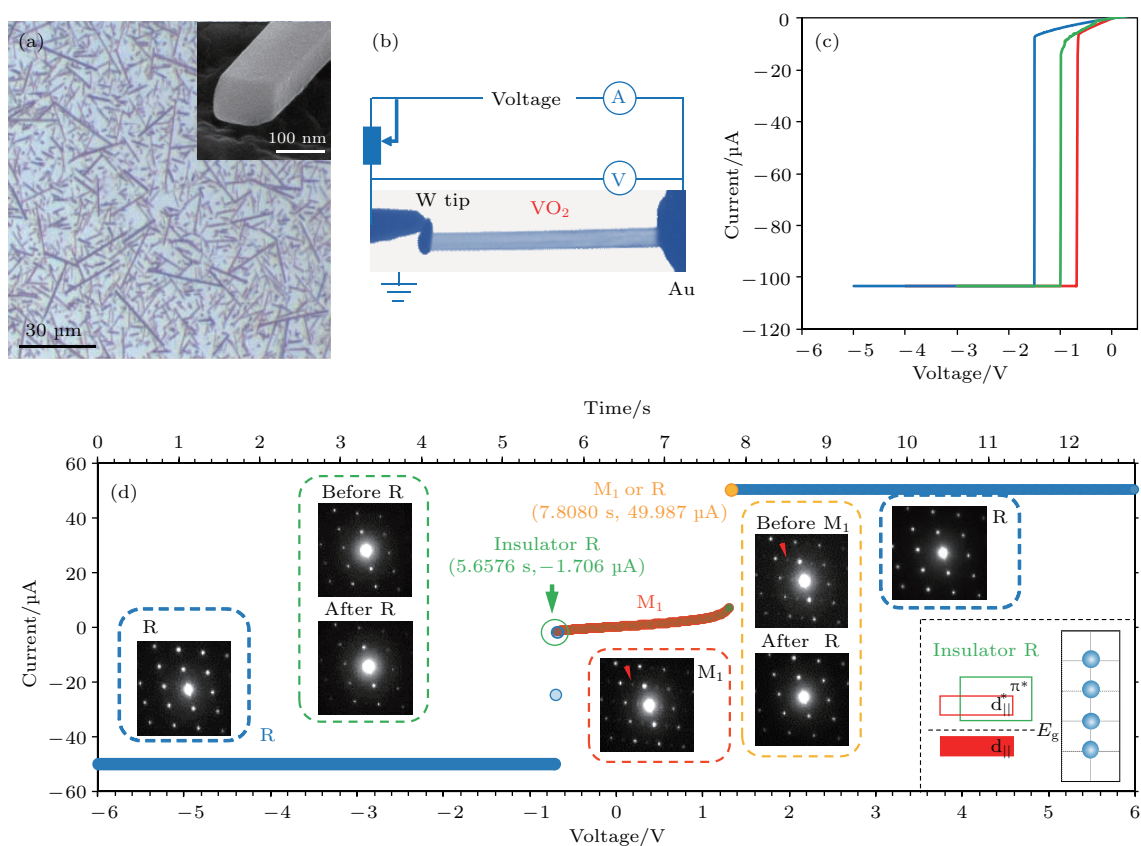


图 2 (a) 物理气相输运法制备的 VO_2 纳米线的光镜和 SEM 照片; (b) 电触发 VO_2 纳米线发生金属-绝缘体相变的电路装置示意图; (c) 电加载 VO_2 纳米线的伏安曲线; (d) 电触发 VO_2 纳米线发生相变过程中的电子结构和晶体结构变化,伏安曲线上通过颜色标识每一点的相结构,蓝色表示 R 相,红色表示 M_1 相,黄点表示 R 与 M_1 相共存的点,绿色箭头标示了解耦的位置,在该点电子结构先于晶体结构变化,即 insulator R,衍射图为不同时刻对应的 VO_2 选区电子衍射图样,插图绿色箭头所指的点对应的能带和晶体结构示意图

Fig. 2. (a) Optical microscopy and SEM images of VO_2 nanowires prepared by method of physical vapor transportation; (b) scheme of the experimental setup to trigger the phase transition of VO_2 nanowire electrically using electrical holder under TEM; (c) voltage-current curve of VO_2 nanowires; (d) the electron structure transition and phase transition recorded simultaneously. The phase composition of every points in the I - V curve is shown with different colors, blue for R, red for M_1 and yellow for probability of coexistence of M_1 and R. The green arrow indicates the point which is decoupled with electron structure transition prior to phase transition, the selected area electron diffraction patterns of VO_2 from different time is shown; inset illustration shows the structure of insulator R.

