

## 바나듐 산화물의 금속-절연체 전이현상 기반 센서 연구

백정민<sup>†</sup>

### Metal-Insulator Transition of Vanadium Dioxide Based Sensors

Jeong Min Baik<sup>†</sup>

#### Abstract

Here, we review the various methods for the preparation of vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) films and nanowires, and their potential applications to the sensors such as gas sensor, strain sensor, and temperature sensor. VO<sub>2</sub> is an interesting material on account of its easily accessible and sharp Mott metal-insulator transition (MIT) at ~68°C in the bulk. The MIT is also triggered by the electric field, stress, magnetic field etc. This paper involves exceptionally sensitive hydrogen sensors based on the catalytic process between hydrogen molecules and Pd nanoparticles on the VO<sub>2</sub> surface, and fast responsive sensors based on the self-heating effects which leads to the phase changes of the VO<sub>2</sub>. These features will be seen in this paper and can enable strategies for the integration of a VO<sub>2</sub> material in advanced and complex functional units such as logic gates, memory, FETs for micro/nano-systems as well as the sensors.

**Keywords:** Sensors, Oxide semiconductors, VO<sub>2</sub>, Metal-insulator transition, Films, Nanowires

#### 1. 서 론

복합산화물(correlated oxides)의 금속-절연체 전이(Metal-Insulator Transition, MIT) 현상은 응집물리 및 소재 연구 분야에서 오랜 시간 동안 큰 관심을 이어왔으며, 그 MIT 현상을 이해하기 위해 반세기 이상 많은 연구가 진행되어 왔다. MIT 현상이란 열, 전기장, 자기장 등의 외부의 자극에 의해 매우 짧은 시간(나노초 정도의)에 산화물이 절연체에서 금속으로 그 물질 특성이 가역적으로 바뀌는 것으로 보통 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> 정도의 전도도가 변화한다. 이러한 MIT는 보통 그 물질의 상(phase)전이와 같이 일어나는데, 이로 인해 MIT 현상의 메커니즘이 아직까지 명확하지 않다.

이러한 현상을 설명하기 위해 Mott은 전자간의 간섭(interaction)에 의한 모델을 제시했다. 이 모델에 따르면 전자의 농도가 일정값을 넘으면 전자간의 간섭효과에 의해 상전이가 일어나고 이로 인해 MIT 특성이 나타난다는 것인데, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 대표적인 예

이다. 또한 Peierls MIT로서 알려진 전자와 포논(phonon)간의 간섭에 의해 MIT가 나타난다는 모델도 있는데, 이 모델에 따르면 전자와 포논의 간섭효과에 의해 격자가 휘어지고 이로 인해 물질내부의 이온 포텐셜이 변화되고 결국에는 에너지 밴드 구조까지 달리 지게 된다는 것이다. K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>가 대표적인 예로 든다[2]. 최근에는 Kim[3,4] 등에 의해서 VO<sub>2</sub>의 경우 MIT가 일어날 때 다양한 상들이 존재함을 보였고 특히, 전자에 의해서가 아닌 홀에 의한 MIT 가능성을 보였다.

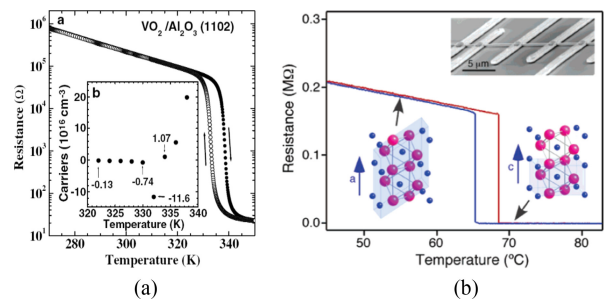
MIT 특성을 보여주는 물질은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub> 등 다양한데, 특히 VO<sub>2</sub>는 상온에서 가까운 온도(68°C)에서 MIT가 일어나 일상 생활에 응용하기 매우 좋다. 전이가 일어날 때 10<sup>4</sup> 이상의 전도도 변화가 있고 monoclinic 구조에서 tetragonal 구조로 상전이가 일어난다. (Fig. 1) 최근에 VO<sub>2</sub> 물질을 이용하

울산과학기술대학교 신소재공학과(School of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST)) UNIST-gil 50, Ulsan 689-798, Republic of Korea.

