

## 电场诱导二氧化钒绝缘-金属相变的研究进展

孙肖宁 曲兆明 王庆国 袁扬 刘尚合

### Research progress of metal-insulator phase transition in VO<sub>2</sub> induced by electric field

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 107201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190136

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190136>

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

#### VO<sub>2</sub>金属-绝缘体相变机理的研究进展

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

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

#### 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>

#### 硅基二氧化钒相变薄膜电学特性研究

Researches on the electrical properties of vanadium oxide thin films on Si substrates

物理学报. 2015, 64(1): 017102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.017102>

#### 基于FTO/VO<sub>2</sub>/FTO结构的VO<sub>2</sub>薄膜电压诱导相变光调制特性

Optical modulation characteristics of VO<sub>2</sub> thin film due to electric field induced phase transition in the FTO/VO<sub>2</sub>/FTO structure

物理学报. 2015, 64(19): 198101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.198101>

#### 基于AZO/VO<sub>2</sub>/AZO结构的电压诱导相变红外光调制器

Infrared modulator based on AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure due to electric field induced phase transition

物理学报. 2016, 65(24): 248102 <https://doi.org/10.7498/aps.65.248102>

# 电场诱导二氧化钒绝缘-金属相变的研究进展\*

孙肖宁 曲兆明<sup>†</sup> 王庆国 袁扬 刘尚合<sup>‡</sup>

(陆军工程大学, 电磁环境效应国家级重点实验室, 石家庄 050003)

(2019年1月24日收到; 2019年3月14日收到修改稿)

二氧化钒 ( $\text{VO}_2$ ) 是电子强关联体系的典型代表, 其晶体结构在特定阈值的温度、电场、光照和压力等物理场作用下会发生由单斜金红石结构向四方金红石结构的可逆转变, 从而引发绝缘-金属相变. 其中, 电场诱导  $\text{VO}_2$  绝缘-金属相变后的电导率可提高 2—5 个数量级, 在可重构缝隙天线、太赫兹辐射以及智能电磁防护材料等领域具有广阔的应用前景, 成为近年来人们的研究热点. 首先, 简要概述了  $\text{VO}_2$  发生绝缘-金属相变时晶体结构和能带结构的变化, 进而从电场诱导  $\text{VO}_2$  绝缘-金属相变的研究方法、响应时间、临界阈值场强调控以及相变机理几个方面系统总结和评述了近年来国内外学者在该领域的重要发现和研究进展. 最后, 指出了当前  $\text{VO}_2$  绝缘-金属相变研究存在的问题, 并展望了未来的发展方向.

**关键词:** 二氧化钒, 绝缘-金属相变, 响应时间, 相变机理

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

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190136

## 1 引言

1949年, Motto<sup>[1]</sup> 通过能带理论预测了金属氧化物的绝缘-金属相变 (metal-insulator transition, MIT), 1959年, Morin<sup>[2]</sup> 在贝尔实验室首次发现单晶二氧化钒 ( $\text{VO}_2$ ) 相变现象, 自此  $\text{VO}_2$  相变特性成为凝聚态物理领域关注的重要课题. 实际上, 要实现绝缘体转变成金属导体, 电导率至少要提高 12—14 个数量级, 目前  $\text{VO}_2$  发生绝缘-金属相变后的电导率可提高 2—5 个数量级, 严格意义上讲这种幅度的转变仍属于绝缘体到静电导体或亚导体的变化范围, 但鉴于这种物理现象的新奇和巨大的应用价值, 国内外学者通常仍然称之为绝缘-金属相变. 近年来, 得益于磁控溅射<sup>[3,4]</sup>、分子束外延<sup>[5]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[6]</sup> 以及脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD)<sup>[7,8]</sup> 等多种制备工艺的不断成熟, 特别是原子力显微镜、黑体光谱显微镜、超快相机

技术<sup>[9]</sup> 等先进表征技术的快速发展, 使得国内外科人员从原子水平和纳米尺度认识了  $\text{VO}_2$  的相变过程, 取得了丰硕成果, 并在诸多领域得到了初步应用<sup>[10–12]</sup>. 2011年, 哈佛大学 Yang 等<sup>[13]</sup> 对金属氧化物的超快相变应用进行了报道, 描述了相变材料在场效应开关、光学检测器、非线性电路元件和固态传感器等不同领域的应用. 2016年, 国内何云斌课题组<sup>[14]</sup> 重点对  $\text{VO}_2$  热致相变机理进行了综述, 系统总结了  $\text{VO}_2$  相变物理机制的理论体系以及相关理论体系的实验结果, 为  $\text{VO}_2$  热致相变新材料的设计和研发指明了方向.

2000年, Stefanovich 等<sup>[15]</sup> 首次报道了电场或电子注入触发  $\text{VO}_2$  产生绝缘-金属相变现象, 相比热激励和光照激励, 电场诱导  $\text{VO}_2$  绝缘-金属相变 (E-MIT) 具有反应速度快、加载成本低、便于集成化、小型化和寿命长等优点, 在可重构天线技术<sup>[16–18]</sup>、太赫兹技术<sup>[19–21]</sup>、毫米波相位调制器<sup>[22]</sup>、记忆和神经元计算机技术<sup>[23,24]</sup>、快速开关器件<sup>[25]</sup> 以及智能

\* 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.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: iamqzm3990@163.com

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: liushh@cae.cn

电磁防护材料<sup>[26–29]</sup>等方面具有广阔的应用前景. 2014年欧盟将VO<sub>2</sub>作为“2020地平线”(Horizon 2020)项目之一进行重点资助,并取得了积极进展.

目前,针对VO<sub>2</sub>的电场诱导绝缘-金属相变已经得到了广泛研究,对相变过程中的晶体结构变化已经有了统一的认识(单斜金红石相与四方金红石相之间的可逆转变),且通过不同方法得到了电场作用下的相变响应时间(纳秒级),对于相变机制也从不同角度进行了积极探索,但至今仍缺乏该领域总结性的文章.本文在文献检索、调研和分析的基础上,从晶体结构、研究方法、响应时间、临界阈值场强调控和相变机制等方面系统总结和评述了国内外学者在电场诱导VO<sub>2</sub>绝缘-金属相变领域的研究进展.最后,总结了当前存在的问题并展望了VO<sub>2</sub>的研究前景.

## 2 VO<sub>2</sub> 晶体结构变化

虽然目前为止VO<sub>2</sub>的绝缘-金属相变机理尚无定论,但对其相变前后晶体结构和能带结构变化的认识是统一的,这对于VO<sub>2</sub>相变特性的调控具有一定的指导意义.钒(V)原子在元素周期表中属于过渡族金属元素,在自然界中,金属钒与氧作用,可以形成十分复杂的金属氧化物体系,这些氧化物既能以单一价态存在于钒氧化物之中(如V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等),也能以不同价态混合存在.钒的大部分氧化物具有绝缘-金属相变特性<sup>[30,31]</sup>,其相变性能源于特殊的晶体结构,VO<sub>2</sub>晶体具有四方金红石相(R相)和单斜金红石相(M相)两种不同的晶体构型,单斜晶系结构的对称性属于P2<sub>1</sub>/c空间群,而四方金红石结构的对称性属于P4<sub>2</sub>/mnm空间群.图1给出了VO<sub>2</sub>两种不同的晶体结构图.在R相晶体结构中(图(b)),钒原子接近其中的一个氧原子,故具有一个接近于V:O的键,当VO<sub>2</sub>发生绝缘-金属相变时,R相中a轴上的V-V键两两成对出现,导致晶格扭曲,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°.VO<sub>2</sub>由M相(绝缘态)变为R相(金属态),晶格参数也随之变化, $a_{\text{mono}} = 2c_{\text{tetra}}$ ,  $b_{\text{mono}} = a_{\text{tetra}}$ ,  $c_{\text{mono}} = a_{\text{tetra}} - c_{\text{tetra}}$ <sup>[13]</sup>,M相晶胞大小为R相的两倍,导致块体材料易因膨胀而出现破裂,所以通常人们将这种材料制备成1维或2维结构.

