

Влияние гидрирования на фазовый переход металл—полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия

© В.Н. Андреев, В.М. Капралова*, В.А. Климов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.klimov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 мая 2007 г.)

Исследован процесс внедрения водорода в тонкие пленки диоксида ванадия из водных растворов одно-, двух- и трехатомных спиртов. Показано, что этот процесс обратим, носит каталитический характер и приводит к понижению температуры фазового перехода металл—полупроводник. Установлено, что фазовый переход металл—полупроводник в гидрированной пленке H_xVO_2 полностью подавляется при $x > 0.04$.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

PACS: 71.30.+h, 78.66.-w, 82.65.-s

1. Введение

В монокристаллах чистого стехиометрического диоксида ванадия (VO_2) фазовый переход металл—полупроводник наблюдается при $T_c = 340$ К [1]. Выше этой температуры стабильна тетрагональная кристаллическая структура и VO_2 обладает металлической проводимостью. При охлаждении ниже T_c происходит моноклинное искажение кристаллической решетки, которое сопровождается уменьшением проводимости примерно на пять порядков.

Фазовый переход в диоксиде ванадия можно считать „сверхбыстрым“, поскольку в существенно неравновесных условиях, например при воздействии на него короткого светового импульса достаточной энергии, время превращения из полупроводниковой фазы в металлическую составляет около 100 fs [2]. Это позволяет использовать многослойные оптические структуры, в которых рабочим является тонкий слой VO_2 , в качестве лимитеров [3] и оптических сред для нано- и пикосекундной интерферометрии [1,4].

Фазовый переход в диоксиде ванадия является мартенситным переходом первого рода, поэтому электрические и оптические свойства VO_2 в температурной области фазового перехода характеризуются гистерезисом. Температурное положение, ширина и форма петли гистерезиса имеют важнейшее значение при создании упомянутых оптических структур. Параметры петли гистерезиса в свою очередь зависят от многих факторов. Они могут определяться условиями синтеза пленок [5–7], материалом и кристаллографической ориентацией поверхности подложки [8,9], а также размером кристаллических зерен синтезированной пленки [10,11] и связанной с ним степенью релаксации упругих напряжений, сопровождающих фазовый переход [12]. Введение иновалентных катионных или анионных примесей замещения влияет в первую очередь на температурное положение петли гистерезиса [1].

Предлагаемая работа посвящена влиянию, которое оказывает гидрирование тонких пленок диоксида ванадия на параметры фазового перехода металл—полупроводник. Водород в окислах переходных металлов не является примесью замещения, и чаще всего его вводят туда путем электролиза растворов кислот, при котором катодом служит пленка [1,13]. Гидрирование таких соединений наблюдается также в результате химических реакций, протекающих в растворах, контактирующих с пленкой [13], или фотохимических реакций разложения органических соединений на ее поверхности [14]. В данной работе показана возможность прямого вхождения водорода в диоксид ванадия из одно-, двух- и трехатомных спиртов при их термическом разложении. Полученные результаты могут представлять интерес при использовании окиснованадиевых слоев в качестве компонента электродов топливных элементов, работающих на жидком топливе.

2. Результаты и обсуждение

Тонкие пленки VO_2 были синтезированы методом лазерного напыления [15] на подложки из монокристаллического кремния и сапфира. Температура подложек при синтезе составляла 800–850 К. Толщины синтезированных пленок не превышали 100 nm. Для изучения морфологии пленок и измерения их толщины использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ). На рис. 1 приведена микрофотография поверхности пленки, свидетельствующая о том, что выбранные условия синтеза были (по крайней мере на начальных стадиях роста пленки) близки к эпитаксиальным. Этиловый спирт, этиленгликоль и глицерин использовались в данной работе в качестве источников водорода. При гидрировании исследуемый образец тонкой пленки диоксида ванадия погружался в водный раствор спирта и выдерживался в нем определенное время при выбранной температуре.

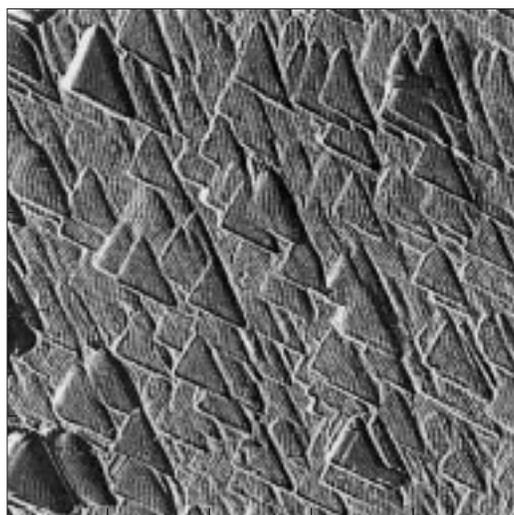


Рис. 1. Фотография поверхности пленки диоксида ванадия, полученная с помощью АСМ. Толщина пленки на подложке из Al_2O_3 (0001) равна 60 nm.