补偿机制停止工作. 之所以引入这一补偿机制, 是为了探究焦耳热在 VO₂ 相变过程中所起到的作用. 发生相变之前, 由于电路中最大电流始终被限制在 103.5 μA, 在纳米线两端电压逐渐减小的过程中, 纳米线本身所产生的焦耳热 Q 保持不变 ($Q = I^2R$), 即产生的焦耳热并未减少, 只是纳米线两端的电势差在逐渐减小. 当电势减小到纳米线中的载流子浓度不足以抵消电子库仑屏蔽作用时, 发生 metal R 到 insulator R 再到 insulator M₁ 相变; 在纳米线刚刚发生 MIT 之后, 由于 M₁ 相电阻比 R 相电阻大 4—5 个数量级, 估算其产生的焦耳热会有明显增加. 因而, 即使考虑到通电过程中持续产生的焦耳热可能导致纳米线有温升现象, 但实验中所发生的从 R 到 M₁ 相变过程是从高温相到低温相的转变. 这一结果证明, 在电致 VO₂ 相变的过程中, 并非是电流产生的焦耳热引发了 VO₂ 相变; 相变的产生与电势差的逐渐减小、通过 VO₂ 的载流子浓度逐渐降低有关. 当载流子浓度不足以支撑 VO₂ 维持金属性时, VO₂ 瞬间发生 MIT, 进而再发生 R 相到 M₁ 相的 SPT. 即 VO₂ 的电致相变是由载流子注入所致而非焦耳热作用引发的.

由图 2(c) 和图 2(d) 还可以看出, VO₂ 纳米线两端的电压达到临界值后, 电流突然飙升或锐减, 表明 VO₂ 纳米线整体同时相变, 并不存在因不均匀氧空位掺杂而引起的逐渐相变化^[1]. 这说明利用物理气相输运法制备的 VO₂ 纳米线含有氧空位等缺陷较少, 因此, 在电场的作用下并没有发生因氧离子输运 (或氧空位迁移) 而触发的相变.

结合透射电镜中电杆控制和超快电子衍射鉴定结果, 可以对电触发 VO₂ 相变的机理进行探讨. 通过记录 VO₂ 纳米线通电相变过程中的电流电压曲线, 验证了焦耳热不是引起 VO₂ 相变的原因, 同时推测是足够量的载流子注入引发了 VO₂ 发生相变. 此外, 在电触发单晶 VO₂ 纳米线的 MIT 过程中, 还发现电子结构转变先于原子结构转变的解耦现象. 值得一提的是, 该实验设计不同于以往 VO₂ 薄膜的实验设计^[7,14], VO₂ 单晶纳米线由于没有基底束缚, 其相变过程是 VO₂ 本征的相转变过程, 没有受到外界应力应变的调制, 进一步说明 VO₂ 的 MIT 是电子-电子相互作用主导下的相转变过程. 强关联体系 VO₂ 中, 电子间存在较强的库仑斥力, 电子间的库仑势能大于电子的动能, 电子被局域

化, VO₂ 表现为绝缘体; 电子载流子注入可以提高电子的动能, 当达到临界载流子浓度时, 库仑屏蔽被打破, 电子离域化触发相变发生. 原子结构调整似乎是伴随电子结构调整而调整的. 这一结果也支撑了对于电触发 VO₂ 相变的原因是载流子注入的猜测.

