文章编号:1007 - 4252(2022)06 - 0006 - 518　　DOI:10.20027/j.gncq.2022.0057

一种简单的控制二氧化钒 M 相热滞回线宽度的方法研究

杨思远[1,2],刘　梦[2],李　铁[2],王跃林[1,2,*]

(1. 上海科技大学 信息科学与技术学院,上海 201210;2. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所,上海 200050)

摘要:本文以 VO_2(A)纳米线为前驱体和模板进行退火处理,制备出竹状 VO_2(M)纳米线。采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等方法对其外部形貌、内部结构以及热致相变特性进行了系统性研究。微观表征发现所制备的 VO_2(M)纳米线由晶粒自组装而成,且内部具有独特的多孔结构。进一步在 0.18 L/min、0.25 L/min、0.5 L/min 和 1 L/min 的氮气流速下对 VO_2(A)纳米线进行退火处理,发现随着氮气流速的增加,构成纳米线的晶粒尺寸减小,纳米线内部气孔的数量逐渐减少。实验结果表明氮气流速可能是影响 VO_2(M)纳米线形貌和微观结构的重要原因。最后,对上述方法制备的 M 相 VO_2的热致相变特性进行了测试,结果显示 VO_2(M)纳米线的热滞回线的宽度可通过氮气流速调节,实现 1~3 ℃的宽度变化。

关键词:二氧化钒;纳米线;气孔;晶粒;热滞回线

中图分类号:TB34　　**文献标志码**:A

A Simple Method to Control the Width of the Thermal Hysteresis Loop of Vanadium Dioxide M Phase

YANG Si-yuan[1,2], LIU Meng[2], LI Tie[2], WANG Yue-lin[1,2,*]

(1. School of Information Science and Technology, Shanghaitech University, Shanghai 201210, China;2. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Vanadium dioxide (VO_2) has attracted extensive research interest benefiting to its outstanding semiconductor-to metal phase transition properties, VO_2 shows great potential in various applications. However, it's quite challenging to control the width of hysteresis loops to meet different applied conditions. In this paper, bamboo-like VO_2(M) nanowires were synthesized by annealing treatment with the precursor VO_2(A) nanowires. The as-obtained VO_2 nanowires were self-assembled from grains and had a porous structure. It was found that the flow rate of nitrogen has an effect on the morphology and microstructure of VO_2(M) nanowires, the size of the grains that make up the nanowires and the number of in-

收稿日期:2022-08-29;　　**修订日期**:2022-11-07

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(62104242);上海市青年科技英才扬帆计划(20YF1456500).

作者简介:杨思远(1989-),男,硕士研究生,主要研究方向为纳米器件与材料(E-mail:yangsy@shanghaitech.edu.cn).

通信作者:王跃林(1959-),男,博士,研究员,主要研究方向为 MEMS(E-mail:ylwang@mail.sim.ac.cn).

ternal pores of nanowires gradually decreases as the nitrogen flow rate increases from 0.18 L/min to 1 L/min. According to the phase transition parameters of a single VO_2(M) nanowire, it was found that different types of nanowires had different thermal hysteresis loop widths. The results show that the width of the thermal hysteresis loop of VO_2(M) nanowires can be adjusted by nitrogen flow rate, and the width can be varied from 1 ℃ to 3 ℃, which is of great significance for practical applications.

Key words: Vanadium Dioxide; Nanowires; Pore; Grains; Thermal Hysteresis Loop

0　引言

二氧化钒(VO_2)作为一种热致相变材料一直备受关注[1-3],其相变为一级相变,低温时呈半导体态,高温时呈金属态。低温时的晶体结构呈单斜结构,其空间群为 $P2_1/c$ (M 相),高温时的晶体结构呈四方金红石结构,其空间群为 $P4_2/mnm$ (R 相)[4]。当 VO_2 发生相变时,其晶体结构以及电学和光学等特性都会发生可逆突变。这些突出的特性使 VO_2(M)在智能窗[5]、存储设备[6]等众多领域具有广阔的应用前景。