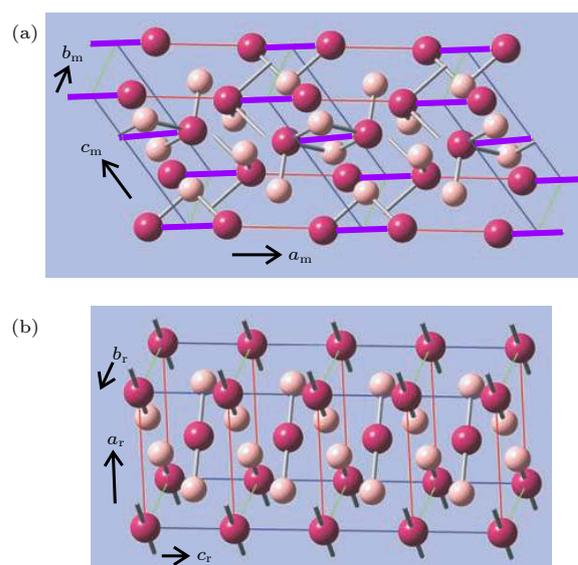


图1 VO<sub>2</sub>晶体结构图<sup>[32]</sup> (a) M相; (b) R相

Fig. 1. Crystal structure of VO<sub>2</sub>: (a) M phase; (b) R phase.

实际上,在VO<sub>2</sub>从绝缘相到金属相转变时,其能带结构同时发生变化.金属态VO<sub>2</sub>费米能级落在 $\pi^*$ 能带与 $d_{//}$ 能带之间的重叠部分,受到外界刺激时, $d_{//}$ 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 $E_g \approx 0.6\text{--}0.7\text{eV}$ ,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<sup>[14]</sup>.而根据Morin理论<sup>[2]</sup>,材料发生相变与否与材料中的临界载流子密度 $n_c$ 有关( $n_c^{1/3}a_H \approx 0.2$ ,其中 $a_H$ 为材料的玻尔半径),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.根据以上分析,从微观角度出发,绝缘-金属相变的调控手段可分为3类:温度控制、带宽控制和带填充控制<sup>[13]</sup>.温度控制是最直接的方法,通过加热或冷却即可实现温度调控;带宽控制可以通过外部或内部压力引起,外部压力包括机械作用力、电场力等,内部应力可通过离子掺杂实现调控效果;带填充控制由供体或受体的浓度决定.

## 3 相变研究方法

随着摩尔定律接近物理瓶颈,电子器件的特征尺寸缩小和性能上升越来越难,亟需一种新型材料,而VO<sub>2</sub>E-MIT过程可在超快时间内完成,电阻率变化大,开关性能优越,是非常具有潜力的替代品.当前,室温下VO<sub>2</sub>的相变电场强度仍高达

MV/m<sup>[33]</sup>, 但得益于制膜工艺的不断进步, VO<sub>2</sub> 的相变研究得到了迅猛发展, 已经可以实现小电压 (电流) 驱动作用的绝缘-金属相变. 通常, 在电场激励下, VO<sub>2</sub> 薄膜相变阈值与电极之间的长度或厚度有关, 根据实际应用和测试需要, 往往希望电极之间的距离尽可能小. 由文献 [34, 35] 可知, 电极间距通常小于 10 μm, 为了降低相变阈值电压, 且便于测试, 通常将 VO<sub>2</sub> 制备成平面结构、三端场效应管结构和三明治结构来开展研究工作.

平面结构 (planar structure) 是指 VO<sub>2</sub> 薄膜的测试或工作电极处于水平方向, 通过调节测试电极之间的距离来控制外加场强的大小. 韩国基础研究实验室 Chae 等<sup>[8]</sup> 利用脉冲激光技术, 在 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基底上制备了 VO<sub>2</sub> 薄膜, 在热作用和电场作用下均测到了相变的发生, 且在 65 °C 时相变幅度高达 10<sup>4</sup> (如图 2 所示). Leroy 等<sup>[36]</sup> 使用阴影蒸发技术制备了基于 VO<sub>2</sub> 薄膜的双端器件 (如图 3(a) 所示), 电极间隙为 125 nm, 明显降低了制备成本和技术要求, 在 68 °C 及 1—2 V 条件下均发生了绝缘-金属相变. 我们课题组也分别通过溶胶-凝胶法和磁控溅射工艺发展了形貌可控、临界温度和场强可调、成功率高的 VO<sub>2</sub> 薄膜制备技术, 对平面型薄膜的电致相变规律及性能调控方法进行了深入研究<sup>[37–39]</sup>.

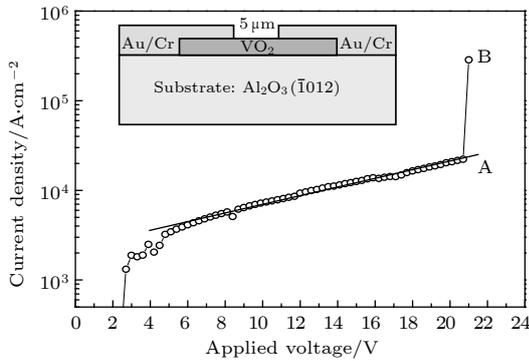


图 2 电场作用下 VO<sub>2</sub> 薄膜中的电流变化曲线<sup>[8]</sup>

Fig. 2. Changes of currents by application of the electric field to VO<sub>2</sub> thin films<sup>[8]</sup>.

与双端 VO<sub>2</sub> 器件相比, 三端场效应管结构<sup>[40]</sup> (three-terminal gated field effect switches) 可明显降低由电流引起热效应的可能性, 有助于阐明 VO<sub>2</sub> E-MIT 过程中电场或焦耳热的作用, 并对开关器件的实际应用有很好的推动作用. Youn 等<sup>[7]</sup> 利用 PLD 法, 在无定形 SiO<sub>2</sub>/Si 结构衬底上, 制备

得到了 VO<sub>2</sub> 薄膜, 并将其设计成场效应管结构 (如图 3(b) 所示), 研究表明: 在最佳生长条件下的 VO<sub>2</sub> 薄膜在临界温度 66.85 °C 附近的电阻变化率约为 10<sup>2</sup> 倍, 当在三端子器件上施加电场时, 源极-漏极电流发生突变, 其两端电压随着栅极电场的变化而改变.