<sup>†</sup>Corresponding author: jbaik@unist.ac.kr

(Received : Aug. 25, 2014, Revised : Sep. 22, 2014, Accepted : Sep. 22, 2014)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



**Fig. 1.** Resistance of VO<sub>2</sub> film (a) and nanobeam (b) measured in a four-probe geometry as a function of temperature [1].

여 Mott FET, Thermistor, Varistor, Memory 등 다양한 분야에 응용성이 입증되고 있다. 본 논문에서는 이러한 여러 응용 분야 중에서 특히, VO<sub>2</sub>의 MIT 특성을 극대화할 수 있는 분야인 센서의 연구 동향에 대해서 살펴보고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Vanadium Dioxide 제조 방법

#### 2.1.1 VO<sub>2</sub> 박막 제조법

바나듐 이온 산화수(V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>)의 다양성과 point defects 과 같은 다양한 결함의 존재로 인해 결정성이 우수한 VO<sub>2</sub> 박막을 합성하는 것이 쉽지 않다. 지금까지 주로 전자빔 증착법과, 스퍼터링, CVD (Chemical Vapor Deposition), pulsed laser deposition (PLD), sol-gel 등과 같은 다양한 성장법을 이용하였으나, 최근에는 스퍼터링에 의한 박막 연구가 많이 보고되고 있다[5-8].

Harker 그룹은 반응성 전자빔 증착법과 이온빔 스퍼터링법을 이용하여 단결정의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판위에 박막을 성장시켰다. 전이가 일어나는 동안 10<sup>4</sup> 정도의 전도도 변화를 보였으며, 전자빔 증착법에 의해 제조된 박막의 경우 67도의 전이온도를 보였다. 또한 전이가 일어나기 전·후에 박막의 투과도가 크게 달라짐을 보고하였다[9]. Wada 그룹은 PLD법을 이용하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 타겟으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판위에 박막을 성장시켰다. 400도의 성장온도에서 산소 분압이 증가함에 따라 전이온도가 증가하였으며, 전도도 차이가 더 커짐을 보고하였다[10]. 또한 성장 온도가 증가함에 따라 같은 경향이 나타남을 보였다. 이는 산소의 농도가 감소하면서 물질의 전도도가 증가하고 이에 따라 전이 온도 구간이 넓어진 결과로 설명된다. (Fig. 2)

Ramanathan 그룹은 VO<sub>2</sub> 타겟으로 rf 스퍼터링을 이용하여 다결정형태의 박막을 성장시켰다[11]. 온도는 300 도에서 550도 정도로 유지하였다. 그들은 기판에 따라 전이온도가 달라짐을 보였으며, 두께가 얇을수록 MIT 특성이 우수함을 보였다. 또한 성장 온도를 달리함으로써 물질의 결정성과 조성값의 상관관계에 대해 연구를 진행하였다.

#### 2.1.2 VO<sub>2</sub> 나노선 제조법

VO<sub>2</sub> 나노선은 일반적으로 VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 전구체로 사용하여 화학 기상 이동법을 주로 이용한다. 일반적인 나노선 성장방법인 VLS(Vapor-Liquid-Solid)이 기상으로 공급되는 원료가 나노미터 크기의 촉매에 용해되어, 이로 인해 과포화 상태가 된 원료가 액상 밑으로 한 층씩 고체로 결정화되는 과정을 거치는데 반해, VO<sub>2</sub> 나노선은 이러한 촉매 없이 성장되는 것이 특징이다. Fig. 3은 이 방법으로 성장된 VO<sub>2</sub> 나노선의 SEM 이미지와 XRD 측정 결과이다. 단면이 사각형 형태를 띠고 있으며 나노선이 기

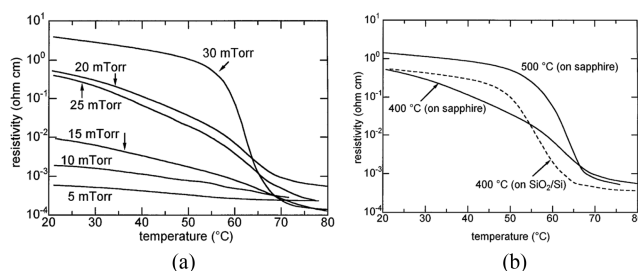


Fig. 2. Comparison of resistivity change profiles of VO<sub>2</sub> on sapphire with oxygen partial pressures (a) and growth temperature (b) [12].

