

10,11

Влияние гидрирования на электропроводность тонких пленок диоксида ванадия

© В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.klimov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 июля 2011 г.)

На основании измерения электропроводности показано, что гидрирование тонких пленок диоксида ванадия приводит к понижению температуры фазового перехода тетрагональной (обладающей „металлической“ проводимостью) фазы в полупроводниковую моноклинную фазу. Установлено, что в результате легирования диоксида ванадия водородом проводимость моноклинной фазы может увеличиться на несколько порядков. Тем не менее температурная зависимость электропроводности гидрированных пленок в интервале температур, при которых стабильной является моноклинная фаза, демонстрирует типичный полупроводниковый ход.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

1. Введение

В монокристаллах чистого стехиометрического диоксида ванадия (VO_2) при охлаждении ниже $T_c = 340$ К наблюдается структурный фазовый переход тетрагональной фазы в моноклинную фазу. Этот фазовый переход инициируется возникновением химической связи между парами соседних ионов ванадия и сопровождается значительным (до 10^5) уменьшением проводимости [1,2]. Столь существенное увеличение сопротивления, связанное с химической локализацией электронов проводимости при спаривании ионов ванадия, позволяет квалифицировать фазовое превращение в диоксиде ванадия как переход металл–полупроводник. Нами было обнаружено и в [3,4] исследовано интересное явление, заключающееся в проникновении водорода внутрь тонких поликристаллических пленок VO_2 при простом погружении последних в водные растворы спиртов. Было показано, что скорость проникновения водорода в очень сильной степени зависит от состояния, в котором находится диоксид ванадия. Для высокотемпературной („металлической“) фазы она на порядок выше, чем при той же температуре для полупроводниковой моноклинной фазы. В работах [3,4] было также установлено, что при нормальных условиях гидрированный диоксид ванадия неустойчив. Водород начинает покидать пленку, как только она извлекается из раствора, причем скорость дегидрирования тетрагональной „металлической“ фазы существенно выше скорости дегидрирования моноклинной фазы. Тем не менее в [3,4] отмечалось, что при относительно быстром охлаждении пленки результаты гидрирования сохраняются до температуры жидкого азота. Предлагаемая работа посвящена исследованию температурной зависимости электропроводности гидрированного диоксида ванадия.

2. Эксперимент

Измерения электропроводности тонких пленок диоксида ванадия проводились по стандартной четырехконтактной схеме. Контакты из Pt методом лазерного испарения в вакууме наносились на подложку из плавленого кварца (SiO_2), и поверх них также методом лазерного испарения металлического ванадия в атмосфере кислорода синтезировалась пленка VO_2 . Толщина подложек составляла ~ 0.4 мм, а толщина синтезированных пленок — 200–250 нм, то есть в три–четыре раза больше, чем в [3,4]. Более толстые пленки в данной работе были выбраны для того, чтобы удержать возможно большее количество водорода внутри пленки в процессе измерения электропроводности. С одной стороны, для гидрирования таких пленок требовалось большее время, но, с другой стороны, и выход водорода из толстых пленок также занимал большее время. Если и гидрированию, и дегидрированию подвергалась „металлическая“ фаза диоксида ванадия, то эти времена были примерно равны.

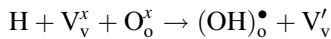
Кроме того, возникающий в пленке при дегидрировании концентрационный профиль водорода мог стать таким, что часть водорода была бы заблокирована внутри пленки ее внешним слоем. Последний обеднен водородом, благодаря чему коэффициент диффузии водорода в нем заметно меньше, чем в сильно гидрированных областях, примыкающих к контактам. То есть различная подвижность протонов может сопровождаться своеобразной кинетической автолокализацией водорода.

Гидрирование пленок осуществлялось путем погружения образцов в предварительно нагретый до температур 370–390 К водный раствор глицерина. Время гидрирования не превышало 15–30 мин. Как и в [3,4], о содержании водорода (x) в пленке состава H_xVO_2 мы судили по температуре фазового перехода.

Состояние изучаемого материала в ходе экспериментов дополнительно контролировалось методом комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при комнатной температуре на микро-рамановском спектрографе HORIBA JY MRS 320 с разрешением лучше 1 cm^{-1} .

