

基于 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 范德华异质结的 VO_2 薄膜转移打印研究

肖 敏, 孙睿智, 李艳芳, 康同同, 秦 俊, 杨 润, 毕 磊

(电子科技大学 国家电磁辐射控制材料工程技术研究中心, 成都 611731)

摘 要: 近年来, 柔性电子器件由于在物联网、生物电子等领域的潜在应用引起了研究者的广泛关注。功能氧化物材料在柔性聚合物中的集成已被证明是实现高性能柔性电子器件的有效方式。由于功能氧化物薄膜通常需要高温制备, 直接在柔性聚合物基底上合成高质量的氧化物薄膜仍然是一个巨大的挑战。本研究提出了一种基于 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 范德华异质结转移打印大面积 VO_2 薄膜的方法, 即利用 MoS_2 和 SiO_2 薄膜亲疏水性能的不同, 可以仅使用去离子水解离 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 范德华异质结界面, 成功将 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{VO}_2$ 多层膜结构上的 VO_2 薄膜转印到 Si 、 SiO_2/Si 以及柔性基底上。X 射线衍射(XRD)结果显示, 转印前后 VO_2 薄膜的晶体结构没有差异, 变温 Raman 光谱和变温红外反射光谱证明了转印前后 VO_2 薄膜良好的金属-绝缘体转变性能。本研究提供了一种有效的功能氧化物薄膜转印方法, 在不引入牺牲层和腐蚀性溶剂的条件下, 实现了 VO_2 薄膜在任意基底上的低温集成, 为柔性可穿戴电子器件的研制提供了一种新思路。

关 键 词: 二氧化钒薄膜; 转移打印; 低温集成; 柔性电子器件

中图分类号: O484 文献标识码: A

Transfer Printing of VO_2 Thin Films Using $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ van der Waals Heterojunctions

XIAO Min, SUN Rui-Zhi, LI Yan-Fang, KANG Tong-Tong, QIN Jun, YANG Run, BI Lei

(National Engineering Research Center of Electromagnetic Radiation Control Materials, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract: In recent years, flexible electronic devices have attracted much attention due to the potential applications in the fields of the Internet of Things and bioelectronics. The integration of functional oxide materials in flexible polymers has been proven an effective way to achieve high performance flexible electronic devices. However, due to high fabrication temperatures, the synthesis of high-quality oxide films directly on flexible polymer substrates remains a significant challenge. This study proposed a method for transferring printing large-area VO_2 film based on $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ van der Waals heterojunctions. Due to different hydrophilic and hydrophobic properties of MoS_2 and SiO_2 films, we can dissociate the $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ van der Waals heterojunction interface only by using deionized water, and transfer printing the VO_2 films from $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{VO}_2$ to Si , SiO_2/Si and flexible substrates. X-ray diffraction (XRD) results showed that the crystal structure of VO_2 films has no difference before and after the transfer process. Temperature-dependent Raman spectrum and infrared reflectance spectrum demonstrate good metal-insulator transition (MIT) performance of VO_2 films before and after transferring printing. These results in-

收稿日期: 2019-01-09; 收到修改稿日期: 2019-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(61475031, 51522204); 科技部重点研发计划(2016YFA0300802)

National Natural Science Foundation of China (61475031, 51522204); Ministry of Science and Technology of China MOST (2016YFA0300802)

作者简介: 肖 敏(1993-), 女, 硕士研究生. E-mail: 201621030622@std.uestc.edu.cn

通讯作者: 毕 磊, 教授. E-mail: bilei@uestc.edu.cn

dicating an effective method for transferring printing functional oxide films, which enables low-temperature integration of VO_2 thin films on arbitrary substrates without introducing sacrificial layer and corrosive solvents. Our study provides a new way for integrating functional oxides for flexible wearable electronic devices applications.

Key words: vanadium oxide film; transfer printing; low-temperature integration; flexible electronic devices

自从 Morin^[1]首次提出 VO_2 的金属-半导体相变特性以来, VO_2 便引起了广泛的研究兴趣。在 68 °C 左右, VO_2 会发生可逆的金属-绝缘体转变(MIT), 对应于单斜晶系 $\text{VO}_2(\text{M})$ 相与金红石 $\text{VO}_2(\text{R})$ 相之间的相变^[2-5]。 VO_2 材料中的一级相变会导致其电导率产生几个数量级的变化, 同时伴随着光学、电学性质的显著改变。此外, 相比于其他金属氧化物的相变温度, VO_2 的相变温度更接近室温。这些独特特性使得 VO_2 在智能窗、光开关、场效应晶体管、忆阻器、超材料和传感器方面具有广泛的应用前景^[6-11]。

