07,13

Фазовый переход металл–диэлектрик в тонких пленках диоксида ванадия с примесью циркония

© 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 12 декабря 2025 г.
В окончательной редакции 26 декабря 2025 г.
Принята к публикации 26 декабря 2025 г.

Установлено, что легирование тонких поликристаллических пленок диоксида ванадия цирконием сопровождается понижением температуры перехода металлической R-фазы в диэлектрическую фазу M_1. Скачок электропроводности, вызванный фазовым переходом, уменьшается с ростом концентрации циркония. Для объяснения температурной зависимости электропроводности диэлектрической M_1-фазы применена модель прыжковой проводимости, учитывающая влияние тепловых колебаний атомов на резонансный интеграл.

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

DOI: 10.61011/FTT.2026.02.62722.349-25

1. Введение

В монокристаллах диоксида ванадия VO_2 при охлаждении ниже температуры $T_C = 340\,\mathrm{K}$ происходит структурный фазовый переход из тетрагональной R-фазы в моноклинную M_1-фазу [1–3]. Этот переход сопровождается резким (на 4–5 порядков) уменьшением электропроводности и характеризуется как переход металл–диэлектрик (ПМД). Скачкообразно ниже T_C меняются и оптические параметры диоксида ванадия. Фазовый переход носит мартенситный характер и сопровождается возникновением упругих механических напряжений, которые приводят к разрушению макроскопических образцов. В отличие от последних, ПМД в тонких пленках VO_2 не сопровождается их разрушением. Кроме того, для тонких пленок показано, что в неравновесных условиях превращение фазы M_1 в фазу R протекает за времена порядка 100 fc [4]. Это позволяет использовать тонкие пленки VO_2 в ограничителях лазерной мощности [5]. Вследствие того, что фазовый переход носит мартенситный характер, температурные зависимости электрических и оптических параметров в окрестностях T_C имеют вид петли гистерезиса. Сильное влияние на температурное положение петли гистерезиса оказывает введение в структуру диоксида ванадия иновалентных катионных примесей. Введение таких донорных примесей, как W^{6+}, приводит к понижению температуры фазового перехода [1,6,7]. Напротив, введение акцепторных примесей таких, как Cr^{3+} или Al^{3+} повышает T_C [1,8–10]. В последнем случае вместо диэлектрической фазы M_1, в которой спарены все ионы V^{4+}, образуется диэлектрическая фаза M_2, в которой спарена лишь половина ионов ванадия, тогда как другая половина при ПМД лишь смещается из центра кислородных октаэдров. Следует отметить, что образование фазы M_2 наблюдается и в чистых монокристаллах VO_2, подвергнутых одноосным механическим напряжениям [11,12]. К повышению T_C приводит также всестороннее сжатие диоксида ванадия [1]. Значительно меньше изучено влияние на ПМД в диоксиде ванадия легирования изовалентными, то есть четырехвалентными катионными примесями. В предлагаемой работе рассмотрено влияние примеси циркония на ПМД в тонких пленках диоксида ванадия.

2. Эксперимент

Тонкие пленки диоксида ванадия $V_{1-x}Zr_xO_2$ были синтезированы методом одновременного лазерного напыления из мишеней металлического V (99.9 %) и металлического Zr (99.9 %) в атмосфере кислорода при температуре 700–900 K. О степени легирования x судили по относительному времени испарения каждой из мишеней. В качестве подложек использовали Al_2O_3 (0001). Толщина пленок составляла 100 nm. За фазовым переходом в исследуемых образцах следили по изменению электропроводности пленок, измеряемой по стандартной четырехзондовой методике.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости электропроводности тонких пленок чистого и легированного цирконием диоксида ванадия представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что по мере увеличения концентрации примеси температура ПМД смещается в сторону низких температур. При небольших концентрациях Zr (до 2 %) параметры ПМД меняются слабо. Температура перехода сдвигается примерно на 3 K. Как и в чистом VO_2, скачок электропроводности в легированных образцах

