

11,10

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

© 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 24 мая 2019 г.

В окончательной редакции 24 мая 2019 г.

Принята к публикации 27 мая 2019 г.

Исследована электропроводность тонких поликристаллических пленок VNi_xO_2 в широком интервале температур, охватывающем области как металлической, так и диэлектрической фазы. Показано, что с ростом концентрации никеля температура фазового перехода металл—диэлектрик понижается, а ширина температурной области сосуществования фаз монотонно увеличивается. Для объяснения температурной зависимости электропроводности диэлектрической фазы VNi_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 .

Ключевые слова: фазовый переход, электропроводность, легирование, полярон.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48272.491

1. Введение

В свободных от механических напряжений монокристаллах чистого диоксида ванадия (VO_2) при охлаждении ниже $T_c = 340$ К наблюдается структурный фазовый переход первого рода из металлической тетрагональной фазы (R -фаза) в диэлектрическую моноклинную фазу (M_1 -фаза) [1,2]. Этот переход сопровождается скачкообразным изменением электрических и оптических параметров кристаллических образцов. Практическое применение диоксида ванадия основано на вышеупомянутом скачке электрических и оптических констант, а также на том, что фазовое превращение совершается за очень короткое (~ 100 fs) время [3]. Фазовый переход носит мартенситный характер и сопровождается возникновением заметных упругих напряжений. Благодаря этому температурные зависимости оптических и электрических параметров имеют вид петли гистерезиса. Сильное влияние на эти зависимости оказывает введение иновалентных катионных примесей. Введение таких примесей замещения, как Mo^{6+} или W^{6+} , являющихся донорами, приводит к образованию в кристаллической решетке диоксида ванадия состояния V^{3+} [4]. Легирование донорами сопровождается заметным понижением температуры фазового перехода $R \rightarrow M_1$ и постепенной его деградацией, то есть постепенным уменьшением „скачка“ электропроводности и отражательной способности, сопровождающего фазовый переход. Напротив, введение акцепторных примесей, таких как Al^{3+} или Cr^{3+} , сопровождаемое заменой V^{4+} на V^{5+} , не только увеличивает температуру фазового перехода, но изменяет сам характер его. Вместо диэлектрической фазы M_1 при охлаждении образуется диэлектрическая моноклин-

ная фаза M_2 , отличающаяся от первой тем, что в ней спарена лишь половина атомов ванадия, тогда как другая половина при фазовом переходе лишь смещается из центра кислородных октаэдров [5,6]. Следует отметить, что образование M_2 -фазы не связано непосредственно с акцепторными свойствами трехвалентных примесей. Как показано в [7], фаза M_2 возникает и в нелегированных монокристаллах VO_2 в случае приложения к ним одноосных механических напряжений. Ранее было показано, что всестороннее сжатие монокристаллов чистого диоксида ванадия приводит к повышению температуры фазового перехода. Все это подчеркивает важность подхода, при котором катионы примесей рассматриваются не просто как доноры или акцепторы, но и как центры внутреннего расширения или сжатия кристаллической структуры соответственно. Наличие внутренних или внешних упругих напряжений оказывает сильнейшее влияние на процесс перехода металл-диэлектрик (ПМД) в диоксиде ванадия [4–15]. В [6,15] сделан вывод о том, что процесс фазового перехода металл-диэлектрик в диоксиде ванадия контролируется этими упругими напряжениями.

Несмотря на то, что VO_2 интенсивно исследуется на протяжении нескольких десятилетий, до сих пор не решен вопрос о природе ПМД в этом соединении. До конца не ясно, как влияют электрон-фононное взаимодействие и электронные корреляции на характеристики этого оксида. Исследованию легированных монокристаллов и тонких пленок диоксида ванадия в последние годы уделяется большое внимание, поскольку это может позволить объяснить природу фазового перехода [16–19]. Экспериментальные данные по электропроводности чистого и легированного диоксида

ванадия, как правило, 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 никелем. Ранее такая система не изучалась, но можно было ожидать, что влияние никеля, который в большинстве химических соединений двухвалентен, на электропроводность и температуру фазового перехода металл-диэлектрик будет аналогичным тому, которое оказывают другие примеси-акцепторы.