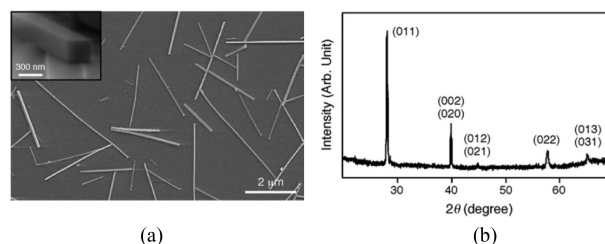


Fig. 3. (a) SEM image of VO<sub>2</sub> nanowires as grown on a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> substrate. Inset: the rectangular cross section image and (b) X-ray diffraction pattern of VO<sub>2</sub> nanowires [13].

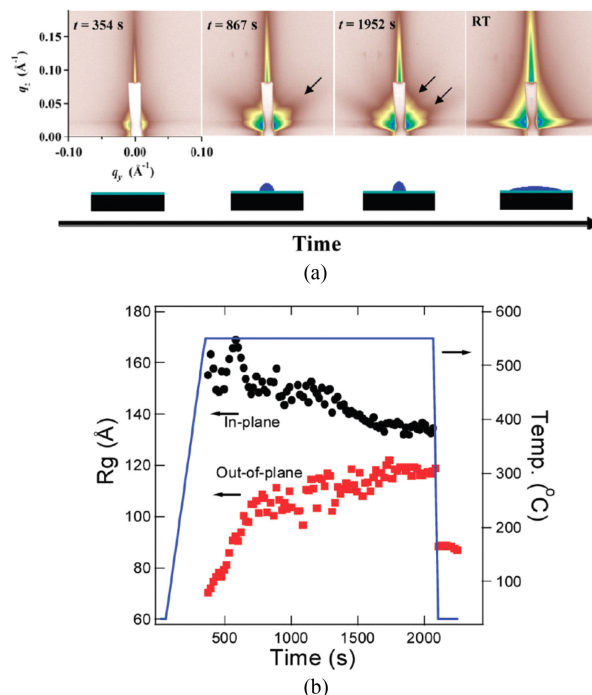


Fig. 4. (a) Series of GISAXS images of VO<sub>2</sub> nanowire growth acquired at various times during in situ experiments at 550°C under atmospheric pressure and (b) The time evolution of the height and width of droplets [14].

판에 평행하게 누워 있는 형태이며, [100] 방향으로 방향성을 가진 monoclinic 구조이다.

Moskovits 그룹은 In-situ GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) 방법을 통해 VO<sub>2</sub> 분말이 공기중의 산소와 결합하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노입자를 먼저 성장온도에서 이 입자가 액체화가 되었다가 과냉각되면서 VO<sub>2</sub>로 결정화되는 현상을 발견하였다. (Fig. 4) 이러한 방법은 기존의 VLS, VS 등의 나노선 성장법으로 전혀 알려지지 않은 내용으로 그 동안 촉매로만 성장이 가능했거나 성장이 어려웠던 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 여러 가지 산화물의 나노선 제조기술로의 응용성이 가능함을 보였다. 이와 함께 나노선의 지름이 줄어들수록 전이온도가 감소함을 보였다. 한편, Kolmakov 그룹은 VO<sub>2</sub> 나노선 성장 동안에 In situ monitoring을 통해 상변화를 관찰한 결과 VO<sub>2</sub> 이외에도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 등 다양한 상이 존재함을 밝혔다 [15]. 특히, 그들은 성장에 크게 영향을 주는 인자로서 기판 표면에서의 전구체의 양, 온도, 산소의 양 등을 제시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 가스센서

금속 산화물 나노구조 기반 센서의 경우 대표적인 측정 방법은 소재의 전도도를 측정하는 것이다. 소재 표면에 흡착된 가스 분자가 화학 반응으로 표면의 상태(조성, 에너지 밴드 등)를 변화시켜 이로 인해 전도도가 달라져 이를 측정하는 방식이다. 앞서 언급한 것처럼 Mott 물질은 절연체에서 금속으로 전이할 때 특정한 온도와 전압에서 전기 저항이 급격하게 감소하는데, 그 감소폭은 약 10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>배 정도로 이전에 볼 수 없었던 아주 큰 값이다. 이러한 현상을 이용하여 센서로의 응용이 시도되고 있다.

