

## Поверхностная и объемная проводимость диоксида ванадия

© Е.А. Тутов,<sup>1</sup> А.В. Мананников,<sup>1</sup> Н.И. Al-Khafaji,<sup>2</sup> В.П. Зломанов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> College of Engineering, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq

<sup>3</sup> Московский государственный университет, 119991 Москва, Россия

e-mail: tutov\_ea@mail.ru

(Поступило в Редакцию 10 марта 2016 г. В окончательной редакции 22 августа 2016 г.)

На постоянном и переменном токе измерено сопротивление терморезистора TP-68 на основе пленки диоксида ванадия, изучена температурная зависимость сопротивления в области фазового перехода полупроводник–металл в условиях адсорбционного воздействия. Предложена энергетическая зонная модель, объясняющая „аномальный“ отклик на адсорбцию донорных газов инверсией типа проводимости поверхностных слоев диоксида ванадия.

DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44240.1799

### Введение

Фундаментальные и прикладные исследования фазового перехода полупроводник–металл в диоксиде ванадия ( $\text{VO}_2$ ), впервые описанного в 1959 г. [1], продолжают с неубывающим интересом. Комплексный характер структурно-электронных трансформаций при фазовом переходе в диоксиде ванадия приводит к тому, что микроскопическая картина явления по-прежнему остается дискуссионной [2–5]. Использование в научной литературе терминов „переход металл–изолятор“ и „переход металл–полупроводник“ для обозначения описываемого процесса неслучайно.

По сравнению с металлом и изолятором (диэлектрик), и полупроводник характеризуются наличием запрещенной щели в энергетическом спектре носителей заряда, различаясь количественно по величине проводимости. Вместе с тем есть и качественные различия в механизмах проводимости диэлектриков и полупроводников: в диэлектриках перенос носителей заряда осуществляется по локализованным в запрещенной зоне состояниям за счет прыжкового механизма, а в полупроводниках преобладают свободные (зонные) носители заряда — электроны и/или дырки, и проводимость имеет активационный механизм.

При этом полупроводник может быть как собственным, с равной концентрацией электронов и дырок (подвижность их, как правило, различна), так и примесным, с преобладающей концентрацией носителей заряда одного типа. Примесная проводимость  $n$ - или  $p$ -типа может быть вызвана как электрически активными чужеродными атомами, так и дефектами нестехиометрии полупроводникового соединения. Диоксид ванадия называть изолятором в фазе с низкой проводимостью не совсем корректно, так как это полупроводник с не очень большой шириной запрещенной зоны  $\Delta E \approx 0.6 \text{ eV}$ .

Относительно типа носителей заряда в диоксиде ванадия до сих пор не имеется единого мнения. Большинство

считает основными носителями электроны, однако некоторые авторы развивают идею о роли дырок в фазовом переходе [6,7]. Так, в работе [7] были исследованы пленки диоксида ванадия  $p$ -типа проводимости, и на основании измерений эффекта Холла показана смена знака носителей заряда при переходе от полупроводниковой проводимости к металлической.

Вопрос о механизме перехода дырочного полупроводника в металлическое состояние с вырожденным электронным газом имеет фундаментальное значение. Очевидно, что изменение электрофизических характеристик материала при этом не может быть монотонным.

Изучение изменений в электронном спектре диоксида ванадия при фазовом переходе имеет принципиальные сложности, так как объемные монокристаллы из-за термомеханических напряжений разрушаются за несколько циклов нагрева — охлаждения. Характеристики керамических и пленочных материалов в сильной степени зависят от условий на их внешних и внутренних поверхностях. Ситуация усложняется различными дефектами нестехиометрии поверхностных слоев и объема кристаллитов (зерна, пленки)  $\text{VO}_2$  и, как следствие, различиями в характере их проводимости.

