

11,10

Фазовый переход металл–диэлектрик в тонких пленках диоксида ванадия, легированного вольфрамом

© 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 8 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 8 апреля 2019 г.

Принята к публикации 9 апреля 2019 г.

Проведены исследования электропроводности тонких поликристаллических пленок $V_{(1-x)}W_xO_2$ в широком интервале температур, охватывающем области как металлической, так и диэлектрической фазы. Показано, что при увеличении концентрации вольфрама фазовый переход металл–диэлектрик смещается в сторону низких температур, тогда как температурная область сосуществования фаз монотонно увеличивается с ростом концентрации примеси. Для объяснения температурной зависимости электропроводности диэлектрической фазы $V_{(1-x)}W_xO_2$ 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.2019.08.47981.447

1. Введение

В монокристаллах чистого стехиометрического диоксида ванадия (VO_2) при температуре $T_c \approx 340$ К наблюдается фазовый переход первого рода металл–диэлектрик. 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 , то есть при переходе в моноклинную фазу M_1 , электропроводность диоксида ванадия скачком падает на пять порядков величины и с понижением температуры продолжает уменьшаться. Фазовый переход носит мартенситный характер и сопровождается возникновением заметных упругих напряжений. Это приводит к разрушению макроскопических монокристаллов. Поэтому для создания технических устройств, например оптических лимитеров [3], в качестве рабочих элементов предпочтительны тонкие пленки диоксида ванадия, которые не разрушаются при многократном циклировании вокруг температуры фазового перехода. В случае тонких поликристаллических пленок свойства перехода металл–диэлектрик (ПМД) в целом сохраняются, однако параметры перехода несколько изменяются. В частности, уменьшается величина скачка электропроводности, а сам переход размывается. Последнее вызвано упругим взаимодействием отдельных кристаллических зерен между собой и с подложкой. Наличие подложки резко меняет ход температурной зависимости оптических и электрических свойств диоксида ванадия. В [4,5] показано, что и температурное положение, и

форма петли гистерезиса электропроводности микрокристаллов диоксида ванадия в результате адгезии их на подложке радикально меняются. Температурная область сосуществования фаз увеличивается от одной десятой градуса до нескольких десятков градусов, а ширина петли гистерезиса увеличивается на порядок. Влияние адгезии на процесс ПМД в тонких пленках диоксида ванадия рассматривался нами ранее в [6,7].

Во многих практических случаях возникает потребность снижения температуры, при которой происходит ПМД в VO_2 . Для реализации этой задачи можно либо использовать пленки диоксида ванадия с дефицитом кислорода, либо вводить в них катионные примеси, такие как молибден или вольфрам. Подчеркнем, что во всех случаях катионы примесей необходимо рассматривать 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 [4–12]. В [11,12] 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 [13–16]. Экспериментальные данные по электропроводности чи-

стого 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 вольфрамом.

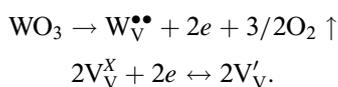
2. Эксперимент

Тонкие пленки диоксида ванадия $\text{V}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_2$ были синтезированы методом одновременного лазерного напыления из мишеней металлического V (99.9%) и металлического W (99.9%) в атмосфере кислорода при температуре 750–900 К. О степени легирования (x) судили по относительному времени испарения каждой из мишеней. В качестве подложек использовали сапфир (Al_2O_3). Толщина пленок составляла ~ 100 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 вольфрамом диоксида ванадия представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что по мере увеличения концентрации вольфрама, ПМД смещается в сторону низких температур. Одновременно с увеличением степени легирования увеличивается и электропроводность σ диэлектрической фазы оксида, а величина скачка электропроводности уменьшается. При этом уменьшение скачка σ происходит за счет увеличения электропроводности диэлектрической фазы, тогда как электропроводность металлической фазы остается постоянной и равна $\sigma_m \sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Объяснить это можно тем, что каждый атом вольфрама, являясь донором двух электронов, увеличивает электропроводность диэлектрической фазы. В символикe Крёгера–Винка реакции растворения WO_3 в кристаллической структуре диоксида ванадия можно представить в виде



Из приведенных реакций следует, что замещение одного иона ванадия (V^{4+}), расположенного в центре кислородного октаэдра, ионом вольфрама (W^{6+}) приводит к образованию двух ионов V^{3+} . Такие ионы можно рассматривать, как внутренние центры упругого расширения