但是 VO_2(M)依然存在一些关键问题需要克服,才能被应用于实践。其中,对热滞回线宽度的调控是一项具有重要科学意义以及充满挑战的工作。例如,如果热滞宽度更宽,那么存储设备将更可靠[7-8],但开关器件则要求热滞回线宽度尽可能窄[9-10]。目前,虽然存在一些方法可以对其调控,但是这些方法有些需要极其精密的仪器,有些工艺复杂[11]。因此,发展一种简单的方法对热滞回线调控是具有科学与技术意义的。此外,近年来,一维纳米结构,如纳米线、纳米棒和纳米管,因其高纵横比[12]和不同于块状材料的物理化学性质[13],引起了人们的广泛关注。有报道表明,VO_2 纳米线可以应用于多种场景,如场效应晶体管[14]、热传感器[15]、微致动器[16]和气体传感器[17]。但是对纳米线的热滞回线的研究依然较少,特别是对热滞回线宽度的控制研究不足。

在本文的工作中,采用 VO_2(A)纳米线作为前驱体,在氮气氛围下进行热处理制备了 VO_2(M)纳米线。并进一步讨论了氮气流速对纳米线表面形貌和内部微观结构的影响。此外,通过对 VO_2(M)纳米线的热滞相变特性进行研究,发现通过控制氮气流速可以成功实现对 VO_2(M)纳米线热滞回线宽度的控制,这可以实现 VO_2(M)纳米线在电子器件中的应用拓展。

1　实验部分

1.1　VO_2(M)纳米线的制备

作为 VO_2 中众多晶相之一,VO_2(A)的晶体结构为四方结构,空间群为 $P4_2/nmc$[18],可以作为前驱体通过退火处理制备 VO_2(M)[19]。本文中使用的 VO_2(A)纳米线是以五氧化二钒(V_2O_5)溶胶为原料,加入 0.3 ~ 1.5 g 表面活性剂 PEG-6000,在 220 ℃进行水热反应 4 ~ 6 天,室温冷却,最后于 70 ℃的烘箱中进行干燥而得来[20]。

进一步地,本文将一定量的 VO_2(A)纳米线分散在具有凹槽的硅基板上,并将其放置在管式炉中,通入氮气,进行退火处理,过程中升温速率为 50 ℃/min。加热至 600 ℃,恒温 1 h,并在氮气气氛中冷却至室温,以防止制备过程中 VO_2(M)被氧化。

1.2　纳米线的表征

本文采用 X 射线粉末衍射(XRD, Ultima IV)确定上述方法制备的纳米线的晶相;采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-7800F 和 Sirion 200)和透射电子显微镜(TEM, JSM-2100F)分析纳米线的形貌和微观结构;并使用能谱(EDS, Oxford Instrument)对纳米线进行元素分析。最后将纳米线放置在微机电系统(MEMS)技术制备的电极上进行加热测试,研究其热致相变特性。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

首先对制备出的纳米线进行晶体结构的确认。图 1 为纳米线的 XRD 图谱,如图 1(a)所示,在 2θ = 14.80°、29.82°、45.48°出现与 VO_2(A)(JCPDS, No. 80-0690)[21]一致的特征衍射峰。在 2θ = 32.85°处检测到基板的衍射峰。至于 VO_2 的其他晶相,均未

检测到衍射峰,说明本文使用的 VO_2(A)纯度较高,这为进一步合成高纯度 VO_2(M)纳米线奠定了基础。图 1(b)的 XRD 图谱显示,0.25 L/min、0.5 L/min 和 1 L/min 的氮气流速下,退火后制备的 VO_2(M)所有衍射峰均对应 VO_2(M)(JCPDS, No.72-0514)[22],未出现其他杂质衍射峰,说明制备结果纯度较高。但是,在 0.18 L/min 的氮气流速下,退火制备的产物是含有多种晶相的 VO_2混合物,在 2θ=18.34°、26.8°处的特征衍射峰可归为单斜晶相 VO_2(M),而其他衍射峰可能与杂质 V_2O_5相关。