当 VO₂ 纳米线处于闭合回路中时, 两端既有电压, 又有电流通过. 为了进一步验证电触发 VO₂ 相变过程中载流子的作用, 排除因电流产生焦耳热对纳米线的影响, 本文尝试采用非接触式的方法在纳米线上施加电场. 借助透射电镜中的电杆, 设计实施了单纯施加外场而无电流通过纳米线的实验, 如图 3(a) 所示. VO₂ 纳米线一端通过无定形 SiO₂ 与金电极相连, SiO₂ 为介电层, 用钨针尖接近、但不接触到悬臂梁 VO₂ 纳米线的另一端, 通过在金电极和钨针尖之间的电势差来给 VO₂ 纳米线两端施加电场而无电流通过. 图 3(b) 展示了实际实验设置的透射电镜照片, 插图是钨针尖接近纳米线端部时的情况. 实验中, 逐渐增大纳米线两端施加的偏压, 通过实时记录纳米线的电子衍射谱来判断其是否发生相变. 图 3(c) 分别是 VO₂ 处于 M₁ 相和 R 相对应选区电子衍射花样模拟图, 其晶带轴方向与图 3(d) 中实验观察的晶带轴方向相同. 图 3(d) 分别是在偏压为 0, 90 和 140 V 时拍摄的 VO₂ 纳米线的电子衍射图, 标定显示均为 M₁ 相. 即偏压一直增加到 140 V 时也没有观察到 VO₂ 纳米线发生 M₁ 到 R 相变, 说明在这样的加载方式和电场强度下, VO₂ 纳米线无法发生相变.

VO₂ 纳米线虽然没有产生相变, 但 VO₂ 在电场作用下会发生正负电荷中心的分离. 图 4(a) 为不同强度的电场下, VO₂ 纳米线与钨针尖的相对位置情况. 此时钨针尖, 纳米线和金电极的摆放位置如图 4(b) 所示. 可以看到, 纳米线两端电场强度越大, 纳米线偏离起始位置越多; 当电压恢复为 0 V 时, 纳米线重新回到起始位置, 在整个过程中 VO₂ 没有发生相转变. 纳米线偏移是由于在外电场作用下, VO₂ 纳米线的表面产生极化电荷, 即负二价的氧离子和正四价的钒离子偏离平衡位置, 导致 VO₂ 正负电荷中心分离, 产生电偶极子. 由于在沿着纳米线的方向 (即图中水平方向) 有 SiO₂ 和金电极链接固定, 纳米线无法发生水平移动, 故只需考虑电场在垂直纳米线方向的分量. 纳米线极化的机理如图 4(c) 所示, 下方的钨针尖类似于一个点电极,