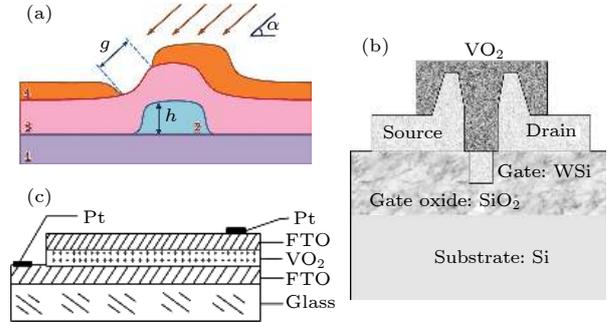


图 3 VO<sub>2</sub> 器件结构示意图 (a) 平面结构<sup>[36]</sup>; (b) 三端场效应管结构<sup>[7]</sup>; (c) 三明治结构<sup>[45]</sup>

Fig. 3. Diagram of VO<sub>2</sub> device structure: (a) Planar structure<sup>[36]</sup>; (b) three-terminal gated field effect switches<sup>[7]</sup>; (c) layered structure<sup>[45]</sup>.

三明治结构 (layered structure) 是使 VO<sub>2</sub> 薄膜处于上下电极层之间<sup>[23,41,42]</sup>, 以厚度取代长度, 这种方法的优点是可以在垂直方向上进行测试<sup>[43]</sup>, 可将测试间隙降至纳米级别, 同时可改变 VO<sub>2</sub> 薄膜的面积, 进而实现对相变阈值电压的调控, 其技术上易实现, 精度上易控制. 哈佛大学 Ruzmetov 等<sup>[44]</sup> 基于磁控溅射技术在导电基板上制备了 100 nm 厚的 VO<sub>2</sub> 薄膜, 并利用电子束光刻技术在薄膜上成功制备了 200 nm 直径的金触点, 使用电端原子力显微镜观察到了垂直方向的电流突变. 国内上海科技大学 Hao 等<sup>[45]</sup> 在 FTO 导电玻璃上制备了 VO<sub>2</sub> 薄膜 (如图 3(c) 所示), 并利用光刻和化学蚀刻技术制备了 FTO/VO<sub>2</sub>/FTO 三明治结构的薄膜, 对其在不同温度和电压条件下的电阻和透光率进行了研究, 结果表明: 在电压作用下, 薄膜具有明显的相变特性, 20 °C 时相变电压为 9.2 V, 相变前后透光率变化 31.4%. 东华大学 He 等<sup>[46]</sup> 报道了三三明治结构 VO<sub>2</sub> 的能隙调制量子阱的负电容行为 (如图 4 所示), 通过测量电容变化来观测 VO<sub>2</sub> 相变现象, 理论计算和实验研究均表明: 器件的负电容变化源于 VO<sub>2</sub> 的 E-MIT 相变, 证实了 VO<sub>2</sub> 仅在电场作用下就发生了 MIT 相变, 为相变研究提供了一个新的研究方法.

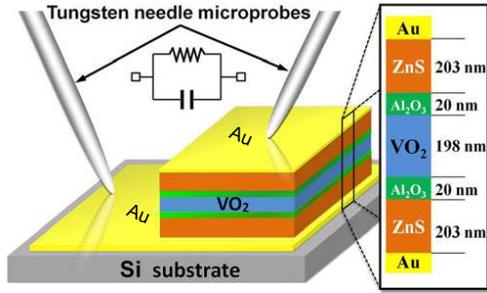


图 4 量子阱结构示意图 (内嵌图为量子阱结构的电容器件模型)<sup>[46]</sup>

Fig. 4. Schematic of quantum well structure (inset shows a capacitance device model for the quantum well structure)<sup>[46]</sup>.

#### 4 相变响应时间

研究认为 VO<sub>2</sub> 相变可在亚皮秒时间内完成<sup>[13]</sup>, 是制备高性能逻辑器件和存储设备的优秀材料, 相变时间为 VO<sub>2</sub> 晶体结构完成转变的时间, 与之不同的是响应时间为材料对外界刺激做出相应变化的时间, 即 VO<sub>2</sub> 在电压作用下完成从绝缘态到金属态的转变, 电导率实现 3—5 个数量级的变化, 是 VO<sub>2</sub> 器件性能的决定性因素. 脉冲激励是一种比较直接和具有说服力的测试方法, 在电磁防护器件的测试过程中被普遍应用. Leroy 等<sup>[36]</sup> 在 VO<sub>2</sub> 薄膜的电极两端施加短脉冲 (如图 5 所示), 可以看出 VO<sub>2</sub> 器件开关时间 (VO<sub>2</sub> 两端电压由最大值的 10% 到 90% 的时间) 处于 4.5—5 ns 之间, 哈佛大学 Zhou 等<sup>[23]</sup> 研究认为, 在室温下 VO<sub>2</sub> 在脉冲作用下的响应时间小于 2 ns, 恢复时间也处于纳秒级, 并获得了大于 2 个数量级的变化率, 经 2000 次重复测试后性能不下降, 具有非常好的耐用性.

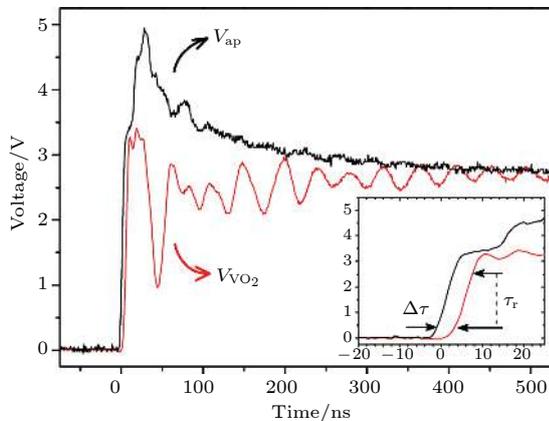


图 5 短脉冲响应曲线<sup>[36]</sup>

Fig. 5. Response curve of short pulse<sup>[36]</sup>.

Chae 等<sup>[47]</sup> 使用方波脉冲进行相变响应时间测试, 更具有说服力, 其使用 Sawyer-Tower 电路 (如图 6(a) 所示), 在器件两端施加开关电压脉冲 (如图 6(b) 所示). 在 VO<sub>2</sub> 薄膜中观察到脉冲电压高于 7.1 V 时, 材料发生绝缘-金属相变, 并通过大量实验观察到, 当开关脉冲电压超过阈值电压时, 材料即发生相变, 并指出由于在薄膜材料中金属和绝缘状态的不均匀性, 观察 MIT 本征开关时间是不可能的, 故其通过线性拟合法, 考虑测量的电流响应的延迟时间和上升时间, 经理论推导得出: 随着外部负载电阻降至零, 其开关时间应处于纳秒级.

