钙钛矿稀土镍酸盐 $SmNiO_3$ 薄膜的研究进展

贾理男，富一博，赵哲，苏建业

（水下测控技术重点实验室，辽宁 大连 116013）

摘 要：强关联性量子材料 $SmNiO_3$ 属于钙钛矿镍氧化物，在海水中具有与鲨鱼壶腹相似的弱电感知能力，是新型水下电场传感器敏感元件，可监测海洋中的舰船、无人潜航器，为反潜提供新的探测手段，引起了广泛的关注。对 $SmNiO_3$ 薄膜的制备方法及优缺点对比进行了详细的论述，由于 $SmNiO_3$ 具有正的吉布斯自由能（ΔG），常温常压下 $SmNiO_3$ 中的 Ni^{3+} 处于亚稳态，制备过程中易于发生 $Ni^{3+}\rightarrow Ni^{2+}$，为保持电中性，氧空位会作为其补偿形式，而氧缺陷会导致 $SmNiO_3$ 薄膜晶格参数变大，从而摧毁金属-绝缘体转变，因此制备 $SmNiO_3$ 需要高温高氧压苛刻的实验条件来降低 ΔG。重点介绍了 $SmNiO_3$ 薄膜材料的相变类型、机制及影响相变温度的主要因素，大多数研究认为，$SmNiO_3$ 的 MI 相变是基于 Mott 的电子-电子强关联引起的，实际上无序和电子-电子相互作用应该同时存在，不应该单独考虑某一种相变类型，MI 相变实质是低温下载流子之间的库伦作用，应将热激活机制、Mott 变程跳跃传导和 Efros-Shklovskii 变程跳跃传导机制在一定温度范围内综合考虑；在电场、温度、光及压力等外界环境作用下，$SmNiO_3$ 薄膜会发生明显的金属-绝缘体相变，相变温度 T_{MI} 也随之改变。最后展望了 $SmNiO_3$ 薄膜在电场传感器元件、数据存储、智能窗帘以及调制开关等方面的发展前景。

关键词：钙钛矿；$SmNiO_3$；金属-绝缘体（MI）相变；强电子关联；量子材料；氧缺陷；量子尺寸效应

中图分类号：S781.61 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)04-0151-10

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.017

Research on Progress in Perovskite Nickelate $SmNiO_3$ Film

JIA Li-nan, FU Yi-bo, ZHAO Zhe, SU Jian-ye

(Science and Technology on Underwater Test and Control Laboratory, Dalian 116013, China)

ABSTRACT: Perovskite structure rare-earth nickelate $SmNiO_3$ film has recently aroused wide attention in academia for its good weak electric sense, which is analogous to that of the ampullae of shark. It can be postulated that $SmNiO_3$ could be used in oceanic environments for monitoring electrical signals from maritime vessels and sea creatures. In this paper, the preparation method, advantages and disadvantages of $SmNiO_3$ film are discussed in detail. $SmNiO_3$, this strongly correlated quantum materials has positive Gibbs Free Energy (ΔG). Thus, preparation of $SmNiO_3$ needs hush experimental conditions such as high

收稿日期：2019-06-03；**修订日期：**2019-07-31

Received：2019-06-03；**Revised：**2019-07-31

基金项目：水中军用目标特性国防科技重点实验室基金（6142407180604）

Fund：National Defense Science and Technology Key Laboratory Fund Project (6142407180604)

作者简介：贾理男（1986—），女，博士，工程师，主要研究方向为水下电场传感器。

Biography：JIA Li-nan (1986—), Female, Doctor, Engineer, Research focus: maritime electric field sensor.

通讯作者：苏建业（1979—），男，研究员，主要研究方向为水下电磁场。邮箱：13795112344@163.com

Corresponding author：SU Jian-ye (1979—), Male, Researcher, Research focus: maritime electromagnetic field. E-mail: 13795112344@ 163.com

引文格式：贾理男，富一博，赵哲，等. 钙钛矿稀土镍酸盐 $SmNiO_3$ 薄膜的研究进展[J]. 表面技术，2020, 49(4): 151-160.

JIA Li-nan, FU Yi-bo, ZHAO Zhe, et al. Research on progress in perovskite nickelate $SmNiO_3$ film[J]. Surface technology, 2020, 49(4): 151-160.

pressure and temperature. Since Ni^{3+} is semi-stable at room temperature and atmospheric pressure, the process of $Ni^{3+}\rightarrow Ni^{2+}$ is easy to occur. In order to maintain electrical neutrality, oxygen vacancies would appear in the form of compensation. That is the reason most $SmNiO_3$ film prepared by researchers has oxygen deficiency. While oxygen deficiency would lead to larger lattice parameters, and destroy metal-insulator phase transition. Therefore, the preparation of $SmNiO_3$ requires higher temperature and oxygen pressure. The metal-insulator phase change type, mechanism and main factors affecting the T_{MI} of $SmNiO_3$ thin film materials are mainly introduced: most studies consider that the MI phase transition of $SmNiO_3$ film is caused by the strong electron-electron correlation of Mott type, which is actually disordered and electron-electron interactions should exist at the same time. MI phase change should not be considered separately, which is essentially the coulomb interaction in charge carriers at lower temperature. The thermal activated conduction, Mott variable range hopping conduction and Efros-Shklovskii variable range hopping conduction should be considered in a certain temperature range. Under external conditions such as electric field, temperature, light and pressure, $SmNiO_3$ film would undergo a significant metal-insulator phase transition. And finally, a prospect $SmNiO_3$ film in underwater electric field sensors, data storage, modulation swithches, etc.

KEY WORDS: nickelate; $SmNiO_3$; metal-insulator phase transition; strongly correlated; quantum materials; oxygen deficiency; quantum-size effect

1968 年意大利解剖学家 Stefano Lorenzini 首次发现鲨鱼壶腹（亦被称为“Lorenzini 壶腹”）具备特殊的弱电感知能力。图 1 为鲨鱼壶腹在海洋环境中感知电信号的示意图，鲨鱼壶腹底部薄膜中存在大量弱电感知细胞，外电场作用会促使弱电感知细胞与鲨鱼壶腹中充斥的胶体发生离子交换并释放神经质，通过这一弱电感知器官，鲨鱼在海洋中获取生物电信号及海流信号进行捕猎和导航。在美国陆军研究室、海军研究署、空军研究实验室、国家自然基金会和美国国防高级研究计划局的资助下，2017 年美国普渡大学 Shriram R.教授课题组首次发现[1]：$SmNiO_3$ 在海水中具有与鲨鱼壶腹相似的弱电感知能力，其偏压灵敏度达 4.5 μV，被《Nature》评为 2017 年的奇迹材料。实验表明，当电场信号产生，模拟海水中 $SmNiO_3$ 的电阻率和光学性质同时发生巨大响应，在反向电场作用下，其反应过程可逆（如图 2 所示）。其反应实质是海水中的 H^+在电场作用下注入到 $SmNiO_3$ 晶格内部并引发电子掺杂，$SmNiO_3$ 产生了电子强关联效应，引发金属-绝缘体相变，这与鲨鱼壶腹的弱电感知机理非常相似。该项研究为水下电场探测领域提供了一种新的探测手段，具有创新意义。

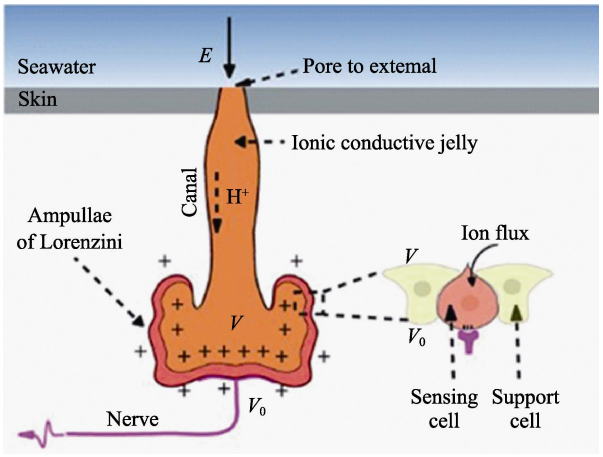


图 1 鲨鱼壶腹弱电感知器官示意图[1]

Fig.1 Weak electric sense organ of shark's ampullae[1]