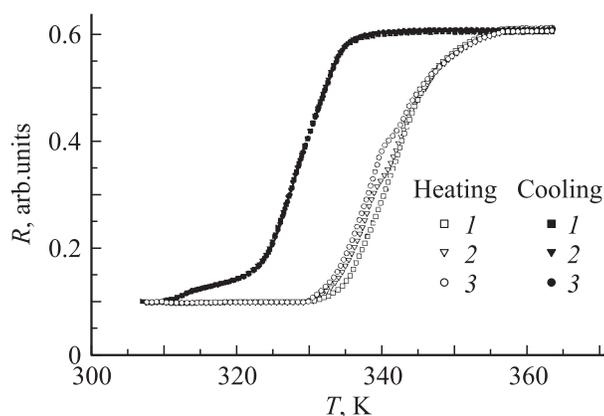
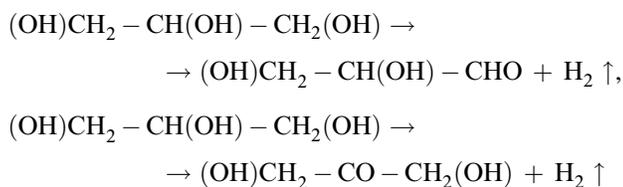


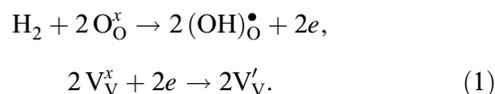
Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента отражения пленки VO_2 , подвергнутой обработке в глицерине при температуре 343 К. 1 — необработанная пленка, 2 — время обработки 10 min, 3 — время обработки 30 min. Пленка толщиной 55 nm нанесена на сапфировую подложку.

Затем он промывался, высушивался, и на воздухе измерялась петля гистерезиса коэффициента отражения на длине волны $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$.

На рис. 2 представлена эволюция петли гистерезиса коэффициента отражения тонкой пленки диоксида ванадия, вызванная проникновением в нее водорода из глицерина. Реакции разложения глицерина для случая распада первичной или вторичной группы OH



приводят к образованию водорода и глицеринового альдегида или диоксиацетона соответственно. Видно, что вхождение в диоксид ванадия образующегося при этих реакциях водорода приводит к небольшому понижению температуры начала превращения полупроводниковой фазы в металлическую, т. е. к смещению нагревной ветви петли гистерезиса в сторону низких температур. Понижение температуры фазового перехода в VO_2 обычно связывается с появлением в кристаллической решетке валентных дефектов, а именно ионов трехвалентного ванадия [1]. Исходя из этого, реакции, протекающие на поверхности диоксида ванадия при вхождении в него атомов водорода, в системе обозначений Крегера и Винка [16] можно записать в виде



Таким образом, элементарный акт гидрирования сопровождается образованием вместо лигандов O^{2-} лигандов OH^- , а также появлением в катионной подрешетке ионов V^{3+} . Дальнейшее перемещение протонов в глубину пленки образующегося соединения H_xVO_2 осуществляется путем перескока на соседние узлы анионной подрешетки по одному из механизмов, описанных в [17].

Для диоксида ванадия с пяти- и шестивалентными катионными примесями в [1] приведена зависимость изменения температуры фазового перехода ΔT_c от концентрации в нем ионов V^{3+} : ΔT_c (К) $\approx 12C$. Здесь C — концентрация V^{3+} в процентах. Используя это выражение, можно оценить x для случая, изображенного на рис. 2. При выбранных временах обработки в глицерине состав пленок может быть оценен как близкий к $\text{H}_{0.001}\text{VO}_2$.

Что касается охлаждающей ветви петли гистерезиса, которая связана с переходом диоксида ванадия из металлического состояния в полупроводниковое, то при выбранной методике измерений ее форма и температурное положение, как видно из рис. 2, не зависят от времени взаимодействия тонкой пленки VO_2 с глицерином. Она идентична соответствующей ветви в исходном состоянии, т. е. в состоянии, которое было до этого взаимодействия.