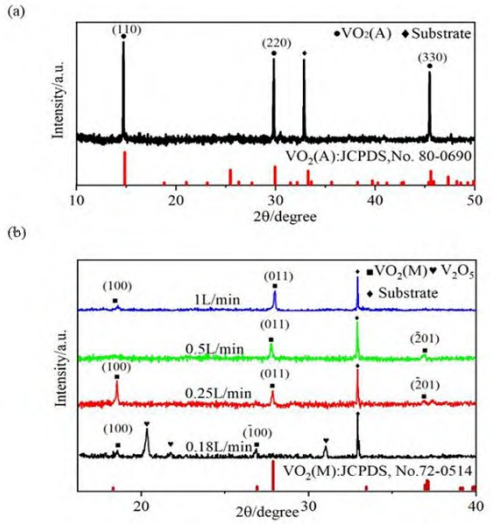

图 1 纳米线的 XRD 衍射图。(a) VO_2(A)纳米线 XRD 衍射图;(b) 不同氮气流速下制备的纳米线 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the as-obtained nanowire. (a) XRD pattern of the precursor VO_2(A) nanowire; (b) XRD patterns of products as-obtained with different nitrogen flow rates

2.2 纳米线的 SEM 和 TEM 分析

为与退火后的 M 相 VO_2对比,本文首先对前驱体 A 相 VO_2进行了微观表征。图 2(a)为 VO_2(A)纳米线的扫描电镜图,纳米线分散在带有凹槽的硅衬底上。纳米线的长度和宽度分别为 10~50 μm 和 500~1 000 nm,形状呈梭形。图 2(b)为单根 VO_2(A)纳米线在高倍率下的表面形貌图,纳米线光滑无缺陷且具有良好的结晶度。图 2(c)为低分辨率下 VO_2(A)纳米线的透射电镜图像,纳米线无缺陷且平滑。选取图 2(c)中的 A 区域做选区电子衍射(SAED)得到图 2(c)中的插图(1),衍射花样表明 VO_2(A)为单晶。通过能量色散光谱(EDS)分析,如插图(2)和(3)所示,元素只含有 V 和 O。VO_2(A)纳米线的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像,如图 2(d)所示,晶格条纹清晰可见,相邻晶面间距约为 0.59 nm,对应于 VO_2(A)晶体结构的(110)晶面。该结果与图 1(a)中所示的 XRD 结果保持一致。

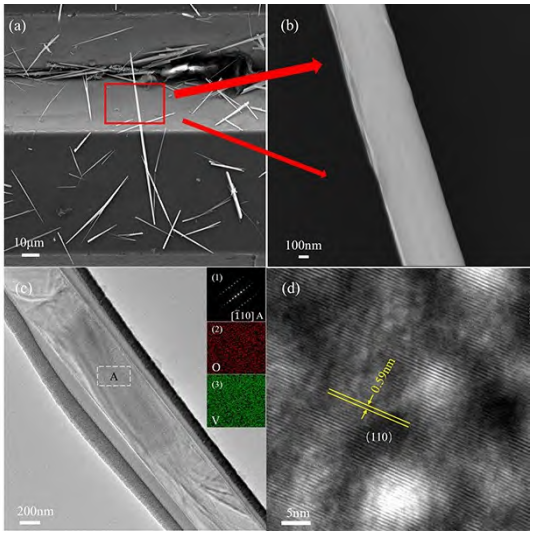

图 2 VO_2(A)纳米线的 FE-SEM 和 TEM 图:(a) 分散在衬底上的 VO_2(A)纳米线;(b) 单根 VO_2(A)纳米线的表面形貌;(c) 单根 VO_2(A)纳米线的 TEM 图,(c)中的插图分别显示了相应的 SAED 图案和 EDS 图;(d) 单根 VO_2(A)纳米线的 HRTEM 图

Fig. 2 FE-SEM and TEM images of the as-obtained VO_2(A) nanowires: (a) VO_2(A) nanowires dispersed on the substrate; (b) The surface morphology of a single VO_2(A) nanowire; (c) TEM image of single VO_2(A) nanowire, the inset in (c) shows the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern and Energy Dispersive Spectrometer (EDS) patterns, respectively; (d) High resolution TEM image of single VO_2(A) nanowire