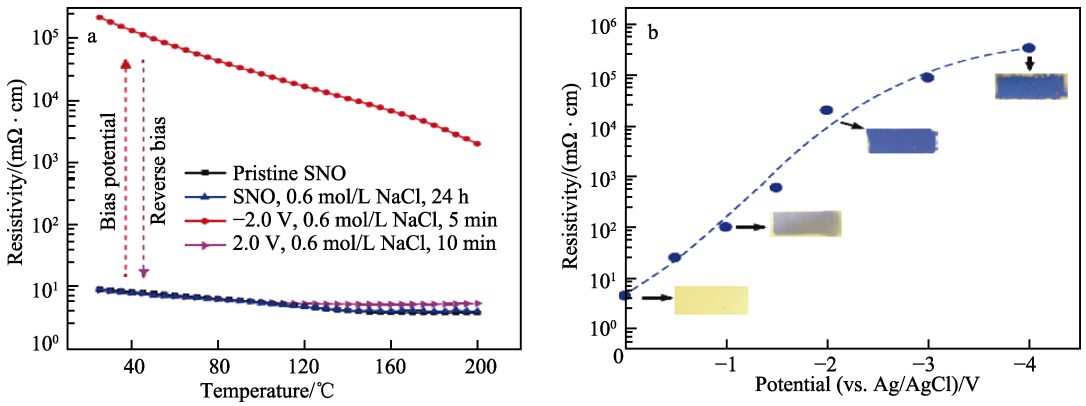


图 2 0.6 mol/L NaCl 溶液中 $SmNiO_3$ 在电场作用下电阻率和光学性质的变化[1]

Fig.2 Resistivity and colour change of $SmNiO_3$ after applying various bias potentials in 0.6 mol/L NaCl solution[1]

稀土镍酸盐钙钛矿氧化物 $RNiO_3$（R 为稀土金属，如 Nd、Sm、Sr 等，但 R≠La），因与天然钙钛矿 $CaTiO_3$ 具有相同结构而得名，属于简单立方结构[2]（如图 3 所示）。$RNiO_3$ 立方体顶角被 R 位原子占据，O 原子位于六个面心，N 原子位于 O 原子形成的八面体中，形成镍氧八面体。$RNiO_3$ 具有许多独特性质，如陡峭的金属-绝缘体相变，不同寻常的磁有序、电荷有序和轨道有序等，是一种强电子关联量子材料[3-4]。其中，金属-绝缘体（Metal-Insulator，MI）相变是指当改变材料的外界环境因素，如温度、电场、光、压力等条件，材料自身的电阻性质会发生巨大变化，引发从低电阻金属态至高电阻绝缘态的相变。伴随着 MI 相变发生，$RNiO_3$ 的物理特性（如电学、光学和磁学等）也会发生巨大变化。Zhou Y.等[5]发现共价基态和低能量声子模式的 $SmNiO_3$（300 K 时其电导率约为 100 S/cm）具有与性能最佳的质子导体相当的高离子电导率，可应用于固态燃料电池。另外，$RNiO_3$ 的相变温度 T_{MI} 还具有宽温区可调性，利于该材料在电子器件方面具有良好的应用前景，如光电开关、热力学变色涂料、智能窗帘和智能窗户的传感器、场效应晶体管等。

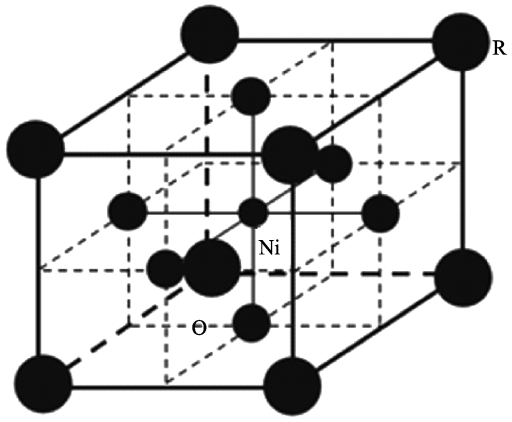


图 3　$RNiO_3$ 的钙钛矿结构
Fig.3 Perovskite structure of $RNiO_3$

1　$SmNiO_3$ 薄膜的制备方法

与常规氧化物材料不同，$RNiO_3$ 通常具有正的吉布斯自由能（ΔG），因此制备 $RNiO_3$ 需要高温高氧压的这种较为苛刻的实验条件来降低 ΔG。1971 年，Demazeau 等[6]首次利用热分解相关原理制备了具有钙钛矿结构的镍酸盐，但由于合成方面的困难，随后 20 年里镍酸盐并不是学术界的研究重点，直到其他钙钛矿体系的高温超导和巨磁效应被重视，镍酸盐才重新引起了关注。$SmNiO_3$（以下简称 SNO）属于 *Pbnm* 正交钙钛矿结构[7]。1991 年 P. Lacorre 首次采用化学计量法在温度为 1000 ℃、15~20 MPa 条件下获得了块状 $SmNiO_3$（T_{MI}≈400 K）[8]。此后制备具有明显 MI 相变的块状镍酸盐都采用类似方法。然而，块体材料存在体积庞大、可靠性低等问题，无法为高性能和高质量的电子元件提供可靠保障。

基于元器件的微型化发展方向，一般采用薄膜技术实现减小器件体积、电子或粒子的量子化运动。薄膜是在一个维度上为纳米级的纳米材料，当薄膜厚度达到纳米级时，会出现不同于宏观尺度材料的很多性质，如量子尺寸效应、小尺寸量子效应、晶界效应和宏观量子隧道效应等，都会对其宏观性能产生改变。量子尺寸效应（Quantum-size effect）是当材料尺寸与激子波尔半径相近时，系统形成一系列离散量子能级，电子在其中运动受到约束。此时 Fermi 能级附近的电子能级由准连续变为离散能级或能系变宽，促使 SNO 薄膜材料在光、电、磁等方面产生与块体材料不同的性质，有效改变电荷载体的输运性能[9]。

$RNiO_3$ 薄膜主要利用外延生长法，基于晶体界面上二维结构相似性成核原理，在单晶衬底或基片上生长一层与衬底具有相同晶向方向的单晶层，类似原来的晶体延伸，这种外延应力可起到类似高氧压的作用，SNO 薄膜采用这种方法维系 Ni^{3+} 的生成[10]。目前，SNO 薄膜的制备方法主要包括金属有机化学气相沉积法、脉冲激光沉积、溶胶凝胶法和物理气相沉积技术中的磁控溅射技术。

1.1　金属有机化学气相沉积法（Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD）

金属有机化学气相沉积法是化学气相沉积的一种，是制备半导体器件、金属基金属氧化物、金属氮化物薄膜材料的一种技术。利用 MOCVD 制备 SNO 薄膜一般是利用载气将 Sm 和 Ni 的前驱体输运至反应腔为已被加热一定温度的衬底表面，经过热分解反应使 SNO 在衬底表明沉积，得到 SNO 薄膜。文献[11]利用 MOCVD 手段在 $LaAlO_3$ 衬底上合成了单一相的 SNO 薄膜，在零电场作用下，其 T_{MI}≈520 K，与其他文献相比，T_{MI} 值偏大。根据文献[11-13]，衬底一般需要加热至 600 ℃以上，热分解的温度也高于 200 ℃。文献[13]采用 $SrTiO_3$ 衬底制备的 SNO 热分解为 Sm_2O_3 和 NiO。这种热分解反应的发生，一方面是由于文献中制备的薄膜厚度达到 100 nm 后，SNO 稳定性降低；另一方面是由于 MOCVD 需要的高温促使 SNO 发生分解。采用 MOCVD 制备的 SNO 薄膜的沉积速率较高，但样品尺寸偏小，且生长用气相源存在一定局限性，高温分解会导致 SNO 薄膜的纯度降低。