Отмеченное на рис. 2 изменение формы и положения нагревной ветви не является необратимым. Повторное измерение температурной зависимости коэффициента отражения пленки, проделанное на воздухе, показывает, что и нагревная ветвь уже не отличается от исходной. Все это означает, что весь водород, вошедший в пленку при обработке в глицерине, выходит из нее в процессе нагрева на воздухе до температуры окончания фазового превращения (360 К).

После обработки в глицерине на нагревных ветвях появляются ступеньки, которые, по нашему мнению, и связаны с освобождением VO_2 от водорода. Видно, что чем дольше время обработки в глицерине, тем выше эта ступенька и тем выше температура, при которой она наблюдается. Совпадение температурной области

интенсивного выхода водорода из пленки с температурной областью фазового перехода в диоксиде ванадия, на наш взгляд, не является случайным. Можно предполагать, что фазовое превращение полупроводниковой фазы в металлическую, при котором резко меняется электронная подсистема диоксида ванадия, способствует увеличению подвижности протонов, так как наличие электронов проводимости может существенно ослабить ОН-связь [17]. Следствием фазового перехода в таком случае и будет ускорение дегидрирования пленки.

При повышении температуры обработки в спиртах скорость поглощения пленкой VO_2 водорода увеличивается. В глицерине она становится заметной при 360–370 К. Однако в случае использования этилового спирта или этиленгликоля для проведения реакции разложения при таких температурах необходимо наносить на поверхность пленки дополнительный слой катализатора. Для нанесения катализаторов мы также использовали метод лазерного напыления. Толщина каталитических слоев Pt, Cu или Pt–Sn была менее 5 nm. Нужно сказать, что оксиды ванадия, в частности пентаоксид ванадия (V_2O_5), сами используются как катализаторы во многих химических реакциях [18,19]. А так как поверхностный слой любого окисла ванадия из-за хемосорбции кислорода всегда представляет собой V_2O_5 , возможной причиной вхождения водорода в пленку диоксида ванадия является каталитическое разложение спирта на пентаоксиде ванадия. Тем не менее нанесение на поверхность пленки тонких слоев перечисленных выше классических катализаторов заметно ускоряет процесс разложения всех использованных в работе спиртов. Так, после нанесения каталитических слоев платины реакция гидрирования пленок диоксида ванадия в глицерине протекает с заметной скоростью уже при 320 К.

На рис. 3 представлены петли гистерезиса коэффициента отражения пленки VO_2 с нанесенным на поверхность катализатором Pt–Sn (атомное отношение 1:2), подвергавшейся 30-минутному взаимодействию с этиловым спиртом при различных температурах. Хотя количество водорода, вошедшего в пленку, в этом случае было существенно больше, чем в случае, изображенном на рис. 2, нагрев на воздухе до температуры 360 К приводил к полному дегидрированию пленки. В пользу этого свидетельствовала неизменность охлаждательных ветвей петель гистерезиса, полученных для пленок, подвергнутых обработке в спирте при разных температурах. Как и ранее, повторно полученная петля гистерезиса уже ничем не отличалась от исходной. Восстановление формы и температурного положения петли гистерезиса указывает на тот безусловный факт, что в результате циклического насыщения пленки водородом и его выхода из нее не происходит изменений ни в катионной, ни в анионной подрешетках VO_2 .

Остановимся на механизме выхода водорода из оксидованадиевой пленки. Водород, вошедший в диоксид ванадия, может находиться в различных состояниях [17],

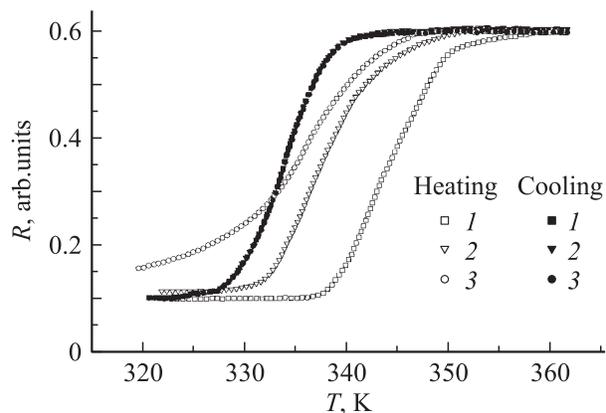
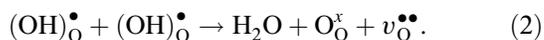


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента отражения пленки диоксида ванадия, подвергнутой 30-минутной обработке в водном растворе этилового спирта (10 vol.% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). 1 — необработанная пленка, 2, 3 — обработка при 355 и 363 К соответственно. Пленка толщиной 60 nm синтезирована на сапфировой подложке. На поверхность пленки нанесен тонкий слой (≤ 5 nm) катализатора Pt–Sn.