Moskovits 그룹은 VO<sub>2</sub>의 금속-절연체 전이 현상을 이용하여 Pd 나노입자가 코팅된 VO<sub>2</sub>의 경우 전이온도 보다 낮은 50~60°C에서 1000배 이상의 고감도를 가진 수소 센서를 보고하였다. (Fig. 5) Ar 가스를 10 sccm 흘려주면서 수소 가스를 5 sccm 흘렸을 때 수소 분자가 Pd 나노입자에서 해리된 후 원자가 VO<sub>2</sub> 내부로 확산되어 수소가 도핑되는 효과를 보이게 되며 이 때 전도도가 크게 증가한다. 전도도 증가는 초기에는 급격히 빨리 변하는데, 이는 주로 수소 원자가 도핑되면서 전자-포논 커플링 효과가 그 물질의 진동 모드를 바꾸어 결국에는 10°C 이상의 금속-절연체 전이온도가 감소하였기 때문이다. 하지만 그 이후에는 매우 천천히 전도도가 증가하는데, 이는 표면에서의 수소 도핑에 의한 것이다. 물질 고유의 특성을 이용한 센서의 경우, 다른 기체, 즉 산소, 일산화탄소, 에틸렌 등의 감지 결과와 비교해도 매우 우수한 선택성을 보였다.

수소에 의한 금속-절연체 전이 현상은 최근에 더욱더 활발히 연구되고 있는데, Baik 그룹에서는 그 동안 문제로 지적되어 오던 반응속도에 대한 해결책으로 VO<sub>2</sub> 표면에 금속 나노입자 농

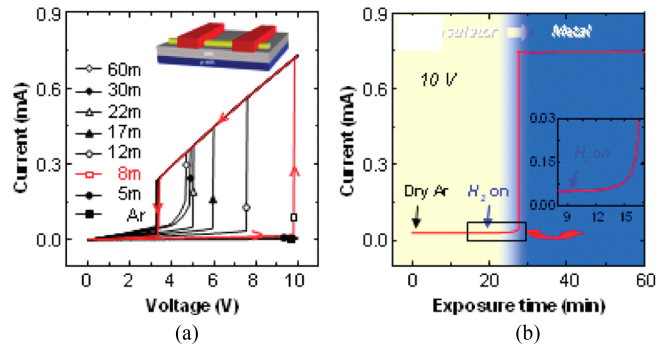


Fig. 5. (a) *I-V* curves obtained at 50°C for Pd-decorated VO<sub>2</sub> nanowire and (b) The change in current for a Pd-decorated VO<sub>2</sub> nanowire as a function of time of exposure to hydrogen gas [16].

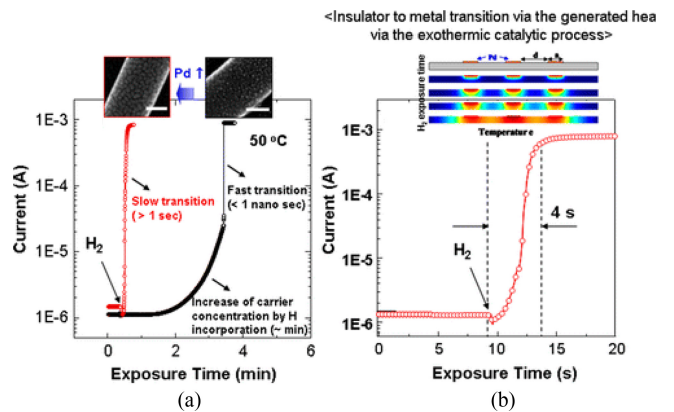
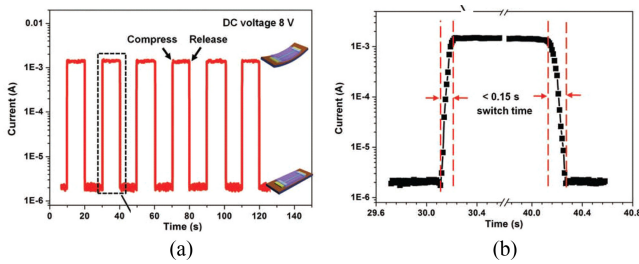


Fig. 6. (a) *I-V* curves obtained at 50°C for Pd-decorated VO<sub>2</sub> nanowire and (b) The change in temperature after hydrogen exposure and *I-V* curve at the transition [17].