纳米线所处的电场并非均匀的, 在接近点电极处电场方向有偏折, 此时被极化的纳米线在电场中会受到竖直向下的电场力^[25], 造成纳米线发生移动。

这个结果说明, 尽管纳米线在电场下发生了极化, 表面有束缚电荷存在, 但并不足以引发整体结构的相变。

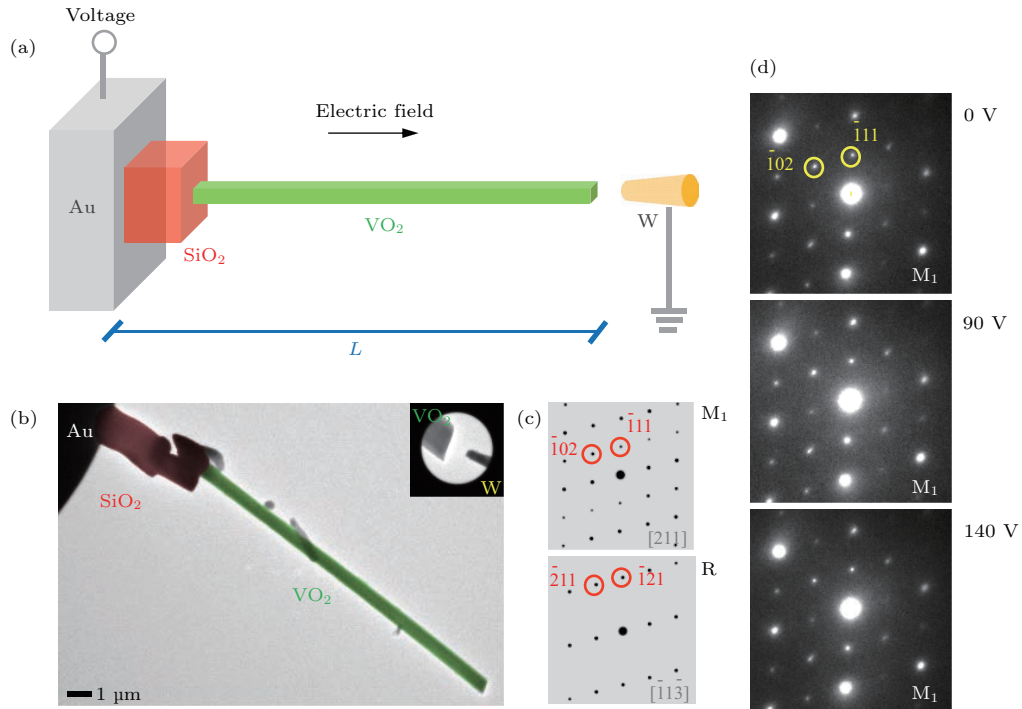


图3 (a) 利用电杆对纳米线施加电场的装置结构示意图; (b) 装置的TEM照片, 已染色; (c) 模拟M₁相[211]带轴下的电子衍射和同一方向VO₂转变为R相后的选区电子衍射; (d) 不同偏压下的VO₂纳米线的电子衍射
 Fig. 3. (a) The experiment setup of applying a bias on nanowire under TEM; (b) TEM images (false color) of VO₂ nanowire in the electric field; (c) simulated VO₂ diffraction pattern observed from [211] zone axis of M₁ phase and diffraction pattern of R phase from the same view direction; (d) diffraction patterns of VO₂ nanowire under different bias.

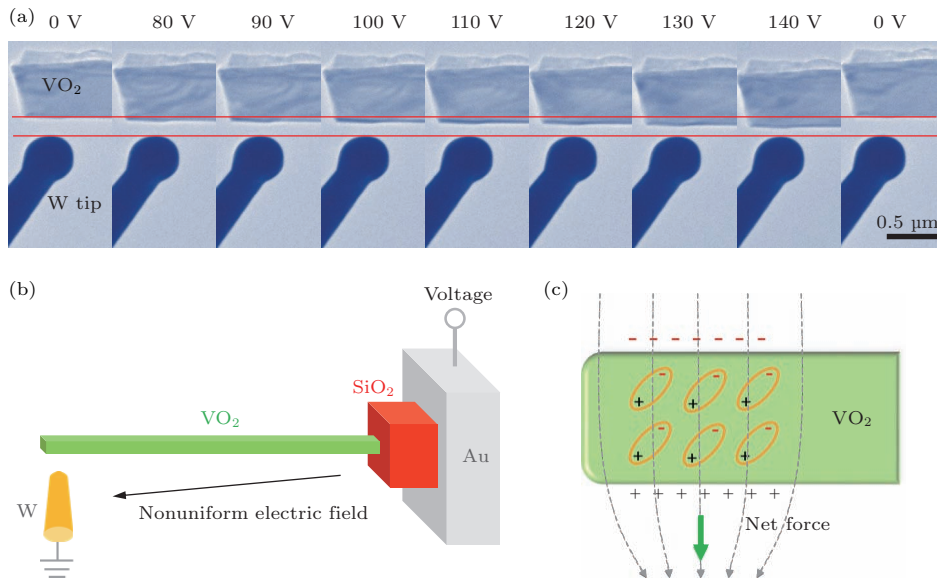


图4 (a) 不同电压下纳米线相对钨针尖位移情况的TEM照片, 已染色; (b) 对纳米线施加电场的装置结构示意图; (c) 纳米线在垂直分量电场下有偏移的原理示意
 Fig. 4. (a) The nanowire moves toward W tip gradually with increased bias, TEM images with false color; (b) the experiment setup of applying a bias on nanowire under TEM; (c) schematic diagram of the shift of nanowire under vertical electric field.

由于无法定量透射电镜电杆所施加的电场, 进一步设计了用平行电极对纳米线进行非接触式施加电场的实验. 图 5(a) 是实验装置示意图, VO₂ 纳米线放在两个平行金电极构建的均匀电场中, 整个装置放置于光镜下进行显微观察. 由于 M 和 R 相对红外到近红外波段的透过率有很大差异, 两相在光源为白光的光镜下会显示不同的颜色, 如图 5(b) 所示, 直径约 300 nm 的 VO₂ 纳米线在基底应力作用下相变后形成的 M 和 R 两相竹节状结构可在光镜下清楚分辨出来, 所以可以通过颜色变化来判断纳米线相变的发生. 图 5(c) 是通过两个平行金电极对纳米线加载不同强度的电场时的光学显微镜图片, 可以看到, 从 0—6 V 逐渐增大纳米线两端的电场, 光镜下并没有看到纳米线发生相变. 由于 VO₂ 纳米线在电场中会发生极化的现象, 因此对 VO₂ 纳米线中的表面束缚电荷进行了估算. 设极板间的电压为 U , 极板间距为 d , 相应的外电场强度为 E_0 ,