3. Результаты и обсуждение

Проникновение водорода из водного раствора глицерина в диоксид ванадия является результатом реакции дегидрогенизации глицерина [3] на поверхности пленки. Хемосорбция образующихся атомов водорода сопровождается образованием в кристаллической структуре диоксида ванадия вместо лигандов O^{2-} лигандов OH^- , а также появлением в катионной подрешетке ионов V^{3+} . В символике Крегера–Винка реакция взаимодействия радикалов H с VO_2 может быть записана в виде



и означает, что водород в диоксиде ванадия является донором. Стоит отметить, что, как и в [3,4], мы будем обозначать гидрированный диоксид ванадия короткой формулой H_xVO_2 . Из приведенной выше реакции следует, что для образующегося в результате гидрирования соединения равноценной является также формула $\text{VO}_{2-x}(\text{OH})_x$.

На рис. 1 представлены температурные зависимости электропроводности тонкой пленки диоксида ванадия с разной степенью гидрирования в температурной области, ограниченной со стороны низких температур комнатной температурой. Эти зависимости имеют вид, характерный для переходов первого рода в твердом теле. В области температур фазового перехода наблюдается гистерезис. При увеличении содержания водорода температура фазового перехода понижается, а величина скачка электропроводности, вызванного фазовым

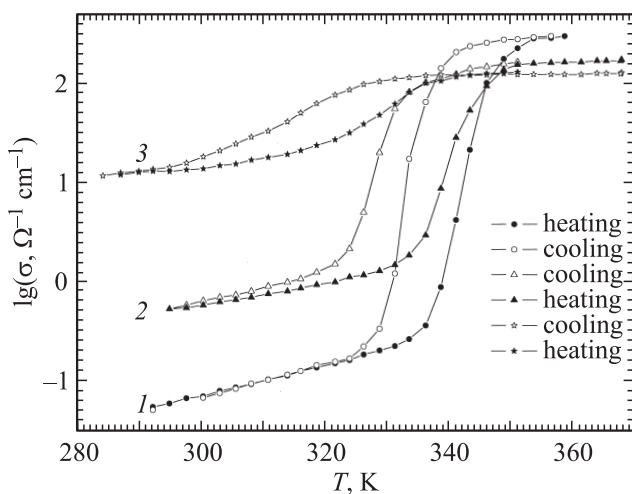


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности тонких пленок H_xVO_2 . 1 — $x = 0$; 2 — $x \approx 0.012$; 3 — $x \approx 0.02$.

превращением, постепенно уменьшается. Нужно сказать, что в [3] мы наблюдали аналогичное уменьшение величины скачка отражательной способности по мере увеличения степени гидрирования.

Понижение температуры фазового перехода, то есть расширение температурной области, в которой стабильной является тетрагональная фаза, в значительной степени вызывается искажениями кристаллической структуры диоксида ванадия. Очевидно, что замена части (x) лигандов O^{2-} на OH^- и появление внутри кислородных октаэдров вместо ионов V^{4+} x ионов V^{3+} приведет к заметной дисторсии решетки. В этом смысле водород, внедрившийся в решетку диоксида ванадия, можно рассматривать как источник „внутреннего“ давления, которое вызывает упругие деформации, приводящие к понижению температуры равновесия фаз T_c . В [4] было показано, что понижение T_c происходит независимо от того, гидрирование какой фазы (тетрагональной или моноклинной) мы осуществляем. Благодаря этому мы наблюдали переход из моноклинной фазы в тетрагональную непосредственно при температуре гидрирования.

Здесь нужно заметить, что фазовый переход в диоксиде ванадия, будучи мартенситным, очень чувствителен к упругим деформациям как приложенным извне, так и возникающим в процессе фазового перехода вследствие различия параметров решетки тетрагональной и моноклинной фаз. Роль таких деформаций особенно велика для случая тонких пленок [5–8] и микромонокристаллов, связанных силами адгезии с подложкой [9,10]. В конечном счете это и позволяет рассматривать структурный переход в диоксиде ванадия как переход, контролируемый деформациями [10].

С ростом содержания водорода в пленке постепенно уменьшается и перепад электропроводности, связанный со структурным превращением. В исходной поликристаллической пленке он был чуть больше 10^3 , а при степени легирования $x \approx 0.02$ этот перепад уменьшается до одного порядка величины. Уменьшение перепада является следствием, главным образом, увеличения электропроводности моноклинной фазы в результате того, что как говорилось выше, водород, внедрившийся в решетку VO_2 , является донором. В то же время сопротивление „металлической“ тетрагональной фазы растет из-за увеличения структурного беспорядка, вносимого в результате легирования пленки диоксида ванадия водородом.

