

Особенности электропроводности диэлектрической фазы диоксида ванадия, легированного ниобием

© 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 23 июля 2015 г.)

В окончательной редакции 8 сентября 2015 г.)

Проведены исследования электропроводности монокристаллов $V_{1-x}Nb_xO_2$ в широком интервале температур, охватывающем область как металлической, так и диэлектрической фазы. Показано, что при увеличении концентрации ниобия электропроводность металлической фазы становится ниже моттовского предела для минимальной металлической проводимости. Сразу после фазового перехода металл–диэлектрик величина электропроводности определяется большим количеством свободных электронов, которые с понижением температуры постепенно локализируются. Для объяснения температурной зависимости электропроводности диэлектрической фазы $V_{1-x}Nb_xO_2$ применена модель прыжковой проводимости, учитывающая влияние тепловых колебаний атомов на резонансный интеграл.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

1. Введение

В чистом стехиометрическом диоксиде ванадия (VO_2) при температуре $T_c \approx 340$ К наблюдается фазовый переход металл–диэлектрик (ПМД). В результате большинство физических свойств этого соединения меняется 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. Несмотря на то что диоксид ванадия изучается уже более сорока лет, до сих пор не решен вопрос о природе ПМД в этом соединении, а также о том, как влияют электрон-фононное взаимодействие и электронные корреляции на характеристики этого оксида. В настоящее время интерес к этому соединению связан еще и с развитием нанотехнологий [3].

Одним из факторов, влияющих 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 Cr относятся Al, Fe, Ga, которые приводят к повышению температуры ПМД, а также способствуют стабилизации двух новых низкотемпературных фаз: M_2 и T [4]. К группе Nb относятся Mo, W, Re, действие которых сводится в основном к снижению температуры ФП. Никаких низкотемпературных фаз, кроме фазы M_1 , при этом не образуется. Понижение T_c при легировании связывают с увеличением параметров решетки и образованием ионов V^{3+} [5,6]. 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 ФП в диоксиде ванадия [3,7,8]. Исследованию легированных монокристаллов и тонких пленок диоксида ванадия в последние годы уделяется большое внимание, поскольку это может позволить объяснить природу фазового перехода [9–12].

Ниобий является аналогом ванадия, оба они принадлежат к пятой группе Периодической системы элементов, оба имеют максимальную валентность 5, и разница между ними только в том, что ванадий — $3d$ -металл ($3d^34s^2$), а ниобий — $4d$ -металл ($4d^45s^1$). При легировании VO_2 ниобием в части пар $V^{4+}-V^{4+}$ происходит замещение одного иона V^{4+} ионом Nb^{4+} , что в низкотемпературной моноклинной фазе M_1 приводит к образованию пары $V^{3+}-Nb^{5+}$ [13]. Заметим, что в зависимости от концентрации примеси меняется характер ПМД. Так, при небольших концентрациях Nb (менее ~ 10 at.%) фазовая граница $R-M_1$ представляет собой линию, а ПМД является ФП первого рода. При повышении концентрации Nb (более ~ 10 at.%) фазовая граница $R-M_1$ расширяется, ПМД становится переходом второго рода, а скачок σ постепенно исчезает [5].

Несмотря на то что VO_2 интенсивно исследуется на протяжении нескольких десятилетий, экспериментальные данные по электропроводности диоксида ванадия, легированного ниобием, фрагментарны и получены 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

настоящей работе рассматриваются свойства диоксида ванадия, легированного ниобием.

