

05.3;06

Влияние примеси вольфрама на свойства пленок оксидов ванадия

© О.Я. Березина, А.А. Величко, Л.А. Луговская,
А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Д.В. Артюхин, А.Н. Стрелков

Петрозаводский государственный университет
E-mail: berezina@psu.karelia.ru

Поступило в Редакцию 30 ноября 2006 г.

Исследованы свойства пленок пентаоксида и диоксида ванадия, легированных вольфрамом. Пленки получены золь-гель методом. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа и температурные зависимости проводимости в интервале температур 50–380 К. Показано, что температура фазового перехода металл–полупроводник в диоксиде ванадия снижается с ростом концентрации примеси. При концентрации примеси W более 6 at.% фазовый переход не наблюдается. Приведены оценки радиуса локализации электронов на ионах ванадия в $V_{1-x}W_xO_2$. В заключение представлены результаты исследования эффекта переключения в гидратированном пентаоксиде ванадия, легированном вольфрамом.

PACS: 71.30.+h, 72.80.Ga

Пленки пентаоксида и диоксида ванадия перспективны для применения в различных электронных и электрохимических устройствах, оптических приборах, элементах и функциональных устройствах твердотельной электроники [1–4]. В последние годы исследователи уделяют особое внимание интеркаляционным соединениям на основе ксерогеля пентаоксида ванадия, проявляющим свойства как исходной ванадий-кислородной матрицы, так и внедренных веществ [3]. Диоксид ванадия представляет интерес из-за наблюдаемого в нем при температуре $T_f = 68^\circ\text{C}$ фазового перехода первого рода металл–полупроводник (ФПМП) [1–5]. Введение примесей в эти соединения позволяет целенаправленно изменять их физические свойства, однако для пленок, изготовленных золь-гель методом, влияние примесей изучено недостаточно по сравнению с аналогичными объектами, полученными другими методами. При этом следует отметить, что пленки пентаоксида и диоксида ванадия, изготовленные с помощью золь-гель метода, достаточно

просто получить по экологически безопасным технологиям с низкими энергетическими затратами, что является чрезвычайно важным в случае массового производства.

Задача настоящей работы заключалась в разработке золь-гель технологии получения тонких пленок гидратированного пентаоксида и диоксида ванадия, легированных вольфрамом, исследовании влияния примеси на свойства полученных пленок, развитии модельных представлений о механизмах наблюдаемых явлений, а также в разработке научных основ возможных применений исследуемых материалов и наблюдаемых явлений в электронной технике.

Гидратированный пентаоксид ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ получали расплавленным золь-гель методом [1–3]. Интеркаляционные соединения состава $V_{2-y}W_yO_{5\pm\delta} \cdot nH_2O$ ($y = 0.01–0.12$; $n = 1.6–1.8$) получали, добавляя порошок WO_3 в расплав пентаоксида ванадия за 5 мин до закалки в дистиллированной воде. Гель наносился тонким слоем ($1–2 \mu m$) на ситалловую или стеклянную подложку и сушился на воздухе. Для восстановления пентаоксида ванадия до низших оксидов (VO_2) образцы на ситалловых подложках отжигались в вакууме при давлении остаточных паров $< 10^{-3}$ Torr (0.13 Pa) и $T = 500 \pm 20^\circ C$; в результате получались пленки состава $V_{1-y}W_yO_{2\pm\delta}$.

Для пленок обоих типов четырехзондовым методом измерялись температурные зависимости сопротивления в диапазоне температур 50–380 К. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре ДРОН-4 в симметричной геометрии на отражение в Mo- и Cu- K_α излучениях. Переключение исследовалось в помощь стандартной характеристикографической методики [1,2].

Исходные ксерогели гидратированного пентаоксида $V_2O_5 \cdot nH_2O$ имеют квазиодномерную слоистую структуру подобно полимерам: слои оксида ванадия V_2O_5 соединены молекулами воды и образуют переплетающиеся волокна [3]. Межслоевое расстояние (d) зависит от содержания H_2O и для состава $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ равно 11.57 \AA . Ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ обычно содержит ионы четырехвалентного ванадия, которые могут находиться в ванадий-кислородных слоях или в составе гидратированных ионов $VO(H_2O)^{2+}$ между слоями [3]. Диоксид ванадия в полупроводниковой фазе имеет моноклинную, в металлической фазе — тетрагональную симметрию решетки [4].