2. Эксперимент

Тонкие пленки диоксида ванадия с примесью никеля были синтезированы методом одновременного лазерного напыления из мишеней металлического V (99.9%) и металлического Ni (99.8%) в атмосфере кислорода при температуре 750–900 К. Так как температуры плавления ванадия и никеля близки, о степени легирования (x) судили по относительному времени испарения каждой из мишеней. В качестве подложек использовали монокристаллический Al_2O_3 (0001). Толщина пленок составляла примерно 100 нм.

Электропроводность синтезированных тонких пленок измерялась с помощью стандартной четырех зондовой методики. Перед началом синтеза пленок диоксида ванадия методом лазерного напыления в вакууме на подложку наносились платиновые электроды толщиной примерно 150 нм. За процессом фазового перехода также следили по изменению отражательной способности исследованных пленок на длине волны 1.54 μm .

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости электропроводности тонких пленок чистого и легированного никелем диоксида ванадия представлены на рис. 1. Видно, что в отличие от случая легирования Al^{3+} или Cr^{3+} введение примеси никеля сопровождается понижением температуры фазового перехода. Одновременно с увеличением степени легирования увеличивается и электропроводность σ диэлектрической фазы оксида, а величина скачка электропроводности уменьшается. При этом уменьшение скачка σ происходит не только за счет увеличения электропроводности диэлектрической фазы, но и за счет монотонного уменьшения электропроводности металлической фазы по мере увеличения концентрации легирующей примеси. Электропроводность металлической фазы чистого VO_2 равна $\sigma_m \sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что близко к моттовскому пределу для минимальной металлической проводимости [20], однако характер $\sigma(T)$ не является

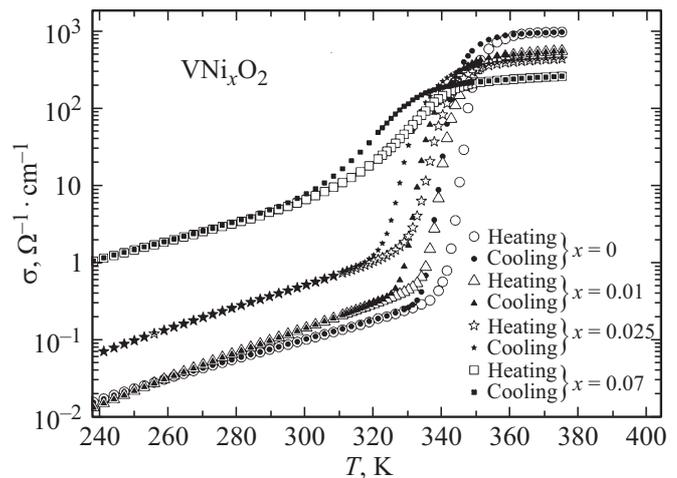
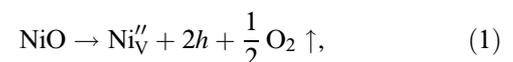


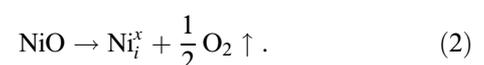
Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности пленок VNi_xO_2 при изменении концентрации никеля.