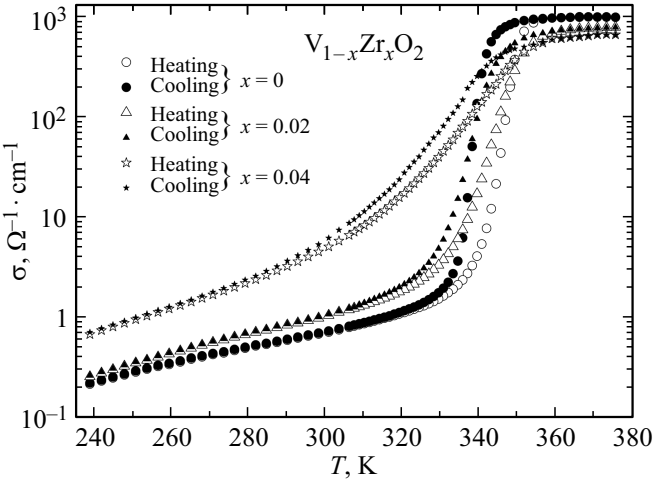

Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности тонких пленок $V_{1-x}Zr_xO_2$ при изменении концентрации циркония.

составляет примерно три порядка величины, а ширина гистерезиса остается равной 8 K. Введение изовалентной примеси в структуру диоксида ванадия не сопровождается образованием электронных дефектов.

Таким образом, введение Zr^{4+} не приводит к появлению в структуре VO_2 ионов V^{3+} или V^{5+}. Понижение T_C связано в этом случае с разницей ионных радиусов V^{4+} и Zr^{4+}.

Согласно [13], эффективные ионные радиусы V^{4+} и Zr^{4+} составляют 0.58 Å и 0.72 Å соответственно. Таким образом, введение примеси циркония вызывает появление упругих напряжений растяжения, что и приводит к понижению T_C. При дальнейшем увеличении концентрации циркония ПМД начинает деградировать, что проявляется в значительном уменьшении скачка электропроводности и уширении области перехода. По-видимому, это связано с ослаблением фазового перехода первого рода и постепенным превращением его в переход второго рода из-за размытия фазовых границ.

На рис. 2, *a, b* соответственно показаны зависимости $\sigma(T)$ в области ПМД при нагреве и охлаждении для чистого VO_2 и $V_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0.02,\ 0.04$). Величина электропроводности в металлической фазе σ_m для представленных образцов составляет $\sim 10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$, что близко к моттовскому 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 σ_m является величиной порядка $10^4\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ и носит металлический характер [2]. Фазовый переход в поликристаллической пленке отличается от монокристалла не только величиной скачка σ, но и формой температурной зависимости перехода. При охлаждении монокристаллов ПМД протекает скачкообразно в температурной области порядка 0.1 K. Это обусловлено тем, что образование мартенситных доменов R-фазы осуществляется лавинообразно переходом по всему объему образца. Ширина гистерезиса в этом случае близка к 3 K. В поликристаллической пленке мартенситный переход происходит независимо в объеме каждого зерна, и на него сильнейшее влияние оказывают наличие подложки [15,16] и упругое межзеренное взаимодействие. Поэтому температурный интервал ΔT, в котором происходит ПМД, растянут приблизительно на 50 K, а ширина гистерезиса равна примерно 8 K. Нужно заметить, что фазовый переход в диоксиде ванадия инициируется возникновением ковалентной связи между соседними ионами ванадия, находящимися в центре кислородных октаэдров. Максимальная валентность ванадия составляет $+5$. Четыре из этих валентных электронов задействованы в образовании связи с ионами кислорода. Пятый же электрон с большой степенью вероятности может принимать участие в металлической проводимости тетрагональной R-фазы. Максимальная валентность циркония составляет $+4$, поэтому замена ионов ванадия