高质量的 VO_2 薄膜可以沉积在刚性基底上, 如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 ^[12-14], 但通常需要高温处理, 其制备温度在 500 °C 左右, 这一制备温度限制了其与半导体材料和器件的后端工艺兼容性和系统集成。目前, 尚无大面积 VO_2 在刚性基底上实现低温集成的报道。另一方面, 近年来随着智能终端的发展, 柔性电子器件成为传感技术、可穿戴技术的重要发展方向。目前, 将功能氧化物材料集成到柔性聚合物材料中已被证明是实现柔性功能电子器件的有效方式^[11,15-17]。然而, 在柔性基底上制造高质量的 VO_2 薄膜仍然是一个巨大的挑战。Chien 等^[18]在柔性白云母基底上直接制备了外延的 VO_2 薄膜, 但是此方法依赖于特殊的云母基底, 无法实现在任意柔性基底上的集成。Liao 等^[11,15]基于转移打印法成功将 VO_2 薄膜转移到柔性 PDMS 上, 并制备了呼吸传感器和温度传感器, 但此方法在转印过程中使用了强腐蚀性的氟化氢溶液(HF), HF 在刻蚀 SiO_2 的同时也会腐蚀 VO_2 薄膜, 且会使得 VO_2 薄膜产生很多裂痕, 无法高质量转移大面积的 VO_2 薄膜。因此, 发展 VO_2 薄膜在任意基片上的大面积无损转移方法是目前面临的重要问题。

针对这些问题, 本研究提出了一种基于 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 范德华异质结的 VO_2 薄膜转移打印方法。采用物理气相沉积方法, 在 SiO_2/Si 基底上依次沉积 MoS_2 、 SiO_2 、 VO_2 薄膜, 得到结构为 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{VO}_2$ 的样品, 然后置于去离子水中, 利用 MoS_2 的疏水性和 SiO_2 的亲水性, 使得去离子水将薄膜从 MoS_2 和 SiO_2 之间分离^[19], 最后将 SiO_2/VO_2 转印到任意基底上, 既避免了样品被刻蚀液腐蚀, 又能够实现大面积 VO_2 薄膜在任意基底上的集成。本工作

为基于 VO_2 以及其他高温功能氧化物薄膜的柔性器件集成提供了一种新的思路。

1 实验方法

1.1 薄膜制备

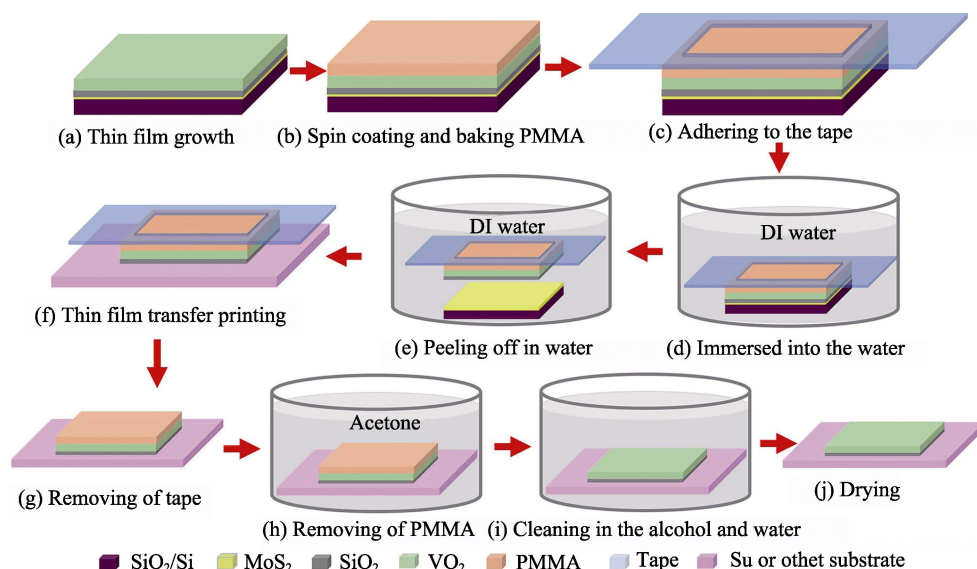
采用脉冲激光沉积(PLD)和磁控溅射相结合的工艺, 在 SiO_2/Si 基底上制备了结构为 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{VO}_2$ 的薄膜。首先, 采用荷兰 TSST 公司的脉冲激光沉积(PLD)系统以及 Compex Pro205 KrF(波长为 248 nm)准分子激光器, 在 SiO_2/Si 基底上沉积一层 10 nm 左右的 MoS_2 薄膜, 所用的靶材是商用 MoS_2 (99.9%)靶。沉积前, PLD 腔体的背底真空气压为 1×10^{-4} Pa。沉积时, 气压维持在背底真空气压 1×10^{-4} Pa, 基底温度为 700 °C, 靶材和基底的距离为 5.5 cm, 脉冲激光的能量密度为 1 J/cm^2 , 激光重复频率为 5 Hz。薄膜沉积完成后, 在沉积气压以及沉积温度下原位保温 5 min 使 MoS_2 充分结晶, 然后以 2 °C/min 降到室温。