Мы проэкстраполировали зависимость величины перепада проводимости при фазовом переходе в H_xVO_2 от величины x . Экстраполяция позволяет предполагать, что при $x \approx 0.04$ фазовый переход может исчезнуть, и стабильной фазой во всей температурной области останется тетрагональная металлическая фаза. Подобный результат для нестехиометрических монокристаллов V_{2-y}O_3 наблюдался нами ранее [11]. При этом было высказано предположение о том, что уменьшение скачка проводимости качественно свидетельствует об уменьшении выигрыша в той части свободной энергии кристалла,

которая связана с изменением электронной подсистемы. Ранее на основании измерений отражательной способности [3] мы сообщили о подавлении фазового перехода в пленках диоксида ванадия путем гидрирования. Было установлено, что повышенные (по сравнению с негидрированными пленками) значения электропроводности и отражательной способности сохраняются до 120 К.

По-видимому, при больших значениях x выигрыш в свободной энергии, который достигается в результате изменения электронной подсистемы, уже не компенсирует увеличения упругой энергии тонкой пленки H_xVO_2 при структурном переходе, который вызывает эти изменения. Качественно это можно понять, обратившись к зонной схеме диоксида ванадия [1]. При переходе из металлического состояния в полупроводниковое попарное сближение соседних ионов ванадия приводит к возникновению между ними σ -связи и удвоению параметра решетки, что, в свою очередь, вызывает расщепление узкой $d_{||}$ -зоны проводимости на две одинаковые зоны, разделенные энергетической щелью. Так как в исходном состоянии зона проводимости была заполнена ровно наполовину, после расщепления нижняя $d_{||}$ -зона превращается в полностью заполненную валентную зону, а верхняя зона остается пустой. Это и обеспечивает выигрыш в энергии электронной подсистемы при переходе Пайерлса из тетрагональной фазы в моноклинную диэлектрическую фазу. Смещение ионов V^{4+} из центра кислородного октаэдра приводит к увеличению перекрытия π -орбиталей ванадия и кислорода и, соответственно, к повышению энергии π^* -зоны, которая в моноклинной конфигурации VO_2 играет роль зоны проводимости. Так как мы легируем тетрагональную фазу, электроны доноров (атомов H) попадают в $d_{||}$ -зону проводимости, она становится заполненной более чем наполовину, и расщепление ее на две зоны, очевидно, энергетически уже менее выгодно, поскольку „лишние“ электроны переходят именно в π^* -зону. Вероятно, что в сильно легированном диоксиде ванадия энергетический выигрыш от расщепления $d_{||}$ -зоны уже не превышает затраты упругой энергии, требующейся для моноклинного искажения решетки. Это приводит к полному подавлению фазового перехода, и стабильной во всем температурном интервале становится „металлическая“ тетрагональная фаза.

Нельзя исключить, однако, и того, что концентрация несобственных электронов в моноклинной фазе (при $x \approx 0.04$ она приближается к 10^{21} cm^{-3}) может превысить критическое значение (порог проводимости), при котором наблюдается моттовский переход в металлическое состояние. При рассмотрении зонной схемы сильно легированного VO_2 необходимо учитывать возможность появления примесной зоны, которая и обеспечит „металлические“ свойства H_xVO_2 до очень низких температур.

Корректному определению температурной области, в которой стабильной остается „металлическая“ тетрагональная фаза, мешает неустойчивость легированного водородом VO_2 . Продолжительность самых быстрых

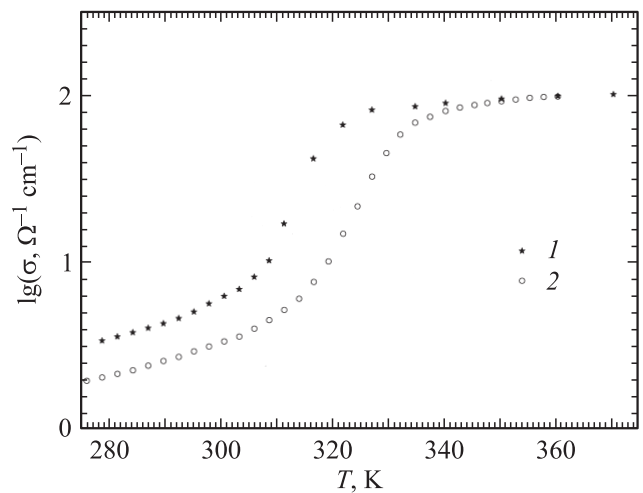


Рис. 2. Влияние скорости охлаждения (скорости, с которой измерялась температурная зависимость электропроводности) гидрированной тонкой пленки диоксида ванадия на температурную зависимость электропроводности. Гидрирование осуществлялось в глицерине при 380 К в течение 10 min. 1 — скорость охлаждения ~ 10 К/min; 2 — скорость охлаждения ~ 3 К/min.