Большое количество соединений в системе ванадий–кислород [8] и легкость отклонения от стехиометрии в оксидных фазах ванадия при относительно мягких воздействиях [9] приводят к неоднозначности их электрофизических параметров, связанной как с изменениями в пределах области гомогенности соединения, так и с образованием других оксидных фаз.

При фазовом переходе полупроводник–металл наряду с электропроводностью диоксида ванадия значительно изменяются его оптические характеристики, что привлекательно для создания термохромных „умных“ стекол [10–12], в том числе с использованием композитных покрытий на основе различных пленкообразователей [13] и термохромного наполнителя. Существенное

влияние на электронную подсистему поверхностных состояний полупроводникового материала ( $\text{VO}_2$ ) оказывают при этом условия на межфазных границах, определяемые химической природой контактирующих материалов. Одним из эффективных способов воздействия на электронные состояния диоксида ванадия является гидрирование [5], а также использование эффекта поля, возникающего при хемосорбции различных газов на его поверхности [14,15]. Роль поверхности еще больше возрастает при переходе к нанокристаллическому материалу.

В работе [16], посвященной анализу особенностей электропроводности монокристаллического  $\text{VO}_2$ , сделано заключение о прыжковом механизме проводимости для низкотемпературной (диэлектрической) фазы диоксида ванадия, что обосновывается линейностью зависимости электропроводности от температуры в координатах  $\ln \sigma - T$ .

Как было отмечено, для практического применения эффектов, связанных с фазовым переходом в диоксиде ванадия, объемные монокристаллы мало пригодны вследствие их быстрого термомеханического разрушения. Поэтому исследование механизмов переноса носителей заряда в практически важной области температур вблизи фазового перехода в керамических и пленочных материалах представляет самостоятельный интерес.

При прыжковом механизме наряду с указанной температурной зависимостью проводимости должна наблюдаться и определенная зависимость от частоты переменного тока, как правило, степенная зависимость вида  $\sigma \propto \omega^{0.8}$  [17]. В этом направлении исследований наиболее существенные новые результаты получены с использованием метода импедансной спектроскопии для высокоупорядоченных тонких пленок диоксида ванадия [18,19].

Детальный анализ электрофизических характеристик пленок  $\text{VO}_2$  позволил авторам сделать вывод о сосуществовании полупроводниковой и металлической фаз не только в области фазового перехода, но и при более низких температурах. При этом в работе [18] наблюдалось уменьшение сопротивления пленок при частотах переменного тока выше 10 kHz, тогда как в работе [19] проводимость пленок до частот  $\sim 500$  kHz оставалась практически постоянной, а при более высоких частотах уменьшалась. Такой необычный результат авторы объясняют индуктивным импедансом ультратонких включений металлической фазы  $\text{VO}_2$  нитевидной формы (filaments).

Сравнение параметров фазового перехода на постоянном и переменном токе в работе [18] показало незначительное смещение нагревательной ветви петли гистерезиса в сторону снижения температуры, практически одинаковое для всех исследованных частот; охлаждающая ветвь для переменного тока в работе не приведена.

Настоящая работа посвящена уточнению механизма проводимости пленочного диоксида ванадия в температурной области вблизи фазового перехода на основании

измерения частотной зависимости проводимости и ее температурной зависимости на постоянном и переменном токе в условиях хемосорбции паров этанола и воды.

## Методика эксперимента

В качестве объекта исследований был использован коммерческий терморезистор (ТР-68) на основе пленки диоксида ванадия, как в закрытом корпусе, так и с открытым корпусом для контакта  $\text{VO}_2$  с окружающей газовой средой.

Изменение электрического сопротивления образцов на постоянном и переменном токе (в последнем случае с помощью LCR-метра INSTRON, модель 819) изучали в интервале температур от комнатной до  $100^\circ\text{C}$ . Измерения проводили в трубчатом нагревателе в потоке воздуха, создаваемом микрокомпрессором, с насыщенными парами этилового спирта (что составляет около 5% vol.) и паров воды. Скорость нагревания и охлаждения составляла примерно 1 deg/min.