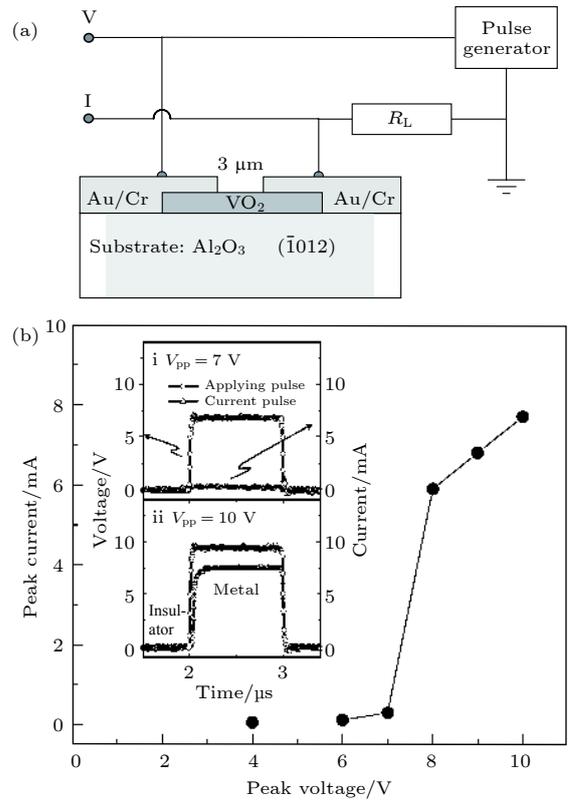


图 6 (a) Sawyer-Tower 测试电路; (b) 方波脉冲电压与峰值电流关系图 (内嵌图为加载 7 V 和 10 V 开关电压时的电压和电流曲线)<sup>[47]</sup>

Fig. 6. (a) Sawyer-Tower test circuit; (b) peak current as a function of square wave pulse voltage (the inset illustrates voltage and current curves using applied switching pulses of 7 V and 10 V)<sup>[47]</sup>.

#### 5 相变临界阈值场强调控方法

VO<sub>2</sub> 在电场 (电压) 激励下发生 MIT 相变, 具有响应速度极快 (小于 1 ns)<sup>[48]</sup>、相变特性可重复 (20 亿次性能不降) 等特点, 均符合快速响应材料、智能电磁屏蔽材料等实际应用的要求, 但在应用过

程中仍然面临相变临界阈值场强度高(约 2 MV/m)<sup>[23]</sup>的问题, 所以降低 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变阈值场强是研究的一个重点. 目前关于电场诱导 VO<sub>2</sub> 相变调控方法的研究还相对较少, 通过前面的分析表明: 载流子浓度、能带和晶体结构的变化是 VO<sub>2</sub> 发生相变的微观因素, 而现有研究成果已经表明通过离子掺杂和应力调节等手段可以增加载流子的浓度, 降低 VO<sub>2</sub> 的费米能级, 使其越易发生相变, 最终达到相变. 虽然对这些因素变化的直接驱动方式还不能确定, 但现有研究成果已经能够对 VO<sub>2</sub> 相变的临界阈值场强调控进行指导. 另外, 从晶型角度出发, 热致相变和电致相变均是由低温单斜畸变金红石相 (M 相) 向高温四方金红石相 (R 相) 转变. 我们研究发现: 当 VO<sub>2</sub> 薄膜中 Mo<sup>6+</sup> 掺杂浓度从 1% 提高到 3% 时, 相变临界场强由 1.05 MV/m 下降为 0.45 MV/m, 与 Mo<sup>6+</sup> 掺杂对相变温度的调控效应类似, 因此热致相变调控方法对电致相变的调控具有一定的参考价值<sup>[49]</sup>. 实际上, 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<sup>[50]</sup> 均可对热致相变进行调控, 甚至可将相变温度降至室温, 具有巨大的实际应用价值.

离子掺杂法是一种能有效改变 VO<sub>2</sub> 相变临界阈值场强的方法, 是目前研究最为深入、效果最好的方法. 离子掺杂后绝缘态 VO<sub>2</sub> d<sub>||</sub> 和 π\* 轨道交叠增加, 相变阈值场强会有所降低. 离子掺杂的方式有两种, 一是目前报道较多的阳离子掺杂, 如 Mo<sup>6+</sup><sup>[51]</sup>, Ta<sup>5+</sup><sup>[52]</sup>, Cr<sup>3+</sup><sup>[53]</sup>; 二是阴离子掺杂, 即氧位掺杂, 目前研究较少, 仅有 F<sup>-</sup> 离子掺杂有报道<sup>[54]</sup>, 也有学者探索进行了多种离子共掺杂法<sup>[55]</sup>. Lu 等<sup>[56]</sup> 用 sol-gel 法掺杂, 向 VO<sub>2</sub> 薄膜中分别掺入了 Li<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> 和 P<sup>5+</sup> 离子, 结果发现: Li<sup>+</sup> 可以使薄膜相变阈值场强变低, 相反的 Al<sup>3+</sup> 却使其相变阈值场强升高, 而 P<sup>5+</sup> 对薄膜相变温度几乎没有影响. Jin 等<sup>[57]</sup> 用反应溅射法制备了 W<sup>6+</sup> 掺杂的 VO<sub>2</sub> 多晶薄膜的, 检测发现每掺 1% 的 W<sup>6+</sup> 可使薄膜相变温度降低 24 °C. 国内上海理工大学张娇等<sup>[42]</sup> 在掺氟 SnO<sub>2</sub>(FTO) 导电玻璃基底上同样制备了高质量的掺钨 VO<sub>2</sub> 薄膜, 并测得其阈值电压为 4.2 V, 明显低于非掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜的阈值电压 (6 V). 综合上述文献可知, 选择掺杂离子时, 如果是阳离子, 则选择离子半径比 V<sup>4+</sup> 大、化合价比 V<sup>4+</sup> 高的, 如 W<sup>6+</sup><sup>[58]</sup>. 相反, 如果引入的是半径小、价态低、外层

没有 d 轨道的离子, 如 Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup> 时, 则会使相变温度升高. 通常在 VO<sub>2</sub> 薄膜中掺杂的离子有 W<sup>6+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, F<sup>-</sup>, Cr<sup>3+</sup> 等, 而掺杂 W<sup>6+</sup> 对降低 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变阈值场强效果最佳<sup>[59]</sup>. 事实上, 在不掺杂其他元素的情况下, 可以通过改变 VO<sub>2</sub> 制备工艺, 如控制退火时间等, 实现多价态共存, 来调控薄膜的临界电场阈值, 因为外部电场强度不改变的前提下, 常温金属态钒氧化物的加入会增加 VO<sub>2</sub> 薄膜的电阻值, 而电阻的降低会引起薄膜中载流子浓度的提高, 从而降低费米能级, 达到降低 VO<sub>2</sub> 相变电场阈值的效果, 实现调控 VO<sub>2</sub> 薄膜相变电场的目的. 我们课题组研究发现: 当退火时间小于 10 h 时, 薄膜为 VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等多种价态氧化物的共存状态, 随着退火时间的缩短, 相变临界场强由 1.8 MV/m 降到 0.4 MV/m, 降低约 3/4, 调控作用明显, 这对扩展电场诱导 VO<sub>2</sub> 相变的应用范围有深远的意义<sup>[49]</sup>.

