

11,10

Фазовый переход металл—диэлектрик в тонких пленках диоксида ванадия, легированного железом

© В.Н. Андреев, В.А. Климов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vn.andreev.solid@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 мая 2018 г.)

Проведены исследования электропроводности поликристаллических пленок $V_{(1-x)}Fe_xO_2$ в широком интервале температур, охватывающем область как металлической, так и диэлектрической фазы. Показано, что при увеличении концентрации железа фазовый переход металл—диэлектрик смещается в сторону низких температур, тогда как температурная область перехода в легированных образцах испытывает дополнительное уширение по сравнению с чистым VO_2 . Для объяснения температурной зависимости электропроводности диэлектрической фазы $V_{(1-x)}Fe_xO_2$ применена модель прыжковой проводимости, учитывающая влияние тепловых колебаний атомов на резонансный интеграл. Вычислены значения параметра ε в зависимости от степени легирования VO_2 .

Работа частично поддержана научной программой ОФН РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.46734.142

1. Введение

В монокристаллах стехиометрического диоксида ванадия (VO_2) при температуре $T_c \approx 340$ К наблюдается фазовый переход металл—диэлектрик (ПМД). В результате большинство физических свойств этого соединения меняются кардинальным образом [1,2]. При температуре выше 340 К VO_2 является металлом (тетрагональная фаза R), а его электропроводность (σ) составляет $\sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и, как это характерно для металлов, уменьшается с ростом температуры. При охлаждении ниже T_c и переходе в моноклинную фазу M_1 электропроводность диоксида ванадия скачком падает на пять порядков величины и с понижением температуры продолжает уменьшаться. В случае тонких поликристаллических пленок, которые предпочтительны для создания конкретных технических устройств, свойства ПМД в целом сохраняются, однако параметры перехода несколько изменяются. В частности, величина скачка электропроводности уменьшается до трех порядков величины, а сам переход размывается в средней крутой части ПМД на несколько градусов, тогда как на краях перехода это размытие составляет более 10 К. Мощным фактором, влияющим на ПМД в VO_2 , является легирование. Легирующие примеси являются примесями замещения, и по характеру действия на фазовый переход (ФП) их можно разбить на две группы: группа Nb и группа Cr. К группе Nb относятся Mo, W, Re, действие которых сводится, в основном, к снижению температуры ФП. Никаких новых низкотемпературных фаз кроме фазы M_1 при этом не образуется. Понижение T_c при легировании этими примесями связывают с увеличением параметров решетки и с образованием ионов V^{3+} [3–5]. К группе Cr относятся Al, Fe, Ga. Эти присадки превращают V^{4+}

в решетке в V^{5+} и способствуют стабилизации двух новых низкотемпературных фаз — M_2 и T , фазовая диаграмма которых получена в [6]. Моноклинная фаза M_1 может быть представлена как результат двух искажений: спаривания V атомов вдоль оси $(001)_R$ и зигзагообразного искажения вдоль осей кислородного октаэдра. В моноклинной фазе M_2 половина атомов V (подрешетка A) спарены и располагаются вдоль оси $(001)_R$, а другая половина (подрешетка B) образует зигзагообразные цепочки вдоль того же направления. Триклинная фаза T характеризуется нарастанием наклонов в подрешетке A и увеличением димеризации зигзагообразных цепочек в подрешетке B, что в конце концов приводит к эквивалентным подрешеткам A и B в фазе M_1 . Подчеркнем, что катионы примесей рассматриваются не просто как доноры или акцепторы, но и как центры внутреннего расширения или сжатия кристаллической структуры соответственно, а наличие внутренних или внешних упругих напряжений оказывает сильнейшее влияние на процесс ПМД в диоксиде ванадия [7–9].

Исследованию легированных монокристаллов и тонких пленок диоксида ванадия в последние годы уделяется большое внимание, поскольку это может позволить объяснить природу фазового перехода [10–13]. Интерес к этому соединению связан еще и с развитием нано технологий [7].