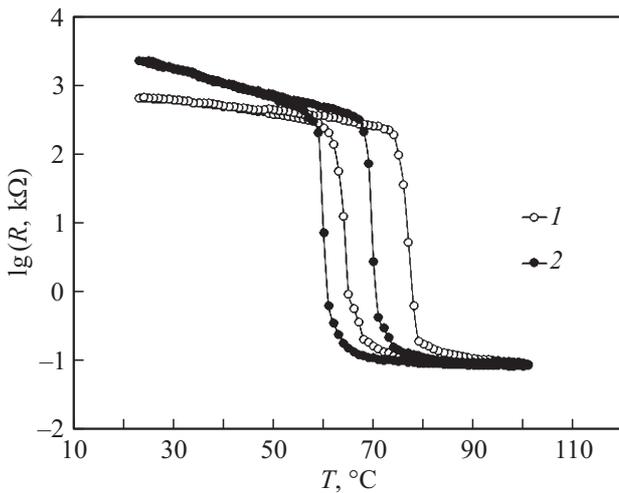
При исследовании влияния адсорбции молекул воды в стационарных условиях терморезистор с открытым корпусом помещали в герметичную измерительную ячейку, для удаления паров воды из которой использовали осушитель с гранулированным мелкопористым силикагелем. Требуемые значения относительной влажности воздуха в ячейке задавали с использованием насыщенных растворов солей.

## Результаты и их обсуждение

Сопротивление терморезистора при частотах до 10 kHz практически постоянно, что свидетельствует о преобладании в проводимости  $\text{VO}_2$  при комнатной температуре делокализованных носителей заряда. В то же время для более высоких частот наблюдается уменьшение сопротивления с ростом частоты вследствие „включения“ прыжкового механизма электропереноса.

На рис. 1 приведена температурная зависимость сопротивления терморезистора на постоянном токе и переменном токе максимальной частоты (100 kHz). В области температур от комнатной до начала фазового перехода зависимость сопротивления от температуры на постоянном токе более сильная, чем на переменном, что качественно совпадает с приведенными в [18] данными.

Основные различия в измерениях на постоянном и переменном токе наблюдаются в области петли гистерезиса, характерного для фазового перехода полупроводник-металл в диоксиде ванадия. Для терморезистора ТР-68 фазовый переход с изменением сопротивления примерно на 4 порядка занимает температурный интервал около 10 deg, в отличие от результатов работы [18], где процесс изменения сопротивления на 3 порядка занимает на температурной шкале 40 deg. Для терморезистора ТР-68 при измерениях на переменном токе петля гистерезиса расширяется на несколько градусов и



**Рис. 1.** Зависимость сопротивления терморезистора TP-68 от температуры: 1 — переменный ток, 2 — постоянный ток. Правая ветвь петли гистерезиса — нагрев, левая — охлаждение.

смещается в сторону более высоких температур, причем нагревательная ветвь смещена более значительно, чем охлаждающая.

Известно, что фазовый переход полупроводник–металл в керамическом и пленочном диоксиде ванадия представляет собой перколяционный процесс. Наблюдаемая в экспериментах по проводимости петля термического гистерезиса отражает процесс образования бесконечного проводящего кластера вблизи перколяционного порога [20,21]. Фактически происходит переход полупроводник–металл в каждом кристаллите и перколяционный переход по всей совокупности кристаллов в целом [4]. Поэтому при измерениях проводимости на переменном токе термическое положение порога протекания может зависеть от частоты измерительного сигнала.