도를 조절함으로써 4초 이하의 빠른 반응속도를 얻을 수 있었으며, 250 ppm 단위의 우수한 수소 감지 능력을 보였다. (Fig. 6) 특히, 그들은 MIT의 고유 특성으로 1나노초 이하의 빠른 전이현상 대신에 수초 대의 전이 시간을 보고함으로써 학계의 큰 관심을 얻었다. 다만, 아직 그 원인에 대해서는 밝혀진 바 없다. 또한 Natelson 그룹[18]과 Welland 그룹[19] 등에서는 수소가 VO<sub>2</sub> 내부에 도핑됨으로서 조성, 일함수, 그리고 전자 밴드구조가 달라짐으로서 낮은 온도에서 금속 특성이 나타난다는 것을 보고하고 있다. 특히, Xie 그룹에서는 수소 도핑으로 인한 전자간 간섭효과 확대에 의해 rutile 구조로 상이 바뀔수 있음을 보고하였다[20].

Manno 그룹은 스퍼터링 방법을 통해 산소의 양을 달리함으로써 다양한 산화수값을 갖는 바나듐 산화물 박막을 제조하고 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 반응성을 본 결과 산소 농도가 10~15%인 경우에 가장 높은 민감도를 보고 하였다[21]. Li 그룹은 VO<sub>2</sub> microbolometer를 이용하여 infrared detector 제작하여 8 nV/ppm의 민감도를 갖는 CO<sub>2</sub> 가스를 감지하는 결과를 보고하였다[22].



**Fig. 7.** (a) Electrical switch with the strain change based on single domain and (b) the enlarged Figure of dotted frame in (a) shows the switch speed is fast than 0.15 s [28].

또한 Tyagi 그룹은 50도의 낮은 온도에서도 50 ppm까지  $\text{CH}_4$  가스가 잘 감지될 수 있음을 보였다[23]. 다만 이 경우에는 MIT의 특성을 이용한 것이 아닌 절연체 내에서의 전도도 변화를 통해 얻은 결과로 추후 많은 연구가 진행될 필요가 있다.

### 3.2 Strain Sensor

물질 내부에 존재하는 strain 또한 그 물질의 전기적, 광학적, 자기적 특성 등 다양한 특성에 영향을 줄 수 있으며, 이로 인해 Mott 물질의 경우 외부 응력에 의한 phase inhomogeneity로 인해 MIT 현상이 나타날 수 있다. strain이 존재하지 않는 완벽한 결정을 가진  $\text{VO}_2$ 의 경우,  $68^\circ\text{C}$  정도의 온도에서 MIT가 일어나며 상전이가 수반된다. 하지만 stress-temperature phase diagram에 의하면 전이 온도는 아래의 식과 같이 tetragonal c축 방향으로의 uniaxial stress에 의해서 크게 달라진다[24].

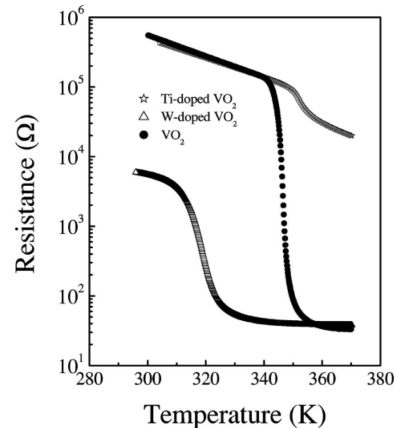
$$dT_C/d\sigma = (\epsilon_0 T^0 c) / \Delta H$$

Muraoka 그룹은  $\text{TiO}_2$  (001)와 (110) 기판 위에  $\text{VO}_2$ 를 성장 시킴으로써 기판과의 격자 상수 차이에 의해 계면에 stress를 유도함으로써 300 K에서 369 K까지의 넓은 범위에서의 전이 온도를 얻을 수 있었다[25,26].