2. Эксперимент

Монокристаллические образцы $V_{1-x}Nb_xO_2$ были синтезированы из смеси порошков VO_2 и NbO_2 заданной пропорции методом газового транспорта в парах $TeCl_4$ при температуре ~ 1300 К [14]. Стехиометрические однофазные монокристаллы имели форму бипирамид и призм с характерным размером граней от 1 до 3–4 мм. Рентгеноструктурный анализ не обнаружил присутствия других окисно-ванадиевых фаз в синтезированных монокристаллах $V_{1-x}Nb_xO_2$. Поскольку объем синтезированных образцов является достаточно большим, в них образуются микротрещины, появление которых в диэлектрической фазе макроскопических образцов неизбежно из-за сильных механических напряжений, возникающих при переходе через температуру ПМД вследствие двойникования и значительного изменения параметров кристаллической решетки при ФП [5]. Эффекты растрескивания в VO_2 не так катастрофичны, как в V_2O_3 [15], но тем не менее они могут влиять на характер температурной зависимости электропроводности диоксида ванадия. Поэтому для измерения электропроводности в этом окисле следует использовать как можно более мелкие образцы или микрокристаллы, в которых механические напряжения, возникающие при ФП, не приводят к разрушению кристалла. Перед нанесением контактов образцы травили в растворе HNO_3 . При этом большие кристаллы разваливались по трещинам на мелкие фрагменты, из которых выбирались маленькие образцы в форме призм с характерными размерами $0.3 \times 0.2 \times 1$ мм и меньше. Вероятность растрескивания образцов такого размера при ФП резко уменьшается, что позволяет получать достоверные величины электропроводности σ . Измерение электропроводности проводилось по стандартной четырехзондовой методике.

3. Результаты и обсуждение

Результаты измерения электропроводности чистого и легированного ниобием VO_2 (0.4 и 6 at.% Nb) в интервале температур $\Delta T = 350-55$ К показаны на рис. 1 в координатах $\lg \sigma - T$. На рис. 2 зависимость диэлектрической фазы M_1 этих же соединений представлена в координатах $\lg \sigma - 1/T$. Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации ниобия температура ФП смещается в сторону низких температур. Температурный гистерезис ПМД в $V_{1-x}Nb_xO_2$ при различных концентрациях легирующей примеси, как и в чистом VO_2 , не превышал 2 К. Уменьшение скачка σ по мере увеличения концентрации легирующей примеси происходит сначала (при концентрации Nb 0.4 at.%) за счет повышения электропроводности диэлектрической фазы $V_{1-x}Nb_xO_2$ на ~ 1.5 порядка

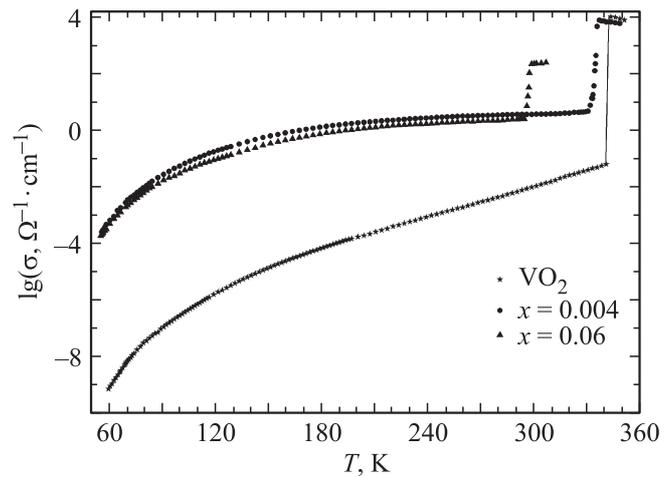


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов $V_{1-x}Nb_xO_2$ в координатах $\lg \sigma - T$.

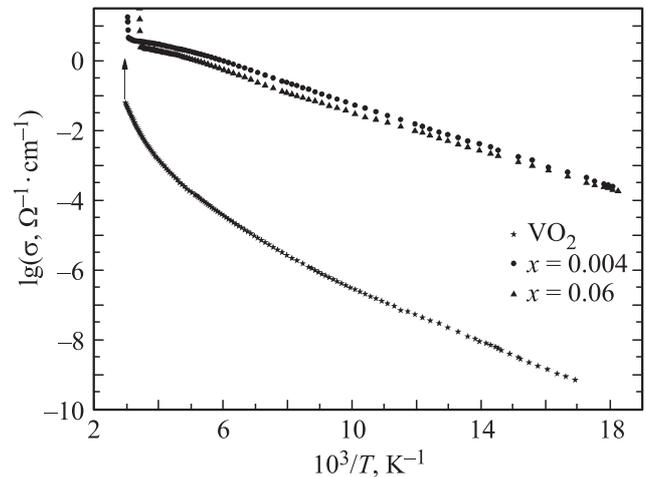


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов $V_{1-x}Nb_xO_2$ в координатах $\lg \sigma - 1/T$.