$$E_0 = U/d, \quad (1)$$

将实验中的数据 $U = 60 \text{ V}$, $d = 5 \text{ }\mu\text{m}$ 代入 (1) 式, 对应的外场强度为 $E_0 = 1.2 \times 10^7 \text{ V/m}$. 在外电场作用下, VO₂ 被极化, 正负电荷分离, 产生表面束缚电荷 σ , 存在附加退极化场 E' , 方向与外电

场相反. 宏观电场 E 为

$$E = E_0 + E' = E_0/\epsilon_r = 3.3 \times 10^5 \text{ V/m}, \quad (2)$$

其中 VO₂ 的相对介电常数为 $\epsilon_r = 36$ [26], 在垂直外电场方向的两个侧面产生的束缚电荷 σ 为

$$\sigma = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E. \quad (3)$$

将真空介电常数 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ 代入 (3) 式, 得到 $\sigma = 6.4 \times 10^{10} \text{ e/cm}^2$, 该数值可以理解成电场直接注入、掺杂的载流子浓度. 该数值小于文献中约 10^{13} e/cm^2 的诱发相变的电子浓度阈值 [27], 因此纳米线未发生相变的原因是电场强度不够大, 导致因极化注入的载流子浓度不足.

尽管分别在光镜下和透射电镜中尝试了通过在纳米线周围加强电场来引发纳米线相变的实验, 但受到最大加载电压的限制, 没有看到相变发生. 但是仍观察到了 VO₂ 纳米线在电场中的偏移现象, 证明了外加电场对 VO₂ 纳米线的极化作用. 尽管外加电场的作用造成了 VO₂ 正负电荷中心发生分离, 产生了一定量的表面束缚电荷, 但由此所提供的载流子浓度还不足以导致相变. 在今后的研究中, 还需通过改进实验设计提高电场强度, 进一步验证电场引发 VO₂ 相变的结果.

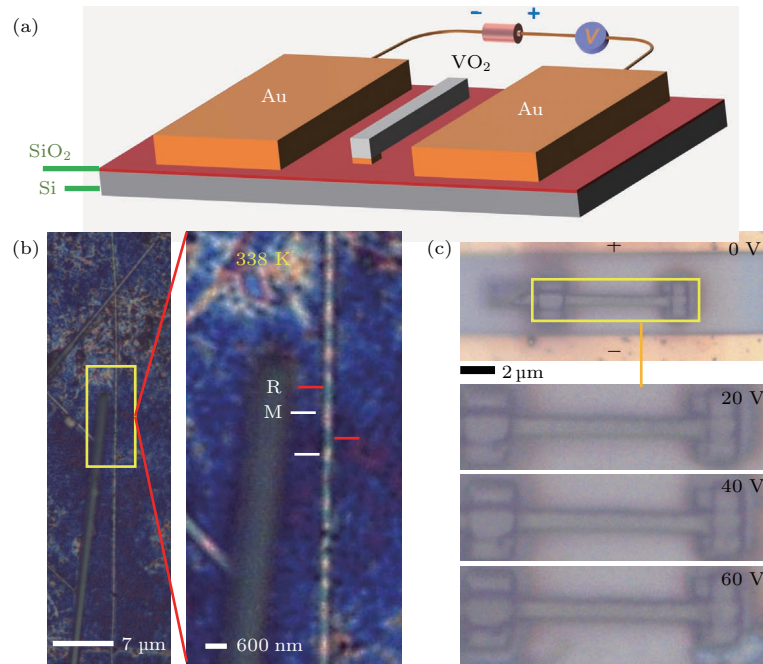


图 5 (a) 实验装置示意图; (b) 长在 Si 基底上的 VO₂ 纳米线在加热到 338 K 时相变形成的两相竹节结构; (c) 在 VO₂ 纳米线上施加平行电场的光镜照片

Fig. 5. (a) Scheme of the device in experiment; (b) the M-R domain structure in VO₂ nanowire at 338 K; (c) optical microscope images of VO₂ nanowire set in the parallel electric field.