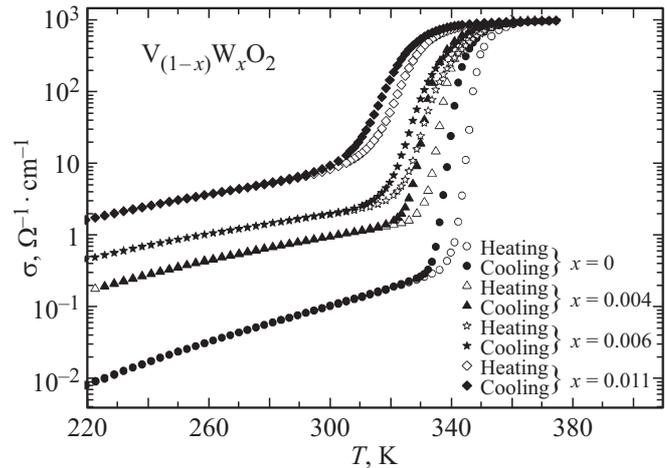


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности пленок $\text{V}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_2$ при изменении концентрации вольфрама.

кристаллической структуры диоксида ванадия. Наличие таких центров понижает температуру ПМД. 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 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 $\text{V}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_2$ ($x = 0.004, 0.006$ и 0.011). 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 [17], однако характер $\sigma(T)$ не является металлическим. Это, по нашему мнению, связано с андерсоновской локализацией на дефектах и межзеренных границах (пленки поликристаллические). Выше говорилось, что в монокристаллах $\sigma_m \sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и проводимость носит металлический характер [1].

Температурная область ПМД в исследованных тонких пленках уширяется на фоне уменьшающегося скачка электропроводности $\Delta\sigma$, а ширина температурного гистерезиса уменьшается от $\Delta T = 6.1$ К в чистом VO_2 , до $\Delta T = 4.6$ К в $\text{V}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_2$ при $x = 0.011$. С одной стороны это может быть связано с изменением упругих свойств диоксида ванадия в результате легирования. В [18] рассмотрен механизм сужения петли гистерезиса, как следствие затрудненности релаксации упругих напряжений, возникающих в процессе ПМД. С другой стороны это может быть вызвано постепенным превращением фазового перехода первого рода в переход второго рода из-за размывания фазовой границы $R-M_1$ при увеличении концентрации легирующей примеси.

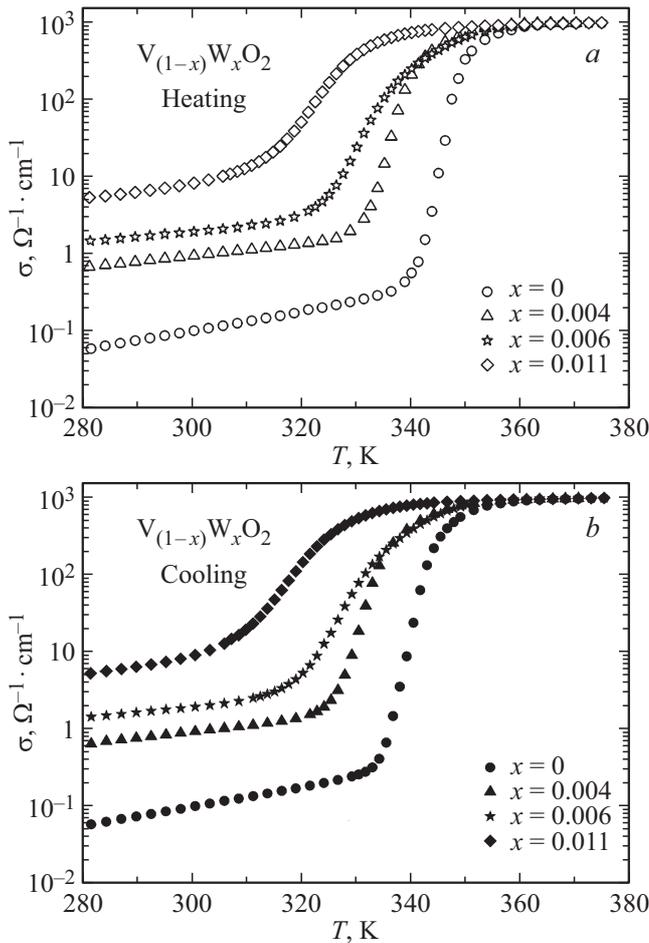


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности пленок чистого и легированного вольфрамом VO_2 в области фазового перехода: *a* — полученные при нагревании; *b* — полученные при охлаждении.