两个或更多激励组合同样能够对 VO<sub>2</sub> 相变阈值产生调节作用<sup>[13]</sup>, 我们课题组在研究温度变化对 VO<sub>2</sub> 薄膜材料相变影响规律时, 提出了多物理场共同作用来调控 VO<sub>2</sub> 薄膜材料相变阈值的方法<sup>[60]</sup>. 当环境温度从 63.5 °C 上升到 66 °C 时, 相变场强阈值从 0.17 MV/m 下降到 0.065 MV/m (如图 7 所示), 同样的, 随着外部电场强度由 0.075 MV/m 增加到 0.2 MV/m 时, 相变温度从 66 °C 降低到 63.5 °C (如图 8 所示). 电子科技大学 Liao 等<sup>[61]</sup> 通过实验也得到了类似的结果, 他们利用有机分子束外延 (organic molecular beam epitaxy, OMBE) 技术在蓝宝石衬底上生长出高质量的二氧化钒单晶薄膜, 并对不同温度下的相变电压值进行了测

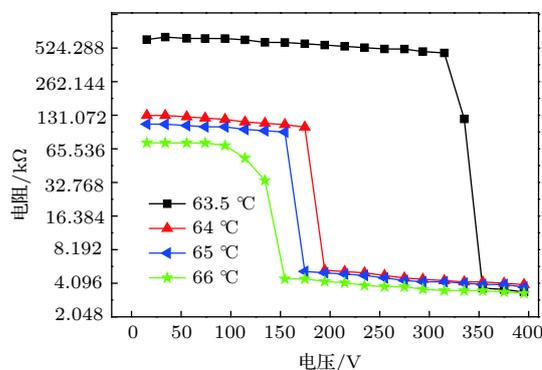


图 7 VO<sub>2</sub> 薄膜温度调控相变电场曲线图 (电极间距 5 mm)<sup>[60]</sup>

Fig. 7. MIT electric field curve controlled by temperature for VO<sub>2</sub> thin film (the electrode spacing is 5 mm) <sup>[60]</sup>.

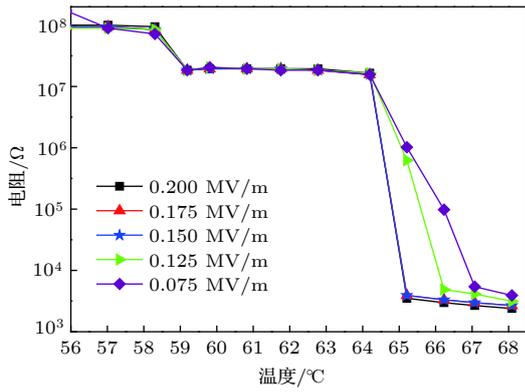


图 8 电场强度调控相变温度的关系图<sup>[60]</sup>

Fig. 8. MIT temperature curve controlled by electric field intensity<sup>[60]</sup>.

试, 结果表明相变电压在 50—65 °C 之间时, 随着温度升高, 相变电压逐渐降低, 温度升至 70 °C 之后, VO<sub>2</sub> 薄膜变为金属态, 失去相变特性. 根据 Mott 相变的观点<sup>[1]</sup>, 当电子关联能与 d<sub>||</sub> 能带宽度可比拟且 B/U 比值变大到一定程度使, 分裂的 d<sub>||</sub> 带变成半满的 d<sub>||</sub> 带, 变为金属相, 即完成相变. 所以总体表现为随着温度的升高, 达到相变的外加临界电场的值在不断的减小.

上述 3 种方法对相变临界阈值场强的调控作用都比较明显, 但在调控过程中均出现了电阻变化率减少的现象, 而从晶体结构角度分析, VO<sub>2</sub> 的相变过程是晶体结构中键角和键长变化的结果, 现有的调控方法是提前对键角和键长进行了预设计, 从而实现相变阈值场强的调控, 但同时也降低了电阻率的变化幅度. 如何能够在尽可能保持原有变化率的同时, 降低相变电压阈值是下一步的研究难点, 且上述调控方法对电场诱导 VO<sub>2</sub> 相变临界场调控规律仍需进一步深入研究.

## 6 相变机理探究

VO<sub>2</sub> 作为一种人们广泛关注的强关联体系, 在受到外加物理场作用的相变反应过程非常复杂. 2016 年国内湖北大学何云斌课题组<sup>[14]</sup> 曾对相变物理机理进行了总结, 综述了 VO<sub>2</sub> 发生相变的 3 种理论体系, 分别为: 电子关联驱动相变 (Mott 相变)、结构驱动相变 (Peierls 转变) 以及电子关联和结构共同驱动相变, 但目前仍没有统一的认识. 电场诱导 VO<sub>2</sub> 相变响应时间快, 影响因素多, 对测试方法和测试仪器要求较高, 且研究时间短, 其相变

机制同样处于探索研究阶段, 当前主流观点包括焦耳热机制和纯电场机制.

焦耳热机制是指因电压作用而产生焦耳热触发材料相变, 导致电阻发生突变, 这种观点认为电场诱导 VO<sub>2</sub> 相变的本质是一种因电场作用产生焦耳热而触发热能驱动电阻急剧变化现象, 焦耳热是 VO<sub>2</sub> 发生绝缘-金属相变的根本原因. 美国惠普实验室的 Kumar 等<sup>[62]</sup> 采用多种先进技术手段观察发现: 在相变前 VO<sub>2</sub> 薄膜局部产生桥接电极的金属相“导电丝”, 并随着电流的增大逐步加宽, 最终实现整个材料的“导通”, 并在导通瞬间出现局部温度跳跃. Freeman 等<sup>[63]</sup> 利用纳米级高透力 X-ray 也同样观测到了导电金属纤维的出现. 从导电丝再现的角度分析焦耳热的作用, 美国 Singh 等<sup>[64]</sup> 利用逐步水热法制备了单晶 VO<sub>2</sub> 纳米纤维, 并将单个 VO<sub>2</sub> 纳米纤维喷射在基底上 (如图 9 所示), 通过对器件两端电压和电流信号的测量, 发现在相变过程中, 同样从微观角度发现 VO<sub>2</sub> 纤维中首先形成随机电阻网络, 然后才出现“雪崩”, 即相变, 随后对电流信号进行了谐波分析, 发现在转变过程中也不存在类似于 Poole-Frenkel-Like 的纯电场诱导的相变现象, 证明了焦耳热的主要作用. 在宏观尺度上, Bongjin 等<sup>[65]</sup> 通过实验计算得出 VO<sub>2</sub> 相变起始电压的平方与环境温度具有相关性, 并发现 VO<sub>2</sub> 在发生相变之后, 仍有部分绝缘状态的 VO<sub>2</sub> 存在, 被认为是焦耳热的不均匀性造成的. 2016 年, Li 等<sup>[66]</sup> 则利用计算机仿真技术进一步证

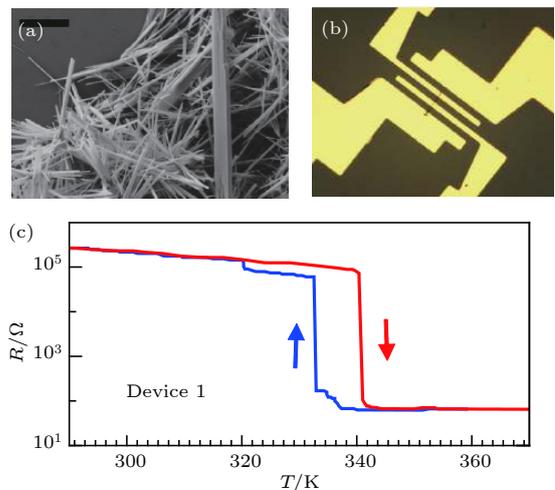


图 9 (a) VO<sub>2</sub> 纳米纤维; (b) 测试器件; (c) 温度响应曲线<sup>[64]</sup>

Fig. 9. (a) VO<sub>2</sub> nanofibers; (b) test device; (c) curve of temperature response.<sup>[64]</sup>

实了焦耳热的作用,研究了不同温度阶段下直流和脉冲电压相变特性,认为导致  $\text{VO}_2$  发生相变的电功率随温度的增加而线性减少,模拟结果与实验结果完全相同,因此认为电场诱导  $\text{VO}_2$  相变完全是由热效应引发,并指出其他文献中的数据差异是因为衬底加热较慢造成的.

