

УДК 541.45 : 538.113 : 537.311

© 1991

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СИСТЕМЫ $Ti_{1-x}V_xO_2$

В. С. Грунин, И. Б. Патрина, М. В. Разуменко, Н. П. Макеева

Методом ЭПР проведено систематическое исследование состояния ванадия и измерена электропроводность монокристаллов твердых растворов системы $Ti_{1-x}V_xO_2$, $0 \leq x \leq 1$. Показано, что в области составов с $x \approx 0.75$ происходит коллективное спаривание атомов ванадия, связанное с образованием бесконечного ванадиевого кластера в результате перехода Андерсона. Проводимость монокристаллов определяется содержанием ванадия. В низкотемпературной области основной вклад в σ вносит прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. При $x \geq 0.75$ наблюдается переход полупроводник—металл или полупроводник—полупроводник. Примесь титана повышает температуру перехода.

Свойства соединений элементов переменной валентности, в частности оксидов, в значительной мере определяются примесями в них. Как показывает эксперимент, уже при малых концентрациях дефекты, связанные с примесями, не являются точечными [1]. Взаимодействие дефектов примесного типа, а также между примесями и основной структурой проявляется в кооперативных эффектах, приводящих к качественным изменениям в свойствах материала.

TiO_2 — изолятор с широкой запрещенной зоной ~ 3 эВ, VO_2 — полупроводник с собственной запрещенной зоной того же порядка [2]. В низкотемпературной моноклинной фазе VO_2 все атомы ванадия спарены. При $T \approx 340$ К наблюдается переход полупроводник—металл, связанный с разрывом пар и структурным фазовым переходом. Примеси Ti, Cr, Nb, Mo, Ta, W и др. существенно изменяют фазовую диаграмму оксида, сдвигая температурные области существования известных фаз и приводя к возникновению новых [3]. В системе $Ti_{1-x}V_xO_2$ вблизи VO_2 возникают дополнительные фазы с различной степенью упорядочения ванадия, при $x < 0.7$ сохраняется единственная фаза со структурой рутила [4].

В работе проведено систематическое исследование методом ЭПР электронного состояния ванадия и измерена электропроводность монокристаллов в системе $Ti_{1-x}V_xO_2$ в зависимости от состава. Сходство кристаллографического строения конечных членов ряда, а также изовалентность и близкие ионные радиусы V^{4+} (0.61 Å) и Ti^{4+} (0.64 Å) обеспечивают непрерывный ряд твердых растворов во всей области концентраций от $x=0$ до $x=1$.

Монокристаллы получены методом химических транспортных реакций с использованием $TeCl_4$ в качестве транспортирующего агента. Состав кристаллов определялся методом химического анализа, данные которого свидетельствуют о преимущественном переносе ванадия. Использование различных температурных режимов с температурами в зоне кристаллизации от 700 до 900 °С показало, что с повышением температуры различие между составами исходной шихты и выращенных из нее кристаллов уменьшается.

Исследование спектров ЭПР осуществлялось на спектрометре JES-ME-3 в X-диапазоне при температуре 77 К. Электропроводность измеря-

насы на постоянном токе в стабилизированном потоке паров азота, что позволяло устанавливать температуру в интервале 130—500 К с точностью ± 0.5 К.

Исследование спектров ЭПР показало, что во всех монокристаллах системы неспаренные электроны локализируются на атомах ванадия. Наблюдались три типа центров ЭПР. На рис. 1 приведены спектры для нескольких монокристаллов с различным содержанием ванадия в интервале $0.001 \leq x \leq 0.05$. Центр V_1^{4+} наблюдается при концентрациях $x < 0.05$. Спектр этого центра состоит из восьми хорошо разрешенных линий СТС от ядра ^{51}V и описывается спин-гамильтонианом ромбической симметрии с константами: $g_x = 1.913$, $g_y = -1.912$, $g_z = 1.955$, $A_x = 30.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_y = 44.1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_z = 141.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что соответствует спектру одиночных

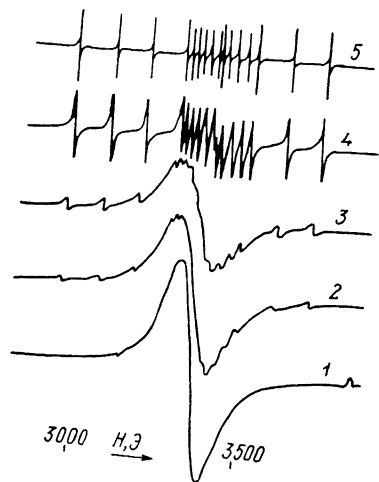


Рис. 1. Спектр ЭПР монокристаллов системы $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$. $T = 77$ К, $x = 0.05$ (1), 0.04 (2), 0.02 (3), 0.01 (4), 0.001 (5).