металлическим. Это, по нашему мнению, связано с андерсоновской локализацией на дефектах и межзеренных границах (пленки поликристаллические). В монокристаллах $\sigma_m \sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и проводимость носит металлический характер [1]. По мере легирования VO_2 никелем электропроводность металлической фазы постепенно снижается до $\sigma_m \sim 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Подобное уменьшение электропроводности металлической фазы ранее мы наблюдали в тонких пленках диоксида ванадия, легированных водородом [21], который не является примесью замещения. Если рассматривать никель как примесь замещения, то в символике Крёгера–Винка растворение NiO в диоксиде ванадия при условии, что оно сопровождается образованием только электронных дефектов, может быть записано следующим образом:

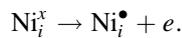


то есть растворение молекулы окиси никеля сопровождается появлением в решетке диоксида ванадия двух дырок (h). Это в свою очередь может повлечь за собой образование двух ионов V^{5+} , которые являются внутренними центрами сжатия кристаллической структуры. Таким образом, если реализуется реакция (1), можно ожидать, как и в случае легирования хромом и алюминием, появления фазы M_2 и повышения температуры фазового перехода. В действительности ни того, ни другого мы не наблюдали.

Для объяснения полученного результата можно предположить, что примесь никеля не является примесью замещения, а входит в междоузлия структуры диоксида ванадия. Тогда реакция растворения NiO в VO_2 может быть представлена так



Ионизация междоузельного атома никеля будет приводить к тому, что он станет донором



Если согласно реакции (2) вхождение никеля в междоузлия действительно имеет место, то диоксид ванадия перестает быть стехиометричным и будет содержать избыток ионов металла. Избыток металла в оксидах приводит к результату, совершенно аналогичному случаю с недостатком кислорода, а в диоксиде ванадия это вызывает понижение температуры фазового перехода, которое мы и наблюдаем для исследованных образцов на рис. 1. В этом случае формула легированного никелем диоксида ванадия должна быть записана как VNi_xO_2 . Атом никеля, внедренный в междоузлие, уже сам по себе является центром внутреннего расширения. Ионизация междоузельных атомов никеля приведет к возникновению ионов V^{3+} . Такие ионы также можно рассматривать, как внутренние центры упругого расширения кристаллической структуры диоксида ванадия. Наличие таких центров понижает T_c . Ключевым моментом образования диэлектрической фазы является спаривание соседних ионов ванадия, то есть образование ковалентной связи $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$. При замене в такой паре одного из ионов V^{4+} ионом V^{3+} энергия связи будет уменьшаться, поскольку „лишний“ электрон расположится на антисвязывающей молекулярной орбитали. Уменьшение энергетического выигрыша при ПМД также потребует большего переохлаждения и приведет к понижению температуры фазового перехода.

На рис. 2, *a, b* соответственно показаны зависимости $\sigma(T)$ в области ПМД при нагреве и охлаждении тонких пленок чистого VO_2 и VNi_xO_2 ($x = 0.01, 0.025$ и 0.07). Температурная область ПМД в легированных тонких пленках уширяется с ростом концентрации никеля на фоне уменьшающегося скачка электропроводности $\Delta\sigma$. Уширение температурной области сосуществования фаз может быть вызвано постепенным превращением фазового перехода первого рода в переход второго рода из-за размывания фазовой границы металл–диэлектрик.

Результаты измерения электропроводности чистого и легированного никелем VO_2 при охлаждении до температуры $T = 240$ К показаны на рис. 1. Видно, что зависимость $\sigma(T)$ в диэлектрической фазе 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 VNi_xO_2 в рамках модели Брыксина [22]. В этой модели учитывается эффект теплового смещения атомов решетки на вероятность междоузельных перескоков малых поляронов. Смещения атомов приводят к изменениям в