이러한 특성을 이용하여 Wang 그룹은 physical vapor deposition 방법을 이용하여  $\text{VO}_2$  나노선을 성장시킨 다음, 플렉시블 기판 위에 이를 트랜스퍼 한 다음 양쪽에 전극을 형성시킴으로써 strain sensor를 제작하였다[27,28]. 그들은 strain에 따른 전도도 변화를 측정하였고 strain을 가하면서 라만을 측정하여  $M_1$ 과  $M_2$  상 사이의 상전이가 수반됨을 확인하였다. 또한 그들은 전압에 의한 self-heating 효과를 유도하여 0.15초 이내에서 1000배 이상의 높은 민감도를 갖는 상온에서 작동 가능한 strain 센서를 제작하여 보고하였다. (Fig. 7)

### 3.3 온도 Sensor

앞서 언급한 것처럼  $\text{VO}_2$ 는  $68^\circ\text{C}$  정도의 온도에서 MIT가 일어나, 전기전도도가 급격히 변한다. 이러한 특성을 이용하여



**Fig. 8.** Resistance-temperature curves showing the MIT of W- and Ti-doped  $\text{VO}_2$  thin films [31].

온도 센서에 대한 연구가 많이 진행되었다. 특히, 전이온도가 도핑과 전기장 등에 의해서 쉽게 조절이 가능해 상온에서 100도까지 넓은 범위에서 원하는 온도를 감지하는 특성이 매우 우수하다.

Lim 그룹은 sol-gel method을 이용하여  $\text{VO}_2$  박막을 제조한 다음 Ni를 전극으로 하여 온도와 외부 전압을 변화시킴으로써 온도 센서에 대한 응용성을 입증하였다[29,30]. 특히 그들은 그러한 변수를 조절하여 상전이가 일어나지 않는 MIT 현상을 밝혀 학계에 큰 관심을 받았다. 또한 Yun 그룹은  $\text{VO}_2$  박막에 W과 Ti을 도핑 함으로써 전이온도가 313 K에서 350 K에 이르는 넓은 범위에서의 MIT 현상을 보고하였다(Fig. 8). 이러한 현상은 도핑된 W에 의해 전하가 이동하여 V-V 결합을 약하게 함으로써 monoclinic에서 rutile로 상전이가 낮은 온도에서 일어나기 때문으로 보고 있다. 최근에 Wei 그룹은 X-ray absorption spectroscopy 측정을 통해 W 도핑이 tetragonal-like 구조를 만들고 이것이 금속상의 씨드로 작용함으로써 상전이가 일어난다는 결과를 보고하였다[32,33].

## 4. 결 론

우리는 여기서 다양한 방법에 의한  $\text{VO}_2$  박막 및 나노선 성장 방법을 알아보고 이를 이용하여 가스센서, strain 센서, 그리고 온도 센서에 대해서 살펴보았다. MIT는 온도, 전기장, strain 등 외부 자극에 의해 어떤 특정한 조건에 도달하게 되면 매우 빠르게 금속에서 절연체 또는 절연체에서 금속으로 그 특성이 바뀌는 현상이다. 이를 이용해 민감도가 상당한 높은 센서로의 응용이 가능하리라 생각된다. 다만 이 물질의 경우 상온, 대기압하에서 장시간 두었을 경우에 공기중에 있는 산소와 반응해서  $\text{VO}_x$  ( $x > 2$ )가 형성되어 MIT 특성이 나빠지게 되는데, 이에 따라 이러한 내구성을 향상시키는 연구가 병행되어야 할 것이다.

## 감사의 글

This research was supported by the Basic Science Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (No. NRF-2012R1A1A1044091) and the Pioneer Research Center Program (2013M3C1A3063602) of the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning (MSIP).