По данным проведенного рентгеноструктурного анализа добавка W даже с высокой концентрацией (до 12 at.%) не приводит к резким структурным изменениям в пленках пентаоксида ванадия: слоистая структура

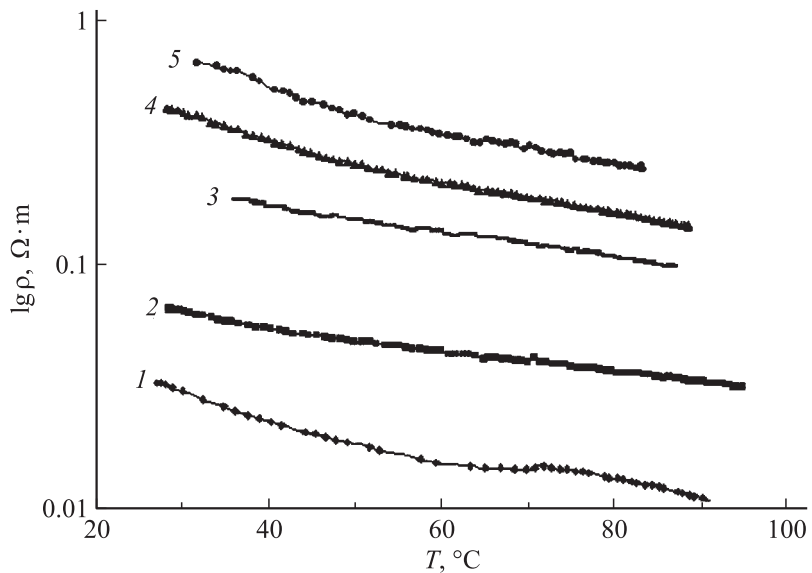


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления пленок $V_{2-y}W_yO_{5\pm\delta} \cdot nH_2O$ (1 — $y = 0$; 2 — $y = 0.016$; 3 — $y = 0.03$; 4 — $y = 0.06$; 5 — $y = 0.12$).

сохраняется. Отсутствие на рентгенограмме дополнительных брэгговских отражений свидетельствует о замещении части ионов V^{4+} ионами W^{6+} , а не о встраивании вольфрама между ванадий-кислородными слоями. В результате восстановления пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ отжигом в вакууме происходит их кристаллизация и образуется нестехиометрический VO_2 . В легированных восстановленных пленках также часть ионов V^{4+} замещена ионами W^{6+} .

Как показали измерения удельного сопротивления (ρ) пленок $V_{2-y}W_yO_{5\pm\delta} \cdot nH_2O$, при фиксированной температуре ρ в них значительно растет с увеличением „ y “ (рис. 1), что можно объяснить уменьшением подвижности ионов H^+ , зарядоперенос которых дает существенный вклад в общую проводимость гидратированного оксида. Кроме того, поскольку электронный зарядоперенос осуществляется за счет прыжкового механизма между разновалентными ионами ванадия [3], то замещение части центров V^{4+} ионами W^{6+} должно неизбежно

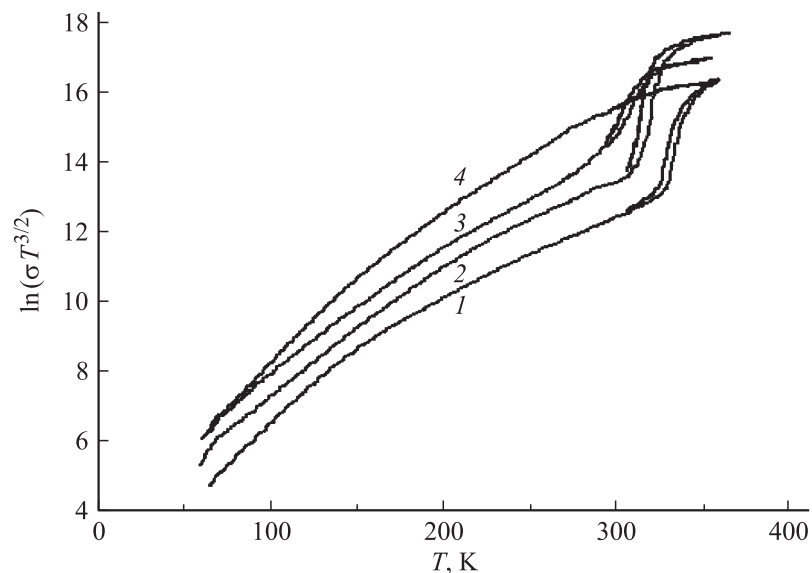


Рис. 2. Температурные зависимости $\ln(\sigma T^{3/2})$ пленок $V_{1-y}W_yO_{2\pm\delta}$ ($1 - y = 0$; $2 - y = 0.016$; $3 - y = 0.03$; $4 - y = 0.12$).

приводить к уменьшению электропроводности, что и наблюдается в эксперименте.