ионов V^{4+} в рутиле [5]. При возрастании x ширина линий спектра растет, его интенсивность уменьшается, и при $x = 0.05$ центры этого типа полностью исчезают (рис. 1). Уже при $x = 0.01$ на фоне спектра ионов V_1^{4+} появляется широкая бесструктурная линия центра V_2^{4+} (рис. 1). Монокристаллы с $x = 0.05$ содержат уже только центры V_2^{4+} . Его константы для этой концентрации ванадия: $g_{||c} = 1.922$, $\Delta H_{||c} \approx 90$ Гс; $g_{\perp c} = 1.934$, $\Delta H_{\perp c} \approx 150$ Гс. С увеличением x ширина линии растет, g -фактор уменьшается и становится изотропным, для $x = 0.6$ $g = 1.915$.

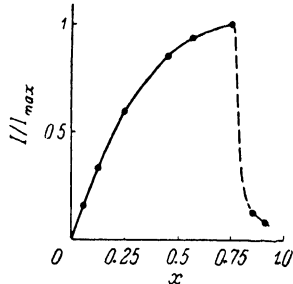


Рис. 2. Интегральная интенсивность спектра V_2^{4+} в системе $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ в зависимости от x .

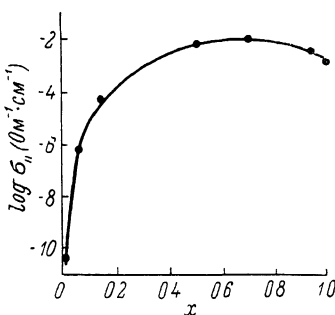


Рис. 3. Проводимость монокристаллов системы $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ при $T = 290$ К в зависимости от x .

На рис. 2 показана интегральная интенсивность спектра, характеризующая число центров V_2^{4+} в зависимости от x . Она линейно растет с x до $x \approx 0.25$, затем рост замедляется, при $x \approx 0.7$ достигается максимальное значение, затем интенсивность резко падает, стремясь к нулю при $x \rightarrow 1$.

В монокристаллах с $x \geq 0.98$ наблюдался центр V_3^{4+} с константами: $g_x = 1.930$, $g_y = 1.950$, $g_z = 1.950$, $A_x = 34 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_y = 36 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_z = 140 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, соответствующими ионам V^{4+} в VO_2 [5].

Исследована электропроводность монокристаллов системы $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ с $x = 0.07, 0.14, 0.51, 0.70, 0.93, 1.0$. Величина проводимости и характер ее температурной зависимости определяются содержанием ванадия. На рис. 3 показана зависимость проводимости σ_n , измеренной в направлении рутиловой оси c , от состава при комнатной температуре. В интервале

$0 \leq x \leq 0.15$ проводимость быстро растет с x , затем рост замедляется, в области $x \approx 0.75$ наблюдается широкий максимум. На рис. 4 показана температурная зависимость σ_{ii} для нескольких монокристаллов с различными значениями x . Она имеет экспоненциальный характер $\sigma \sim \exp(-\epsilon/kT)$, энергия активации ϵ убывает с температурой. Величина энергии активации зависит от содержания ванадия. В области составов с $x \leq 0.51$ значение ϵ , соответствующее высокотемпературной части кривой $\sigma(T)$, убывает от $\epsilon \approx 0.4$ эВ для $x=0.07$ до $\epsilon \approx 0.3$ эВ для $x=0.51$. Для образцов с $x=0.93$ и $x=1.0$ наблюдались переходы полупроводник—полупроводник и полупроводник—металл соответственно. Из рис. 4 видно, что примесь титана повышает температуру перехода и уменьшает степень изменения величины σ при переходе.