Несмотря на то, что VO_2 интенсивно исследуется на протяжении нескольких десятилетий, до сих пор не решен вопрос о природе ПМД в этом соединении, как влияют электрон-фононное взаимодействие и электронные корреляции на характеристики этого оксида, а экспериментальные данные по электропроводности чистого и легированного диоксида ванадия фрагментарны

и проведены в узком температурном диапазоне. Ранее мы исследовали электропроводность чистого диоксида ванадия в широком интервале температур и показали, что электроперенос в VO_2 осуществляется прыжками поляронов малого радиуса, на которые оказывают влияние тепловые колебания решетки [1]. В рамках такого подхода в предлагаемой работе мы рассматриваем свойства диоксида ванадия, легированного железом.

2. Эксперимент

Тонкие пленки диоксида ванадия $\text{V}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$ были синтезированы методом одновременного лазерного напыления из мишеней металлического V (99.9%) и металлического Fe (99.8%) в атмосфере кислорода при температуре 750–900 К. Так как температуры плавления ванадия и железа близки, о степени легирования (x) судили по относительному времени испарения каждой из мишеней. В качестве подложек использовали сапфир (Al_2O_3). Толщина пленок составляла 50–60 нм.

За процессом температурного фазового перехода следили по изменению отражательной способности исследуемых пленок на длине волны $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ и по изменению электропроводности этих пленок, измеренной по стандартной четырехзондовой методике. В последнем случае перед синтезом пленки на подложку методом лазерного напыления в вакууме наносились платиновые электроды.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости электропроводности тонких пленок чистого и легированного железом диоксида ванадия представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что по мере увеличения концентрации железа, температура ПМД смещается в сторону низких температур. При небольших концентрациях примеси параметры ПМД, за исключением T_c , практически не меняются. Как и в чистом VO_2 скачок электропроводности в легированных образцах составляет три порядка величины, а ширина гистерезиса остается равной 8 К. Однако при дальнейшем увеличении концентрации железа ПМД начинает деградировать, что проявляется в значительном уменьшении скачка электропроводности, уширении области перехода, но сама температура ПМД перестает смещаться в сторону низких температур. По-видимому это связано с ослаблением фазового перехода первого рода и постепенного превращения его в переход второго рода из-за размывания фазовых границ диэлектрических фаз M_1 , M_2 и T . Мы не будем обсуждать деградацию ПМД происходящую при высоких концентрациях примеси, а подробно остановимся на области концентраций железа, где параметры ПМД практически не меняются, смещается лишь температура T_c . На рис. 2, *a*, *b* соответственно показаны зависимости $\sigma(T)$ в области ПМД при нагреве и охлаждении для чистого VO_2 и $\text{V}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.04$

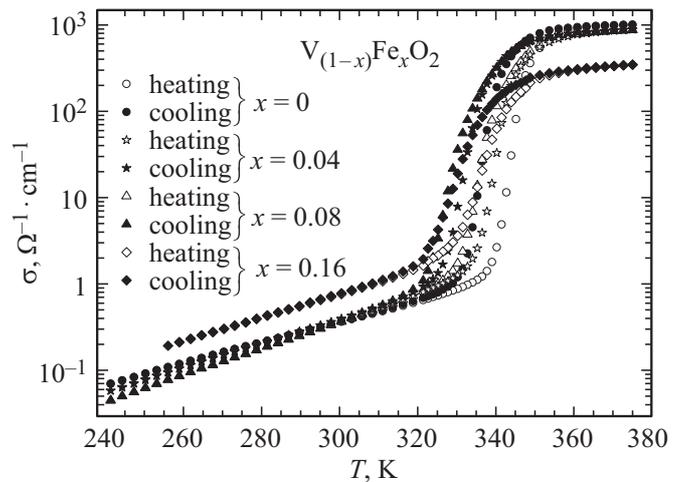


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности пленок $\text{V}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$ при изменении концентрации железа.