对 VO_2(A)纳米线进行退火处理,退火温度为 600 ℃。图 3 为 VO_2(A)纳米线在不同的氮气流速下退火后所得 VO_2(M)扫描电镜图。可以看出,在 0.18 L/min 的氮气流速下,纳米线出现凹陷,表面不光滑;在 0.25 L/min 的氮气流速下,纳米线表面出现更多凹陷并形成颗粒;在 0.5 L/min 和 1 L/min 的氮气流速下,纳米线的凹陷程度逐渐加深,晶粒逐渐细化,形成由晶粒自组装的纳米线。形成不同形貌的主要原因可能有两个,一是在成核和传播过程中,

氮气流速对纳米线的表面能有影响,导致表面原子的重组[23-24];二是 PEG 的蒸发速率受氮气流速的影响[25]。

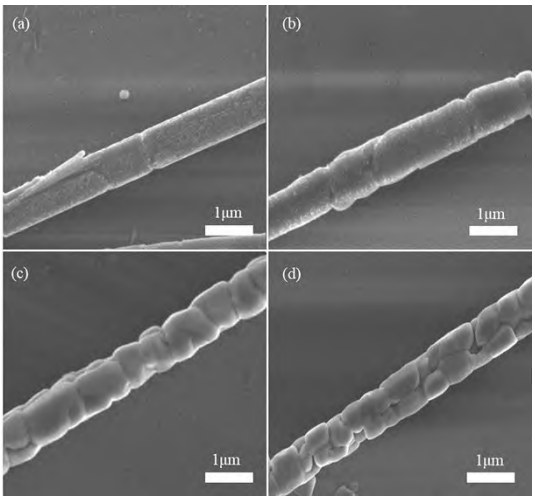

图 3　VO_2(M)纳米线的 FE-SEM 图:氮气流速为(a) 0.18 L/min;(b) 0.25 L/min;(c) 0.5 L/min;(d) 1 L/min 所制备的 VO_2(M)纳米线 FE-SEM 图

Fig. 3 FE-SEM images of the as-obtained VO_2(M) nanowires: FE-SEM the images of the as-obtained VO_2(M) nanowires under nitrogen flow rate of (a) 0.18 L/min; (b) 0.25 L/min; (c) 0.5 L/min; (d) 1 L/min

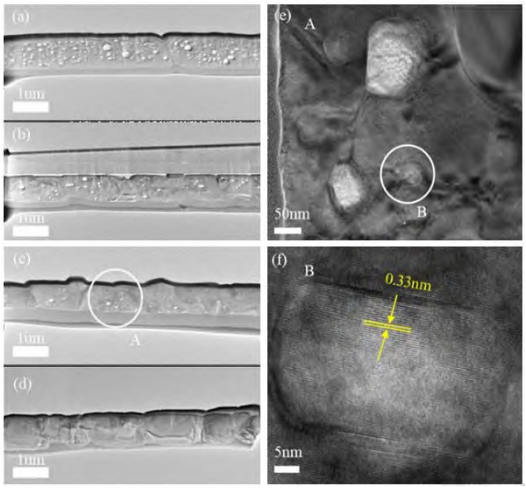

图 4　VO_2(M)纳米线的 TEM 图:氮气流速为(a) 0.18 L/min;(b) 0.25 L/min;(c) 0.5 L/min;(d) 1 L/min 所制备的 VO_2(M)纳米线的 TEM 图;(e) VO_2(M)纳米线的部分放大图;(f) 气孔的 HRTEM 图

Fig. 4 TEM images of the as-obtained VO_2(M) nanowires: TEM image of single VO_2(M) nanowire synthesized at (a) 0.18 L/min; (b) 0.25 L/min; (c) 0.5 L/min; (d) 1 L/min N_2 flow rate; (e) Partial magnified image of single VO_2(M) nanowire synthesized at 0.5 L/min N_2 flow rate; (f) High resolution TEM image of one pore