电场机制也称为 Mott 绝缘体的莫特齐纳击穿现象<sup>[67,68]</sup>,当外部强电场激发  $\text{VO}_2$  薄膜发生相变时,将以注入载流子的方式或者增大电子密度的方式,使  $\text{VO}_2$  晶体内部电子间关联能和费米能级发生变化,而当电子间关联能与费米能级满足一定条件时, $\text{VO}_2$  薄膜则会发生绝缘-金属相变.这种机制认为  $\text{VO}_2$  薄膜的相变过程为其包含的所有颗粒在电场作用下发生相变的共同作用结果,不同晶粒相变电压具有微小差异,随着电压的升高, $\text{VO}_2$  薄膜颗粒逐步转变为金属相,当足够数量的晶粒转变为金属相时,孤立金属颗粒相互连接,从而完成绝缘-金属相变<sup>[69,70]</sup>.天津大学梁继然等<sup>[71]</sup>根据上述理论,通过实验进行了验证.电容结构(三明治结构)可通过隔离电流作用来研究相变过程中电场的作用,这是研究电场作用的最佳选择,东京大学的 Matsunami 等<sup>[72]</sup>通过电容结构对  $\text{VO}_2$  薄膜加载 0—3 V 电压实现了  $\text{VO}_2$  的相变,并通过热平衡方程计算出在相变过程中温度变化仅为 3.8 °C,不足以引起晶粒的相变发生.国内 He 等<sup>[46]</sup>利用这一结构,严格控制了实验  $\text{VO}_2$  薄膜中的电流产生,因此相变过程中产生的焦耳热完全可忽略不计,同样观察到了相变的发生,这些结果都有力地证明了  $\text{VO}_2$  MIT 可完全仅由外部电场引起.近期,美国宾夕法尼亚大学的 Shi 和 Chen<sup>[73]</sup>从动力学角度出发,制定了一个相位场理论模型,模拟了理想化的等温 MIT 相变过程,证明了电流可以通过引起电子相关性弱化效应实现几纳秒时间内的电阻突变.文献<sup>[15,36]</sup>利用反证法验证了电热模型与实验结果的矛盾所在,基于电热模型计算出相变过程中理论时间高出实际相变时间(小于 5 ns)数十倍.Zhou 等<sup>[23]</sup>通过对比文献<sup>[74]</sup>和<sup>[33]</sup>,也发现了同样的结果.2018年,北京工业大学王泽霖等<sup>[9]</sup>对  $\text{VO}_2$  纳米线开展了测试研究,通过控制测试电路中的最大电流,使产生的焦耳热不随两端电势差的降低而减小,证明单晶  $\text{VO}_2$  纳米线在由高温相 R 到低温相  $M_1$  相变瞬间,并不是焦耳热变化导致的热致相变过程.Gopalakrishnan 等<sup>[75]</sup>利用

Comsol 仿真软件对文献报道的实验进行了计算机仿真,模拟结果表明:由  $\text{VO}_2$  器件“关闭”状态下的漏电流引起的焦耳热,引发的温度上升小于 10 °C,不足以触发 MIT,文献<sup>[76]</sup>则利用了德拜特征温度与压力之间的线性关系实验证明了焦耳热机制的缺陷,其在室温、2 GPa 静水压力下研究了电场引起的电阻突变(EIRS),但实验结果发现不同于热引起的低电阻状态(T-LRS),电场引起的低电阻状态(E-LRS)中的电阻对静水压力不敏感,且随着压力的增加 E-LRS 的临界电流增加,但临界电压不变,说明外界压力使得  $\text{VO}_2$  体积变小键长缩短,但外力压力作用下的结晶结构变化并没有影响到临界阈值场强,说明晶体结构变化不是影响相变阈值场强的决定性因素.上述研究表明:利用电热模型在解释电场诱导相变现象中仍存在不足,进而说明  $\text{VO}_2$  的电场诱导相变机制更容易给出合理的解释.而 Joushaghani 等<sup>[77]</sup>则认为相变电路的开启源于电场诱导作用,但导电通路打开后金属相的维持依靠焦耳热作用,且在由金属相向绝缘相转变过程中焦耳热起主导作用,这种观点认为在  $\text{VO}_2$  相变过程中,首先发生 Mott 型结构转变,而后进行 Peierls 型结构转变,整个相变过程中两种相变机制都在发挥作用.

目前,关于  $\text{VO}_2$  绝缘-金属相变物理机制的争论仍然没有结束,不同相变机制之间存在何种内在联系尚无统一认识,迫切需要理论物理和材料领域的专家学者开展深入研究.

## 7 结 语

$\text{VO}_2$  因其出色的绝缘-金属相变特性,已经成为凝聚态物理的一个研究重点,其电场诱导绝缘-金属相变能够在飞秒时间内完成由绝缘态到金属或类金属态的可逆转变,虽然实际宏观测得的相变响应时间为纳秒级,且相变机制还存在争议,但其优异的特性使得国内外学者对其广阔的应用前景寄予厚望,为推进产品化应用做出了许多卓有成效的努力.总结近些年来有关  $\text{VO}_2$  绝缘-金属相变的研究工作,可以得出以下结论:

1)  $\text{VO}_2$  在电场诱导下具有显著的场致绝缘-金属相变行为或导电开关特性,且相变响应时间宏观体现为纳秒级,这种超快、可逆的优异性能为其在强电磁场环境下实现电子系统的智能化电磁防护

提供了可能,特别是对具有电磁信息收/发功能的信息设备的自适应电磁防护具有独特优势.

2) 通过离子掺杂、多价态钒氧化物共混以及多物理场协同作用等方法对 VO<sub>2</sub> 晶体薄膜材料的临界场实现了有效调控,为该类材料在不同应用场景下的实际运用奠定了技术基础.然而,电场诱导 VO<sub>2</sub> 相变临界阈值场强仍然很高,达 MV/m 数量级,这对于材料的应用是不利的,如何解决这个矛盾、如何开展不同调控方法的综合应用是下一步需要认真研究的课题.

3) 目前制备的 VO<sub>2</sub> 晶体薄膜材料在电场诱导绝缘-金属相变之后的电导率仍然不高,致使其在开关元件和自适应电磁防护应用方面还有限制,但可以预期,随着材料制备工艺水平的不断提升和相变物理机制的深入研究,通过工艺参数改进以及多种性能调控手段的综合利用,实现 VO<sub>2</sub> 材料在高性能传感器、可重构缝隙天线、太赫兹辐射以及智能电磁防护领域的应用是可能的.