## REFERENCES

- [1] J. Wu, Q. Gu, B. S. Guiton, N. P. d. Leon, L. Ouyang, and H. Park, "Strain-induced self organization of metalinsulator domains in single-crystalline VO<sub>2</sub> nanobeams", *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 10, pp. 2313-2317, 2006.
- [2] A. Maeda, M. Notomi, K. Uchinokura, and S. Tanaka "Evidence for the existence of the inherent periodicity in the switched state at low temperatures in K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>", *Phys. Rev. B*, Vol. 36, No. 1, p.7709, 1987.
- [3] B. Kim, Y. W. Lee, S. Choi, J. Lim, S. J. Yun, and H. Kim, "Micrometer x-ray diffraction study of VO<sub>2</sub> films: Separation between metal-insulator transition and structural phase transition", *Phys. Rev. B*, Vol. 77, No. 1, p.235401, 2008.
- [4] M. Seo, J. Kyoung, H. Park, S. Koo, H. Kim, H. Bernien, B. J. Kim, J. H. Choe, Y. H. Ahn, H. T. Kim, N. Park, Q. Park, K. Ahn, and D. Kim, "Active terahertz nanoantennas based on VO<sub>2</sub> phase transition", *Nano Lett.*, Vol. 10, No. 6, pp. 2064-2068, 2010.
- [5] R. Binions, G. Hyett, C. Piccirillo, and I. P. Parkin. "Doped and un-doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: The effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties", *J. Mater. Chem.*, Vol. 17, No. 1, pp. 4652-4660, 2007.
- [6] L. Q. Mai, B. Hu, T. Hu, W. Chen, and E. D. Gu, "Electrical property of Mo-doped VO<sub>2</sub> nanowire array film by melt-quenching sol-gel method", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 39, pp. 19083-19086, 2006.
- [7] E. Baudrin, G. Sudant, D Larcher, B. Dunn, and J. M. Tarascon. "Preparation of nanotextured VO<sub>2</sub>[B] from vanadium oxide aerogels", *Chem. Mater.*, Vol. 18, p.4369, 2006.
- [8] J. Rozen, R. Lopez, R. F. Haglund, Jr., and L. C. Feldman, "Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadiumdioxide films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, No. 1, p. 081902, 2006.
- [9] J. F. D. Natale, P. J. Hood, and A. B. Harker, "Formation and characterization of grain-oriented VO<sub>2</sub> thin films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 66, No. 12, p. 5844, 1989.
- [10] M. Nagashima and H. Wada, "Near infrared optical properties of laser ablated VO<sub>2</sub> thin films by ellipsometry", *Thin Solid Films*, Vol. 312, No. 1, pp. 61-65, 1998.
- [11] D. Ruzmetov, K. T. Zawilski, V. Narayanamurti, and S. Ramanathan, "Structure-functional property relationships in rf-sputtered vanadium dioxide thin films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 102, No. 11, p. 113715, 2007.
- [12] M. Nagashima and H. Wada, "The oxygen deficiency effect of VO<sub>2</sub> thin films prepared by laser ablation", *J. Mater. Res.*, Vol. 12, No. 2, pp. 416-422, 1997.
- [13] B. S. Guiton, Q. Gu, A. L. Prieto, M. S. Gudiksen, and H. Park, "Single-crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, No. 2, pp. 498-499, 2005.
- [14] M. H. Kim, B. Lee, S. Lee, C. Larson, J. M. Baik, C. T. Yavuz, S. Seifert, S. Vajda, R. E. Winans, M. Moskovits, G. D. Stucky, and A. M. Wodtke, "Growth of metal oxide nanowires from supercooled liquid nanodroplets", *Nano Lett.*, Vol. 9, No. 129, pp. 4138-4146, 2009.
- [15] E. Strelcov, A. V. Davydov, U. Lanke, C. Watts, and A. Kolmakov, "In situ monitoring of the growth, intermediate phase transformations and templating of single crystal VO<sub>2</sub> nanowires and nanoplatelets", *ACS Nano*, Vol. 5, No. 4, pp. 3373-3384, 2011.
- [16] J. M. Baik, M. H. Kim, C. Larson, C. T. Yavuz, G. D. Stucky, A. M. Wodtke, and M. Moskovits, "Pd-sensitized single vanadium oxide nanowires: Highly responsive hydrogen sensing based on the metal-insulator transition", *Nano Lett.*, Vol. 9, No. 12, pp. 3980-3984, 2009.
- [17] J. W. Byun, J. Park, S. Y. Kim, M. H. Kim, and J. M. Baik, "Unprecedented insulator-to-metal transition dynamics by heterogeneous catalysis in Pd-sensitized single vanadium oxide nanowires", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, pp. 21864-21869, 2013.
- [18] J. Wei, H. Ji, W. Guo, A. H. Nevidomskyy, and D. Natelson, "Hydrogen stabilization of metallic vanadium dioxide in single-crystal nanobeams", *Nanotechnol.*, Vol. 7, No. 1, pp. 357-362, 2012.
- [19] W. Hong, J. B. Park, J. Yoon, B. Kim, J. I. Sohn, Y. B. Lee, T. Bae, S. Chang, and Y. S. Huh, "Hydrogen-induced morphotropic phase transformation of single-crystalline vanadium dioxide nanobeams", *Nano Lett.*, Vol. 13, No. 4, pp. 1822-1828, 2013.
- [20] C. Wu, F. Feng, J. Feng, J. Dai, L. Peng, J. Zhao, J. Yang, C. Si, Z. Wu. and Y. Xie, "Hydrogen-incorporation stabilization of metallic VO<sub>2</sub>(R) phase to room temperature, displaying promising low-temperature thermoelectric effect", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, No. 35, pp. 13798-13801, 2011.
- [21] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Taurino, A. Tepore, and D. Berti, "Structural and electrical properties of sputtered vanadium oxide thin films for applications as gas sensing material", *J. Appl. Phys.*, Vol. 81, No. 1, p. 2709, 1997.
- [22] L. Wang and X. Li, "Preparation of VO<sub>2</sub> microbolometer for CO<sub>2</sub> gas detection", *Proceedings of the 2010 International Conference on ICMMT*, pp. 1774-1777, Chengdu, China, 2010.
- [23] A. K. Prasada, S. Amirthapandiana, S. Dharaa, S. Dasha, N. Muralib, and A. K. Tyagia, "Novel single phase vanadium