1.2　脉冲激光沉积（Pulsed Laser Deposition, PLD）

脉冲激光沉积是一种利用激光对物体进行轰击，然后将轰击出来的物质沉淀在不同衬底上，得到沉淀

或薄膜的一种手段。众多学者利用 PLD 技术中的高能量激光轰击靶材，产生的等离子体在衬底表面可以形成稳定亚态的 Ni^{3+}[14-17]。SNO 靶材一般是将 Sm_2O_3 和 NiO 粉末通过全固相烧结法获得。文献[14]采用 PLD 法制备的不同厚度的 SNO 薄膜，其 T_{MI} 在 396~404 K 范围内，与多数文献的 T_{MI} 值接近。文献利用该法制备的 SNO 存在氧缺陷，通过改变 PLD 过程的氧分压，可以获得不同的 T_{MI} 值，利用这一特点可调控相变温度，利于 SNO 材料发挥其特色，促使其应用于不同器件成为可能。这是由于 SNO 薄膜的 T_{MI} 值对氧分压较为敏感，改变氧分压会引起 Ni—O—Ni 键角增大，改变 SNO 晶格常数。该研究还发现，当涂层厚度增加时，T_{MI} 降低。这是由于 $SmNiO_3$ 晶格能够通过矫正 Ni—O—Ni 带角维持外延约束力，从而拓宽其带宽。为保持电中性，氧空位通常以 Ni^{3+}向 Ni^{2+}转变形式补偿。由于 Ni^{3+}的离子半径（0.056 nm）小于 Ni^{2+}的离子半径（0.069 nm），氧空位致使 $SmNiO_3$ 外延薄膜晶格参数变大。反之，如果 SNO 外延薄膜生长在较大晶格参数的衬底上，抗拉应力会趋向于更多氧缺陷和平缓的 MI 转变。而拉伸应变会导致氧空位，这种氧空位会摧毁 MI 过渡。国内对于合成 SNO 薄膜一般采用 PLD 法，与 MOVCD 相比，PLD 具有较明显的优势，设备使用方便，但在成膜面积、均匀性和表面清洁度方面存在缺陷，在工业上的应用上存在局限性。利用 PLD 法制备的 SNO 薄膜容易存在含氧缺陷，氧缺陷的存在会导致 $SmNiO_3$ 薄膜晶格参数变大，最终可能会摧毁金属-绝缘体转变，限制了其应用范围。

1.3 溶胶凝胶法（Sol-Gel）

溶胶凝胶法属于化学方法，将金属醇盐、有机或无机盐溶解于有机溶剂中，经过水解形成溶液前驱体，然后通过甩胶、浸渍或喷雾等方法将溶液均匀涂覆于衬底表面，经过烘干、退火等方法去除有机成分，得到胶态薄膜。目前，仅日本学者 H. Miyazaki 等[18]采用 Sol-Gel 技术以硝酸镍（$Ni(NO_3)_2·H_2O$）和乙酸钐（$Sm(CH_3COOH)_3$）为前驱体，在石英衬底表面成功制备了 SNO 薄膜，并在 700~1000 ℃马弗炉中进行 2 h 退火处理稳定亚态 Ni^{3+}。该方法制备的 SNO 薄膜与衬底的结合强度不及其他几种方法，且根据红外光谱和 XRD 测试结果显示制备的 SNO 纯度不高，存在一定比例的 Sm_2O_3 和热分解反应，局限性较大。

1.4 磁控溅射法

磁控溅射法是物理气相沉积（Physical Vapor Deposition，PVD）的一种，是指稀薄气体异常辉光放电产生的等离子体在电场作用下，对阴极靶材表面进行轰击，把靶材表面分子、原子、离子及电子等溅射出来，被溅射出来的粒子带有一定的动能，沿一定的方向射向衬底表面，在其表面形成镀层的技术。磁控溅射法制备的薄膜纯度高、致密且均匀，对靶材的要求低，工艺重复性高，且成本较低，是目前制备 SNO 薄膜最为广泛的工艺[1,19-21]。

无论是上述哪种制备工艺，衬底的“模板效应”对于 SNO 薄膜性能的影响十分关键[22-24]。由于低温、低氧压下 Ni^{3+}易于转变为 Ni^{2+}，利用“模板效应”稳定 SNO 的钙钛矿结构，其实质是选择的衬底材料应与 SNO 具有相近的晶格常数。此时，源于衬底的双轴应力可以提高氧压作用，进一步稳定 Ni^{3+}的存在[17]。薄膜与衬底的晶格失配计算公式为[25]：

$$\varepsilon=\frac{a_{sub}-a_{film}}{a_{film}}\times 100\% \tag{1}$$

式中：a_{sub} 和 a_{film} 分别表示衬底与薄膜的晶格常数；ε 表示失配度，当 $\varepsilon\leqslant 0.5\%$，该衬底为理想外延薄膜衬底材料。该晶格失配计算公式的意义在于，当 SNO 薄膜与衬底的晶格常数不同时会受到衬底应力的作用：当 SNO 薄膜晶格常数大于衬底材料时，SNO 受向平面内的压应力；反之，受拉应力。衬底材料对 SNO 薄膜产生的应力会导致其晶格发生变化，进而影响其性能。采用高分辨 X 射线衍射可探测薄膜中微小应变或点阵失配，通过记录倒易空间中某一倒易斑的衍射强度二维分布，研究薄膜与衬底的晶格失配及驰豫[26]。理论上，块状 SNO 的晶格常数为 0.3799 nm，常用衬底材料的晶格常数以及分别与 SNO 的晶格失配度示于表 1[17]。

表 1 常用衬底材料的晶格常数及分别与 $SmNiO_3$ 的晶格失配度[17]

Tab.1 Lattice constant of the common substrate and lattice mismatch of $SmNiO_3$[17]

Substrate	Lattice constant/nm	Lattice mismatch of $SmNiO_3$ ε/%
$YAlO_3$	0.3714	–2.2
$LaSrAlO_4$	0.3756	–1.1
$LaAlO_3$	0.3792	–0.2
$(LaAlO_3)_{0.3}(SrAlTaO_6)_{0.7}$	0.3868	1.8
$SrTiO_3$	0.3905	2.8

从理论上看，SNO 与 $LaAlO_3$ 失配度最小，为 –0.2%，多项试验研究也验证了该理论的正确性。文献[1]分别使用 $LaAlO_3$ 和单晶硅两种衬底，利用磁控溅射法获得单相 $SmNiO_3/LaAlO_3$（简称 SNO/LAO），而单晶硅表面除了 $SmNiO_3$ 以外，还观察到了 Sm 和 Ni 的氧化物混合相（简称 SNO/Si），在两种薄膜中 MI 相变均被观察到，SNO/LAO 电荷传输发生在平面内，SNO/Si 发生在平面外，且在加热-冷却循环中，SNO/Si 的 T_{MI} 值增高，在冷却后其电阻值不可逆增高。Conchon Florine 等[12]在 N. Ihzaz 等[11]研究基础上

将 SNO 薄膜采用磁控溅射法分别沉积在 LAO 和 $SrTiO_3$（简称 STO），计算得晶格失配度分别为–0.13% 和 2.8%，发现 SNO/LAO 表面原子间成键作用极大地降低了合成自由能。

不仅限于磁控溅射法对“模板效应”的依赖，胡海洋等[8]采用 PLD 法利用薄膜与衬底间晶格失配引入界面应力，实现了对 SNO 电子轨道结构与 T_{MI} 调控。研究发现，与应力松弛的 SNO/LAO 相比，处于拉伸应变的 SNO/STO 薄膜中，Ni 元素和 O 元素的 t_{2g} 轨道均有所下降，拉应力的作用会弱化 Ni—O 成键轨道相互作用，导致 Ni^{3+}向 Ni^{2+}转化，最终导致生成的 SNO 膜的纯度降低，甚至摧毁金属-绝缘体转变。B. Torriss 等[14]分别在 $LaAlO_3$ 和 $SrTiO_3$ 衬底表面合成了 SNO 薄膜，发现 MI 转变对外延应力和应力松弛十分敏感，一旦由抗压应力（LAO）转变为抗拉应力（STO），T_{MI} 升高。这是由于 SNO 应力释放改变了晶格常数，进而导致 Ni—O 和 Sm—O 带宽、Ni—O—Ni 带角的改变，最终改变 SNO 晶格的电子带宽、电子输运性能和红外光学性能等。平面内压应力使 SNO 膜处于氧化态，形成一个陡峭的 MI 过渡。因此，理论与实验均证明，衬底材料 LAO 对 SNO 薄膜晶格匹配较好，是外延生长 SNO 薄膜理想的衬底材料[27]。