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены в следую-

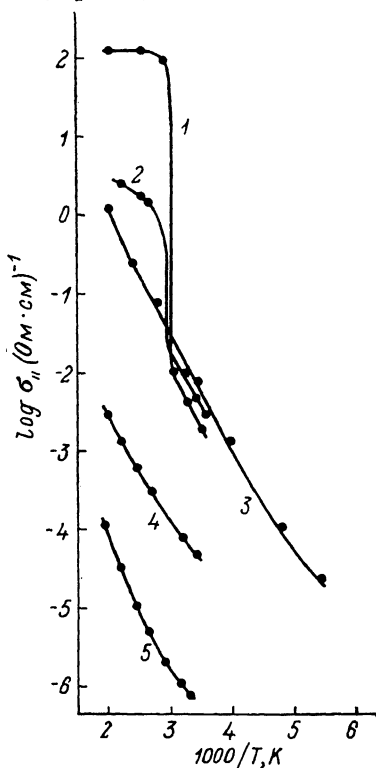


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости в системе $Ti_{1-x}V_xO_2$. $x=1.0$ (1), 0.93 (2), 0.51 (3), 0.14 (4), 0.07 (5).

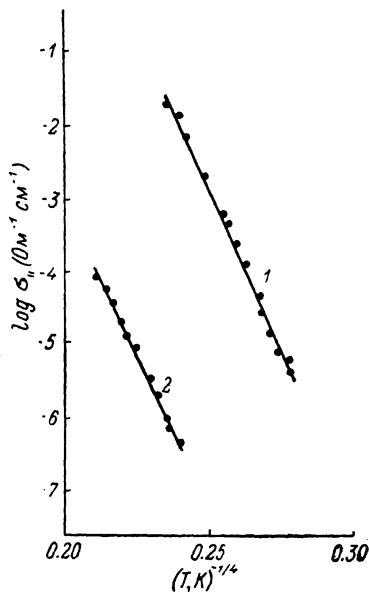


Рис. 5. Зависимость проводимости σ от $T^{-1/4}$ для монокристаллов системы $Ti_{1-x}V_xO_2$. $x=0.51$ (1) и 0.07 (2).

щей модели. При малых $x \sim 10^{-3}$ среднее расстояние между атомами ванадия составляет величину порядка 40—50 Å. Они дают спектр локализованных, практически не взаимодействующих ионов V_1^{4+} . С увеличением концентрации ванадия до $x \sim 0.01$ среднее расстояние уменьшается до 15—20 Å, что приводит к уширению спектра ионов V_1^{4+} за счет спин-спинового взаимодействия. Одновременно с ростом концентрации ванадия возрастает вероятность образования ванадиевых кластеров, вытянутых вдоль рутиловой оси c кристалла. Образование таких изолированных протяженных дефектов в рутиле, допированном ванадием, при концентрации примеси $> 5\%$ подтверждается данными [6]. Кластеры отвечают за появление спектра ионов V_2^{4+} . Рост концентрации ванадия приводит к увеличению как размеров, так и числа кластеров, что проявляется в уменьшении количества центров V_1^{4+} и увеличении V_2^{4+} . Сближение кластеров с ростом x делает возможным взаимодействие между атомами ванадия через промежуточный кислород по цепочкам $V-O-V$ в плоскости, перпендикулярной оси c рутила. Это уширяет спектр центров V_2^{4+} . С ростом концентрации ванадия выше $x \approx 0.25$ возникают отдельные пары $V-V$ внутри кластеров,

то замедляет рост интенсивности спектра с x выше этой концентрации. При увеличении содержания ванадия до $x \simeq 0.7$ взаимодействие между кластерами становится коллективным эффектом. Образуется единый бесконечный кластер, обеспечивающий металлическую проводимость при высоких температурах. Этот вывод хорошо согласуется с результатами перколяционных расчетов, в соответствии с которыми вероятность (плотность бесконечного кластера) $P(x)$ в задаче связей в тетраэдрической решетке равна 1 при $x \geq 0.65$ [7]. Исчезновение спектра ЭПР при $T = 77$ К в этой области концентраций (рис. 2) связано с образованием при низких температурах синглетных ванадиевых пар по всей решетке, которое, очевидно, обусловлено коллективными взаимодействиями при наличии бесконечного ванадиевого кластера. Переход с образованием бесконечного ванадиевого кластера можно рассматривать как переход типа перехода Андерсона [8]. При этом разброс энергетических уровней ΔW в модели Андерсона определяется разбросом в размерах отдельных ванадиевых кластеров, а интеграл перекрытия \mathcal{J} — взаимодействием вдоль цепочек V—O—V в основной плоскости. Очевидно, в области концентраций, соответствующих $x \simeq 0.75$, выполняется критическое условие Андерсона для перехода полупроводник—металл $\Delta W/\mathcal{J} \sim 5 \div 6$.