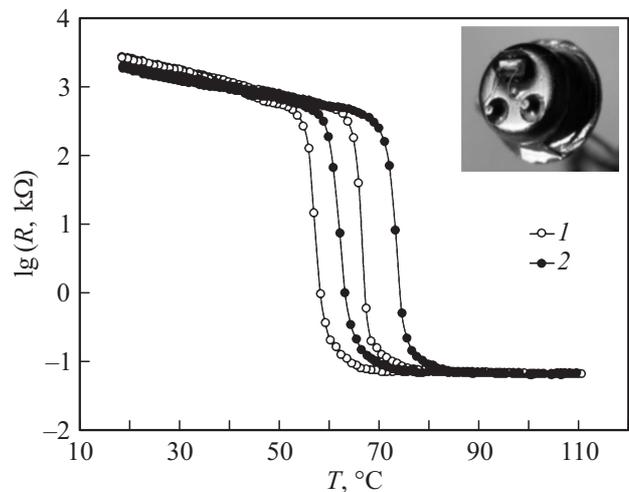
В целом анализ параметров петли гистерезиса проводимости керамического и пленочного диоксида ванадия при измерениях на переменном токе представляет чрезвычайно сложную задачу. Тем не менее мы полагаем, что в перколяционный переход в диоксиде ванадия дают вклад как носители заряда, локализованные на дефектных центрах, так и делокализованные (зонные) носители заряда. Поэтому при температурах вблизи фазового перехода в диоксиде ванадия, по-видимому, имеет место смешанный механизм проводимости.

Измерение на переменном токе (100 kHz) параметров перехода полупроводник–металл для терморезистора на основе пленки диоксида ванадия (*n*-типа по знаку эффекта Зеебека) с открытым корпусом в атмосфере паров этанола (рис. 2) и воды (рис. 3) дало следующие результаты.

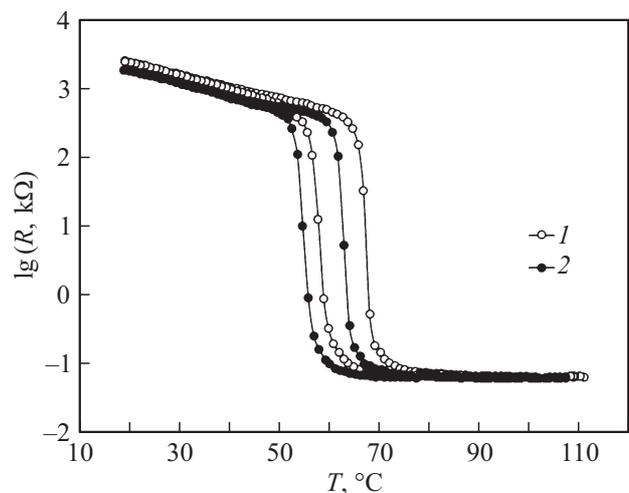
Добавление в поток воздуха насыщенных паров этанола приводит к повышению сопротивления диоксида ванадия в полупроводниковой фазе и, как следствие, к смещению фазового перехода в область более высоких

температур в среднем на 4 deg. Охлаждающая ветвь петли гистерезиса смещена в сторону более высоких температур несколько меньше, так что в целом петля в атмосфере паров этанола расширяется.

Такое проявление хемосорбционного эффекта поля характерно для взаимодействия донорного газа (восстановителя) с полупроводником *p*-типа. Диоксид ванадия в восстановительной среде должен иметь электронную проводимость, определяемую ионами ванадия более низкой степени окисления ( $V^{+3}$ ), однако известна его способность к окислению кислородом воздуха, и многие авторы отмечают, что на поверхности  $VO_2$  может присут-



**Рис. 2.** Зависимость сопротивления терморезистора TP-68 от температуры в потоке воздуха (1) и в потоке воздуха с насыщенными парами этанола (2). Правая ветвь петли — нагрев, левая — охлаждение. Частота измерительного сигнала 100 kHz. На вставке — фотография терморезистора с открытым корпусом.



**Рис. 3.** Зависимость сопротивления терморезистора TP-68 от температуры в потоке воздуха (1) и в потоке воздуха с насыщенными парами воды (2). Правая ветвь петли — нагрев, левая — охлаждение. Частота измерительного сигнала 100 kHz.