4 结 论

本文通过设计实验, 在无任何衬底影响的条件下, 对电触发 VO₂ 相变的电子结构和晶体结构相变解耦现象和焦耳热效应影响进行了研究和讨论. 结合通电样品杆和超快相机技术, 在透射电镜中对单晶 VO₂ 纳米线进行接触式通电, 同步记录了伏安曲线和电子衍射数据, 观察到在毫秒尺度下, VO₂ 由 metal R 到 insulator M₁ 相变过程中存在 insulator R 状态, 即存在电子结构和晶体结构相变解耦. 通过控制电路中的最大电流, 使得单晶 VO₂ 纳米线产生的焦耳热不随两端电势差的降低而减小, 证明 VO₂ 纳米线在由高温相 R 到低温相 M₁ 的相变瞬间, 引起 VO₂ 相变的原因并非焦耳热变化导致的热致相变. 实验结果表明, VO₂ 相变是由于载流子注入使 VO₂ 电子结构率先变化, 原子结构随电子结构的调整而调整, 从而使得相变发生. 此结果倾向于 VO₂ MIT 相变是在电子-电子关联机制下进行的, 即 Mott 转变. 在 VO₂ 纳米线两端施加非接触式强电场, 没有电流通过时, 虽然未发现相变, 但观察到纳米线因电场极化而出现的移动, 即存在表面束缚电荷, 为进一步研究电场引发 VO₂ 相变提供了基础.

参考文献

- [1] Zhang Z H, Guo H, Ding W Q, Zhang B, Lu Y, Ke X X, Liu W W, Chen F R, Sui M L 2017 *Nano Lett.* **17** 851
- [2] Joyeeta N, Haglund Jr R F 2008 *J. Phys. Condens. Mater* **20** 264016
- [3] Lopez R, Feldman L C, Haglund Jr R F 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 177403
- [4] 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]
- [5] Zylbersztein A, Mott N F 1975 *Phys. Rev. B* **11** 4383
- [6] 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 2012 *Sci. Rep.* **2** 466
- [7] Morrison V R, Chatelain R P, Tiwari K L, Hendaoui A, Bruhács A, Chaker M, Siwick B J 2014 *Science* **346** 445
- [8] Laverock J, Kittiwatanakul S, Zakharov A, Niu Y, Chen B, Wolf S, Lu J, Smith K 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 216402
- [9] Zhang S, Chou J Y, Lauhon L J 2009 *Nano Lett.* **9** 4527
- [10] Kumar S, Strachan J P, Pickett M D, Bratkovsky A, Nishi Y, Williams R S 2014 *Adv. Mater.* **26** 7505
- [11] Driscoll T, Quinn J, Massimiliano D V, Dimitri N B, Seo G, Lee Y W, Kim H T, David R S 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094203
- [12] Nakano M, Okuyama D, Shibuya K, Mizumaki M, Ohsumi H, Yoshida M, Takata M, Kawasaki M, Tokura Y, Arima T, Iwasa Y 2015 *Adv. Electron. Mater.* **1** 1500093
- [13] Zimmers A, Aigouy L, Mortier M, Sharoni A, Wang S, West K, Ramirez J, Schuller I K 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 056601
- [14] Qiu D H, Wen Q Y, Yang Q H, Chen Z, Jing Y L, Zhang H W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 217201 (in Chinese) [邱东鸿, 文岐业, 杨青慧, 陈智, 荆玉兰, 张怀武 2013 物理学报 **62** 217201]
- [15] Wu B, Zimmers A, Aubin H, Ghosh R, Liu Y, Lopez R 2011 *Phys. Rev. B* **84** 241410
- [16] Nakano M, Shibuya K, Okuyama D, Hatano T, Ono S, Kawasaki M, Iwasa Y, Tokura Y 2012 *Nature* **487** 459
- [17] Jeong J, Aetukuri N, Graf T, Schladt T D, Samant M G, Parkin S S 2013 *Science* **339** 1402
- [18] Ji H, Wei J, Natelson D 2012 *Nano Lett.* **12** 2988
- [19] Shibuya K, Sawa A 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1500131
- [20] Jeong J, Aetukuri N B, Passarello D, Conradson S D, Samant M G, Parkin S S 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112** 1013
- [21] Ding W Q, Zhang Z H, Guo Z X, Sui M L 2014 *J. Chin. Electron Microsc. Soc.* **33** 406 (in Chinese) [丁文强, 张振华, 郭振玺, 隋曼龄 2014 电子显微学报 **33** 406]
- [22] Perrine C, Jérôme R, Valérie B, Murielle S, Olivier P, Vivian N, Luca O, Jean S, Hazemann J L, Bottero J Y 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 5101
- [23] Zhang S X, Kim I S, Lauhon L J 2011 *Nano Lett.* **11** 1443
- [24] Gao Y, Cao C, Dai L, Luo H, Kanehira M, Ding Y, Wang Z L 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 8708
- [25] Gao P, Kang Z C, Fu W Y, Wang W L, Bai W D, Wang E G 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 4197
- [26] Wan X G, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205101
- [27] Takeaki Y, Tomonori N, Akira T 2015 *Nat. Commun.* **6** 10104