поэтому и его выход из пленки может осуществляться по различным механизмам. Именно так происходит в других гидрированных окислах, из которых водород может уходить либо в молекулярной форме, либо в виде паров воды [20,21]. По мере увеличения концентрации водорода и связанной с ней концентрации ионов трехвалентного ванадия и свободных электронов ОН-связь может ослабляться, и, например, вероятность перехода протонов в междоузлия и образования поляронов $\text{V}_V^{\bullet} \dots \text{H}_i^{\bullet} \dots \text{O}_O^{\times}$ [21] будет увеличиваться. Мы предполагаем, что выход водорода из диоксида ванадия, находящегося в металлическом состоянии, будет в основном осуществляться в виде молекулярного водорода. Ранее выход молекулярного водорода наблюдался при дегидрировании BaCeO_3 [20].

Если количество вошедшего в пленку водорода не слишком велико, то диоксид ванадия при комнатных температурах находится в полупроводниковом состоянии, в котором, как говорилось выше, ОН-связь относительно прочна. Естественно предположить в этом случае, что водород покидает H_xVO_2 в составе воды, т. е. механизм дегидрирования может быть описан реакцией



Таким образом, в поверхностном слое появляются кислородные вакансии, а концентрация ионов V^{3+} не меняется. Фактически суммарный результат протекания реакций (1) и (2) равноценен выходу кислорода из исходного VO_2 с образованием дважды ионизированных кислородных вакансий ($v_O^{\bullet\bullet}$) и ионов V^{3+} . Выход кислорода из тонких пленок VO_2 наблюдается и при простом нагреве их в вакууме, но заметным он становится лишь

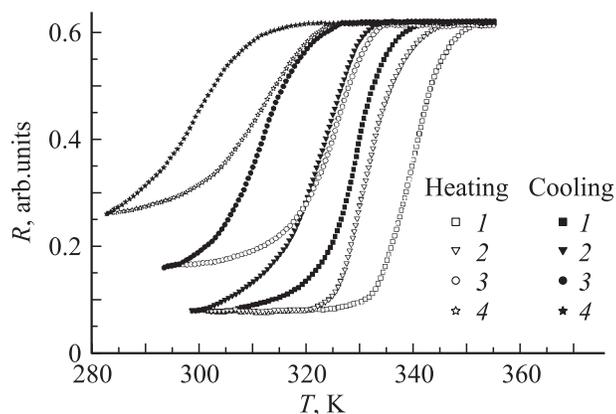
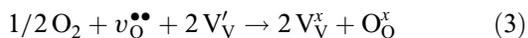


Рис. 4. Температурные зависимости отрагательной способности пленки диоксида ванадия толщиной 95 nm, нанесенной на подложку из Si(001). Петли гистерезиса измерялись в глицерине, в котором и проходило гидрирование пленок. 1 — необработанная пленка, 2 — обработка в течение 5 min при 373 K, 3 — 5 min при 383 K, 4 — 5 min при 393 K.

при температурах выше 600 K и лишь частично обратим при комнатной температуре [22]. Можно предположить, что из-за малой подвижности кислородных вакансий при низких (комнатных) температурах реакция (2) будет блокироваться. В таком случае стадия реконструктивной хемосорбции кислорода воздуха



может лимитировать выход водорода из пленки H_xVO_2 и возврат ее к исходному состоянию стехиометрического VO_2 .

Чтобы удержать водород в пленке, нами была использована методика, при которой отсутствовал прямой контакт поверхности пленки с кислородом воздуха, а оптическая петля гистерезиса измерялась через тонкий слой глицерина, с которым пленка взаимодействовала при повышенной температуре. Дегидрирование пленки при комнатной температуре в этом случае протекало значительно медленнее, чем на воздухе, причем скорость выхода водорода из пленки уменьшалась с уменьшением x . Например, практически не наблюдалось изменения свойств пленки $\text{H}_{0.005}\text{VO}_2$ после выдержки ее в течение 10 дней в глицерине при комнатной температуре. Это может быть связано как раз с тем, что пленка указанного состава при комнатной температуре находится в полупроводниковом состоянии и ОН-связь достаточно крепка. Но помимо всего прочего такой результат свидетельствует в пользу того, что механизмы гидрирования при взаимодействии пленки диоксида ванадия со спиртами и дегидрирования пленки при комнатной температуре действительно описываются выражениями (1)–(3), по крайней мере при небольших значениях x .