2　$SmNiO_3$ 的金属-绝缘体（MI）相变

根据能带理论，通过电子对能带的填充状况来评价材料导电能力是一种常见方法。固体的能带结构分为导带、价带和禁带。其中，完全被电子占据的能带为满带，完全不被电子占据则为空带，满带与空带之间的能带间隙为能隙。根据图 4，当电子结构中价带为满带，导带为空带且带隙很大，价带中电子能量不足以跃迁至导带，此时没有自由电子，则此材料为绝缘体；半导体是具有与绝缘体电子相似的电子结构，但是带隙较小，具有一定的导电能力；金属是价带电子可轻松跃迁至导带，具备良好的导电能力。

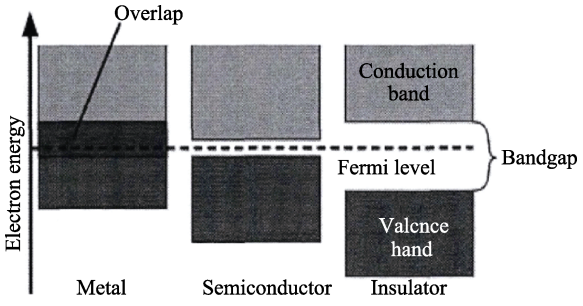


图 4　金属、半导体和绝缘体的能带示意图

Fig.4 Energy band of metal, semiconductor and insulator

2.1　金属-绝缘体（MI）相变类型

近年来，强电子关联的金属氧化物发生 MI 相变其，物理根源与高温超导、巨磁阻等关联电子效应关系密切，引起了学术界的广泛重视。当外界条件改变时，稀土镍酸盐钙钛矿氧化物 $RNiO_3$（除 $LaNiO_3$ 外）能带电子结构会发生改变，Fermi 能级也发生变化，金属态可能会由于重叠的能带被拉开表现出半导体或绝缘态，或绝缘态材料由于导带和价带之间的带隙变小而表现出金属性，即发生 MI 相变。根据能带变化和相互作用类型的不同，MI 相变主要有四种类型：Wilson 转变、Anderson 转变、Peierls 畸变和 Mott 相变，见表 2[17]。

（1）Wilson 转变。Wilson 转变主要针对能带重叠发生变化的 MI 相变，是指当材料受到较大外界压力时导致绝缘态与金属态相互转换的效应。对于绝缘体，较强的压力会导致价带和导带发生重叠，带隙减小，材料转变为金属；对于金属，较强的压力会使重叠的能带分开，带隙拉长，材料转变为绝缘体[28]。典型半导体材料（如 Si、Ge、GaAs、GaP 等）受较强外压表现出金属性。

（2）Anderson 转变。1958 年，P. W. Anderson 提出无序固体系统中，电子分为扩展态和局域态[29-30]。Anderson 转变是当 Fermi 能级处在扩展态时，材料为导体；当 Fermi 能级处于局域态时，材料为绝缘体。当电子浓度发生变化时，Fermi 能级位置随之变化，引起材料发生 MI 相变。典型材料为掺杂 Sb 元素的 Ge 晶体[31]。

（3）Peierls 畸变。R. E. S. Peierls 曾于 1955 年预言：一维金属在低温下不能稳定存在[32]。Peierls 转变是由于晶体的晶格发生畸变而引起整个电子晶格体系能量降低，从而导致材料在导体与半导体之间转化[34]。典型材料有 $CuGeO_3$、NaV_2O_5、$KMoO_3$ 等。

（4）Mott 相变。Mott 相变属于典型的强关联电子体系，其实质是通过改变原子间距离，促使上下 Hubbard 能带交叠，从而发生金属-绝缘体转变，其概念在 1949 年由 N. F. Mott 首次提出[33-35]。当电子的能带宽度大于电子间的库伦作用能时，Mott 绝缘体表现出导电性；当改变晶体结构增大内部原子间距离时，会引起电子间能带宽度减小，而电子库仑作用势 U 几乎不受原子间距的影响，从而使电子的能带宽度 ω 小于电子间的库伦作用能，材料表现出绝缘性。

表 2　MI 相变类型

Tab.2 Classification of metal-insulator transition (MIT)

Type	Origin
Wilson transition	Under the framework of conventional band theory
Peierls transition	MI occurs due to electron-phonon interactions
Anderson transition	MI occurs due to disorder-induced localization
Mott-Hubbard transition	Correlations: MI occurs due to electron-electron interactions

当电荷之间的库伦相互作用势 U 与能带宽度 ω 的（U/ω）比值较高时，绝缘体就会表现出较强的电子-电子关联特性。大多数研究认为，SNO 的 MI 相变是基于 Mott 的电子-电子强关联引起[1,5,14,19]。在关于镍酸盐钙钛矿氧化物的相变机制研究中，基于 Anderson 模型的 Mott 相变作为 MI 反应机制更具有说服力。无序和电子-电子相互作用应该同时存在，不应该单独考虑某一种相变类型，但目前这种 Mott-Anderson 相变模型的完整理论并没有建立。黄浩亮[26]应用 Mott 变程跳跃理论对钙钛矿氧化物的 MI 相变进行解释。该理论是针对强定域态电子跃迁至局域态电子而提出，当 $T<T_{MI}$ 时，低温绝缘态的 $RNiO_3$，其电阻率与温度的关系曲线可用热激活传导（Thermal activated conduction，TAC）机制与变程跳跃传导（Variable Range Hopping，VRH）机制相加的双传导机制进行拟合[3,36-39]。电阻率 $\rho(T)$在双传导机制下可表示为：

$$\rho(T)=\rho_0+A\exp\left[\left(\frac{B}{T}\right)^{1/4}\right]+C\exp\left[\left(\frac{D}{T}\right)\right] \tag{2}$$

公式右边，ρ_0 为剩余电阻率，第二项代表 VRH 机制，第三项代表 TAC 机制，A、B、C 和 D 均为常数。

所谓的 TAC 机制，是指由价带中电子跃迁至导带形成的电导，$\rho(T)$具有 Arrhenius 形式[27,40]。

$$\rho(T)\propto\exp\left(\frac{E_g}{k_BT}\right) \tag{3}$$

式中：k_B 为 Boltzmann 常数，E_g 为禁带宽度。

VRH 机制认为[41]，T=0 K 时，局域态电子不能提供直流电导；$T\neq0$ K 时，电子通过两种方式由定域态跃迁至局域态，即 TAC 机制和隧穿机制。此时，由声子提供电子，在两个能量不等的局域态跳跃的能量差 $\Delta E=E_i-E_j$，该过程被 Mott 称为跳跃过程。所谓的隧穿机制，是指电子分别位于 R_i 和 R_j、能量为 E_i 和 E_j 的局域态发生隧穿，距离为 $R=|R_i-R_j|$，隧穿概率 P_1 比例于两个局域态波函数的交叠：

$$P_1\propto\exp\left(-\frac{2R}{\xi}\right) \tag{4}$$

式中：ξ 表示局域化长度。

由于 $E_i\neq E_j$，跳跃过程必然存在声子被吸收或发射。电子通过 TAC 机制发生跳跃概率 P_2 与两个局域态的能量差 ΔE 存在如下关系：

$$P_2\propto\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_BT}\right) \tag{5}$$

同时考虑量子力学隧穿和 TAC 机制，电子发生跳跃的概率 P 应是基于式(4)和式(5)的乘积：

$$P_2\propto\exp\left(-\frac{2R}{\xi}-\frac{\Delta E}{k_BT}\right) \tag{6}$$

当温度 T 处于较高状态时，即使 ΔE 较大，但声子仍可提供足够的能量促使电子在最近的邻态之间跳跃，即定程跳跃；当温度 T 降低到某一区间，ΔE 相差较大，声子没有足够能量，此时发生 R 较大、ΔE 较小的跳跃概率较大。择优跳跃距离，可得：

$$\frac{d}{dR}\left[\frac{2R}{\xi}+\frac{1}{g(E_F)R^dk_BT}\right]=0 \tag{7}$$

式中：d 为体系维度；$[g(E_F)R^d]^{-1}$ 表示距离为 R 的局域态之间的能量差 ΔE 的平均值。因此，R 与 T 之间存在如下关系：

$$R\sim\left[\frac{\xi}{g(E_F)k_BT}\right]^{\frac{1}{d+1}} \tag{8}$$

式(8)给出了跳跃步长 R 与温度 T 的变化关系，该导电过程即为变程跳跃（VRH）。

在变程跳跃机制的三维体系中，电阻率 ρ 随 T 的变化如下：

$$\rho=\rho_0\exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/4},\quad T_M=\frac{\beta}{g(E_F)k_B\xi^3} \tag{9}$$