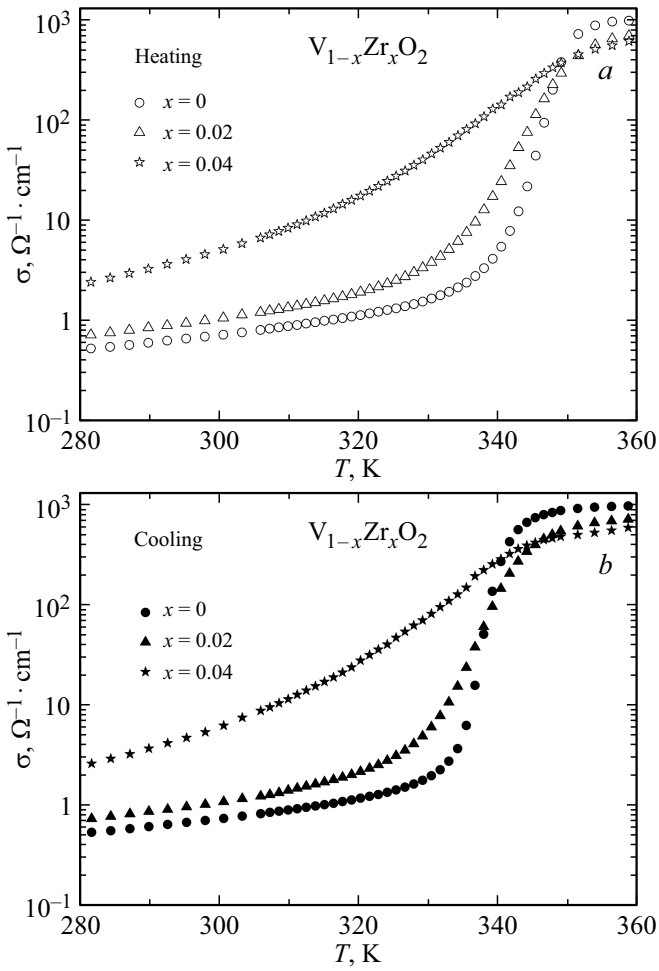

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности тонких пленок чистого и легированного цирконием VO_2 в области фазового перехода, полученные при нагревании (a) и при охлаждении (b).

ионами циркония уменьшает концентрацию свободных электронов в R-фазе. С одной стороны, это уменьшает электропроводность тетрагональной фазы в легированных пленках, а с другой стороны, препятствует образованию полноценной ковалентной связи между ионами металла. В результате область ПМД в легированных тонких пленках дополнительно смещается в сторону низких температур.

Из результатов измерения электропроводности чистого и легированного цирконием VO_2 при охлаждении до температуры $T = 240$ K, приведенных на рис. 1, видно, что зависимость $\lg(\sigma)$ от T в диэлектрической фазе линейна. Ранее мы исследовали электропроводность диоксида ванадия и показали, что его проводимость описывается прыжками поляронов малого радиуса, на которые влияют тепловые колебания решетки [2]. Так как механизм переноса заряда в диэлектрической фазе при легировании диоксида ванадия меняться не должен, то уместно рассматривать электропроводность $V_{1-x}Zr_xO_2$ в рамках модели Брыксина [17]. В этой модели учитывается влияние 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 фононное усреднение через перенормировку фактора Дебая–Уоллера:

$$\langle I^2 \rangle = I^2 \exp(2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle), \tag{1}$$

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:

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

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, k_B — постоянная Больцмана. В области высоких температур,

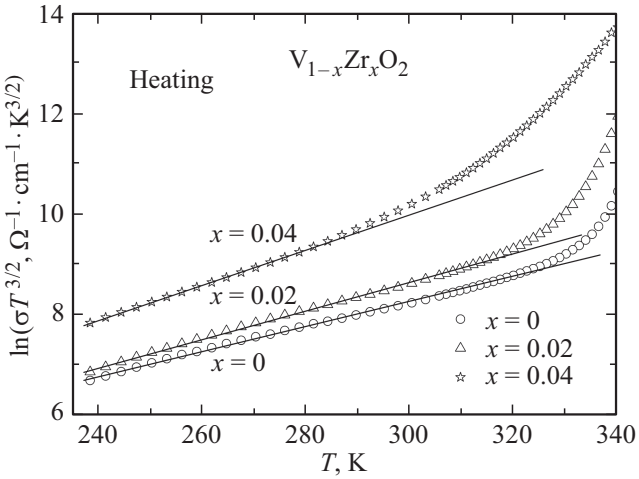

Рис. 3. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon$ тонких пленок $V_{1-x}Zr_xO_2$ с разной концентрацией циркония.