величины относительно чистого VO_2 . При этом величина электропроводности металлической фазы остается практически неизменной: на уровне $\sigma \sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. При увеличении концентрации Nb до 6 at.% скачок σ уменьшается уже за счет электропроводности металлической фазы. Меняется также и характер проводимости. Если при 0.4 at.% Nb $\sigma(T)$ в металлической фазе $V_{1-x}Nb_xO_2$ практически идентична электропроводности чистого VO_2 как по величине, так и по наклону, характерному для металлов, то при 6 at.% Nb электропроводность уменьшается до $\sigma \sim 2.5 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и растет с увеличением температуры. Такое поведение $\sigma(T)$ металлической фазы $V_{1-x}Nb_xO_2$ при $x = 0.06$ может быть объяснено андерсоновской локализацией электронов, которая вызвана беспорядком, связанным с большим количеством примеси. Проводимость при этом становится ниже моттовского предела для минимальной металлической проводимости ($\sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [16].

В отличие от чистого VO_2 в случае образцов $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ электропроводность сразу после ФП слабо уменьшается в широкой области температур (рис. 1, 2). Заметим, что электропроводность в диэлектрической фазе $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ с разной концентрацией Nb практически не меняется, несмотря на то что концентрация увеличивается более чем на порядок (от 0.4 до 6 at.% Nb). При уменьшении температуры ниже ~ 170 К зависимость $\sigma(T)$ плавно переходит в закон Аррениуса $\lg \sigma \sim 1/T$ аналогично тому, как это имеет место в чистом VO_2 . Ранее мы исследовали электропроводность диоксида ванадия и показали, что его проводимость описывается прыжками поляронов малого радиуса, на которые влияют тепловые колебания решетки [1]. По нашему мнению, механизм переноса заряда в диэлектрической фазе при легировании диоксида ванадия меняться не должен. Поэтому уместно рассматривать электропроводность $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ в рамках модели Брыксина [17], как это было сделано ранее для случая чистого VO_2 . 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} — 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 величина I^2 должна 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 с ростом температуры первый член под экспонентой становится пренебрежимо малым по сравнению со вторым, тогда как при низких температурах доминирует уже первый член. Поэтому в высокотемпературном пределе выражение (2) может быть представлено в виде

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

где A и ε не зависят от температуры.

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

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

где A и E_a не зависят от температуры.

В [1] мы показали, что зависимость $\sigma(T)$ для чистого VO_2 не может быть описана выражениями (4) или (5) во всем интервале температур $\Delta T \sim 340-55$ К, так как мы не можем считать члены под экспонентой в выражении (2) пренебрежимо малыми один относительно другого. Поэтому фактически весь интервал измерений $\sigma(T)$ является переходным от выражения (4) к выражению (5), и чтобы правильно определить параметры E_a и ε в выражении (2), мы должны учитывать оба эти члена.

Выражение (2) можно записать как

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

или как

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

где A является константой. Если выбранная нами модель справедлива, то при правильном выборе параметров ε и E_a эти зависимости в соответствующих координатах должны быть прямыми линиями во всем интервале температур, где справедлива выбранная модель. На рис. 3 и 4 графически представлены выражения (6) и (7), в которых величины ε и E_a выбраны из условия лучшей аппроксимации линейной зависимости. Хорошая линейная аппроксимация электропроводности для чистого VO_2 получена во всем интервале $\Delta T \sim 340-55$ К, при этом $\varepsilon = 2.46 \cdot 10^{-3}$ eV и $E_a = 6.65 \cdot 10^{-2}$ eV.

Для $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ линейный участок реализуется в интервале $\Delta T \sim 170-55$ К, и оценка параметров ε и E_a при различных концентрациях Nb дает значения для $x = 0.004$ $\varepsilon = 7.5 \cdot 10^{-3}$ eV и $E_a = 6.2 \cdot 10^{-2}$ eV, а для $x = 0.06$ $\varepsilon = 6.21 \cdot 10^{-3}$ eV и $E_a = 5.72 \cdot 10^{-2}$ eV. Таким образом, энергия E_a , ответственная за совпадение состояний на соседних узлах, между которыми происходит туннелирование носителя заряда, практически не меняется при переходе от чистого к легированному VO_2 . В то же время энергия ε , учитывающая