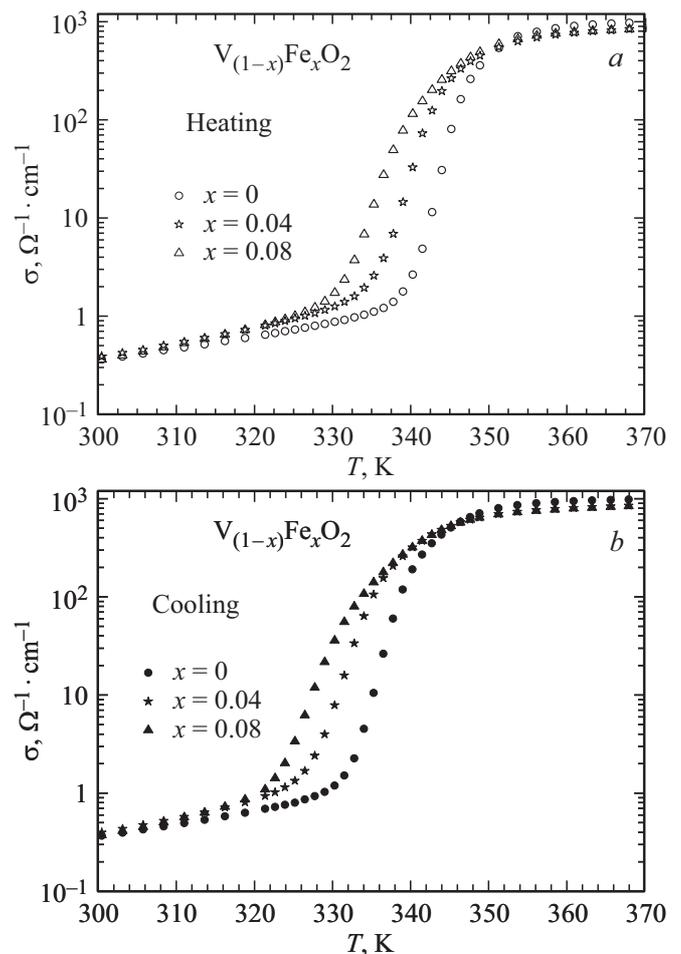


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности пленок чистого и легированного железом VO_2 в области фазового перехода: *a* — полученные при нагревании; *b* — полученные при охлаждении.

и 0.08). Отметим, что концентрация примеси в нашем случае значительно выше, чем в [6]. Величина электропроводности в металлической фазе для представленных образцов составляет $\sigma_m \sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что близко к мотовскому пределу для минимальной металлической проводимости [14], однако характер $\sigma(T)$ не является металлическим. Это, по-видимому, связано с андерсоновской локализацией вызванной неоднородностями состава зерен и дефектами в межзеренных границах (пленки поликристаллические). Заметим, что в монокристаллах $\sigma_m \sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и проводимость носит металлический характер [1]. Фазовый переход в поликристаллической пленке отличается от монокристалла не только величиной скачка σ , но и формой температурной зависимости перехода. В монокристалле это — вертикальная линия, обусловленная лавинообразным переходом по всему объему образца. В поликристаллической пленке лавинообразный переход происходит самостоятельно в объеме каждого зерна и поэтому линия $\sigma(T)$ в области ПМД даже в средней, наиболее крутой, части размазана на $\Delta T \sim 8 \text{ К}$. В добавление к этому, в начале и конце перехода имеются „крылья“, растянутые на $\Delta T \sim 20 \text{ К}$. Ширина гистерезиса в наших пленках равна $\Delta T \sim 8 \text{ К}$, а температурный интервал, в котором происходит ПМД, растянут на $\Delta T \sim 50 \text{ К}$ (расстояние между точками, где прямая и обратная ветви гистерезиса сливаются). На уширение области ПМД влияют также эффекты протекания [15]. Поэтому на кривых отражательной способности пленок от температуры, где эффекты протекания отсутствуют, эта область более узкая. Из сравнения формы ветвей гистерезиса при нагреве и охлаждении в чистом и легированном VO_2 (рис. 2) следует, что в $\text{V}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$ верхняя треть ветвей гистерезиса избыточно размывается и наклоняются в сторону высоких температур, поглощая часть высокотемпературного „крыла“ гистерезиса. Возможно, такое поведение является следствием расщепления ПМД, связанным с последовательным переходом фазовых границ $R-M_2$ и M_2-T . Из-за „размазки“ по температуре эти переходы сливаются в один, но из сравнения с чистым VO_2 , где присутствует только одна фазовая граница $R-M_1$, подобный механизм кажется разумным. Отметим, что при измерении магнитной восприимчивости в $\text{V}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$, также наблюдался двойной переход [16].