随后, 采用成都启合真空镀膜设备有限公司的 300 型磁控溅射镀膜机在 MoS_2 上溅射一层 80 nm 左右的 SiO_2 薄膜, 所用靶材为商用 SiO_2 (99.9%)靶。腔体的背底气压为 1×10^{-4} Pa, 溅射时采用射频电源, 溅射功率为 80 W, 溅射氩气压为 0.5 Pa, 溅射速率约为 1 nm/min。溅射期间基底温度为室温, 基片以 60 r/min 的速度保持自转, 使得溅射的 SiO_2 薄膜厚度均匀。

最后, 采用 PLD(与 MoS_2 沉积设备相同)在 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 上生长 VO_2 薄膜, 所用靶材为 99.99%的高纯 V 靶。沉积前, PLD 腔体的背底气压为 1×10^{-4} Pa。沉积时, 靶材与基片的距离为 5.5 cm, 脉冲激光的能量密度为 2 J/cm^2 , 激光重复频率为 10 Hz, 氧分压保持在 1.6 Pa, 基底温度为室温。沉积后, 在氧分压为 180 Pa、温度为 480 °C 条件下原位退火 1 h, 然后以 5 °C/min 的速率降到室温, 获得结构为 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{VO}_2$ 的样品。

1.2 薄膜转印

VO_2 薄膜转印工艺如图 1 所示, 首先在制备的 VO_2 薄膜表面旋涂一层 100 nm 左右的 PMMA(AR-P

图 1 VO_2 薄膜转印流程示意图Fig. 1 Schematic illustration of transfer printing process of VO_2 film

662.4 型), 并在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤 3 min 以增强 VO_2 与 PMMA 的粘合(图 1(b))。然后, 将薄膜边缘粘附在开有矩形窗口的蓝色胶带上(图 1(c)), 并置于去离子水中(图 1(d))。由于二维过渡金属 MoS_2 具有疏水性, 磁控溅射生长的 SiO_2 具有亲水性, 去离子水从样品侧面进入, 使得样品从 MoS_2 和 SiO_2 之间分离, MoS_2 留在 SiO_2/Si 基底上, 而 $\text{SiO}_2/\text{VO}_2/\text{PMMA}$ 悬于胶带上(图 1(e))。在基片重力作用下, 当 MoS_2 和 SiO_2 之间完全分离后, 轻轻提起胶带, 将悬空在胶带窗口的 $\text{SiO}_2/\text{VO}_2/\text{PMMA}$ 薄膜印制到预先准备好的目标基底上, 如 Si 基底。转移时, 使薄膜轻贴于 Si 基底上, 在热板加热 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 10 min, 烘干样品使薄膜与 Si 基底紧密贴合(图 1(f))。烘干后, 沿着窗口的四周撕下胶带, 留下窗口面积大小的薄膜, 即将薄膜成功转印到 Si 基底上(图 1(g))。将转印到 Si 上的样品放入丙酮中浸泡 10 min, 去掉 PMMA (图 1(h)), 然后置于酒精、去离子水中清洗并自然风干(图 1(i, j))。

1.3 薄膜表征

采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪研究转印前和转印到 SiO_2/Si 基底后薄膜的晶体结构, 采用 ω -2 θ 扫描方式, 2θ 范围为 $10^\circ\sim 60^\circ$, 测试步长为 0.02° , 扫描速度为 $2\text{ }^\circ/\text{min}$; 采用 JSM-7600F 超高分辨热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察转印前 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{VO}_2$ 的截面以及转印后原基底的截面; 采用 Witec Alpha 300R 拉曼光谱仪测试转印前后 VO_2 薄膜随温度变化的 Raman 光谱, 测试温度设置在 $30\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, 激光波长为 514 nm, 为避免激光加热样品导致的相变, 激光功率小于 1 mW, 积分时间为