图 4 为 VO_2(M)纳米线的透射电镜图。在不同氮气流速下所制备的 VO_2(M)纳米线的微观结构如图 4(a)-(d)所示,其清楚地表明存在气孔,并且随着氮气流量的增加,气孔的数量减少。图 4(c)中的 VO_2(M)纳米线 A 区域局部放大图如图 4(e),气孔分布不均,形状为圆形或矩形。图 4(f)为图 4(e)中 B 区域中的气孔的 HRTEM 图。气孔呈椭圆形,相邻晶面之间的间距约为 0.33 nm,对应单斜 VO_2(M)的($\bar{1}$ 11)晶面。与 VO_2(A)纳米线相比,经过退火处理后的纳米线内部结构发生巨大变化,气孔可能是由于 PEG 的分解和蒸发,并且氮气流速对 PEG 的蒸发有影响,从而导致气孔含量不同[26-27]。

图 5 为在 1 L/min 氮气流速下退火处理后所制备的 VO_2(M) TEM 图。图 5(a)显示纳米线由不规则的晶粒组成。其中,区域 1 和 2 的 SAED 如插图(1)和(2)所示,分别对应于[322]和[0 $\bar{1}$ 1]晶带轴。衍射花样的变化表明晶粒以不同的取向生长。对纳米线中区域 A 进行能谱分析如插图(3)和(4),元素只含有 V 和 O,没有其他杂质元素,说明氮气不参与反应。图 5(b)为 VO_2(M)纳米线中 A 区的晶界结构,呈现莫尔条纹,在本项研究中表明两个晶粒生长角度不同。图 5(c)为纳米线 B 区两晶粒间的界面,晶界清晰。VO_2(M)纳米线中 C 区域的 HRTEM 图如图 5(d)所示,相邻晶面之间的间距约为 0.33 nm,对应 VO_2(M)的($\bar{1}$ 11)晶面。上述 TEM 表征结果充分揭示了退火后的纳米线的内部微观结构。

2.3　VO_2(M)纳米线热致相变

图 6 为 VO_2(M)纳米线电阻-温度图。使用聚焦离子束(FIB,Thermo Fisher helios G4UX)和纳米机械手将纳米线安装在 MEMS 器件上。图 6(a)中的插图为纳米线热致相变测试示意图。铂电极沉积在氮化硅薄膜上,纳米线横跨在两个铂电极之间,纳米线的两端用钨电极固定。将 MEMS 器件以 2 ℃/min 的速度从 20 ℃加热到 70 ℃。

图 6(a-d)显示,随着氮气流速的增加,制备的

VO_2(M)纳米线热滞回线宽度逐渐减小。氮气流速从 0.18 L/min 调整至 1 L/min,可实现 VO_2(M)纳米线的热滞回线宽度从 3 ℃降至 1 ℃。这种现象的内在原因可能还是因为纳米线内部微观结构不同,尤其是气孔率的不同导致纳米线致密性不同,影响其传热连续性[25,28]。

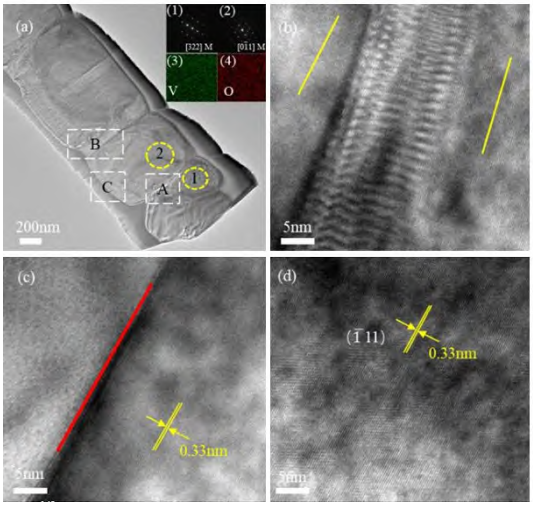

图 5 氮气流速为 1 L/min 所制备 VO_2(M)纳米线的 TEM 图:(a) VO_2(M)纳米线的 TEM 图,右上插图分别显示 SAED 和 EDS 图。左下为低倍纳米线的形貌;(b) 纳米线中的莫尔条纹;(c) 纳米线中的晶界;(d) VO_2(M)纳米线的 HR-TEM 图