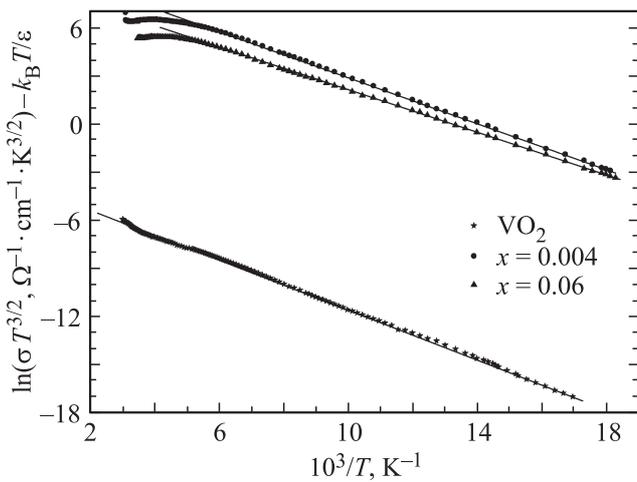


Рис. 3. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) - k_B T/\varepsilon$ от обратной температуры. Для чистого VO_2 $\varepsilon = 2.46 \cdot 10^{-3}$ eV, для $x = 0.004$ $\varepsilon = 7.5 \cdot 10^{-3}$ eV, для $x = 0.06$ $\varepsilon = 6.21 \cdot 10^{-3}$ eV.

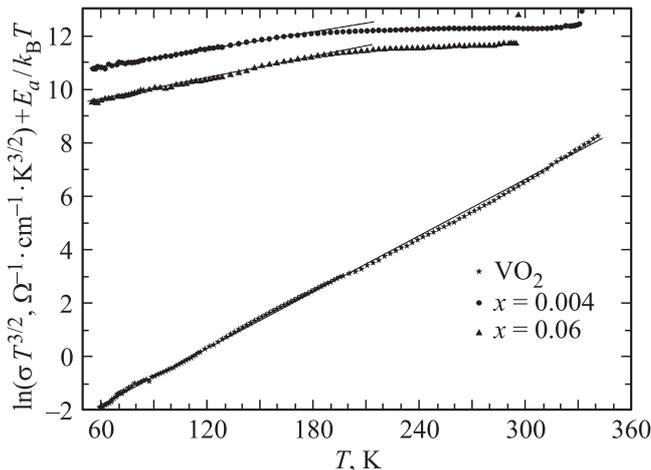


Рис. 4. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) + E_a/k_B T$ от температуры. Для чистого VO_2 $E_a = 6.65 \cdot 10^{-2}$ eV, для $x = 0.004$ $E_a = 6.2 \cdot 10^{-2}$ eV, для $x = 0.06$ $E_a = 5.72 \cdot 10^{-2}$ eV.

влияние тепловых колебаний решетки на резонансный интеграл, оказалась в ~ 3 раза больше в $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$, чем в чистом VO_2 . По нашему мнению, такой результат связан с замещением при легировании малого атома ванадия большим атомом Nb, вследствие чего увеличиваются параметры решетки и, следовательно, уменьшается перекрытие на соседних узлах, что приводит к уменьшению резонансного интеграла в соответствии с выражениями (1) и (3).

Слабая температурная зависимость электропроводности, которая наблюдается в легированном ниобием диоксиде ванадия сразу после охлаждения ниже T_c , напоминает поведение электропроводности в фазах Магнели [18–20]. Там это связано с процессами упорядочения ионов V^{3+} и V^{4+} и, как следствие, с локализацией свободных электронов. Эти процессы не заканчиваются сразу

после скачка электропроводности, сопровождающего ПМД при понижении температуры, а продолжают в интервале температур в несколько десятков градусов. Оставшиеся нелокализованными электроны определяют электропроводность диэлектрической фазы в $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ в достаточно широком температурном диапазоне, пока не завершится процесс их локализации.

Согласно измерениям магнитной восприимчивости [6,21], в легированном ниобием диоксиде ванадия сразу после охлаждения ниже T_c на температурной зависимости также наблюдается участок, на котором магнитная восприимчивость слабо меняется. Только ниже ~ 150 K она начинает подчиняться закону Кюри–Вейса. Такое поведение связывается в [2] с наличием в моноклинной фазе в температурном интервале $T_c - 150$ K большого количества свободных носителей. Возможно, и в рассматриваемом случае в этом интервале происходит упорядочение ионов V^{3+} и V^{4+} , которое способствует формированию пар $\text{V}^{3+} - \text{Nb}^{5+}$. Этот процесс частичной локализации электронов заканчивается примерно при 170 K, и электропроводность $\sigma(T)$ переходит к экспоненциальной зависимости от температуры, как это имеет место в чистом VO_2 .

