

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 $T_C = 340$ К 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 фс [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 $\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ были синтезированы методом одновременного лазерного напыления из мишеней металлического V (99.9%) и металлического Zr (99.9%) в атмосфере кислорода при температуре 700–900 К. О степени легирования x судили по относительному времени испарения каждой из мишеней. В качестве подложек использовали Al_2O_3 (0001). Толщина пленок составляла 100 нм. 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 К. Как и в чистом VO_2 , скачок электропроводности в легированных образцах

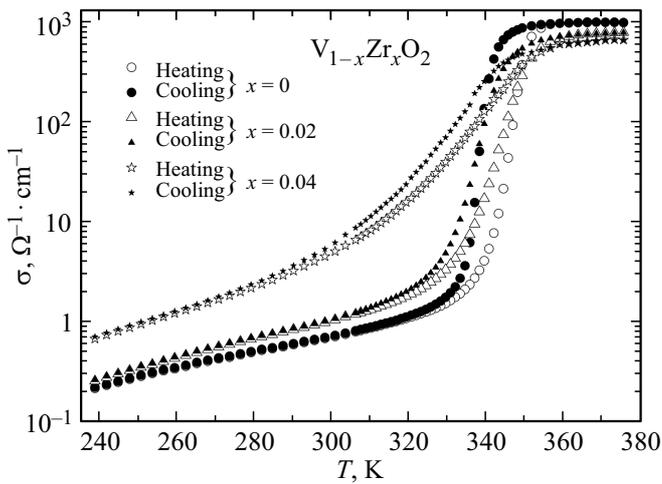


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности тонких пленок $V_{1-x}Zr_xO_2$ при изменении концентрации циркония.

составляет примерно три порядка величины, а ширина гистерезиса остается равной 8 К. 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 размывания 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 неоднородностью 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 К. Это

обусловлено тем, что образование мартенситных доменов R -фазы осуществляется лавинообразно переходом по всему объему образца. Ширина гистерезиса в этом случае близка к 3 К. 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 К, а ширина гистерезиса равна примерно 8 К. 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

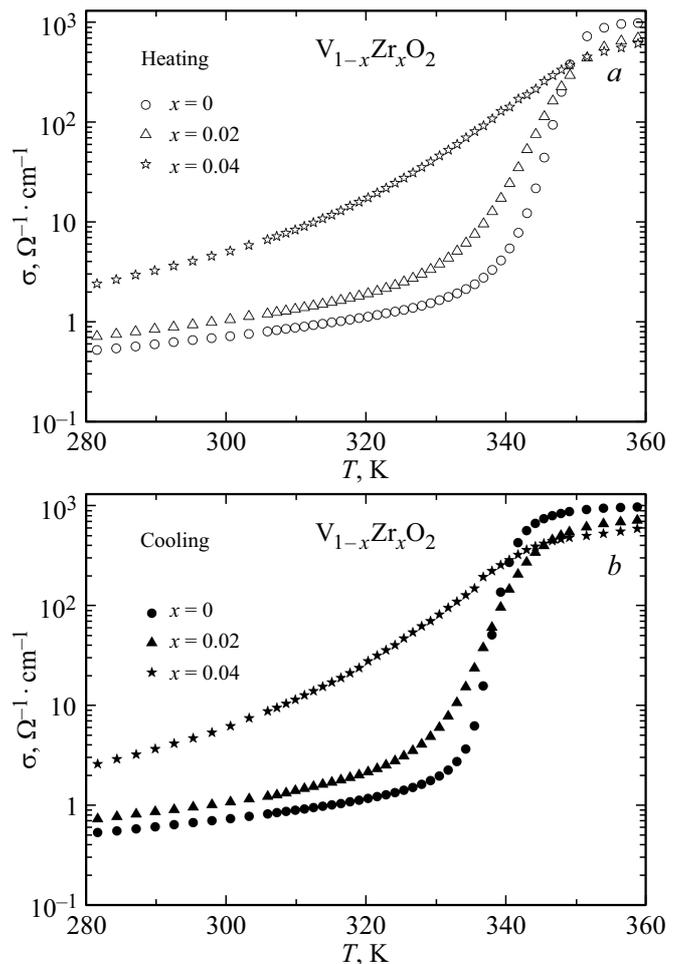


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности тонких пленок чистого и легированного цирконием VO_2 в области фазового перехода, полученные при нагревании (*a*) и при охлаждении (*b*).

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 $T = 240$ К, 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 $\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 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 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, k_B — постоянная Больцмана. В области высоких температур,

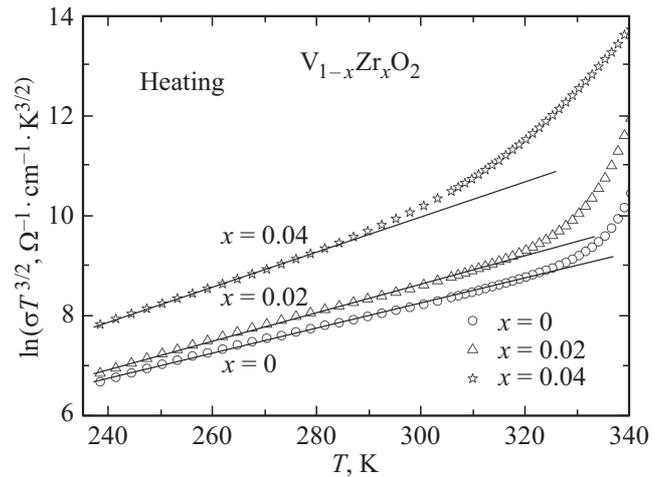


Рис. 3. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon$ тонких пленок $\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ с разной концентрацией циркония.

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:

$$\varepsilon = k_B T / 2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle. \quad (3)$$

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

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

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 [2] мы показали, что $\sigma(T)$ VO_2 в области температур выше $T \approx 240$ К может быть описана зависимостью (5). Температурные зависимости $\ln(\sigma T^{3/2})$ для чистого VO_2 и $\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02, 0.04$) представлены на рис. 3. Из сравнения чистого VO_2 и легированного $\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 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 $\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 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