Fig. 5 TEM image of single VO_2(M) nanowire synthesized at 1 L/min N_2 flow rate: (a) TEM image of single VO_2(M) nanowire. Upper right inset shows the SAED and EDS patterns, respectively. Lower left shows the morphology of nanowire at low magnification; (b) moiré pattern and (c) grain boundary in VO_2 (M) nanowire; (d) HRTEM image of VO_2(M) nanowire

3 结论

本文以 VO_2(A)纳米线作为前驱体和模板,在氮气氛围下,600 ℃退火处理 1 h 制备出 VO_2(M)纳米线,并进一步研究了氮气流速对 VO_2(M)纳米线表面形貌、内部微观结构和热滞回线宽度产生的影响。主要结论有:

(1)本文方法中制备的 VO_2(M)纳米线由晶粒自组装而成,并且随着氮气流速的增加,晶粒细化,尺寸减小;

(2)本文方法中制备的 VO_2(M)纳米线内部存在气孔,并且气孔含量随着氮气流量增加而减少。

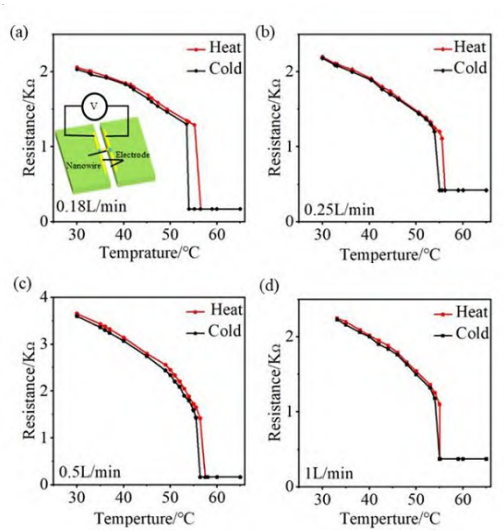

图 6 VO_2(M)纳米线的电阻-温度函数:在(a) 0.18 L/min;(b) 0.25 L/min;(c) 0.5 L/min;(d) 1 L/min 的氮气流速下制备的 VO_2(M)纳米线的电阻-温度函数,(a)中的插图为 MEMS 器件示意图

Fig. 6Resistance-temperature function of VO_2 nanowires without a substrate: Resistance-temperature function of a single VO_2 (M) nanowire synthesized at a nitrogen flow rate of (a) 0.18 L/min; (b) 0.25 L/min; (c) 0.5 L/min; (d) 1 L/min, the inset in (a) shows the schematic diagram of MEMS device

(3)通过控制氮气流速,可一定程度实现 VO_2(M)纳米线热滞回线宽度的控制。

参考文献:

[1] Warwick M E A, Binions R. Advances in thermochromic vanadium dioxide films [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(10): 3275-3292.

[2] Driscoll T, Kim H T, Chae B G, et al. Memory Metamaterials [J]. Science, 2009, 325(5947): 1518-1521.

[3] Hu B, Zhang Y, Chen W, et al. Self-heating and External Strain Coupling Induced Phase Transition of VO_2 Nanobeam as Single Domain Switch [J]. Advanced Materials, 2011, 23(31): 3536-3541.

[4] Wei J, Ji H, Guo W, et al. Hydrogen stabilization of metallic vanadium dioxide in single-crystal nanobeams [J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(6): 357-362.

[5] Gao Y, Luo H, Zhang Z, et al. Nanoceramic VO_2 thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing [J]. Nano Energy, 2012, 1(2): 221-246.

[6] Driscoll T, Kim H T, Chae B G, et al. Phase-transition driven memristive system [J]. Applied Physics Letters,

2009, 95(4): 043503.

[7] Pellegrino L, Manca N, Kanki T, et al. Multistate Memory Devices Based on Free-standing VO_2/TiO_2 Microstructures Driven by Joule Self-Heating [J]. Advanced Materials, 2012, 24(21): 2929-2934.

[8] Coy H, Cabrera R, Sepúlveda N, et al. Optoelectronic and all-optical multiple memory states in vanadium dioxide [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(11): 113115.