30 s; 采用 Spotlight200i 傅里叶变换红外显微镜(FT-IR)测试转印前后 VO_2 薄膜的红外反射率随温度的变化曲线, 所选用的冷热台是 Linkma 公司的恒温可控加热台, 控温精度为 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果和讨论

2.1 转印前后样品的形貌分析

图 2 为 VO_2 薄膜转印到不同基底上的光学显微镜照片。由图可见, 将毫米级的 VO_2 薄膜从生长基底转印到 Si(a)、 SiO_2/Si (b)、PDMS(c)、PI(d)等基底上。薄膜除少量裂纹外, 保持了完整的结构和转印前的形貌特征。

采用扫描电镜(SEM)对转印前薄膜的截面, 以及转印后原基底的截面进行了观察, 如图 3 所示。由图 3(a)可以看出制备的多层膜结构, 在 SiO_2/Si 基底上的 MoS_2 薄膜厚度为 10 nm 左右, 其上一层为通过溅射生长的 80 nm 左右的 SiO_2 薄膜, 最上面一层为通过 PLD 沉积的 VO_2 薄膜。图 3(b)是(a)中所示样品置于去离子水中, 转印 SiO_2/VO_2 后留下的原基底的截面形貌图, 可以看出, SiO_2/Si 基底上只留下一层 MoS_2 薄膜, 其厚度仍为 10 nm 左右, 而 SiO_2/VO_2 随胶带被转印到 SiO_2/Si 基底上。图 3 表明在去离子水的作用下, 疏水性的 MoS_2 薄膜与亲水性的 SiO_2 薄膜分离, MoS_2 留在原 SiO_2/Si 基底上, 而溅射的 SiO_2 随 VO_2 转印到其他基底上。

2.2 转印前后样品的晶体结构

采用 X 射线衍射(XRD)对转印前和转印到 SiO_2/Si 基底上的样品进行晶向表征, 得到的 XRD 谱图如图 4 所示。转印前(红色线)的薄膜样品, 在

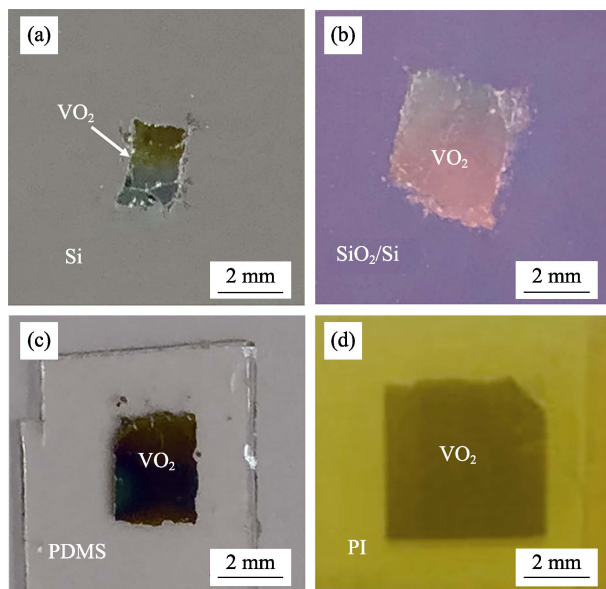


图 2 转印到不同基底上的 VO_2 薄膜的光学显微照片
Fig. 2 Microphotographs of the transferred VO_2 films on different substrates

(a) Transferred on Si; (b) Transferred on SiO_2/Si ; (c) Transferred on PDMS; (d) Transferred on PI

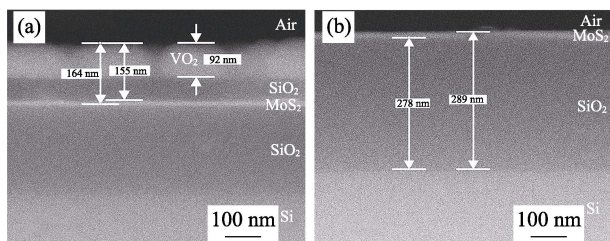


图 3 转印前样品(a)和转印后原基底(b)的截面形貌图

Fig. 3 Cross-sectional profile (a) before transfer printing and (b) original substrate after transfer printing