ствовать высший оксид  $V_2O_5$ . Дырочная проводимость диоксида ванадия в этом случае может быть следствием избытка аниона относительно стехиометрического количества, по крайней мере, в поверхностных слоях, которые и определяют адсорбционное взаимодействие.

В потоке воздуха с насыщенными парами воды наблюдается снижение сопротивления образца и температуры фазового перехода, также обратимое. Разнонаправленное влияние паров этанола и воды является несколько неожиданным и требует дальнейшего изучения. Заметим также некоторое различие в электрических характеристиках терморезистора с закрытым и открытым корпусом, что может быть связано с влиянием остаточной технологической атмосферы в его корпусе.

В работе [14] представлены результаты отдельного исследования влияния хемосорбции донорных и акцепторных газов на параметры фазового перехода в пленках смешанного оксида ванадия, полученных золь-гель методом [22].

Для структуры с гетерофазной пленкой, содержащей фазу  $VO_2(B)$ , при исследовании температурной зависимости сопротивления на постоянном и переменном токе наблюдались характерные для фазового перехода ступенчатое изменение проводимости и петля гистерезиса в интервале температур  $50-70^\circ\text{C}$ . Суммарное изменение сопротивления структуры при фазовом переходе в диоксиде ванадия было не слишком значительным (2.5–3 раза), что связано с протеканием тока по другим фазам оксидов ванадия.

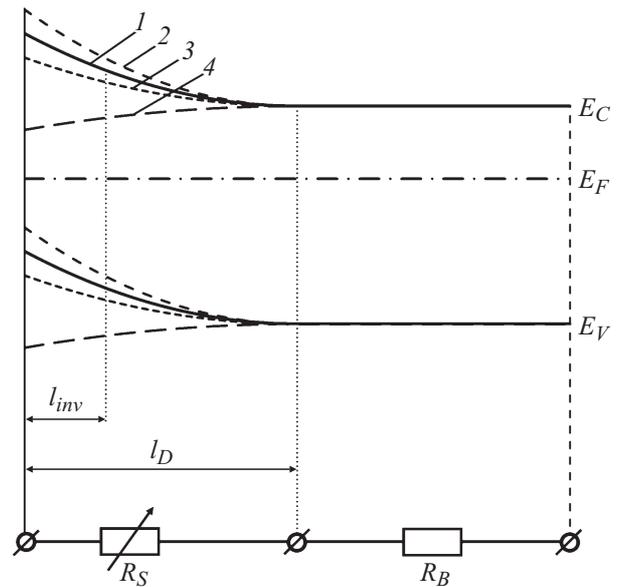
Ширина петли гистерезиса для фазового перехода в диоксиде ванадия составила примерно 15 deg. Хемосорбция паров этанола смещала фазовый переход в область высоких температур более чем на 10 deg, при этом петля гистерезиса становилась заметно шире (примерно на 4 deg). Общее сопротивление структуры повышалось.

Озон сравнительно невысокой концентрации (на уровне 10 ppb) влияет на фазовый переход менее значительно и в противоположном направлении — несколько снижает температуру перехода и сопротивление пленки в целом.

Исследованные пленки оксида ванадия проявили достаточную стабильность в условиях термоциклирования в окислительно-восстановительной атмосфере без заметной деградации электрических характеристик.

О механизме влияния хемосорбции донорных и акцепторных газов на параметры фазового перехода полупроводник–металл в диоксиде ванадия можно высказать следующие предположения. На поверхности пленки  $VO_2$   $n$ -типа проводимости в результате сорбции атмосферного кислорода в принципе может образовываться инверсионный слой (с дырочной проводимостью), сопротивление которого в восстановительной атмосфере должно повышаться, что и наблюдается в эксперименте. Озон лишь незначительно усиливает действие кислорода.