При использовании методики, ограничивающей прямой контакт поверхности пленки с окружающим ее

воздухом, вхождение водорода сказывается уже на обеих ветвях петли гистерезиса (рис. 4). Как и в [14], увеличение x приводит к смещению всей петли в сторону низких температур. Ширина петли и ее форма при не слишком больших значениях x слабо меняются, что свидетельствует о достаточно высокой подвижности протонов в пленке, благодаря которой не возникает заметного градиента концентрации водорода по ее толщине. Смещение петли гистерезиса сопровождается постепенной деградацией фазового перехода. По нашим оценкам, начиная с $x = 0.04$ фазовый переход в соединении H_xVO_2 полностью исчезает. Прделанное нами исследование температурной зависимости электропроводности пленки с $x > 0.04$ показало, что металлические свойства, приобретенные пленкой диоксида ванадия в результате взаимодействия ее с глицерином, сохраняются при охлаждении образцов по крайней мере до 120 K.

В заключение можно сказать, что в работе установлен факт прямого вхождения водорода в пленку диоксида ванадия из водных растворов спиртов в интервале температур 320–400 K. Показано что тонкие (< 5 nm) слои катализаторов (Cu, Pt, Pt–Sn) значительно увеличивают скорость внедрения водорода в пленку. Установлено, что этот процесс носит обратимый характер, причем в рассмотренном интервале температур протоны достаточно подвижны, а анионная подсистема VO_2 остается неизменной.

Авторы выражают благодарность Ю.М. Байкову за помощь, оказанную при написании статьи, а Е.Б. Шадрину, А.В. Ильинскому и А.И. Гаврилоку за участие в обсуждении полученных результатов и ценные замечания.

Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] A. Cavalleri, Cs. Toth, G.W. Siders, J.A. Squier, F. Kaksi, P. Forget, J.C. Kieffer. Phys. Rev. Lett. **87**, 237 401 (2001).
- [3] О.Б. Данилов, В.А. Климов, О.П. Михеева, А.И. Сидоров, С.А. Тульский, Е.Б. Шадрин, И.Л. Ячев. ЖТФ **73**, 79 (2003).
- [4] А.А. Бугаев, А.Б. Ваньков, В.А. Лукошкин. ФТТ **29**, 2710 (1987).
- [5] F.C. Case. J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1762 (1987).
- [6] Р.А. Алиев, В.А. Климов. ФТТ **46**, 515 (2004).
- [7] K. Nagachima, T. Yanagida, H. Tanaka, T. Kawai. J. Appl. Phys. **100**, 063 714 (2006).
- [8] Y. Muraoka, Z. Hiroi. Appl. Phys. Lett. **80**, 583 (2002).
- [9] F.C. Case. J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2010 (1988).
- [10] И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **36**, 1643 (1994).
- [11] R. Lopez, T.E. Haynes, L.A. Boather, L.G. Feldman, R.F. Haglund, jr. Phys. Rev. B **65**, 224 113 (2002).
- [12] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Шадрин. ФТТ **48**, 874 (2006).

- [13] V. Wittwer, O.F. Schirmer, P. Schlotter. *Solid State Commun.* **25**, 977 (1978).
- [14] А.И. Гаврилюк, Т.Г. Ланская, А.А. Мансуров, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **26**, 200 (1984).
- [15] В.Н. Андреев, М.А. Гурвич, В.А. Климов, И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский. *Письма в ЖТФ* **19**, 63 (1993).
- [16] П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. Мир, М. (1975). 396 с.
- [17] K.-D. Kreuer. *Chem. Mater.* **8**, 610 (1996).
- [18] О.В. Крылов, В.Ф. Киселев. *Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах.* Химия, М. (1981). 286 с.
- [19] Г.К. Боресков. *Гетерогенный катализ.* Наука, М. (1986). 303 с.
- [20] Ю.М. Байков. *ФТТ* **42**, 995 (2000).
- [21] Yu.M. Baikov. *Solid State Ion.* **97**, 471 (1997).
- [22] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.А. Климов, В.М. Лебедев, С.Е. Никитин, Е.И. Теруков, Е.Б. Шадрин. *ЖТФ* **75**, 81 (2005).