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:

$$\varepsilon = k_B T / 2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle. \tag{3}$$

Анализ выражения (2) показывает, что при низких температурах второй член в показателе экспоненты 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

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

где A и E_a не зависят от температуры.

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

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

где A и ε не зависят от температуры.

В [2] мы показали, что $\sigma(T)$ VO_2 в области температур выше $T \approx 240$ K может быть описана зависимостью (5). Температурные зависимости $\ln(\sigma T^{3/2})$ для чистого VO_2 и $V_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0.02$, 0.04) представлены на рис. 3. Из сравнения чистого VO_2 и легированного $V_{1-x}Zr_xO_2$ видно, что наклон прямой, равный ε^{-1}, при слабом легировании ($x = 0.02$) слабо меняется по сравнению с наклоном в чистом VO_2. При большом количестве легирующей примеси ($x = 0.04$) этот наклон растет. Для чистого VO_2 $\varepsilon = 3.43 \cdot 10^{-3}$ eV, а для легированных образцов $V_{1-x}Zr_xO_2$ при $x = 0.02$ $\varepsilon = 3.02 \cdot 10^{-3}$ eV, а при $x = 0.04$ $\varepsilon = 2.35 \cdot 10^{-3}$ eV. Перекрытие волновых функций состояний на соседних узлах, а следовательно, и вероятность перехода носителя заряда на соседний узел определяется резонансным интегралом I, который, как следует из (1) и (3), пропорционален ε. Поэтому параметр ε можно трактовать как

величину, пропорциональную 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 легировании диоксида ванадия ε уменьшается с ростом концентрации циркония, а это можно трактовать как уменьшение локализации носителя заряда на узле.

4. Заключение

Показано, что легирование диоксида ванадия цирконием приводит к существенному изменению температурной зависимости электропроводности $V_{1-x}Zr_xO_2$ по сравнению с чистым VO_2. Высказано предположение о том, что дополнительное размытие области ПМД при увеличении степени легирования тонких пленок VO_2 может быть следствием размытия фазовой границы $R-M_1$. Электропроводность диэлектрической фазы $V_{1-x}Zr_xO_2$ хорошо описывается моделью малого полярона, учитывающей влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. Определен характерный параметр модели ε для чистого и легированного цирконием VO_2.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] W. Bruckner, H. Oppermann, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnowski, E. Wolf. Vanadium oxide. Akademie Verlag, Berlin (1983). 252 p.
[2] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2146 (2007).
[3] A. Zilbersztein, N.F. Mott. Phys. Rev. B **11**, 4383 (1975).
[4] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kiefer. Phys. Rev. Lett. **87**, 237401 (2001).
[5] О.Б. Данилов, В.А. Климов, О.П. Михеева, А.И. Сидоров, С.А. Тульский, Е.Б. Шадрин, И.Л. Ячнев. ЖТФ **73**, *1*, 79 (2003).
[6] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson. Thin Solid Films 436, 269 (2003).
[7] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **61**, 1519 (2019).
[8] 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).
[9] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан, Б.А. Мелех. ФТТ **56**, 1802 (2014).
[10] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **67**, 998 (2025).
[11] M. Marezio, D.B. McWhan, J.P. Remeika, P.D. Dernier. Phys. Rev. B **5**, 2541 (1972).
[12] J.P. Pouget, H. Launois, J.P. D'Haenens, P. Merenda, T.M. Rice. Phys. Rev. Lett. **35**, 873 (1975).
[13] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
[14] N.F. Mott. Metall–Insulator Transition. Tailor and Francis LTD, London (1974).
[15] J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. Leon, L. Qyang, H. Park. Nano Lett. **6**, 2313 (2006).
[16] H. Park, J.M. Coy, T.S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, D.H. Gobden. Nature **500**, 431 (2013).
[17] В.В. Брыксин. ЖЭТФ **100**, 1556 (1991).

Редактор Е.Ю. Флегонтова