На рис. 4 показана качественная зонная модель поверхности  $VO_2$  в условиях хемосорбции газов, позволяющая



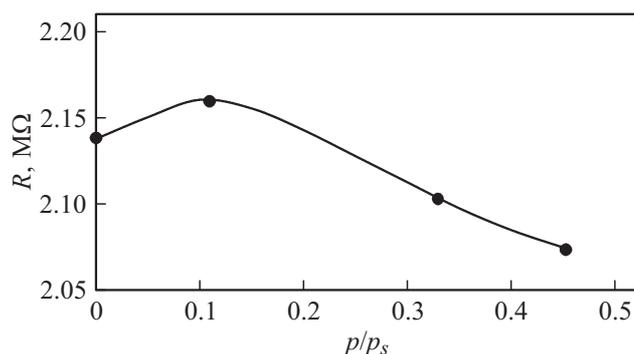
**Рис. 4.** Качественная зонная модель поверхности  $VO_2$  в условиях хемосорбции газов: 1 — воздух, 2 — воздух с озоном, 3 — воздух с парами этанола, 4 — воздух с парами воды.  $E_C$  — энергия дна зоны проводимости,  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_V$  — энергия потолка валентной зоны,  $l_D$  — длина экранирования Дебая,  $l_{inv}$  — толщина инверсионного слоя,  $R_S$  — сопротивление поверхностного слоя ( $n$ - или  $p$ -типа проводимости),  $R_B$  — сопротивление объемного слоя диоксида ванадия ( $n$ -типа проводимости).

объяснить совокупность наблюдаемых результатов. Измеряемая величина сопротивления диоксида ванадия складывается из сопротивления объемного слоя ( $R_B$ ) и поверхностного слоя ( $R_S$ ). Последнее может существенно изменяться (увеличиваться или уменьшаться) при хемосорбции газов — доноров или акцепторов электронов (восстановителей или окислителей соответственно).

При переходе проводимости поверхностного слоя диоксида ванадия от дырочного типа к электронному типу (через область собственной проводимости) в восстановительной атмосфере сопротивление пленки должно изменяться немонотонно. Эксперимент подтверждает это предположение (рис. 5).

В соответствии с предложенной зонной моделью, молекулы воды, адсорбированные на поверхности пленки диоксида ванадия, проявляют свойства донора электронов. При относительной влажности  $p/p_s$  до 12% сопротивление инверсионного слоя ( $p$ -типа) возрастает, но с дальнейшим увеличением  $p/p_s$  толщина этого слоя уменьшается, и весь диоксид ванадия становится электронным. Молекулы воды при невысокой температуре ( $20^\circ\text{C}$ ) оказываются более „сильным“ донором электронов, чем молекулы этанола, вследствие их большого дипольного момента.

Аналогичная немонотонность в изменении оптических свойств при электрохимически индуцированном фазовом переходе в диоксиде ванадия была обнаружена ранее [23].



**Рис. 5.** Зависимость сопротивления терморезистора TP-68 от относительной влажности воздуха при температуре 20°С.

Исследование влияния адсорбционных воздействий на электрофизические характеристики пленок диоксида ванадия в условиях предварительного вакуумирования [24] показало ожидаемое для полупроводника  $n$ -типа поведение. Хемосорбция атмосферного кислорода (в зависимости от длительности и температуры воздействия), по-видимому, может приводить к образованию на поверхности диоксида ванадия инверсионного слоя с дырочной проводимостью.

Для гетерофазных пленок влияние хемосорбции газов на положение и форму петли гистерезиса может быть связано не только с процессами непосредственно в диоксиде ванадия, но и с изменениями в фазах других оксидов (например, дегидратацией пентаоксида ванадия в парах этанола или окислением-восстановлением  $V_6O_{13}$ ).

## Заключение

Таким образом, на постоянном токе и переменном токе в диапазоне частот 12–100 кГц измерено сопротивление серийно выпускаемого терморезистора TP-68 на основе пленки  $VO_2$ . На постоянном токе и на частоте 100 кГц измерена температурная зависимость сопротивления в диапазоне температур, включающем область фазового перехода.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что в этой температурной области проводимость полупроводниковой фазы диоксида ванадия осуществляется как по прыжковому, так и по зонному механизму. При работе терморезистора на переменном токе наблюдается расширение петли температурного гистерезиса.