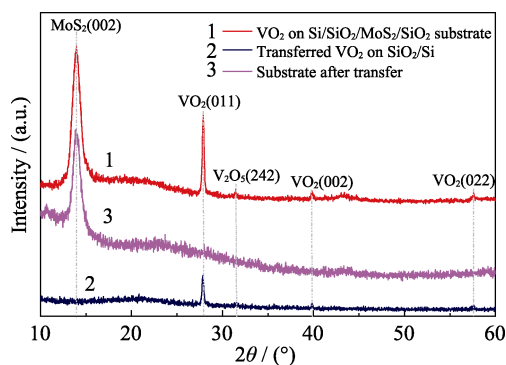


图 4 转印前后样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of sample before and after transfer printing

$2\theta=14.1^\circ$ 处出现 $\text{MoS}_2(002)$ 衍射峰,与 PDF#37-1492 卡片对应。 $2\theta=27.8^\circ$ 处有较强的衍射峰,对应于单斜晶系 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的(011)衍射峰,同时, $2\theta=39.8^\circ$ 、 57.5° 处出现较弱的 $\text{VO}_2(\text{M})(002)$ 、 $\text{VO}_2(\text{M})(022)$ 衍射峰,表明生长的 VO_2 薄膜为(011)织构的多晶薄膜。在 2θ

$=31.4^\circ$ 处有微弱的 $\text{V}_2\text{O}_5(242)$ 衍射峰,表明薄膜中存在少量的 V_2O_5 杂质相。转印后(紫色线)基底依然在 $2\theta = 14.1^\circ$ 处出现 $\text{MoS}_2(002)$ 衍射峰,但是没有出现 VO_2 的衍射峰,而转印到另一 SiO_2/Si 基底上的样品(蓝色线)出现了 $\text{VO}_2(011)$ 、以及很弱的 $\text{VO}_2(002)$ 、 $\text{VO}_2(022)$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5(242)$ 衍射峰。相比于原始基片, VO_2 衍射峰变弱是由于转印后薄膜的面积(12 mm^2)较原基片(25 mm^2)小。XRD 表征结果表明在采用去离子水转印后, MoS_2 依然留在原 SiO_2/Si 基底上,而 VO_2 成功转印到了另一 SiO_2/Si 基底上,与转印前后薄膜的 SEM 截面照片的结果相吻合。

2.3 转印前后样品的 MIT 相变特性分析

2.3.1 变温 Raman 光谱

为了研究转印前后 VO_2 薄膜在半导体-金属相变(MIT)过程中的结构演变,本研究表征了转印前后的样品在升温 and 降温过程中随温度变化的 Raman 光谱,如图 5 所示。由于 Si 基底的 Raman 特征峰(520 cm^{-1})较强,为了更好地观察 VO_2 薄膜的 Raman 特征峰的变化,避免了探测 Si 峰($509\sim 530 \text{ cm}^{-1}$),并将横坐标分为了两段。转印前 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{VO}_2$ 薄膜随温度变化的 Raman 光谱如图 5(a)所示, 30°C 至 57°C 范围内,在 193 、 223 、 306 、 386 和 616 cm^{-1} 处有明显的 Raman 峰。根据文献报道, 193 和 223 cm^{-1} 处的 Raman 峰对应于 $\text{VO}_2(\text{M})$ 相的 V-V 键的晶格声子 A_g 模式,而 306 、 386 、 616 cm^{-1} 处的 Raman 峰对应于 $\text{VO}_2(\text{M})$ 相的 V-O 键的 A_g 振动模式^[20-21]。随着温度升高, Raman 峰强度逐渐减小,直到 70°C 左右消失,表明单斜结构转变为金红石结构^[22-23]。当温度降到室温时, Raman 峰再次出现,证实了这种转变的可逆性。另一方面, 385 、 408 cm^{-1} 处的 Raman 峰对应于 MoS_2 薄膜的 E_{2g}^1 和 A_g^1 模式^[24]。这两个 Raman 峰在测试的温度范围内没有发生明显变化。 VO_2 处于相变温度之下时, $\text{VO}_2(\text{M})$ 相 386 cm^{-1} 处的 Raman 峰与 MoS_2 的 Raman 峰重合,在低温下较难区分,而在 69°C 及以上, VO_2 相变后样品仅显示出 MoS_2 的 Raman 峰。

表征此 VO_2 薄膜转印到 SiO_2/Si 基底上后随温度变化的 Raman 谱如图 5(b)所示。在 193 、 223 、 306 、 386 和 616 cm^{-1} 处的 Raman 峰强度随着温度的升高逐渐减弱,在 70°C 左右消失,当温度降到室温时, Raman 峰再次出现,变化规律与转印之前图 5(a)的变化规律一致,表明转印过程对 VO_2 的 MIT 性能未产生影响。同时,观测到在 69°C 及以上, 385 和 408 cm^{-1} 处未出现 Raman 峰,表明原结构中的 MoS_2 薄膜并未随 VO_2 转印到 SiO_2/Si 基底上,与 SEM、XRD 结果一致。