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

Wang Ze-Lin¹⁾ Zhang Zhen-Hua²⁾ Zhao Zhe¹⁾ Shao Rui-Wen³⁾ Sui Man-Ling^{1)†}

1) (Institute of Microstructure and Properties of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

2) (Innovative Center for Advanced Materials (ICAM), Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

3) (Electron Microscopy Laboratory, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 26 April 2018; revised manuscript received 20 May 2018)

Abstract

Vanadium dioxide (VO_2) is well known for its metal-insulator transition (MIT) at 341 K. Normally, the VO_2 presents a metallic rutile (R) phase above the T_c , but an insulator (monoclinic, M) phase below the T_c . Besides the thermally driven mode, the phase transition can also be triggered electrically, which is common in electron devices like field effect transistors and actuators. Due to the electron correlation, the Mott transition associated with electron-electron interaction as well as the Peierls transition involving electron-lattice interaction are both believed to drive the transition of VO_2 , although the actual MIT mechanism is still under debate in condensed matter physics. The Coulomb screening of the electron hopping can be broken by injecting enough carriers. However, the issue is more complicated in the electrically-triggered MIT of VO_2 due to the Joule heat of current and the carrier injection of field effect. In this work, we study the electrically induced MIT in VO_2 nanowires by *in-situ* transmission electron microscopy (TEM). We build a closed circuit under the TEM by using *in-situ* electric TEM holder to capture the changes of VO_2 in electron structure and phase structure simultaneously. An alternating bias voltage is applied to the VO_2 nanowire while the selected area electron diffraction (SAED) patterns of VO_2 nanowire are recorded using Gatan Oneview[®] fast camera. The current rises or drops suddenly in the current-voltage curve (I - V curve), indicating a phase transition, through which the SAED pattern of nanowire is recoded every 5 ms. By correspondence analysis between the SAED patterns and the I - V data at every moment, a transition state of insulating R phase is observed, which is obviously different from the normal state of the metallic R phase or the insulating M phase. The existence of the insulating R phase indicates that electron structure transforms prior to the phase transition. The decoupling phenomenon reveals a predominant role of electron-electron interaction. Moreover, by feedback strategy of the circuit, the current through the metallic nanowire of VO_2 remains unchanged, and thus keeping the Joule heating in the nanowire constant, the phase transition from metal to insulator does not happen until the voltage decreases to about 1 V. When phase transition to insulator happens in voltage step-down, even stronger Joule heating is generated because of the increased resistance of VO_2 nanowire. Therefore, the VO_2 phase transition is triggered electrically by the carrier injection instead of the Joule heating. The injecting of enough carriers can break the screening effect to activate the electron hopping and initiate the phase transition. The deduction is confirmed by the decoupling phenomenon in the insulating R phase. Additionally, the polarized shift rather than the phase transition of the VO_2 nanowire is observed in the non-contact electric field mode, which also supports the cause of the carrier injection for the electric induced MIT. The results prove the electron-correlation-driven MIT mechanism, or so called Mott mechanism, and open the new way for electron microscopy used to study the electron correlated MIT.

Keywords: vanadium dioxide, metal-insulator phase transition, Mott transition, *in-situ* transmission electron microscopy

PACS: 72.80.Ga, 71.30.+h, 73.63.-b, 68.37.Lp

DOI: 10.7498/aps.67.20180835

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB0700700), the Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51621003), and the Key Project of Beijing Natural Science Foundation, China (Grant No. KZ201310005002).

† Corresponding author. E-mail: milsui@bjut.edu.cn