Хемосорбция (включая изменение количества адсорбированного на пленке  $VO_2$  атмосферного кислорода) влияет, по-видимому, как на концентрацию зонных носителей заряда, так и изменяет параметры дефектных центров, участвующих в проводимости по прыжковому механизму.

В настоящей работе на примере паров этанола и воды показано, что с помощью хемосорбции газов можно обратимо управлять параметрами фазового перехода полупроводник–металл в пленках диоксида ванадия.

## Список литературы

- [1] Morin F.J. // Phys. Rev. Lett. 1959. Vol. 3. N 1. P. 34–36.
- [2] Шадрин Е.Б., Ильинский А.В. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 6. С. 1092–1099.
- [3] Ильинский А.В., Кващенко О.Е., Шадрин Е.Б. // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 4. С. 439–446.
- [4] Ильинский А.В., Кващенко О.Е., Шадрин Е.Б. // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 9. С. 1194–1208.
- [5] Ильинский А.В., Кващенко О.Е., Шадрин Е.Б. // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1197–1202.
- [6] Kim H.-T., Kim B.-J., Lee Y.W., Chae B.-G., Yun S.J. // Physica B: Condens. Matter. 2008. Vol. 403. N 5–9. P. 1434–1436.
- [7] Kim H.-T., Chae B.-G., Youn D.-H., Maeng S.-L., Kim G., Kang K.-Y., Lim Y.-S. // New J. Physics. 2004. Vol. 6. N 52. P. 1–19.
- [8] Wriedt H.A. // Bull. Of Alloy Phase Diagrams. 1989. Vol. 10. N 3. P. 271–277.
- [9] Griffiths C.H., Eastwood H.K. // J. of Appl. Phys. 1974. Vol. 45. N 5. P. 2201–2206.
- [10] Blackman C.S., Piccirillo C., Binions R., Parkin I.P. // Th. Sol. Films. 2009. Vol. 517. P. 4565–4570.
- [11] Warwick M., Binions R. // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2. P. 3275–3292.
- [12] Gao Y., Luo H., Zhang Z., Kang L., Chen Z., Du J., Kanehira M., Cao C. // Nano Energy. 2012. Vol. 1. P. 221–246.
- [13] He T., Yao J. // Progr. Mater. Sci. 2006. Vol. 51. P. 810–879.
- [14] Тутов Е.А., Зломанов В.П. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 11. С. 2233–2236.
- [15] Тутов Е.А., Крыков П.И., Зломанов В.П. // Smart Nanocomposites. 2013. Vol. 4. P. 75–77.
- [16] Андреев В.Н., Климов В.А. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 12. С. 2146–2150.
- [17] Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford, 2012. 605.
- [18] Zhong X., LeClair P., Sarker S.K., Gupta A. // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. P. 094114-1–094114-7.
- [19] Ramirez J.-G., Schmidt R., Sharoni A., Gomez M.E., Schuller I.K., Patino E.J. // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102. P. 063110-1–063110-4.
- [20] Gentle A.R., Smith G.B., Maarouf A.I. // J. Nanophoton. 2009. Vol. 3. N 031505. P. 1–15.
- [21] Gurvitch M., Luryi S., Polyakov A., Shabalov A. // IEEE Transactions on Nanotechnology. 2010. Vol. 9. N 5. P. 647–652.
- [22] Berezina O., Kirienko D., Pergament A., Stefanovich G., Velichko A., Zlomanov V. // Th. Sol. Film. 2015. Vol. 574. P. 15–19.
- [23] Chenevas-paule A. // J. Phys. Colloques. 1976. Vol. 37. N C4. P. C4-75–C4-77.
- [24] Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Левшин Н.Л., Смирнов Н.И. // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 3. С. 924–926.