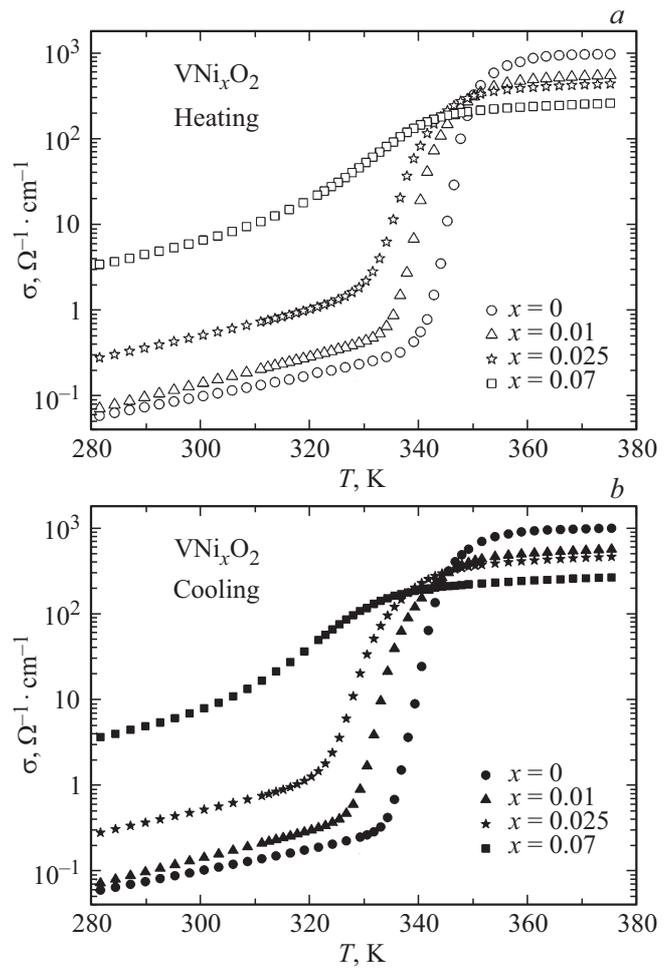


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности пленок чистого и легированного никелем VO_2 в области фазового перехода. *a* — полученные при нагревании; *b* — полученные при охлаждении.

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.

$$\langle I^2 \rangle = I^2 \exp(2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle), \quad (3)$$

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

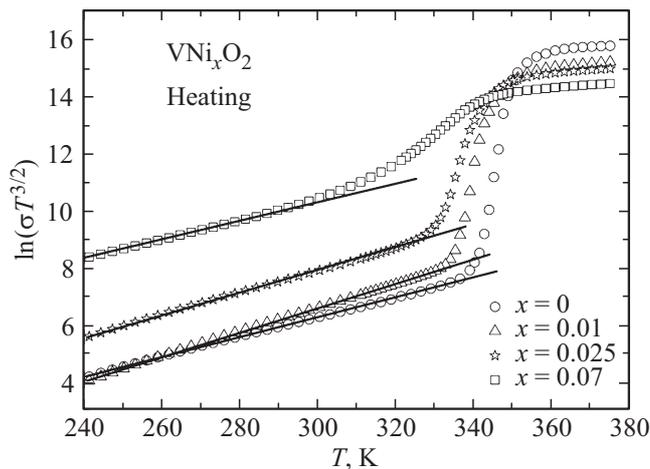


Рис. 3. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon$ пленок VNi_xO_2 с разной концентрацией никеля.

приводит к следующей зависимости электропроводности от температуры

$$\sigma = en \frac{ea^2}{2h} \frac{\pi^{1/2} I^2}{E_a^{1/2} (k_B T)^{3/2}} \exp\{-E_a/k_B T + k_B T/\varepsilon\}, \quad (4)$$

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

$$\varepsilon = k_B T / 2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle. \quad (5)$$

Анализ выражения (4) 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 (4) может быть представлено в виде

$$\ln(\sigma T^{3/2}) = A - E_a/k_B T, \quad (6)$$

где A и E_a не зависят от температуры.

Напротив, в высокотемпературном пределе выражение (4) может быть представлено как

$$\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon, \quad (7)$$

где A и ε не зависят от температуры.