Наконец, осталось понять, почему электропроводность диэлектрической фазы $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ в районе T_c остается приблизительно на одном уровне при изменении концентрации Nb от $x = 0.004$ до 0.06. По-видимому, это обстоятельство связано с ограничением числа свободных носителей при увеличении концентрации примеси. Связь в паре $\text{V}^{3+} - \text{Nb}^{5+}$ легко разрушается, в результате чего связанный на паре электрон высвобождается и становится свободным



Эта реакция может идти в обоих направлениях, но при росте концентрации ниобия она может смещаться влево, как это, например, имеет место при диссоциации растворов с ростом концентрации. Таким образом, концентрация свободных электронов в системе $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ может оставаться примерно на одном уровне при изменении содержания Nb от $x = 0.004$ до 0.06.

4. Заключение

Показано, что легирование ниобием диоксида ванадия приводит к существенному изменению температурной зависимости электропроводности $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ по сравнению с чистым VO_2 . Электропроводность диэлектрической фазы $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ хорошо описывается моделью малого полярона, учитывающей влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. Определены характерные параметры модели E_a и ε для чистого и легированного VO_2 . Показано, что энергия E_a , ответственная за совпадение состояний на соседних узлах, между которыми происходит туннелирование носителя заряда, практически не меняется при переходе

от чистого к легированному VO_2 , тогда как энергия ϵ , учитывающая влияние тепловых колебаний решетки на резонансный интеграл, в $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ оказалась в ~ 3 раза больше, чем в чистом VO_2 . Такой результат связан с увеличением параметров решетки при легировании и, как следствие, с изменением резонансного интеграла I . Показано, что повышенная (по сравнению с наблюдаемой для чистого VO_2) величина электропроводности в легированном ниобием диоксиде ванадия сразу после охлаждения ниже T_c связана с разрушением пар $\text{V}^{3+}-\text{Nb}^{5+}$. Вследствие этого образуется большое число свободных носителей заряда, которые и определяют электропроводность в данной области.

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] J.H. Park, J.M. Coy, T.S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, D.H. Gobden. Nature **500**, 431 (2013).
- [4] M. Marezio, D.B. McWhan, J.P. Remeika, P.D. Dernier. Phys. Rev. B **7**, 2541 (1972).
- [5] G. Villeneuve, A. Bordet, A. Casalot, J.P. Pouget, H. Launois, P. Lederer. J. Phys. Chem. Solids **33**, 1953 (1972).
- [6] M. Ritschel, N. Mattern, W. Bruckner, H. Oppermann, G. Strover, W. Moldenhauer, J. Henre, E. Wolf. Krist. Techn. **12**, 1221 (1977).
- [7] J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. de Leon, L. Ouyang, H. Park. Nano Lett. **6**, 2313 (2006).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson. Thin Solid Films **436**, 269 (2003).
- [11] 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**, 235 111 (2008).
- [12] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан, Б.А. Мелех. ФТТ **56**, 1802 (2014).
- [13] P. Lederer, H. Launois, J.P. Pouget, A. Casalot, G. Villeneuve. J. Phys. Chem. Solids **33**, 1969 (1972).
- [14] J.C. Launay, G. Villeneuve, M. Pouchard. Mater. Res. Bull. **8**, 997 (1973).
- [15] В.Н. Андреев, В.А. Пикулин, Д.И. Фролов. ФТТ **42**, 322 (2000).
- [16] N.F. Mott. Metall-insulator transitions. Taylor and Francis, LTD, London (1974). 278 p.
- [17] В.В. Брыксин. ЖЭТФ **100**, 1556 (1991).
- [18] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **51**, 2107 (2009).
- [19] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **53**, 2302 (2011).
- [20] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **55**, 1717 (2013).
- [21] J.P. Pouget, P. Lederer, D.S. Schreiber, H. Launois, D. Wohlleben, A. Casalot, G. Villeneuve. J. Phys. Chem. Solids **33**, 1961 (1972).