измерений температурной зависимости электропроводности составляла в нашем эксперименте десятки минут. За это время значительная часть водорода покидает пленку. На рис. 2 представлены температурные зависимости электропроводности, полученные при охлаждении гидрированной пленки с разными скоростями. Видно, что скорость измерения влияет и на температуру превращения металлической фазы в полупроводниковую, и на величину изменения проводимости, сопровождающего это превращение. Следует заметить, что в процессе измерений электропроводности не удастся стабилизировать тетрагональную фазу не только при низких температурах, но даже и при комнатной температуре.

В [3] нами было показано, что скорость дегидрогенизации H_xVO_2 определяется количеством водорода, вошедшего в пленку из раствора спирта. Чем больше водорода в пленке, тем больше градиент концентрации водорода на границе поверхности пленки и окружающей среды, и тем с большей скоростью он выходит из диоксида ванадия после извлечения образца из глицерина. Кроме того, прочность ОН-связи, возникающей при хемосорбции водорода диоксидом ванадия, уменьшается с ростом концентрации свободных электронов [12]. В тетрагональной фазе концентрация носителей существенно выше, чем в моноклинной диэлектрической фазе. Это приводит к уменьшению прочности связи водород-кислород и вызывает заметное увеличение коэффициента диффузии водорода при фазовом переходе моноклинной фазы в „металлическую“ тетрагональную фазу [4]. В свете вышесказанного очевидно, что результаты, представленные на рис. 1 и 2, характеризуют пленки H_xVO_2 , из которых часть водорода вышла в процессе измерений.

Эту точку зрения подтверждают и результаты изучения спектров комбинационного рассеяния, представленные на рис. 3. Все спектральные измерения проводились