Результаты измерения электропроводности чистого и легированного железом VO_2 после перехода в диэлектрическую фазу при охлаждении до температуры $T = 240 \text{ К}$ показаны на рис. 1. Видно, что зависимость $\sigma(T)$ линейна в координатах $\lg(\sigma)$ от T . Ранее мы исследовали электропроводность диоксида ванадия и показали, что его проводимость описывается прыжками поляронов малого радиуса, на которые влияют тепловые колебания решетки [1]. Так как механизм переноса заряда в диэлектрической фазе при легировании диоксида ванадия меняться не должен, то уместно рассматривать электропроводность $\text{V}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$ в рамках модели В. Брыксина [17]. В этой модели учитывается

эффект теплового смещения атомов решетки на вероятность междоузельных перескоков малых поляронов. Смещения атомов приводят к изменениям в перекрытии волновых функций состояний на соседних узлах. Этим перекрытием определяется резонансный интеграл (I). В первом приближении I меняется с расстоянием (R), на котором происходит перескок, как $\exp(-\alpha R)$, где α^{-1} есть эффективный радиус локализации. В свою очередь, прыжковая подвижность носителя заряда, определяющая электропроводность диоксида ванадия пропорциональна I^2 . Для малых величин α^{-1} , порядка амплитуды решеточных колебаний (ρ), можно предположить, что I^2 должен зависеть линейно от ρ . Поэтому в случае зависимости I^2 от ρ допустимо заменить I^2 на $\langle I^2 \rangle$, где угловые скобки обозначают фоновое усреднение через перенормировку фактора Дебая–Уоллера.

$$\langle I^2 \rangle = I^2 \exp(2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle), \quad (1)$$

где $\langle \rho^2 \rangle$ — среднеквадратичное тепловое смещение атомов на узлах решетки. Расчет прыжковой проводимости в модели поляронов малого радиуса с учетом влияния тепловых колебаний решетки на резонансный интеграл приводит к следующей зависимости электропроводности от температуры:

$$\sigma = en \frac{ea^2}{2h} \frac{\pi^{1/2} I^2}{E_a^{1/2} (k_B T)^{3/2}} \exp\{-E_a/k_B T + k_B T/\varepsilon\}, \quad (2)$$

где a — постоянная решетки, E_a — энергия, требуемая для осуществления перескока электрона, n — концентрация носителей заряда, e — заряд электрона, h — постоянная Планка, ε — величина, имеющая размерность энергии и учитывающая влияние тепловых колебаний решетки на резонансный интеграл. В области высоких температур, когда $2k_B T > \hbar\omega_q$ (где $\hbar = h/2\pi$, ω_q — частота оптического фонона), ε связана со среднеквадратичным тепловым смещением $\langle \rho^2 \rangle$ соотношением

$$\varepsilon = k_B T / 2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle. \quad (3)$$

Анализ выражения (2) показывает, что при низких температурах второй член под экспонентой становится пренебрежимо малым по сравнению с первым, тогда как при высоких температурах доминирует уже второй член. Поэтому в низкотемпературном пределе выражение (2) может быть представлено в виде

$$\ln(\sigma T^{3/2}) = A - E_a/k_B T, \quad (4)$$

где A и E_a не зависят от температуры.

Напротив, в высокотемпературном пределе выражение (2) может быть представлено как:

$$\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon, \quad (5)$$

где A и ε не зависят от температуры.

В [1] мы показали, что $\sigma(T)$ VO_2 в области температур выше $T \sim 240 \text{ К}$ может быть описана зависимостью (5). Эта зависимость для VO_2 и $\text{V}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$

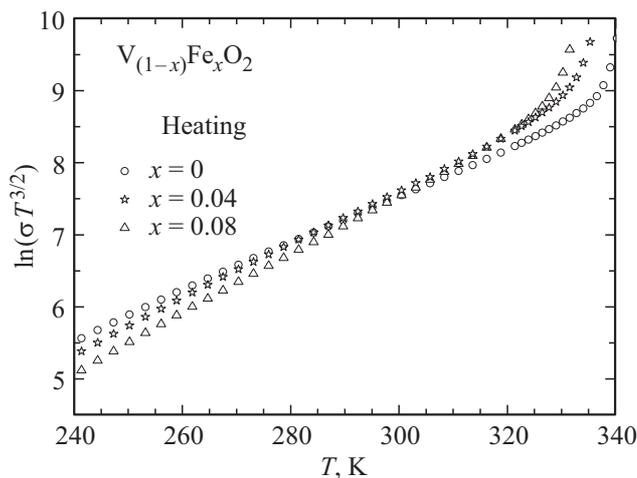


Рис. 3. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T / \varepsilon$ пленок $V_{(1-x)}Fe_xO_2$ с разной концентрацией железа.