式中：$g(E_F)$表示 Fermi 能级附近体系单位体积的能态密度，ξ 为 Fermi 能级附近电子态的局域化半径，β 为常数。式(9)被称为 Mott $T^{1/4}$ 定律。通过电子在不同局域态的不连续跳跃，VRH 机制可解释 $RNiO_3$ 低温相中较强的电子-声子相互作用及短程电荷分布不均匀引起的无序度（如 $Ni^{3-\delta}$-O^{2-}-$Ni^{3+\delta}$）[26]。

实际上，变程跳跃传导 VRH 机制包括 Mott VRH 和 Efros-Shklovskii VRH 两种机制。除了 Mott 模型外，Efros-Shklovskii 模型同样适用于电子相互作用较强的体系。一般来说，Mott 模型存在电阻率 $\ln\rho(T)$与 $T^{-1/4}$ 成正比关系；Efros-Shklovskii 模型存在 $\ln\rho(T)$与 $T^{-1/2}$ 成正比关系。文献[16]通过绘制电阻率 $\ln(\rho)$与温度 T^{α} 的关系曲线，发现 $\ln(\rho)$与温度 T 的−1/2 次方成正比，符合 Efros-Shklovskii VRH 机制。根据式(8)，Efros-Shklovskii VRH 属于一维跃迁，Mott 属于三维跃迁。笔者认为，无序与电子-电子之间的相互作用同时存在的情况下，Mott 与 Efros-Shklovskii 变程跳跃之间是可以相互转变的，转化时的特征参数就是温度，其反应实质是低温下载流子之间的库伦作用。在研究 SNO 发生 MI 相变机制时，在一定温度区间内可同时考虑 TAC 机制、Mott VRH 机制及 Efros-Shklovskii VRH 机制。由于通过外界的干预手段可以调节 SNO 的 T_{MI} 值产生变化，因此可预见一定温度范围内，MI 相变是基于 Mott 相变或 TAC 和 Mott VRH 的双传导机制，而当 T_{MI} 值在另一温度区间内时，SNO 相变也可能是基于 Efros-Shklovskii VRH 机制发生。

2.2 驱动 MI 相变的主要因素

改变外界条件会引起氧化物 T_{MI} 和电阻率的变化，Zheng Yang 等[42]综述了几种常见的具有 MI 相变的典型氧化物材料受外界环境影响后 MI 相变趋势图（见图 5）。如图 5 中 i 图所示，当温度由 341 K 提高

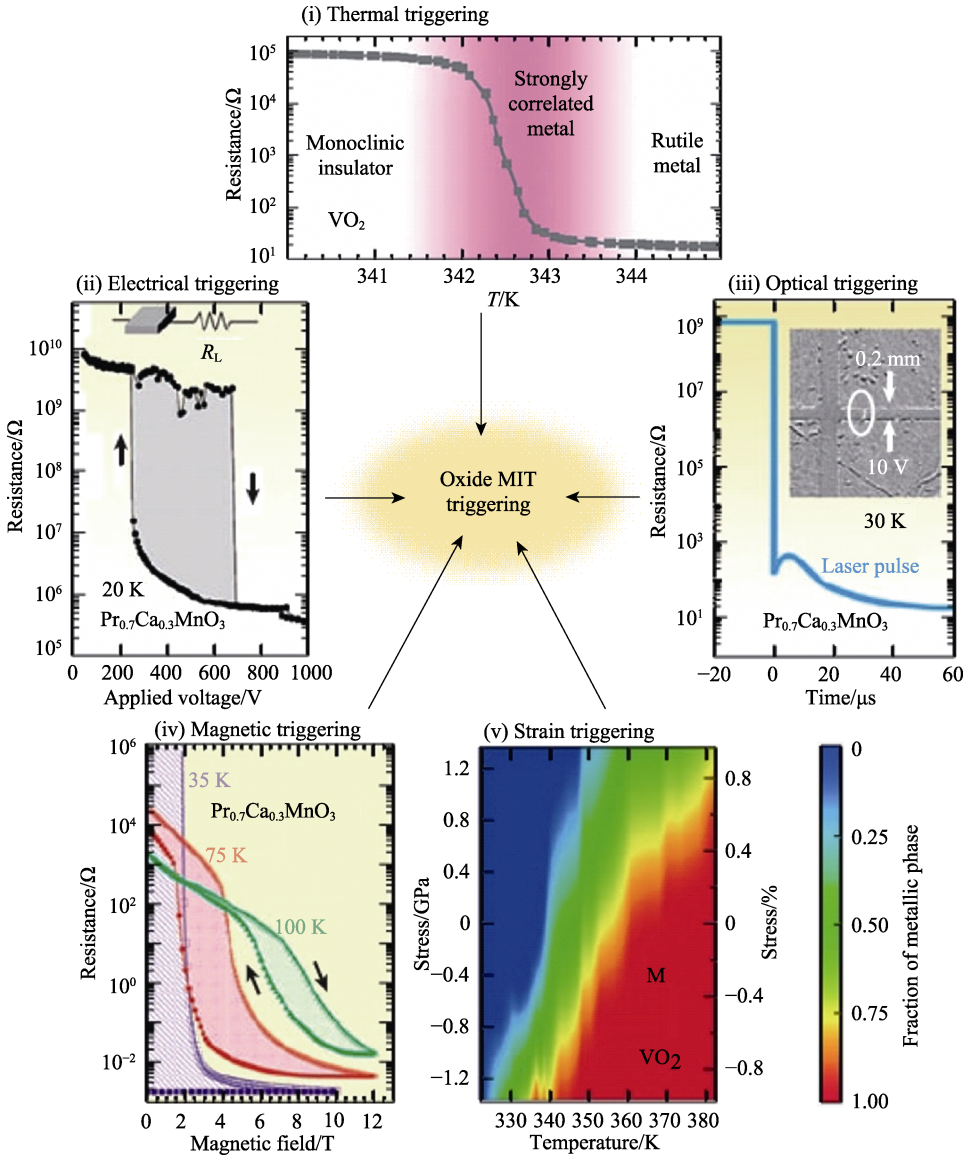


图 5　常见的具有 MI 相变氧化物材料受外界环境影响后 MI 相变趋势图[42]

Fig.5 Under external conditions, MI transition trend of oxide materials[42]

至 344 K 时，VO_2 薄膜电阻降低 4 个数量级[43]。文献[44]考察了电压、光照和磁场变化对 $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 的 MI 相变影响。试验表明，当电压从 200 V 升至 400 V 时，$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 电阻降低 4 个数量级（如图 5 中 ii）；光照会导致 $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 电阻由 10^9 Ω 降低至 10^2 Ω（如图 5 中 iii）；根据图 5 中 iv 图，改变温度和磁场均会引起 $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 的 T_{MI} 产生变化。文献[45]表明，外界压力的变化会引起 VO_2 纳米棒的 T_{MI} 随之变化（如图 5 中 v）。下面对驱动 $SmNiO_3$ 发生 MI 相变的主要因素进行详述。