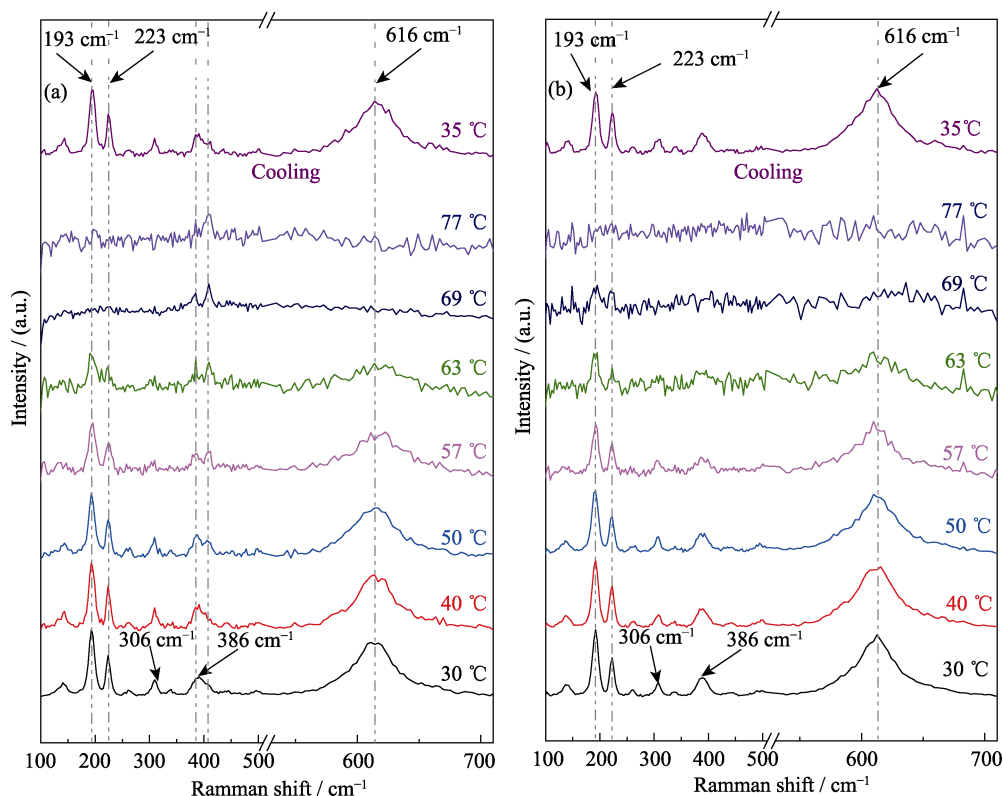


图 5 转印前后样品的变温 Raman 谱图

Fig. 5 Temperature dependent Raman spectra before and after transfer printing
(a) $\text{VO}_2/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ before transfer printing; (b) Transferred VO_2 on SiO_2/Si substrate

2.3.2 变温红外反射谱

VO_2 薄膜由于其相变时在红外波长范围较大的折射率变化, 被广泛应用于红外智能窗^[25], 场效应晶体管^[26], 光开关^[27]等器件。采用傅里叶变换红外光谱仪测试了 VO_2 薄膜在相变过程中, 在转印前后对样品红外反射率的调控。图 6(a~b)分别是测试的转印前后样品在不同温度下的红外反射谱, 图 6(c)是测试的 SiO_2/Si 基底在不同温度下的红外反射图。

转印之前, 样品的红外反射光谱图如图 6(a)所示。在低温下, 单斜相 $\text{VO}_2(\text{M})$ 是半导体态, 电磁波在 $4.5 \mu\text{m}$ 附近有一个驻波吸收峰。这是此波长下入射的电磁波与反射的电磁波在 VO_2 、 SiO_2 中干涉相消导致的。 $8 \mu\text{m}$ 附近的吸收峰和 $9 \mu\text{m}$ 附近的强反射峰是来自于 SiO_2/Si 基底(如图 6(a~c)星号标注所示)。随着温度的升高 VO_2 达到相变点, 薄膜逐渐由半导体态变为金属态, 入射光主要从 VO_2 表面反射到自由空间, 导致驻波峰消失, 同时由于透过 VO_2 薄膜的入射光强变弱, 由 SiO_2/Si 基底带来的吸收峰和反射峰逐渐减弱直至消失。转印后 VO_2 薄膜的红外反射率随温度的变化趋势与转印前一致, 如图 6(b)所示。但是, 转印后的 VO_2 薄膜在高温下的反射率比转印之前低, 可能是在转印过程中薄膜出现微小裂纹, 以及 VO_2 薄膜表面有少量的 PMMA 残