[9] Liu D, Cheng H, Zheng W, et al. Infrared thermochromic properties of VO_2 thin films prepared through aqueous sol-gel process [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2012, 27(5): 861-865.

[10] Dönges S A, Khatib O, O'Callahan B T, et al. Ultrafast Nanoimaging of the Photoinduced Phase Transition Dynamics in VO_2[J]. Nano Letters, 2016, 16(5): 3029-3035.

[11] Du J, Gao Y, Luo H, et al. Significant changes in phase-transition hysteresis for Ti-doped VO_2 films prepared by polymer-assisted deposition [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(2): 469-475.

[12] Cheng C, Guo H, Amini A, et al. Self-Assembly and Horizontal Orientation Growth of VO_2 Nanowires [J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 5456.

[13] Li Y, Yang X-Y, Feng Y, et al. One-Dimensional Metal Oxide Nanotubes, Nanowires, Nanoribbons, and Nanorods: Synthesis, Characterizations, Properties and Applications [J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2012, 37(1): 1-74.

[14] Liu K, Fu D, Cao J, et al. Dense Electron System from Gate-Controlled Surface Metal-Insulator Transition [J]. Nano Letters, 2012, 12(12): 6272-6277.

[15] Shi R, Wang J, Cai X, et al. Axial Modulation of Metal-Insulator Phase Transition of VO_2 Nanowires by Graded Doping Engineering for Optically Readable Thermometers [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(44): 24877-24885.

[16] Ma H, Hou J, Wang X, et al. Flexible, All-Inorganic Actuators Based on Vanadium Dioxide and Carbon Nanotube Bimorphs [J]. Nano Letters, 2017, 17(1): 421-428.

[17] Strelcov E, Lilach Y, Kolmakov A. Gas Sensor Based on Metal Insulator Transition in VO_2 Nanowire Thermistor [J]. Nano Letters, 2009, 9(6): 2322-2326.

[18] Oka Y, Yao T, Yamamoto N. Powder X-ray crystal structure of VO_2(A) [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1990, 86(1): 116-124.

[19] Li S, Li Y, Jiang M, et al. Preparation and Characterization of Self-Supporting Thermochromic Films Composed of VO_2(M)@SiO_2 Nanofibers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(14): 6453-6457.

[20] Li M, Kong F, Li L, et al. Synthesis, field-emission and electric properties of metastable phase VO_2(A) ultra-long nanobelts [J]. Dalton Transactions, 2011, 40(41): 10961-10965.

[21] Hou J, Zhang J, Wang Z, et al. Structural transition of VO_2(A) nanorods studied by vibrational spectroscopies [J]. RSC Advances, 2014, 4(35): 18055-18060.

[22] Zhao L L, Miao L, Liu C Y, et al. Solution-Processed VO_2-SiO_2 Composite Films with Simultaneously Enhanced Luminous Transmittance, Solar Modulation Ability and Anti-Oxidation property [J]. Scientific reports, 2014, 4: 7000.

[23] Hu L, Peng Q, Li Y. Selective Synthesis of Co_3O_4 Nanocrystal with Different Shape and Crystal Plane Effect on Catalytic Property for Methane Combustion [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(48): 16136-16137.

[24] Tran R, Xu Z, Radhakrishnan B, et al. Surface energies of elemental crystals [J]. Scientific Data, 2016, 3(1): 160080.

[25] Xu Y, Huang W, Shi Q, et al. Shape-dependent thermochromic phenomenon in porous nano-structured VO_2 films [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(10): 4146-4149.

[26] Ghatak J, Huang J H, Huang P C, et al. Synthesis of Porous Single Crystalline ZnO Nanowires and the Derivation of Surface Free Energy from Equilibrium Nanopore [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(3): H239-H242.

[27] Lee S H, Lee H J, Goto H, et al. Fabrication of porous ZnO nanostructures and morphology control [J]. physica status solidi c, 2007, 4(5): 1747-1750.

[28] Kumi-Barimah E, Anagnostou D E, Jose G. Phase changeable vanadium dioxide (VO_2) thin films grown from vanadium pentoxide (V_2O_5) using femtosecond pulsed laser deposition [J]. AIP Advances, 2020, 10(6): 065225.