（1）温度。一般来说，$RNiO_3$ 高温下为金属态，低温下为绝缘态，通过温度驱动材料发生 MI 相变是最常见的方式[17,46]。图 6 为 $RNiO_3$ 的温度与电阻关系曲线[9]。可以看出，当 R=La 时，$LaNiO_3$ 随温度变化一直表现出金属性；当 R≠La 时，T_{MI} 值随着 R 离子半径的增加而增大，这是因为 $RNiO_3$ 的 MI 相变与容忍因子 t 相关，其公式为[47]：

$$t=\frac{\sqrt{2}(r_{Ni}+r_O)}{r_R+r_O} \tag{10}$$

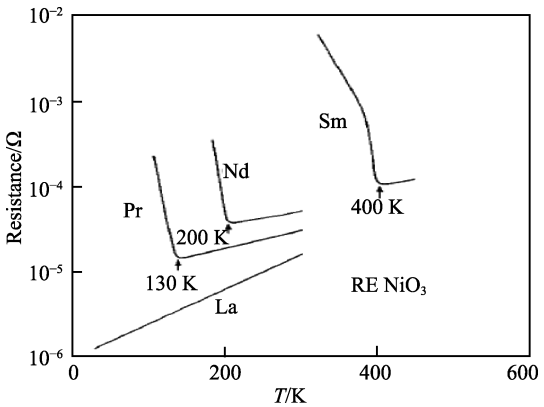


图 6　$SmNiO_3$ 薄膜温度与电阻率关系曲线[9]

Fig.6 Temperature vs. electrical resistivity of $SmNiO_3$ film[9]

式中：r_R 表示稀土金属 R 离子半径，r_{Ni} 表示 Ni 离子半径，r_O 表示 O 离子半径。当 t 值在 0.7~1.0 范围内时，能够形成钙钛矿结构；当 t<0.7 时，将不再形成钙钛矿结构。

图 7 是 $RNiO_3$ 的 T_{MI} 与容忍因子 t 及 Ni—O—Ni 键角的变化关系[48]。可以看出，除 R=La 外，T_{MI} 随着 t 的增加而减小。结合式(10)，稀土金属 R 离子半径增大，t 减小，T_{MI} 增大。SNO 随着温度的升高，电阻呈先减小后增大的趋势，温度可驱动绝缘态转变为金属态，T_{MI}≈400 K。

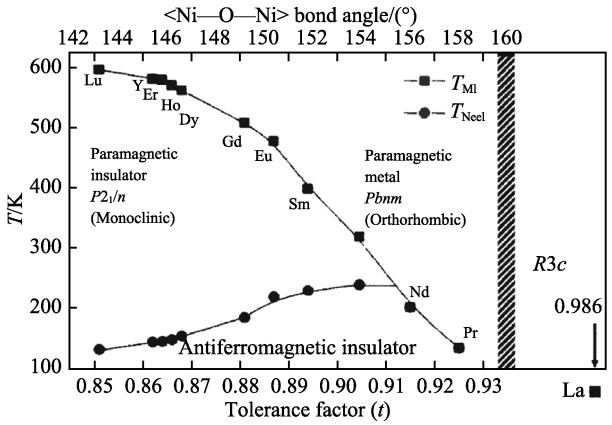


图 7　$RNiO_3$ 的相变温度和容忍因子 t 及 Ni—O—Ni 键角变化关系[48]

Fig.7 Relationship between T_{MI}, t and Ni—O—Ni bond angle[48]

（2）压力。压力的改变也会导致材料发生 MI 相变。增大压力会引起 SNO 的晶胞体积和晶格常数产生变化，SNO 自身电荷有序会受到影响，最终引起 MI 相变[49-51]。图 8 显示含氧缺陷的 $SmNiO_{3-\delta}$ 薄膜随着压力的增大，T_{MI} 逐渐增大[15]。

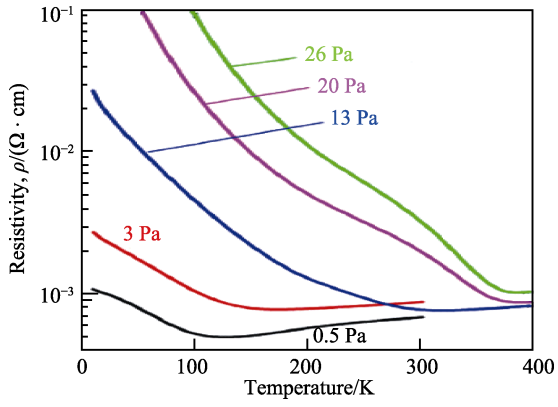


图 8　不同压力下 $SmNiO_{3-\delta}$ 薄膜的温度与电阻关系曲线[15]

Fig.8 Temperature vs. electrical resistivity of $SmNiO_{3-\delta}$ film under different pressure[15]

（3）电场。通过施加电场同样可以诱导材料发生 MI 相变。国内多位学者利用离子液体作为栅极，SNO 作为沟道层，形成电双层转换器（EDLT），发现通过调节电场强度可以改变 SNO 的 T_{MI} 值[14,16-17,24]。这种 EDLT 结构，可在 SNO 薄膜表面形成厚度为纳米级电容器，诱导载流子产生变化。孙岩[17]将离子液体 DEME-TFSI 作为栅极绝缘层，利用双电层结构强大的载流子调控能力（见图 9），通过施加−2 V 栅极电压，将 T_{MI} 值降至 295 K（室温），在化学、生物传感器领域具有重大应用前景。美国普渡大学研究发现[1]，SNO 在外电场的作用下，模拟海水中的 H^+会进入到晶格内部，引发电子掺杂，SNO 随之发生电子强关联效应，引发 MI 相变，颜色也随之变化，具有与鲨鱼壶腹相似的弱电感知能力，该项研究为海军水下电场探测领域提供了新方法和新理论支持，具有创新意义。

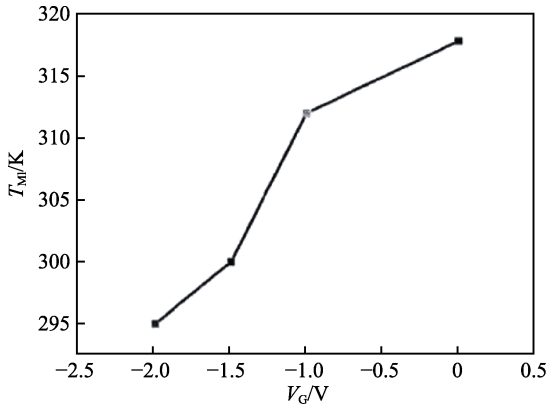


图 9　$SmNiO_3$ 薄膜相变温度 T_{MI} 随栅极电压 V_G 变化曲线[17]

Fig.9 Relationship between T_{MI} and V_G of $SmNiO_3$ film[17]

（4）化学掺杂。通过化学掺杂也可以调控 $RNiO_3$ 的相变温度 T_{MI}。ESCOTE M T 等[52]通过在 $NdNiO_3$ 掺杂 Eu 元素实现了相变温度 T_{MI} 在 193~336 K 内的连续调控。这一现象可以用 Peierls 相变来解释，即由于 Eu 代替了部分 Nd 位置致使晶胞变大，Ni—O 键变长、Ni—O—Ni 键角变小，晶格畸变导致相变温度 T_{MI} 随掺杂 Eu 浓度的增大而升高。XIANG P H 等[53]在 SNO 中掺杂了一定浓度的 Ca 元素，相变温度 T_{MI} 降低至室温附近。

许多材料均存在 MI 相变，表 3 将现有文献中部分发生 MI 相变前后材料的电阻率变化进行了对比。SNO 的典型优势在于，对于温度驱动来说，其他材料的 T_{MI} 一般存在于低温，不容易实现，而 SNO 的 T_{MI} 在 400 K 左右，且通过温度和电场可调控 T_{MI} 发生在 295 K 左右（室温）[17]，进一步扩展了其应用范围；对于电场驱动来说，电压在−2~+2 V 之间就发生了明显的 MI 可逆相变，并且 SNO 在海水中发生的可逆氢化过程比较特殊，有利于水下电场传感器的专属使用。

表 3　文献中 MI 相变材料受外界环境影响后的电阻率变化
Tab.3 Resistivity of materials with MI transition under external conditions

External conditions	Drive parameters	Materials	Original resistivity/(mΩ·cm)	Resistivity after MI/(mΩ·cm)	Reference
Electrical trigerring	0~−4 V	$SmNiO_3$	6	1×10^5	[1]
Thermal trigerring	100~130 K	$PrNiO_3$	0.3162	0.0158	[9]
	150~200 K	$NdNiO_3$	0.6316	0.0316	
	341~344 K	VO_2	1×10^5	10	[44]
Pressure & Thermal trigerring	0.5~26 Pa, 0~400 K	$SmNiO_{3-\delta}$	1	0.3	[15]
Electrical & Thermal trigerring	−2~0 V, 150~295 K	$SmNiO_3$			[17]
Electrical trigerring	0~1000 V	$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	1×10^9	1×10^5	[45]
Optical trigerring			1×10^9	1×10^2	
Magnetic & Thermal trigerring	0~12 T, 35~100 K		1×10^4	1×10^{-2}	