Удельное сопротивление пленок $V_{1-y}W_yO_{2\pm\delta}$ при комнатной температуре с ростом „ y “, наоборот, уменьшается (рис. 2). У пленок с низкой концентрацией примеси (до 6%) наблюдается фазовый переход металл–полупроводник. Причем чем больше концентрация примеси, тем ниже температура перехода T_t (рис. 2). Снижение температуры перехода ΔT_t составляет $\approx 10^\circ\text{C}$ на 1 at.% W, что практически совпадает с результатом, полученным в [5] ($\Delta T_t = 12.1^\circ\text{C}$ на 1 at.% W), где пленки синтезировали методом лазерной абляции. С ростом „ y “ увеличивается растянутость перехода по T и уменьшается скачок сопротивления при ФПМП (т.е. отношение ρ_s/ρ_m , где ρ_s — удельное сопротивление в полупроводниковой фазе, а ρ_m — в металлической фазе), что соответствует литературным данным [5]. У пленок с концентрацией W больше 6 at.% ФПМП не наблюдался.

Можно предположить, что увеличение проводимости и снижение T_i связано с появлением дефектов донорного типа: при замещении иона V^{4+} ионом W^{6+} возникают два иона V^{3+} , что диктуется необходимостью сохранения электронейтральности. Это в свою очередь подтверждает электронный (Моттовский) механизм ФПМП в VO_2 [5].

Зависимости $\lg \rho(T)$ являются практически линейными для пленок всех образцов типа $V_{1-y}W_yO_{2\pm\delta}$ (в достаточно широком диапазоне температур: от $T \sim 50$ К до $T \leq T_i$), что свидетельствует о неактивационном характере проводимости. Следуя работе [6], мы полагаем, что проводимость осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям, активированным колебаниями решетки. В [6] аналогичная зависимость $\sigma \sim \exp(AT)$ обсуждалась в связи с другим материалом, проявляющим ФПМП, а именно — с $CuIr_2S_4$, который, кстати говоря, также имеет необычную зависимость температуры перехода T_i от давления [4,6]: как и в VO_2 , в данном соединении T_i не падает с ростом гидростатического давления, а растет.

Построив графики в осях $\ln(\sigma T^{3/2})$ от T , можно оценить радиус локализации электрона по методике, предложенной в [6].

Проводимость определяется по формуле [7]:

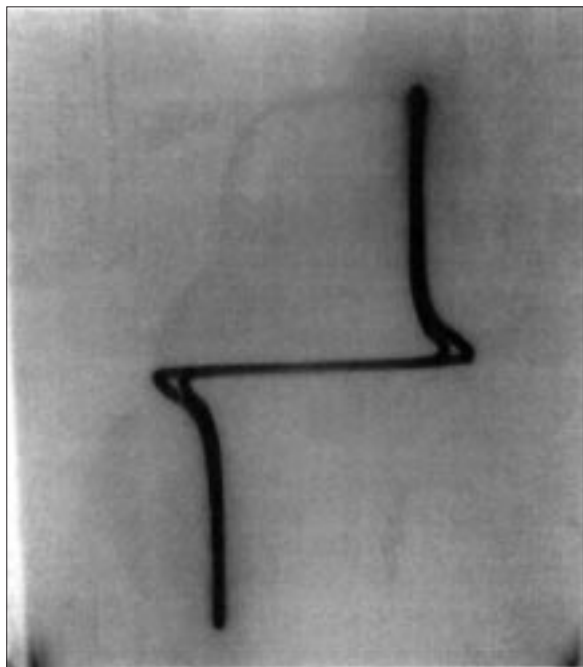
$$\sigma = en \frac{ea^2}{h} \frac{\pi^{1/2} I^2}{E_a^{1/2} (k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T} + \frac{k_B T}{\varepsilon}\right), \quad (1)$$

где a — постоянная решетки, E_a — энергия, необходимая для прыжка электрона, n — концентрация носителей заряда, I — интеграл переноса, e — заряд электрона, h — постоянная Планка. Параметр ε в знаменателе второго слагаемого в экспоненте (1) определяется как [6]

$$\varepsilon = \frac{M\omega^2}{4\alpha^2}, \quad (2)$$

где α^{-1} — эффективный радиус локализации, M — масса компонентов решетки (фактически атомов ванадия в нашем случае), ω — фононная частота.

При высоких температурах (> 50 К) первым слагаемым в экспоненте (1) можно пренебречь, тогда $\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon$. Величина ε определяется по наклону прямых $\ln(\sigma T^{3/2})$ от T (рис. 2). Для характерных частот акустических фононных мод ($\omega \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$) из (2) получаем оценку радиуса локализации $\alpha^{-1} \approx 1.4 \text{ \AA}$, и эта величина



a

Рис. 3. ВАХ сэндвич-структуры $\text{Au}/\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{5\pm\delta}/\text{Al}$ с переключением: *a* — пример фотографии, сделанной непосредственно с экрана характериографа (осциллограф С1-83, на частоте 137 Hz), *b* — зависимость $I(U)$, более детально прописанная с помощью автоматизированной установки на базе ПК, микроконтроллера PCI-1202 и специально разработанного программного обеспечения на Lab View.