## 参考文献

- [1] Mott N F 1949 *Proc. Phys. Soc.* **62** 416
- [2] Morin F 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [3] Fuls E, Hensler D, Ross A 1967 *Appl. Phys. Lett.* **10** 199
- [4] Chen P Z, Li Y, Jiang W, Xu T T, Wu Z Y, Zhang J, Liu Z M 2017 *Semiconductor Technology* **42** 387 (in Chinese) [陈培祖, 李毅, 蒋蔚, 徐婷婷, 伍征义, 张娇, 刘志敏 2017 纳米技术 **42** 387]
- [5] Tashman J, Lee J, Paik H, Moyer J, Misra R, Mundy J, Spila T, Merz T, Schubert J, Muller D 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063104
- [6] Chae B G, Kim H T, Yun S J 2008 *Electrochem. Solid-State Lett.* **11** D53
- [7] Youn D H, Lee J W, Chae B G, Kim H T, Maeng S L, Kang K Y 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1407
- [8] Chae B G, Youn D H, Kim H T, Maeng S, Kang K Y 2003 *Mater. Sci.* **103** 11616
- [9] Wang Z L, Zhang Z H, Zhao Z, Shao R W, Sui M L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 177201 (in Chinese) [王泽霖, 张振华, 赵喆, 邵瑞文, 隋曼龄 2018 物理学报 **67** 177201]
- [10] Golan G, Axelevitch A, Sigalov B, Gorenstein B 2003 *Microelectron. J.* **34** 255
- [11] Chen S, Ma H, Dai J, Yi X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **101** 117
- [12] 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]
- [13] Yang Z, Ko C, Ramanathan S 2011 *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** 337
- [14] 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]
- [15] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 8837
- [16] Anagnostou D E, Teeslink T S, Torres D, Sepulveda N 2016 *IEEE International Symposium on Antenna and Propagation* Pajardo, June 26-July 1 2016, p1055
- [17] Ding F, Zhong S M, Bozhevolnyi S I 2018 *Adv. Optical Mater.* **2018** 1701204
- [18] Anagnostou D E, Goussetis G, Torres D, Sepulveda N 2017 *International Workshop on Antenna Technology: Small Antennas, Innovative Structures, and Applications (iWAT)* Athens, Greece, May 01, 2017 p146
- [19] Solyankin P M, Esaulkov M N, Sidorov A Y, Shkurinov A P, Luo Q, Zhang X C 2015 *40th International Conference on Infrared Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz)* Fajardo, Aug. 23–28 2015, p2162
- [20] Sun D D, Chen Z, Wen Q Y, Qiu D H, Lai W E, Dong K, Zhao B H, Zhang H W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017202 (in Chinese) [孙丹丹, 陈智, 文岐业, 邱东鸿, 赖伟恩, 董凯, 赵碧辉, 张怀武 2013 物理学报 **62** 017202]
- [21] Vitale W A, Tamagnone M, Émond N, Drogoff B L, Capdevila S, Skrivervik A, Chaker M, Mosig J R, Ionescu A M 2017 *Nature* **7** 41546
- [22] Hashemi M R, Yang S, Jarra M, Wang T Y, Sepulveda N 2015 *IEEE International Symposium on Antennas and Propagation & USNC/URSI National Radio Science Meeting* Vancouver, BC, Canada, July 19-24 2015 p77
- [23] Zhou Y, Chen X, Ko C, Yang Z, Mouli C, Ramanathan S 2013 *IEEE Electron Dev. Lett.* **34** 220
- [24] Valle J, Kalcheim Y, Trastoy J, Charnukha A, Basov D N, Schuller I K 2017 *Phys. Rev. Applied* **8** 054041
- [25] Won S, Lee S Y, Hwang J, Park J, Seo H 2017 *Electron. Mater. Lett.* **14** 14
- [26] Lu P, Qu Z M, Wang Q G, Wang Y, Cheng W 2018 *e-Polymers* **18** 85
- [27] Qu Z M, Lu P, Yuan Y, Wang Q G 2018 *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **301** 012013
- [28] Lei Y S, Sun L J 2012 *Modern Industrial Economy and Informationization* **18** 74 (in Chinese) [雷忆三, 孙丽君 2012 现代工业经济和信信息化 **18** 74]
- [29] Liu J W, Wang J J, Xu B C 2017 *Journal of Functional Materials* **48** 10029 (in Chinese) [刘嘉玮, 王建江, 许宝才 2017 功能材料 **48** 10029]
- [30] Stefanovich G, Pergament A, Kazakova E 2000 *Tech. Phys. Lett.* **26** 478
- [31] Karakotsou C, Kalomirois J, Haniias M, Anagnostopoulos A, Spyridelis J 1992 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **45** 11627
- [32] Baum P, Yang D S, Zewail A H 2007 *Science* **318** 788
- [33] Wu B, Zimmers A, Aubin H, Ghosh R, Liu Y, Lopez R 2011 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **84** 241410
- [34] Kim H T, Chae B G, Youn D H, Kim G, Kang K Y, Lee S J, Kim K, Lim Y S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 242101
- [35] Kim H T, Kim B J, Choi S, Chae B G, Lee Y W, Driscoll T, Qazilbash M M, Basov D 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 023702
- [36] Leroy J, Crunteanu A, Bessaudou A, Cosset F, Champeaux C, Orlianges J C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 213507
- [37] Li A, Wang Q G, Wang T, Wang Y, Cheng W 2016 *Ordnance Material Science and Engineering* **39** 52 (in Chinese) [李昂, 王庆国, 王腾, 王研, 成伟 2016 兵器材料科学与工程 **39** 52]
- [38] Shan S H, Wang Q G, Qu Z M, Cheng W, Li A 2017 *Advances in Engineering Research* **110** 129
- [39] Sun X N, Wang Q G, He C A, Qu Z M 2018 *3rd International Conference on Materials Science Resource and Environment Engineering* Chongqing, October 26-28, 2018 p030001-1
- [40] Nakano M, Shibuya K, Okuyama D, Hatano T, Ono S,