Уже отмечалось, что чистый стехиометрический рутил имеет широкую запрещенную зону и является изолятором. Электронная спектроскопия твердых растворов ряда $\text{TiO}_2\text{—VO}_2$ [9] показала, что во всей области составов от TiO_2 до VO_2 расстояние между энергетическими уровнями, соответствующими ионам V^{4+} и Ti^{4+} , практически не меняется и составляет величину порядка 1 эВ, т. е. d -зоны ванадия и титана разделены значительной энергетической щелью. Этот факт, а также величина и характер зависимостей проводимости и энергии активации проводимости от температуры и концентрации ванадия свидетельствуют о том, что проводимость осуществляется по уровням, соответствующим ванадию, без возбуждения в зону титана. На рис. 5 показана зависимость σ от $T^{-1/4}$ для двух монокристаллов, $x = 0.07$ и $x = 0.51$. В соответствии с рисунком $\lg \sigma \sim T^{-1/4}$, что свидетельствует об основном вкладе в σ прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [10].

Для монокристаллов с $x = 0.93$ и $x = 1$ (VO_2) наблюдался переход полупроводник—полупроводник и полупроводник—металл соответственно (рис. 4). Известно, что переход полупроводник—металл в VO_2 связан с разрывом ванадиевых пар и структурным фазовым переходом, при котором изменяются длины связей металл—кислород в основной плоскости и зона проводимости при низких температурах оказывается расщепленной эффектами электронной корреляции. Согласно эксперименту, замещение ванадия на титан (что приводит к разрыву ванадиевых цепочек структуры) препятствует коллективным взаимодействиям, следствием которых является фазовый переход. Одновременно с разрушением структуры вблизи титана за счет большего ионного радиуса Ti^{4+} по сравнению с V^{4+} происходит, по-видимому, перераспределение связей с их стабилизацией в соседнем октаэдре VO_6 за счет лишнего электрона, не занятого в связи V—V. Эффекты кристаллического поля и электронной корреляции в VO_2 одного порядка величины [11]. Поэтому изменение степени локализации носителя в высокотемпературной фазе монокристаллов с $x = 0.93$ по сравнению с VO_2 можно объяснить суммарным эффектом разупорядочения и электронных корреляций, а также возможным сужением зоны проводимости вследствие расширения решетки при введении примеси титана [12]. Подобный эффект наблюдался и с другими примесями, например в системе $(\text{TiNb})\text{O}_2$ при увеличении концентрации ниобия [13].

Список литературы

- [1] Грунин В. С., Патрина И. Б., Зонн З. Н. и др. Теоретическая кристаллохимия сложных оксидов / Под ред. А. Н. Лазарева. Л., 1982. С. 66—90.
- [2] Goodenough J. D. // Progr. Sol. St. Chem. (Oxford—N. Y.—London). 1971. V. 1. P. 145—400.

- [3] McChesney J. B., Guggenheim H. J. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1969. V. 30. N 2. P. 225—234.
- [4] Hozlin J., Niklewski T., Nygren M. // *J. de Phys. Colloque C4*. 1976. V. 37. Suppl. 10. P. 69—73.
- [5] Shimizu T. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1967. V. 23. N 4. P. 848—856.
- [6] Otero-Diaz L. C., Svria J., Alano-Franco // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1984. V. 82. N 2. P. 379—388.
- [7] Шкловский Б. И., Эфрос А. А. *Электронные свойства легированных полупроводников*. М., 1979. С. 128.
- [8] Мотт Н. Ф. *Переход полупроводник—металл*. М., 1979. С. 50—63.
- [9] Poumellec B., Marusso J. F., Touzelin B. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. N 5. P. 2285—2294.
- [10] Мотт Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М., 1974. С. 212.
- [11] Zinamon Z., Mott N. F. // *Phil. Mag.* 1970. V. 21. N 3. P. 881—887.
- [12] Переляев В. А., Миллер В. И. и др. // *ЖНХ*. 1980. Т. 25. № 12. С. 3183—3198.
- [13] Lederer P., Launois H., Pouget J. P. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1982. V. 33. N 7. P. 1969—1978.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
25 июля 1990 г.