($x = 0.04$ и 0.08) представлена на рис. 3. Видно, что при повышении концентрации железа наклон прямой, равный ε^{-1} , увеличивается. Значения ε для VO_2 и $V_{(1-x)}Fe_xO_2$ ($x = 0.04$ и 0.08) получились равными $2.72 \cdot 10^{-3}$ eV, $2.35 \cdot 10^{-3}$ eV и $2.15 \cdot 10^{-3}$ eV, соответственно. Величина ε^{-1} пропорциональна времени туннелирования малого полярона через барьер между соседними узлами. Иными словами подвижность полярона тем больше, чем меньше величина ε^{-1} . Из наших данных следует, что по мере увеличения концентрации железа в диоксиде ванадия увеличивается и величина ε^{-1} , а это можно трактовать как усиление локализации носителя заряда на узле вследствие расширения кристаллической решетки, что приводит к понижению температуры ПМД.

4. Заключение

Показано, что легирование железом диоксида ванадия приводит к существенному изменению температурной зависимости электропроводности $V_{(1-x)}Fe_xO_2$ по сравнению с чистым VO_2 . Показано, что дополнительное размытие $\sigma(T)$ в области ПМД при приближении к металлической фазе в легированных образцах VO_2 , может быть следствием образования дополнительных фазовых границ $R-M_2$ и M_2-T . Электропроводность диэлектрической фазы $V_{(1-x)}Fe_xO_2$ хорошо описывается моделью малого полярона, учитывающей влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. Определен характерный параметр модели ε для чистого и легированного VO_2 . Показано, что энергия ε , учитывающая влияние тепловых колебаний решетки на вероятность туннелирования малого полярона через барьер между соседними узлами, уменьшается с ростом концентрации легирующей примеси. Возможно это связано с увеличением параметров решетки.

Список литературы

- [1] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2146 (2007).
- [2] A. Zilbersztein, N.F. Mott. Phys. Rev. B **11**, 4383 (1975).
- [3] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **58**, 590 (2016).
- [4] G. Villeneuve, A. Bordet, A. Casalat, J.P. Pouget, H. Launois, P. Lederer. J. Phys. Chem. Solids **33**, 1953 (1972).
- [5] M. Ritschel, N. Mattern, W. Bruckner, H. Oppermann, G. Strover, W. Moldenhauer, J. Henre, E. Wolf. Krist. Techn. **12**, 1221 (1977).
- [6] M. Marezio, D.B. McWhan, J.P. Remeika, P.D. Dernier. Phys. Rev. B **7**, 2541 (1972).
- [7] J.H. Park, J.M. Coy, T.S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, D.H. Gobden. Nature **500**, 431 (2013).
- [8] J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. de Leon, L. Ouyang, H. Park. Nano Lett. **6**, 2313 (2006).
- [9] A. Tselev, I.A. Luk'yanchuk, I.N. Ivanov, J.D. Budai, J.Z. Tischler, E. Strelkov, K. Jones, A. Kolmakov, S.V. Kalinin. Nano Lett. **10**, 4409 (2010).
- [10] E. Strelkov, A. Tselev, I. Ivanov, J.D. Budai, J. Zhang, J.Z. Tischler, I. Kravchenko, S.V. Kalinin, A. Kolmakov. Nano Lett. **12**, 6198 (2012).
- [11] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson. Thin Solid Films **436**, 269 (2003).
- [12] C. Marini, E. Arcangeletti, D.Di Castro, L. Baldassare, A. Perucchi, S. Lupi, L. Malavasi, L. Boeri, E. Pomjakushina, K. Conder, P. Postorino. Phys. Rev. B **77**, 235111 (2008).
- [13] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан, Б.А. Мелех. ФТТ **56**, 1802 (2014).
- [14] N.F. Mott. Metall-Insulator Transitions. Taylor and Francis, LTD, London (1974).
- [15] V.N. Andreev, T.V. Smirnova, F.A. Chudnovskii. Phys. Status Solidi B **77**, K97 (1977).
- [16] E. Pollert, G. Villeneuve, F. Menil, P. Hagenmuller. Mater. Res. Bull. **11**, 159 (1976).
- [17] В.В. Брыксин. ЖЭТФ **100**, 1556 (1991).

Редактор К.В. Емцев