Заметим, что высокотемпературная граница области ПМД практически не смещается и зафиксирована на $T \sim 360$ К, в то время, как нижняя граница области ПМД смещается в область низких температур по мере увеличения концентрации вольфрама. При увеличении концентрации вольфрама ПМД начинает постепенно деградировать, что проявляется в дополнительном уменьшении наклона, соизмеримости величины наклона средней, крутой части ПМД и периферийных областей на краях ПМД, а также и в уширении самих этих областей. По нашему мнению это также может быть связано с размытием фазовой границы $R-M_1$.

Результаты измерения электропроводности чистого и легированного вольфрамом VO_2 после перехода в диэлектрическую фазу при охлаждении до температуры $T = 220$ 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 $\text{V}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_2$ в рамках модели Брыксина [19]. 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

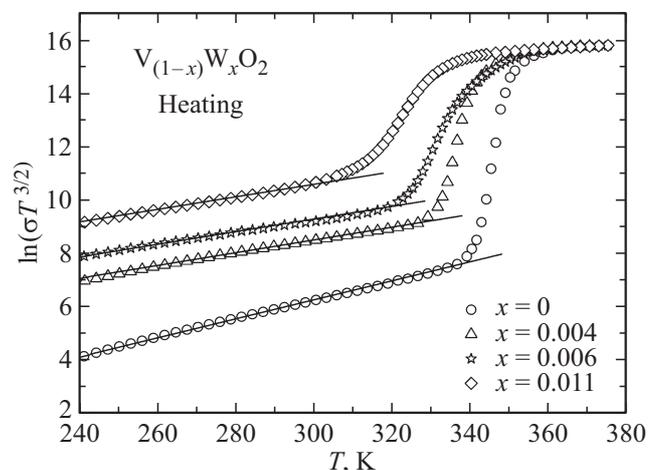


Рис. 3. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon$ пленок $\text{V}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_2$ с разной концентрацией вольфрама.

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 $T \sim 240$ К может быть описана зависимостью (5). Эта зависимость для VO_2 и $V_{(1-x)}W_x\text{O}_2$ ($x = 0.004, 0.006$ и 0.011) представлена на рис. 3. Видно, что для всех легированных вольфрамом образцов наклон прямой, равный ε^{-1} , остается постоянным, но отличается от наклона для чистого VO_2 . Значения ε для VO_2 и $V_{(1-x)}W_x\text{O}_2$ получились равными $2.48 \cdot 10^{-3}$ eV, $3.59 \cdot 10^{-3}$ eV соответственно. Отметим, что величина ε для чистых пленок VO_2 практически совпала со значением, полученным для монокристаллического образца [1]. Из (1) и (3) 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 в легированном вольфрамом диоксиде ванадия ε увеличивается, 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 вольфрамом диоксида ванадия приводит к существенному изменению температурной зависимости электропроводности $V_{(1-x)}W_x\text{O}_2$ 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 $V_{(1-x)}W_x\text{O}_2$ 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 , увеличивается при легировании диоксида ванадия вольфрамом. Это, по-видимому, вызвано увеличением параметров решетки при легировании.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

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] О.Б. Данилов, В.А. Климов, О.П. Михеева, А.И. Сидоров, С.А. Тульский, Е.Б. Шадрин, И.Л. Ячев. ЖТФ **73**, 1, 79 (2003).
- [4] J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. de Leon, L. Ouyang, H. Park. Nano Lett. **6**, 2313 (2006).
- [5] H. Park, J.M. Coy, T.S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, D.H. Gobden. Nature **500**, 431 (2013).
- [6] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **55**, 1982 (2013).
- [7] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. Письма в ЖТФ **39**, 12, 57 (2013).
- [8] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **58**, 590 (2016).
- [9] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **53**, 538 (2011).
- [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] A. Tselev, I.A. Luk'yanchuk, I.N. Ivanov, J.D. Budai, J.Z. Tischler, E. Strelkov, K. Jones, R. Hroksag, A. Kolmakov, S.V. Kalinin. Nano Lett. **10**, 2003 (2010).
- [12] 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).
- [13] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson. Thin Solid Films **436**, 269 (2003).
- [14] C. Marini, E. Arcangeletti, D.Di Castro, L. Baldassarre, A. Perucchi, S. Lupi, L. Malavasi, L. Boeri, E. Pomjakushina, K. Conder, P. Postorino. Phys. Rev. B **77**, 235111 (2008).
- [15] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан, Б.А. Мелех. ФТТ **56**, 1802 (2014).
- [16] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **60**, 2425 (2018).
- [17] N.F. Mott. Metal-Insulator Transitions. Taylor and Francis, LTD, London (1974).
- [18] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Шадрин. ФТТ **48**, 682 (2006).
- [19] В.В. Брыксин. ЖЭТФ **100**, 1556 (1991).

Редактор К.В. Емцев