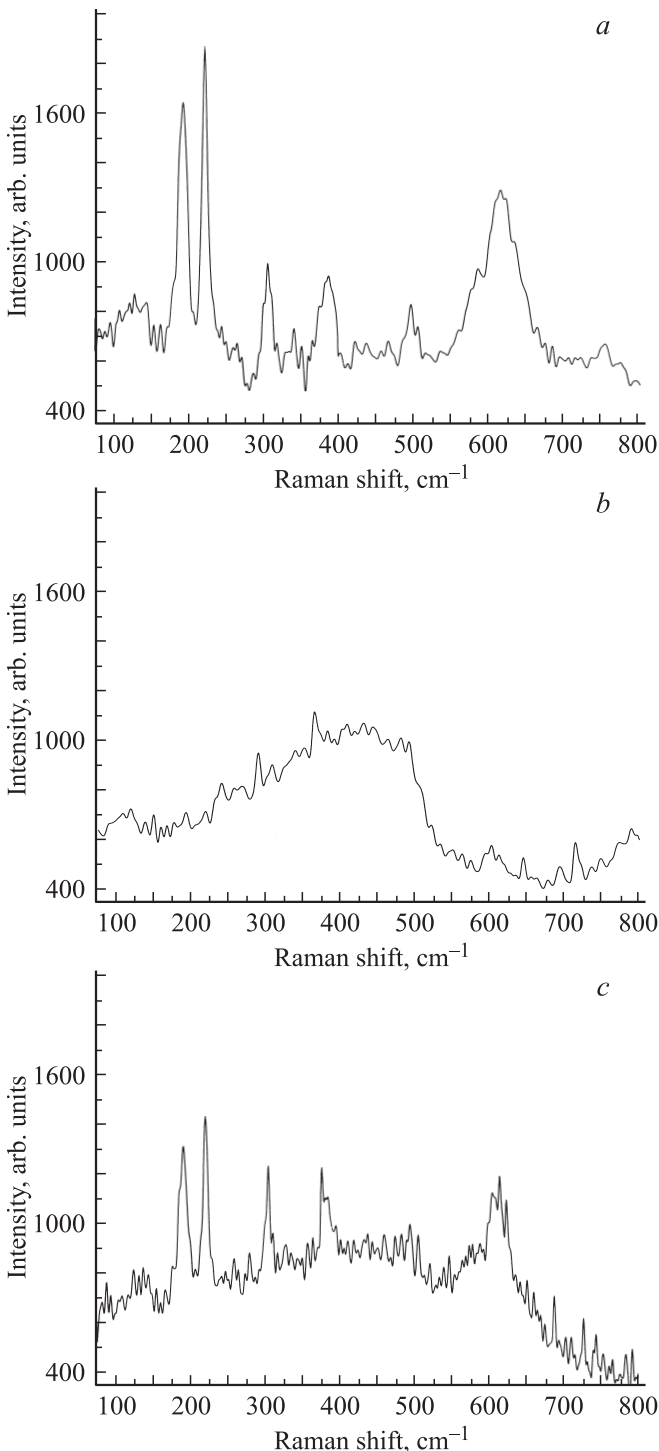


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния света поликристаллической пленкой диоксида ванадия при комнатной температуре: *a* — исходная негидрированная пленка VO_2 , *b* — пленка немедленно после гидрирования в водном растворе глицерина (в течение 30 min при 390 К), *c* — эта же пленка после непродолжительного ($\sim 1h$) старения при комнатной температуре.

при комнатной температуре. На рис. 3, *b* представлен спектр сильно гидрированной ($x > 0.03$) пленки диоксида ванадия, полученный немедленно после окончания гидрирования, которое проводилось в водном растворе глицерина при температуре 390 К. Сравнение его с исходным спектром (рис. 3, *a*) показывает, что все спектральные полосы, характерные для моноклинной фазы VO_2 , после гидрирования исчезают, и спектр приобретает вид, типичный для „металлической“ тетрагональной фазы [1]. Рис. 3, *c* показывает, как спектр комбинационного рассеяния света эволюционирует при выходе водорода из пленки. После непродолжительного „старения“ на воздухе при комнатной температуре он становится, хоть и не полностью, но в значительной степени идентичным исходному. Это связано с выходом водорода из поверхностных слоев пленки. В то же время по отражательной способности граница между гидрированной и негидрированной частями образца еще заметна.

Таким образом, при изучении и оптических, и электрических свойств H_xVO_2 мы сталкиваемся с тем, что в результате неконтролируемого выхода водорода из тонких пленок в них возникает непостоянство состава (градиент x) по толщине. Концентрация водорода во внутренних областях пленки может значительно превышать концентрацию водорода в приповерхностных областях образца. Можно себе представить случай, когда вблизи поверхности находится моноклинная фаза, а внутри в результате упомянутой выше кинетической автолокализации водорода — тетрагональная „металлическая“ фаза. На трудности определения диффузионного профиля водорода в гидрированном диоксиде ванадия обращалось внимание ранее [4]. Следует, кроме того, сказать, что концентрационный профиль будет меняться непосредственно во время измерений. Тем не менее результаты измерения электропроводности таких пленок представляют значительный интерес.

На рис. 4 приведены температурные зависимости электропроводности тонкой пленки H_xVO_2 , в котором фазовый переход подавлен лишь частично, поэтому в выбранном интервале температур (77–280 К) стабильной должна быть моноклинная полупроводниковая фаза диоксида ванадия. Наибольшая доступная нам степень легирования водородом достигалась быстрым (~ 3 min) охлаждением образца от температуры гидрирования в глицерине (390 К) до температуры жидкого азота. Зависимости I на рис. 4 (*a* и *b*) получены при последующем нагревании такого образца. Зависимости, полученные для гидрированных пленок, интересно сравнить с зависимостью электропроводности монокристалла чистого диоксида ванадия [13] (зависимости I на рис. 4). Видно, что электропроводность тонких пленок H_xVO_2 существенно выше, чем монокристалла. Разница электропроводностей растет с увеличением x и с понижением температуры. При $T = 77$ К для сильно легированных образцов она достигает шести порядков величины. Тем не менее полупроводниковые свойства гидрированной моноклинной фазы сохраняются. Электропроводность