留, 使得入射光产生额外的散射损耗, 导致反射率降低。转印前后红外反射率随温度的变化曲线表明, VO_2 薄膜在转印前后均展现出良好的相变特性, 为进一步发展基于转印打印 VO_2 薄膜材料的集成器件奠定了基础。

3 结论

报道了一种基于 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 异质结转印 VO_2 薄膜的方法, 基于 MoS_2 和 SiO_2 薄膜亲疏水性的不同, 仅采用去离子水, 将结构为 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{VO}_2$ 的样品上的 VO_2 薄膜成功转印到 Si , SiO_2/Si 和柔性基底上。通过 SEM、XRD、Raman 光谱和红外反射谱表征了转印前和转印到 SiO_2/Si 基底上样品的形貌、结构和 MIT 特性。XRD 分析表明转印过程对 VO_2 的晶体结构不会产生影响; Raman 光谱显示出 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜明显的 MIT 特征, 且转印前后的 MIT 转变温度基本保持一致, 表明这种新型的转印方式对 VO_2 薄膜的质量影响较小; 红外反射谱显示 $\text{VO}_2(\text{M})$ 薄膜在转印前后, 于相变过程中对样品反射光谱具有相似的调控性能。该方法因为仅采用去离子水, 避免了使用 HF 、 KOH 等腐蚀性酸碱溶液对 VO_2 材料和集成工艺的影响。值得指出的是,

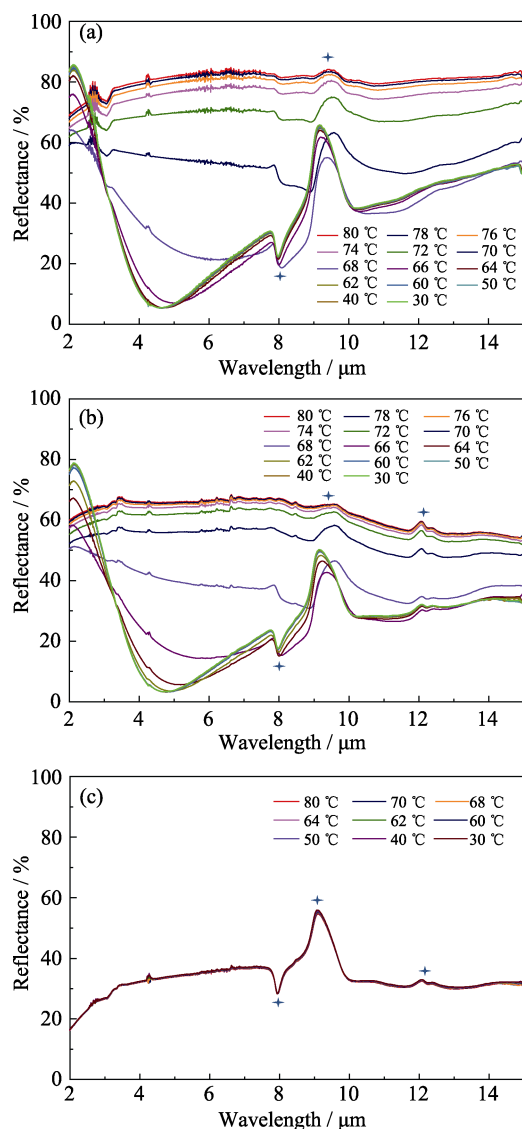


图6 转印前后样品红外反射率随温度的变化曲线(彩图见pdf)
Fig. 6 Temperature dependent infrared reflectance spectra before and after transfer printing (Colorful edition is available in pdf)
(a) $\text{VO}_2/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ before transfer printing; (b) Transferred VO_2 on SiO_2/Si substrate; (c) SiO_2/Si substrate

这一方法不仅限于 VO_2 材料, 而且有望实现各类高温制备的功能氧化物材料转印打印, 从而为柔性器件集成提供一条新的思路。

参考文献:

- [1] MORIN F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1): 34–36.
- [2] WENTZCOVITCH R M, SCHULZ W W, ALLEN P B. VO_2 : Peierls or Mott-Hubbard? a view from band theory. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**(21): 3389.
- [3] CAVALLERI A, DEKORSY T, CHONG H H, *et al.* Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO_2 : a view from the ultrafast timescale. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(16): 161102.
- [4] KIM T H, ANGST M, HU B, *et al.* Imaging and manipulation of the competing electronic phases near the Mott metal-insulator transition. *P. Natl. A Sci.*, 2010, **107**(12): 5272–5275.
- [5] WU C, WEI H, NING B, *et al.* New vanadium oxide nanostructures: controlled synthesis and their smart electrical switching properties. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(17): 1972–1976.
- [6] KIM H, KIM Y, KIM K S, *et al.* Flexible thermochromic window based on hybridized $\text{VO}_2/\text{graphene}$. *ACS Nano*, 2013, **7**(7): 5769–5776.
- [7] CILENTO F, GIANNETTI C, FERRINI G, *et al.* Ultrafast insulator-to-metal phase transition as a switch to measure the spectrogram of a supercontinuum light pulse. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(2): 021102.
- [8] QAZILBASH M M, BREHM M, CHAE B G, *et al.* Mott transition in VO_2 revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging. *Science*, 2007, **318**(5857): 1750–1753.
- [9] DRISCOLL T, KIM H T, CHAE B G, *et al.* Phase-transition driven memristive system. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(4): 043503.
- [10] APPVOO K, HAGLUND JR R F. Detecting nanoscale size dependence in VO_2 phase transition using a split-ring resonator metamaterial. *Nano Lett.*, 2011, **11**(3): 1025–1031.
- [11] LIAO F, ZHU Z, YAN Z, *et al.* Ultrafast response flexible breath sensor based on vanadium dioxide. *J. Breath. Res.*, 2017, **11**(3): 036002.
- [12] JEONG J, AETUKURI N, GRAF T, *et al.* Suppression of metal-insulator transition in VO_2 by electric field-induced oxygen vacancy formation. *Science*, 2013, **339**(6126): 1402–1405.
- [13] ZHAO Y, HWAN LEE J, ZHU Y, *et al.* Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO_2 thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates. *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**(5): 053533.
- [14] SHI Q, HUANG W, WU J, *et al.* Terahertz transmission characteristics across the phase transition in VO_2 films deposited on Si, sapphire, and SiO_2 substrates. *J. Appl. Phys.*, 2012, **112**(3): 033523.
- [15] LIAO F, LU C, YAO G, *et al.* Ultrasensitive flexible temperature-mechanical dual-parameter sensor based on vanadium dioxide films. *IEEE Electr. Device. L.*, 2017, **38**(8): 1128–1131.
- [16] KANG S B, KIM H J, NOH Y J, *et al.* Face-to-face transferred multicrystalline ITO films on colorless polyimide substrates for flexible organic solar cells. *Nano Energy*, 2015, **11**: 179–188.
- [17] ZHANG Y, SHEN L, LIU M, *et al.* Flexible quasi-two-dimensional CoFe_2O_4 epitaxial thin films for continuous strain tuning of magnetic properties. *ACS Nano*, 2017, **11**(8): 8002–8009.
- [18] LI C I, LIN J C, LIU H J, *et al.* Van der Waal epitaxy of flexible and transparent VO_2 film on muscovite. *Chem. Mater.*, 2016, **28**(11): 3914–3919.
- [19] LI H, WU J, HUANG X, *et al.* A universal, rapid method for clean transfer of nanostructures onto various substrates. *ACS Nano*, 2014, **8**(7): 6563–6570.
- [20] SCHILBE P. Raman scattering in VO_2 . *Physic. B*, 2002, **316**: 600–602.
- [21] URENA BEGARA F, CRUNTEANU A, RASKIN J P. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **403**: 717–727.
- [22] SRIVASTAVA R, CHASE L L. Raman spectrum of semiconducting and metallic VO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **27**(11): 727.
- [23] PETROV G I, YAKOVLEV V V, SQUIER J. Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(6): 1023–1025.
- [24] SERRAO C R, DIAMOND A M, HSU S L, *et al.* Highly crystalline MoS_2 thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106**(5): 052101.
- [25] GRANQVIST C G. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**: 1529–1598.
- [26] KIM H T, CHAE B G, YOUN D H, *et al.* Mechanism and observation of Mott transition in VO_2 -based two-and three-terminal devices. *New J. Phys.*, 2004, **6**(52): 1–19.
- [27] CAVALLERI A, SIDERS C W, SQUIER J A, *et al.* Femtosecond structural dynamics in VO_2 during an ultrafast solid-solid phase transition. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**: 237401.