3　结语

本文综合介绍了能带理论及相变类型，以及 $SmNiO_3$ 的研究进展、制备方法、金属-绝缘体相变和驱动相变的影响因素，并简要介绍了 MI 相变的机制。$SmNiO_3$ 发生 MI 相变的实质是低温下载流子之间的库伦作用，学者们倾向于 Mott 模型的 MI 相变，在众多研究中，一般是利用 $SmNiO_3$ 电阻率与温度的指数关系来评价 MI 相变的机制。但是，$SmNiO_3$ 发生相变是基于无序和电子-电子相互作用的体系，目前对 MI 相变机制的研究尚不能得到完全、充分的解释，可能需要将热激活机制、一维的 Efros-Shklovskii VRH 机制及三维的 Mott VRH 机制在一定温度范围内综合进行分析。通过不同的驱动方式可促使 $SmNiO_3$ 材料在各领域发挥重要功能，在 $SmNiO_3$ 可控制备方面面临一些问题，同时包括表面形貌、结构、成分等对弱电感知能力、光学性能等的影响还需要进一步研究。另外，$SmNiO_3$ 发生金属-绝缘体相变的机制尚不明确，解决上述问题需要长期基础研究积累和科研投入。通过调节温度、电场、压力及掺杂等外界条件改变 $SmNiO_3$ 材料的电阻，促使其从电子游离态到局域态发生 MI 相变，这一特性可以在传感器、电子存储、光学材料调控（如智能窗帘和调制开关）等领域具有极好的应用前景。

参考文献：

[1] ZHANG Z, SCHWANZ D, NARAYANAN B, et al. Perovskite nickelates as electric-field sensors in salt water[J]. Nature, 2018: 553(7686): 68-72.

[2] MEDARDEe M L. Structural, magnetic and electronic properties of $RNiO_3$ perovskites (R=rare earth)[J]. Journal of physics condensed matter, 1997, 9(8): 1679.

[3] CATALAN G. Progress in perovskite nickelate research [J]. Phase transition: A multinational journal, 2008, 81(7-8): 729-749.

[4] 辛显双, 朱庆山, 刘岩. 固体氧化物燃料电池(SOFC)合金连接体耐高温氧化导电防护涂层[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 22-29.
XIN Xian-shuang, ZHU Qing-shan, LIU Yan. Conductive protective coating with heat oxygen-resistance for solid oxide fuel cell (SOFC) alloy interconnect[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 22-29.

[5] ZHOU Y, GUAN X F, ZHOU H, et al. Strongly correlated perovskite fuel cells[J]. Nature, 2016, 534: 231-234.

[6] DEMAZEAU G, MARBEUF A, POUCHARD M, et al. Sur unesérie de composes oxygèns du nickel trivalent-derivés de la perovskite[J]. Journal of solid state chemistry, 1971, 3: 582-589.

[7] 胡海洋, 陈吉堃, 邵飞, 等. 应力下 $SmNiO_3$ 钙钛矿氧化物薄膜材料的电导与红外光电导[J]. 物理学报, 2019, 68(2): 026701.
HU Hai-yang, CHEN Ji-kun, SHAO Fei, et al. Electrical conductivity and infrared ray photoconductivity for lattice distorted $SmNiO_3$ perovskite oxide film[J]. Acta physica sinica, 2019, 68(2): 026701.

[8] LACORRE P, TORRANCE J, PANNETIER J, et al. Synthesis, crystal structure, and properties of metallic $PrNiO_3$: Comparison with metallic $NdNiO_3$ and semiconducting $SmNiO_3$[J]. Journal of solid state chemistry, 1991, 91: 225-237.

[9] 席博. B 位替代钙钛矿型氧化物复合薄膜电极的制备及其电化学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2015.
XI Bo. The preparation and electrochemical properties of perovskite-type oxide composite thin films[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2015.

[10] 余果, 白飞明, 文丹丹, 等. 离轴磁控溅射生长钙钛矿外延薄膜[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(6): 578-585.
YU Guo, BAI Fei-ming, WEN Dan-dan, et al. Epitaxial growth of high-tech perovsky-phased films by off-axis magnetron sputtering[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2013, 33(6): 578-585.

[11] IHZAZ N, PIGNARD S, KREISEL J, et al. Synthesis and characterization of $SmNiO_3$ thin films[J]. Physica status solidi C, 2010, 1(7): 1679.

[12] CONCHON F, BOULLE A, GUINEBRETIÉRE R. Effect of tensile and compressive strains on the transport properties of $SmNiO_3$ layers epitaxially grown on (001) $SrTiO_3$ and $LaAlO_3$ substrates[J]. Applied physics letters, 2007, 91(19): 192110.

[13] CONCHON F, BOULLE A, GIRARDOT C, et al. Epitaxial stabilization of $SmNiO_3$ film on (001) $SrTiO_3$ substrates [J]. Journal of physics D, 2007, 40: 4872-4876.

[14] TORRISS B, MARGOT J, CHAKER M. Metal-insulator transition of strained $SmNiO_3$ thin films: Structure, electrical and optical properties[J]. Scientific reports, 2017, 7: 40915.

[15] CHEN B J, SUN Y, YANG N, et al. Electronic phase diagram of oxygen-deficient $SmNiO_{3-\delta}$ epitaxial thin films [J]. Journal of physics D: Applied physics, 2017, 50(23): 1-8.

[16] SHUKLA N, JOSHI T, DASGUPTA S, et al. Electrically induced insulator to metal transition in epitaxial $SmNiO_3$ thin films[J]. Applied physics letters, 2014, 105(1): 1039.

[17] 孙岩. 钙钛矿 $SmNiO_3$ 外延薄膜的制备及其金属-绝缘体相变的电场调控研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2017.
SUN Yan. Study on preparation of perovskite $SmNiO_3$ epitaxial thin film and tuning of the metal-insulator transition by electric field[D]. Shanghai: East China Normal University, 2017.

[18] MIYAZAKI H，KIKITSU S, SUZUKI H, et al. Fabrication of thermochromic $SmNiO_3$ film deposited by spin-coating method from aqueous solution[J]. Jouranl of the Ceramic Society of Japan, 2013, 121(1): 10.

[19] LI Z Y, ZHOU Y, QI H, et al. Correlated Perovskites as a new platform for super-broadband-tunable photonics[J]. Advanced materials, 2016, 28: 9117.

[20] HA S D, AYDOGDU G, RAMANATHAN S. Metal-insulator transition and electrically driven memristive characteristics of $SmNiO_3$ thin films[J]. Applied physics letters, 2011, 98(1): 225.

[21] HA S D, VETTER U, SHI J, et al. Electrostatic gating of metallic and insulating phases in $SmNiO_3$ ultra thin films[J]. Applied physics letters, 2013, 102(18): 729.

[22] AYDOGDU G H, HA S D, VISWANATH B, et al. Epitaxy, strain, and composition effects on metal-insulator transition characteristics of $SmNiO_3$ thin films[J]. Journal of applied physics, 2011, 109: 124110-6.

[23] CONCHON F, BOULLE A, GUINEBRETIÈRE R, et al. Investigation of strain relaxation mechanisms and transport properties in epitaxial $SmNiO_3$ films[J]. Journal of applied physics, 2008, 103: 123501.

[24] CONCHON F, BOULLE A, GUINEBRETIÈRE R, et al. The role of strain-induced structural changes in the metal-insulator transition in epitaxial $SmNiO_3$ films[J]. Journal of physics: Condensed matter, 2008, 20: 145216-7.

[25] 邵涛. $Nd_{1-x}Y_xNiO_3/LaAlO_3$ 外延薄膜的金属-绝缘体相变[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
SHAO Tao. Metal-insulator transition in $Nd_{1-x}Y_xNiO_3/LaAlO_3$ epitaxial thin film[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.

[26] 黄浩亮. $Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO_3/LaAlO_3$ 异质外延薄膜中的金属绝缘体转变[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
HUANG Hao-liang. Metal-insulator transition in $Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO_3/LaAlO_3$ epitaxial thin film[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.