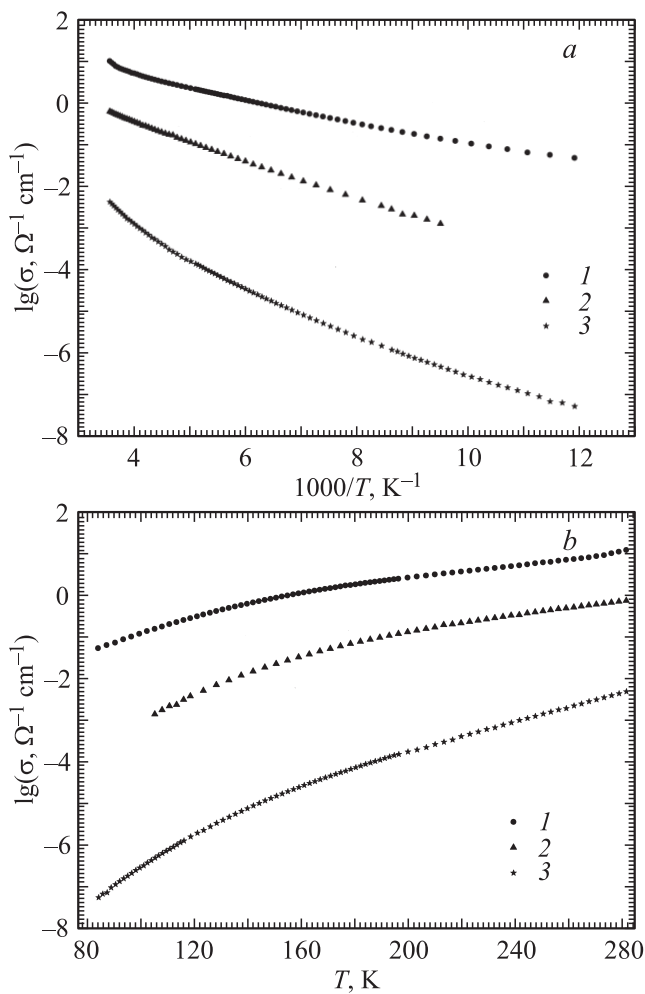


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности поликристаллических пленок H_xVO_2 в координатах $\lg \sigma \sim 1/T$ (a); в координатах $\lg \sigma \sim T$ (b) при $x \approx 0.03$ (1) и $x \approx 0.01$ (2) и монокристаллов чистого диоксида ванадия (3).

легированных образцов заметно уменьшается с понижением температуры. Как и для обычных полупроводников, наклон температурной зависимости $\lg \sigma \sim 1/T$ (рис. 4, a) уменьшается с ростом степени легирования водородом. Как и для случая чистого диоксида ванадия, на температурных зависимостях, построенных в координатах $\lg \sigma \sim T$ (рис. 4, b), для гидрированных пленок ниже 160 К наблюдается заметное отклонение от линейной зависимости и переход к арениусовской зависимости $\lg \sigma \sim 1/T$. Таким образом, как и в случае монокристаллов чистого диоксида ванадия [13], можно предполагать, что проводимость в сильно легированной моноклинной фазе осуществляется путем перескоков поляронов малого радиуса.

4. Заключение

Гидрирование тонких поликристаллических пленок диоксида ванадия приводит к значительному увеличению

электропроводности моноклинной полупроводниковой фазы. По мере роста степени гидрирования фазовый переход металл–полупроводник в H_xVO_2 подавляется и может совсем исчезнуть при $x \geq 0.03$. Неустойчивость гидрированного диоксида ванадия не позволяет однозначно подтвердить или опровергнуть это предположение. Уменьшение разницы в величине проводимости моноклинной и тетрагональной фаз вызывает вопрос о природе фазового превращения в гидрированном диоксиде ванадия: остается ли этот фазовый переход переходом металл–полупроводник, или в результате гидрирования он превращается в переход между двумя „плохими“ металлами (или двумя полупроводниками) с разной кристаллической структурой.

Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnowski, E. Wolf. Vanadiumoxide. Akademie-Verlag, Berlin (1983). 252 p.
- [3] В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2209 (2007).
- [4] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **52**, 557 (2010).
- [5] Y. Muraoka, Z. Hiroi. Appl. Phys. Lett. **80**, 583 (2002).
- [6] Y. Muraoka, Y. Ueda, Z. Hiroi. J. Chem. Phys. Solids **63**, 965 (2002).
- [7] B. Felde, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, M. Werling. Thin Solid Films **305**, 61 (1997).
- [8] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **53**, 538 (2011).
- [9] J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. de Leon, L. Ouyang, H. Park. Nano Lett. **6**, 2313 (2006).
- [10] A. Tselev, E. Strelkov, I.A. Luk'yanchuk, J.D. Budai, J.Z. Tischler, I.N. Ivanov, K. Jones, R. Proksch, S.V. Kalinin, A. Kolmakov. Nano Lett. **10**, 2003 (2010).
- [11] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **48**, 2200 (2006).
- [12] K.-D. Kreuer. Chem. Mater. **8**, 610 (1996).
- [13] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2146 (2007).