слабо изменяется (уменьшается) с ростом концентрации примеси. Полученное значение практически совпадает с корреляционной длиной для диоксида ванадия ($\xi \sim 1.6 \text{ \AA}$) [8].

Далее мы исследовали возможность переключения в $\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{5\pm\delta}$. ВАХ структуры металл/ $\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{5\pm\delta}$ /металл с $y = 3\%$ изображена на рис. 3. Эффект переключения обусловлен образованием в процессе формовки канала, состоящего из VO_2 , и соответственно переходом металл–изолятор в нем. В данном случае канал имеет состав $\text{V}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{2\pm\delta}$ с $y \approx 3\%$. Необходимо отметить, что разброс парамет-

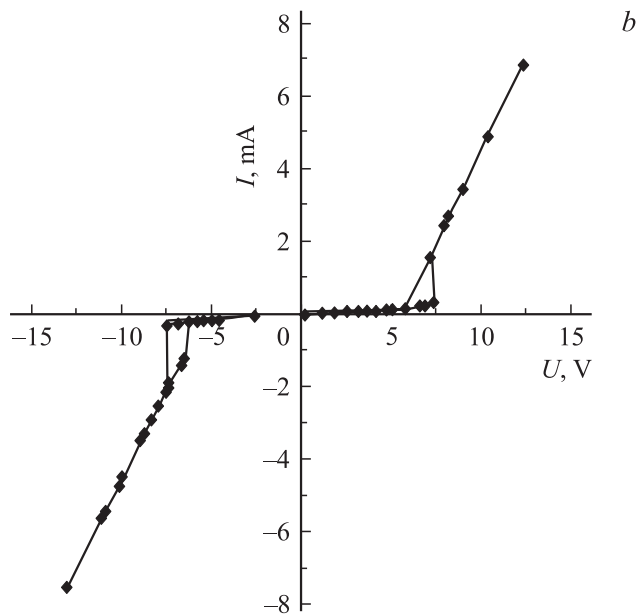


Рис. 3 (продолжение).

ров переключения был существенно меньше, чем при исследовании сэндвич-структур на основе пленок чистого (не легированного) ксерогеля пентаоксида ванадия [8]. Это может говорить о том, что введение примеси вольфрама в определенной концентрации приводит к снижению вышеуказанного разброса пороговых параметров ввиду снижения температуры ФПМП. Однако этот вопрос требует отдельного более детального изучения.

Таким образом, продемонстрирована возможность введением примеси вольфрама направленно изменять электрические свойства пленок пентаоксида и диоксида ванадия, полученных золь-гель методом, а также влиять на параметры ФПМП в пленках диоксида ванадия, что может быть использовано в различных электронных устройствах. Полученные данные могут быть также полезны для анализа ФПМП в диоксиде ванадия и других соединениях переходных металлов.

Исследования, описанные в данной работе, были проведены в рамках проекта RUX0-000013-PZ-06, поддерживаемого совместно Американским фондом гражданских исследований и развития (АФГИР), Министерством образования РФ и правительством Республики Карелия.

Авторы также выражают благодарность В.Н. Андрееву и П.П. Борскову за плодотворное обсуждение результатов, С.Н. Кузнецову и Р.В. Усачеву за помощь в проведении электрофизических измерений.

Список литературы

- [1] Стефанович Г.Б., Пергамент А.Л., Казакова Е.Л. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 11. С. 62–67.
- [2] Pergament A.L., Kazakova E.L., Stefanovich G.B. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2002. V. 35. P. 2187–2197.
- [3] Захарова Г.С., Волков В.Л. // Успехи химии. 2003. В. 72 (4). С. 346–362.
- [4] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. // Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979.
- [5] Ильинский А.В., Климов В.А., Ханин С.Д., Шадрин Е.Б. // Известия РГПУ им. А.И. Герцена: Физика. 2006. № 6 (15). С. 100–120.
- [6] Andreev V.N., Chudnovskiy F.A., Perooly S., Honig J.M. // Phys. Stat. Sol. (b). 2002. V. 234. N 2. P. 623–627.
- [7] Bryksin V.V. // Sov. Phys. JETP. 1991. V. 100. P. 1556.
Bryksin V.V., Khanin S.D. // Solid State Phus. 1993. V. 35. P. 2266.
- [8] Pergament A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 3217–3223.
Pergament A., Morak A. // J. Phys. A: Math. Gen. 2006. V. 39. P. 4619–4623.