[27] IHZAZ N, OUMEZZINE M, KREISEL J, et al. Growth of $SmNiO_3$ thin film on $LaAlO_3$ single crystals[J]. Chemical vapor deposition, 2008, 14: 111-114.

[28] WILSON A. The theory of electronic semi-conductors[J]. Proceedings of the Royal Society of London—Series A, 1993, 133: 458-491.

[29] ANDERSON P W. Absence of diffusion in certain random lattices[J]. Physical review research, 1958, 109(5): 1492-1505.

[30] DOBROSAVLJEVIĆ V, ABRAHAMS E, MIRANDA E, et al. Scaling theory of two-dimensional metal-insulator transitions[J]. Physical review letter, 1997, 79:455-458.

[31] THOMAS G A, OOTUKA Y, KATSUMOTO S, et al. Evidence for localization effects in compensated semiconductors[J]. Physical review B, 1982, 25: 4288.

[32] PEIERLS R E S. Quantum theory of solid[M]. Oxford: Clarendon Press, 1955.

[33] GUDENOUGH J B. The two components of the crystallographic transition in VO_2[J]. Journal of solid state chemistry, 1971, 3: 490.

[34] MOTT N F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals[J]. Proceedings of the Physical Society: Section A, 1949, 62: 416.

[35] HUBBARD J. Electron correlations in narrow energy bands Ⅲ—An improved solution[J]. Proceedings of the Royal Society of London: Series A, 1964, 281: 401-419.

[36] CATALAN G, BOWMAN M, GREGG J M. Metal-insulator transitions in $NdNiO_3$ thin films[J]. Physical review B, 2000, 62: 7892.

[37] KUMAR Y, CHOUDHARY R J, KUMAR R. Strain controlled systematic variation of metal-insulator transition in epitaxial $NdNiO_3$ thin films[J]. Journal of applied physics, 2012, 112: 073718.

[38] CAPON F, RUELLO P, BARDEAU J F, et al. Metal-insulator transition in thin film of $R_xR'_{1-x}NiO_3$ compounds: DC electrical conductivity and IR spectroscopy measurements[J]. Journal of physics: Condensed matter, 2005, 17: 1137-1150.

（下转第 187 页）

[18] CAO H, HOSSON J T M D, PEI Y T. Effect of carbon concentrationand argon flow rate on the microstructure and triboperformance of magnetron sputtered WS_2/a-C coatings[J]. Surface and coatings, 2017, 332: 141-152.

[19] BÜLBÜL F, EFEOĞLU İ, ARSLAN E. The effect of bias voltage and working pressure on S/Mo ratio at MoS_2-Ti composite films[J]. Applied surface science, 2007, 253(9): 4415-4419.

[20] 王吉会, 杨静. 磁控溅射 MoS_2 薄膜的生长特性研究[J]. 润滑与密封, 2005(6): 12-14.
WANG Ji-hui, YANG Jing. Growth characteristics of MoS_2 coatings prepared by magnetron sputtering[J]. Lubrication engineering, 2005(6): 12-14.

[21] FLEISCHAUER P D. Fundamental aspects of the electronic structure, materials properties and lubrication performance of sputtered MoS_2 films[J]. Thin solid films, 1987, 154(1-2): 309-322.

[22] NYBERG H, SUNDBERG J, SÄRHAMMAR E, et al. Extreme friction reductions during initial running-in of W-S-C-Ti low-friction coatings[J]. Wear, 2013, 1-2(302): 987-997.

[23] 周晖, 万志华, 郑军, 等. 沉积压力对非平衡磁控溅射沉积 MoS_2-Ti 复合薄膜的结构与性能影响研究[J]. 润滑与密封, 2009, 34(5): 9-12.
ZHOU Hui, WAN Zhi-hua, ZHENG Jun, et al. Study of structure and performance of unbalanced magnetron sputtering MoS_2-Ti coating affected by deposition pressure[J]. Lubrication engineering, 2009, 34(5): 9-12.

[24] PANDE C S, COOPER K P. Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials[J]. Progress in materials science, 2009, 54(6): 689-706.

[25] 卢柯, 刘学东, 胡壮麒. 纳米晶体材料的 Hall-Petch 关系[J]. 材料研究学报, 1994(5): 385-391.
LU Ke, LIU Xue-dong, HU Zhuang-qi. Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials[J]. Chinese journal of materials research, 1994(5): 385-391.

[26] 尹桂林, 黄平华, 余震, 等. MoS_2/WS_2 共溅射复合薄膜的微结构及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2007, 27(1): 41-44.
YIN Gui-lin, HUANG Ping-hua, YU Zhen, et al. Microstructure and tribological properties of Co-sputtered MoS_2/WS_2 composite films[J]. Tribology, 2007, 27(1): 41-44.

[27] 赵晓宇, 张广安, 王立平, 等. MoS_2/Pb-Ti 多层薄膜的结构和摩擦学性能[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 97-106.
ZHAO Xiao-yu, ZHANG Guang-an, WANG Li-ping, et al. Structure and tribological properties of MoS_2/Pb-Ti multilayer films[J]. Surface technology, 2018, 47(10): 97-106.

（上接第 160 页）

[39] SÁNCHEZ R D, CAUSA M T, CANEIRO A, et al. Metal-insulator transition in oxygen-deficient $LaNiO_{3-x}$ perovskites[J]. Physical review B, 1996, 54: 16574-36578.

[40] GANTMAKHER V F. Electrons and disorder in solid[M]. London: Oxford University Press, 2005.

[41] SHKLOVSKII B I, EFROS A L. Electronic properties of doped semiconductors[M]. Berlin: Springer, 1984.

[42] YANG Z, KO C, RAMANATHAN S. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions[J]. Annual review of materials research, 2011, 41(1): 337-367.

[43] QAZILBASH M M, BREHM M, CHAE B G, et al. Mott transition in VO_2 revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging[J]. Science, 2007, 318: 1750-1753.

[44] TOKURA Y. Correlated-electron physics in transition-metal oxides[J]. Physics today, 2003, 56: 50-55.

[45] CAO J, ERTEKIN E, SRINIVASAN V, et al. Strain engineering and one-dimensional organization of metal-insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams [J]. Nature nanotechnology, 2009, 5: 732-737.

[46] HA S D, VISWANATH B, RAMANATHAN S. Electro-thermal actuation of metal-insulator transition in $SmNiO_3$ thin film devices above room temperature[J]. Journal of applied physics, 2012, 111: 124501.

[47] 冯治棋. $LaMO_3$(M=Fe、Ni)纳米晶薄膜的制备及其在碱性溶液中的电化学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.
FENG Zhi-qi. The electrochemical properties and preparation of nanocrystalline LaM (M=Fe, Ni)O_3 thin films in alkaline solution[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2013.

[48] KATSUFUJI T, OKIMOTO Y, ARIMA T, et al. Optical spectroscopy of the metal-insulator transition in $NdNiO_3$ [J]. Physical review B, 1995, 51(8): 4830-4835.

[49] AMBOAGE M, HANFLAND M, ALONSO J A, et al. High pressure structural study of $SmNiO_3$[J]. Journal of physics: Condensed matter, 2005, 17(11): 783-788.

[50] OBRADORS X, PAULIUS M, MAPLE M B, et al. Pressure dependence of the metal-insulator transition in the charge-transfer oxides $RNiO_3$ (R=Pr, Nd, $Nd_{0.7}La_{0.3}$) [J]. Physical review B, 1993, 47(18): 12353-12356.

[51] Ha S D, OTAKI M, JARAMILLO R, et al. Stable metal-insulator transition in epitaxial $SmNiO_3$ thin films[J]. Journal of solid state chemistry, 2012, 190: 233-237.

[52] ESCOTE M T, BARBETA V B, JARDIM R F, et al. Metal-insulator transition in $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ compounds[J]. Journal of physics: Condensed matter, 2006, 18(26): 6117-6132.

[53] XIANG P H, ASANUMA S, YAMADA H, et al. Room temperature Mott metal-insulator transition and its systematic control in $Sm_{1-x}Ca_xNiO_3$ thin film[J]. Applied physics letter, 2010, 97: 032114.