- Kawasaki M, Iwasa Y, Tokura Y 2012 *Nature* **487** 459
- [41] Chu Q Q, Song Z Y, Liu Q H 2018 *Appl. Phys. Express* **11** 082203
- [42] 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]
- [43] Cho C R, Cho S, Vadim S, Jung R, Yoo I 2006 *Thin Solid Films* **495** 375
- [44] Ruzmetov D, Gopalakrishnan G, Deng J, Narayanamurti V, Ramanathan S 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 50
- [45] Hao R, Li Y, Liu F, Sun Y, Tang J, Chen P, Jiang W, Wu Z, Xu T, Fang B 2016 *Infrared Phys. Tech.* **75** 82
- [46] He X F, Xu J, Xu X, Gu C, Chen F, Wu B, Wang C, Xing H, Chen X, Chu J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 093106
- [47] Chae B G, Kim H T, Youn D H, Kang K Y 2005 *Physica B* **369** 76
- [48] Michael F B, Buckman A B, Rodger M W, Thierny L, Patrick G, Alain B 1995 *J. Appl. Phys.* **79** 2404
- [49] Shan S H, Wang Q G, Qu Z M, Cheng W, Li A 2018 *Mater. Rev.* **32** 870 (in Chinese) [山世浩, 王庆国, 曲兆明, 成伟, 李昂 2018 材料导报 **32** 870]
- [50] Wang Q G, He C A, Qu Z M, Shan S H, Li A, Cheng W, Wang Y 2018 *Safety and EMC* **4** 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 **4** 14]
- [51] Chen F, Huang K, Gu C C, Xu X F 2016 *Journal of Donghua University, Natural Sciences* **42** 131 (in Chinese) [陈飞, 黄康, 顾聪聪, 徐晓峰 2016 东华大学学报 (自然科学版) **42** 131]
- [52] Fu X C, Li J H, Xie J S, Yuan N Y 2010 *Infrared Technology* **32** 173 (in Chinese) [付学成, 李金华, 谢建生, 袁宁一 2010 红外技术 **32** 173]
- [53] Ji C H, Wu Z M, Wua X F, Wang J, Liu X C, Gou J, Zhou H X, Yao W, Jiang Y D 2018 *Appl. Surf. Sci.* **455** 622
- [54] Dai L, Chen S, Liu J J, Gao Y F, Zhou J D, Chen Z, Cao C X, Luo H J, Kanehira M 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 11723
- [55] Lv W Z, Huang D Z, Luo Z K, Liu B 2015 *Journal of Shenzhen University Science and Engineering* **32** 385 (in Chinese) [吕维忠, 黄德贞, 罗仲宽, 刘波 2015 深圳大学学报理工版 **32** 385]
- [56] Lu S W, Hou L S, Gan F X 1999 *Thin Solid Films* **353** 40
- [57] Jin P, Nakao S, Tanemura S 1998 *Thin Solid Films* **324** 151
- [58] Zhang K K, Pan G Y, Dang Y Y, Qi W Y, Liu Q, Li Y B, Liu J C 2017 *3rd Annual 2017 International Conference on Sustainable Development (ICSD2017)* Tianjin, China, July 14-16, 2017 p164
- [59] Rajeswaran B, Umarji A M 2016 *AIP Advances* **6** 035215
- [60] Shan S H, Wang Q G, Qu Z M 2017 *Ordinance Material Science and Engineering* **40** 40 (in Chinese) [山世浩, 王庆国, 曲兆明 2017 兵器材料科学与工程 **40** 40]
- [61] Liao G M, Chen S, Fan L L, Chen Y L, Wang X Q, Ren H, Zhang Z M, Zou C W 2016 *AIP Advances* **6** 045014-1
- [62] Kumar S, Pickett M D, Strachan J P, Gibson G, Nishi Y, Williams R S 2013 *J. Adv. Mater.* **25** 6128
- [63] Freeman E, Stone G, Shukla N, Paik H, Moyer J A, Cai Z, Wen H, Engel-Herbert R, Schlom D G, Gopalan V 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263109
- [64] Singh A, Horrocks G, Marley P M, Shi Z, Banerjee S, Sambandamurthy G 2015 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **92** 155121
- [65] Bongjin S M, Yoon J, Mo S K, Chen K, Nobumichi T, Dejoice C, Kunz M, Liu Z, Park C, Moon K, Ju H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 061902
- [66] Li D, Sharma A A, Gala D K, Shukla N, Paik H, Datta S, Schlom D G, Bain J A, Skowronski M 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 12908
- [67] Stoliar P, Rozenberg M, Janod E, Corraze B, Tranchant J, Cario L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 045146
- [68] Gray A X, Hoffmann M C, Jeong J, Aetukuri N P, Zhu D, Hwang H Y, Brandt N C, Wen H, Sternbach A J, Bonetti S, Reid A H, Kukreja R, Graves C, Wang T, Granitzka P, Chen Z, Higley D J, Chase T, Jal E, Abreu E, Liu M K, Weng T C, Sokaras D, Nordlund D, Chollet M, Alonso-Mori R, Lemke H, Glowonia J M, Trigo M, Zhu Y, Ohldag H, Freeland J W, Samant M G, Berakdar J, Averitt R D, Nelson K A, Parkin S S P, Dürr H A 2018 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **98** 045104
- [69] Rozen J, Lopez R, Haglund R F, Feldman L C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 081902
- [70] Qazilbash M M, Brehm M, Chae B G, Ho P C, Andreev G O, Kim B J, Sun J Y, Balatsky A V, Maple M B, Keilmann F, Kim H T, Basov D N 2007 *Science* **318** 1750
- [71] Liang J R, Hu M, Kan Q, Hou S B, Liang X Q, Chen H D 2012 *Nanotechnology and Precision Engineering* **10** 160 (in Chinese) [梁继然, 胡明, 阚强, 后顺保, 梁秀琴, 陈弘达 2012 纳米技术与精密工程 **10** 160]
- [72] Matsunami D, Fujita A 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 4494
- [73] Shi Y, Chen L Q 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 014059
- [74] Zhang Y, Ramanathan S 2011 *Solid-State Electron.* **62** 161
- [75] Gopalakrishnan G, Ruzmetov D, Ramanathan S 2009 *J. Mater. Sci. Lett.* **44** 5345
- [76] Sakai J, Kurisu M 2008 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **78** 033106
- [77] Joushaghani A, Jeong J, Paradis S, Alain D, Stewart Aitchison J, Poon J K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 221904

# Research progress of metal-insulator phase transition in VO<sub>2</sub> induced by electric field\*

Sun Xiao-Ning    Qu Zhao-Ming<sup>†</sup>    Wang Qing-Guo  
Yuan Yang    Liu Shang-He<sup>‡</sup>

(National Key Laboratory on Electromagnetic Environment Effects, Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China)

(Received 24 January 2019; revised manuscript received 14 March 2019)

## Abstract

Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) is a typical representative of strongly correlated electronic systems, which undergoes a reversible transition from the insulator phase to metal phase, induced by a certain threshold for each of temperature, electric field, illumination and pressure. The crystal structure of VO<sub>2</sub> will undergo a reversible transition from monoclinic structure to tetragonal rutile structure when the phase transition happens, which is considered as the microscopic mechanism of VO<sub>2</sub> metal-insulator transition (MIT). The conductivity of VO<sub>2</sub> can be increased by 2–5 orders of magnitude when the MIT is induced by electric field, which makes VO<sub>2</sub> possess good application prospects in the fields of restructurable slot antenna, terahertz radiation, intelligent electromagnetic protection materials, etc. Therefore, the reversible metal-insulator phase transition in VO<sub>2</sub>, induced by electric field, has long been a research hotspot, which however, has been seldom reported. Firstly, in this paper, the changes of the crystal structure and energy band structure of VO<sub>2</sub> during MIT are introduced briefly. The methods of regulating the phase transition are given, including temperature control, bandwidth and band-filling control. Then, the important discovery and research progress of VO<sub>2</sub> MIT induced by electric field based on the research method, response time, critical threshold field and phase transition mechanism are summarized and reviewed comprehensively. The method of studying the VO<sub>2</sub> phase transition relates to its structure, including planar structure, three-terminal gated field effect switch and sandwiched layer structure. The sandwich layer structure is more suitable for investigating the MIT characteristics of VO<sub>2</sub> in experimental stage because of its structural advantage of preparation and test. The response time of VO<sub>2</sub> MIT can be completed in nanoseconds, of which the substantial parameter has been revealed by many reports, also including the excellent reversibility of VO<sub>2</sub> MIT. The MIT critical threshold field of the VO<sub>2</sub> film can be tuned by element doping, coexistence of multivalent vanadium oxides and multiple physical field synergism effectively. The MIT mechanism of VO<sub>2</sub> induced by electric field has been proposed so far, which includes joule heating mechanism and pure electric field mechanism, and the latter is considered to be more likely to give a reasonable explanation. Finally, in the paper the current problems of the VO<sub>2</sub> MIT research and the near-future development direction of the VO<sub>2</sub> MIT materials are also pointed out.

**Keywords:** vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>), metal-insulator phase transition, response time, phase transition mechanism

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

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190136

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

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: iamqzm3990@163.com

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: liushh@cae.cn