В [1] мы показали, что $\sigma(T)$ VO_2 в области температур выше $T \sim 240$ К может быть описана зависимостью (7). Эти зависимости для чистого VO_2 и VNi_xO_2 ($x = 0.01, 0.025$ и 0.07) представлена на рис. 3. Из сравнения чистого VO_2 и VNi_xO_2 с относительно малым содержанием никеля ($x = 0.01$) видно, что наклон

прямой, равный ε^{-1} , достаточно сильно увеличивается по сравнению с наклоном в чистом VO_2 . Значения ε для VO_2 и VNi_xO_2 ($x = 0.01$) получились равными $2.48 \cdot 10^{-3}$ eV, $2.025 \cdot 10^{-3}$ eV соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации никеля параметр ε растет и в случае VNi_xO_2 ($x = 0.025$ и 0.07) величина ε получилась равной $2.155 \cdot 10^{-3}$ eV, $2.69 \cdot 10^{-3}$ eV соответственно. Из (3) и (5) следует, что величина ε пропорциональна времени туннелирования малого полярона через барьер между соседними узлами. Иными словами подвижность полярона тем больше, чем меньше величина ε . Из наших данных следует, что при малых концентрациях никеля в диоксиде ванадия ε уменьшается, а это можно трактовать как уменьшение локализации носителя заряда на узле. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации никеля в VNi_xO_2 параметр ε растет, что связано с увеличением локализации носителя заряда на узле.

4. Заключение

Показано, что легирование никелем диоксида ванадия приводит к существенному изменению температурной зависимости электропроводности VNi_xO_2 по сравнению с чистым VO_2 . Из полученных результатов сделан вывод о том, что никель в диоксиде ванадия находится в междоузлиях. Высказано предположение о том, что дополнительное размытие области ПМД при увеличении степени легирования тонких пленок VO_2 , может быть следствием размытия фазовой границы $R \rightarrow M_1$. Электропроводность диэлектрической фазы VNi_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 никелем VO_2 . Показано, что энергия ε , при легировании уменьшается по сравнению с чистым VO_2 , но затем по мере роста концентрации Ni ε непрерывно увеличивается. Это, по-видимому, связано с конкуренцией процесса увеличения параметров решетки и механизмов спаривания ионов ванадия при легировании.

Финансирование работы

Работа частично поддержана научной программой Президиума РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2146 (2007).
- [2] A. Zilbersztejn, N.F. Mott. Phys. Rev. B **11**, 4383 (1975).
- [3] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kiefer. Phys. Rev. Lett. **87**, 237401-1(2001).

- [4] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **61**, 1519 (2019).
- [5] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан, Б.А. Мелех. ФТТ **56**, 1802 (2014)
- [6] A. Tselev, I.A. Luk'yanchuk, I.N. Ivanov, J.D. Budai, J.Z. Tischler, E. Strelkov, K. Jones, R. Hrokscg, A. Kolmakov, S.V. Kalinin. Nano Lett. **10**, 2003 (2010).
- [7] M. Marezio, D.B. Mc Whan, J.P. Remeika, P.D. Dernier. Phys. Rev. B **5**, 2541 (1972).
- [8] J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. de Leon, L. Ouyang, H. Park. Nano Lett. **6**, 2313 (2006).
- [9] H. Park, J.M. Coy, T.S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, D.H. Gobden. Nature **500**, 431 (2013).
- [10] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **55**, 1982 (2013).
- [11] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. Письма в ЖТФ **39**, 12, 57 (2013)
- [12] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **58**, 590 (2016).
- [13] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **53**, 538 (2011).
- [14] 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).
- [15] A. Tselev, E. Strelkov, I.A. Luk'yanchuk, J.D. Budai, J.Z. Tischler, I.N. Ivanov, K. Jones, A. Kolmakov, S.V. Kalinin. Nano Lett. **10**, 4409 (2010).
- [16] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson. Thin Solid Films **436**, 269 (2003).
- [17] 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).
- [18] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан, Б.А. Мелех. ФТТ **56**, 1802 (2014).
- [19] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **60**, 2425 (2018).
- [20] N.F. Mott. Metall–Insulator Transitions. Taylor and Francis, LTD, London (1974).
- [21] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **54**, 562 (2012).
- [22] В.В. Брыксин. ЖЭТФ **100**, 1556 (1991).

Редактор Т.Н. Василевская