- dioxide nanostructured films for methane sensing near room temperature”, *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 191, pp. 252-256, 2014.
- [24] J. Cao, E. Ertekin, V. Srinivasan, W. Fan, S. Huang, H. Zheng, J. W. L. Yim, D. R. Khanal, D. F. Ogletree, J. C. Grossman, and J. Wu, “Strain engineering and one-dimensional organization of metal-insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams”, *Nature Nanotechnol.*, Vol. 4, No. 1, pp.732-737, 2009.
- [25] Y. Muraoka and Z. Hiroi, “Metal-insulator transition of VO<sub>2</sub> thin films grown on TiO<sub>2</sub>(001) and (110) substrates”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 80, No. 1, p. 583, 2002.
- [26] K. Okazaki, H. Wadati, A. Fujimori, M. Onoda, Y. Muraoka, and Z. Hiroi, “Photoemission study of the metal-insulator transition in VO<sub>2</sub>/TiO (001): Evidence for strong electron-electron and electron-phonon interaction”, *Phys. Rev. B*, Vol. 69, No. 1, p.165104, 2004.
- [27] B. Hu, Y. Ding, W. Chen, D. Kulkarni, Y. Shen, V. V. Tsukruk, and Z. L. Wang, “External-strain induced insulating phase transition in VO<sub>2</sub> nanobeam and its application as flexible strain sensor”, *Adv. Mater.*, Vol. 22, No. 25, pp. 5134-5139, 2010.
- [28] B. Hu, Y. Zhang, W. Chen, C. Xu, and Z. L. Wang, “Self-heating and external strain coupling induced phase transition of VO<sub>2</sub> nanobeam as single domain switch”, *Adv. Mater.*, Vol. 23, No. 31, pp. 3536-3541, 2011.
- [29] H. T. Kim, B. G. Chae, D. H. Youn, S. L. Maeng, G. Kim, K. Kang, and Y. Lim, “Mechanism and observation of Mott transition in VO<sub>2</sub>-based two- and three-terminal devices,” *N. J. Phys.*, Vol. 6, No. 1, pp. 52-70, 2004.
- [30] H. T. Kim, Y. W. Lee, B. Kim, B. Chae, S. J. Yun, K. Kang, K. Han, K. Yee, and Y. Lim “Monoclinic and correlated metal phase in VO<sub>2</sub> as evidence of the mott transition: Coherent phonon analysis”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, No. 1, p. 266401, 2006.
- [31] B. G. Chae, H. T. Kim, and S. J. Yun, “Characteristics of W- and Ti-doped VO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 11, No. 6, pp. D53-D55, 2008.
- [32] T. Yao, X. Zhang, Z. Sun, S. Liu, Y. Huang, Y. Xie, C. Wu, X. Yuan, W. Zhang, Z. Wu, G. Pan, F. Hu, L. Wu, Q. Liu, and S. Wei, “Understanding the nature of the kinetic process in a VO<sub>2</sub> metal-insulator transition”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 105, No. 1, p. 226405, 2010.
- [33] X. Tan, Tao Yao, R. Long, Z. Sun, Y. Feng, H. Cheng, X. Yuan, W. Zhang, Q. Liu, C. Wu, Y. Xie, and S. Wei, “Unraveling metal-insulator transition mechanism of VO<sub>2</sub> triggered by tungsten doping”, *Scientific Reports*, Vol. 2, No. 466, p. 465, 2012.