

Проводимость композита опал—VO₂ при фазовом переходе полупроводник—металл

© Е.Б. Шадрин, Д.А. Курдюков, А.В. Ильинский[¶], В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 июня 2008 г. Принята к печати 20 июня 2008 г.)

Обнаружена размерная зависимость формы ветвей петли термического гистерезиса электропроводности композита опал—VO₂ в области фазового перехода полупроводник—металл. Наблюдаемые ступеньки на нагревной и охлаждающей ветвях петли определяются коллективными фазовыми переходами отдельных монодисперсных по размерам групп нанокристаллов VO₂ в порах опала.

PACS: 61.10.Nz, 61.46.Df, 68.37.Ps, 72.80.Tm

Фазовый переход (ФП) в диоксиде ванадия — яркое и до конца не понятое явление. Он происходит в области температуры $T_c = 67^\circ\text{C}$, при этом сильно меняются оптические и электрические свойства материала, в частности при переходе из полупроводникового состояния в металлическое с повышением температуры проводимость увеличивается на 4 порядка [1]. Для фазового перехода характерен гистерезис электропроводности. Ширина петли гистерезиса определяется в первую очередь размером кристаллита, в котором совершается фазовый переход [2,3]. Так, петля температурного гистерезиса проводимости поликристаллической пленки VO₂ в несколько раз шире петли проводимости монокристалла VO₂ (~ 15 вместо 2°C), имеет в отличие от монокристалла протяженные по температуре ветви ($20\text{--}30^\circ\text{C}$). В работе [4] предложена модель формирования петли гистерезиса пленки VO₂, согласно которой полуширина петли отдельного кристаллита обратно пропорциональна квадратному корню из его среднего размера и ширина составной петли пленки определяется шириной петель гистерезиса отдельных кристаллитов. Тот факт, что петля гистерезиса пленки уширена и имеет протяженные по температуре ветви, является косвенным подтверждением зависимости температуры фазового перехода в отдельном кристаллите от его размера (уширение петли пленки) и подтверждением наличия распределения кристаллитов в пленке по размерам (протяженность петли пленки). Сложность получения прямых доказательств размерной зависимости температуры фазового перехода в отдельном кристаллите заключается в трудности синтезировать пленки VO₂ с кристаллитами строго одинакового размера, меняя который можно было бы непосредственно проверить гипотезу о размерной зависимости температуры фазового перехода в кристаллите. Большим шагом вперед в этом направлении явилось исследование фазового перехода в субмикрометровых кристаллических преципитатах VO₂ в матрице плавленого SiO₂, полученных совместной стехиометрической имплантацией ионов ванадия и кислорода с последующим термическим отжигом [5,6]. Привлекательным способом реализации идеи

прямой проверки размерной зависимости температуры фазового перехода является использование пористых матриц с монодисперсным размером пор нанометрового диапазона при условии, что существует возможность синтеза диоксида ванадия в этих порах. Идеальным кандидатом на роль такой пористой матрицы является синтетический опал, состоящий из плотноупакованных в гранцентрированную кубическую решетку шаров SiO₂ и имеющий систему взаимосвязанных упорядоченных пор строго определенного размера, доступных для заполнения другими веществами, в частности VO₂ [7,8].

Надо отметить, что идея использования матрицы опала для выявления эффектов, обусловленных субмикрометровыми размерами пор опала, была высказана в [7], там же была обнаружена необычная форма петли температурного гистерезиса электропроводности композита опал—VO₂. Нагревная и охлаждающие ветви петли имели ступенчатый профиль. Число ступеней при этом было более трех, тогда как для опала характерно наличие только двух типов пустот, которые могли бы определять два типа кристаллитов примерно одинакового размера. Действительно, для структуры опала типа ABC характерно наличие двух типов пор между шарами SiO₂: тетраэдрических и октаэдрических, причем количество октаэдрических пор оказывается в 2 раза меньше количества тетраэдрических [9]. Поэтому можно было бы предположить, что образуется по крайней мере два размера кристаллитов VO₂ соответственно диаметрам сфер, которые могут быть вписаны в оба типа пор: в октаэдрические с примерным диаметром $0.41D$, а в тетраэдрические — $0.23D$ (D — диаметр шаров SiO₂). При повышении температуры композита в области фазового перехода в металлическую фазу сначала должны переходить крупнейшие кристаллиты, проводимость которых обуславливает подъем начального участка нагревной ветви петли электропроводности. Когда фазовый переход произойдет во всех крупных кристаллитах, проводимость перестанет увеличиваться с ростом температуры, что приведет к появлению горизонтального участка на нагревной ветви. С дальнейшим повышением температуры в игру вступают более мелкие кристаллиты, размеры

[¶] E-mail: ilinskiy@mail.ioffe.ru

которых определяются порами меньшего размера в опаловой матрице. При этом появляется скачок электропроводности — возникает ступенька на нагревной ветви. Другими словами, на нагревной (и охлаждающей) ветви должна наблюдаться только одна ступенька. Интерпретация большого числа ступенек, наблюдаемых в эксперименте, представляет определенные сложности, преодоление которых может быть достигнуто на пути определения размеров и формы кристаллитов диоксида ванадия, синтезированных внутри опаловой матрицы.

В данной работе в качестве исходных матриц использовались синтетические опалы с размерами шаров аморфного SiO₂ от 200 до 500 нм. Экспериментальные образцы представляли собой пластинки с линейными размерами 5 × 5 × 0.1 мм, вырезанные параллельно плоскости (111) опала. Измерения электропроводности проводились двухзондовым методом на частоте 200 Гц в температурном интервале $T = 17–100^{\circ}\text{C}$ [10].

При внедрении VO₂ в матрицу опала в пустотах образуются кристаллиты диоксида ванадия (рис. 1). Фазовый состав композитов контролировали методом рентгеновской дифрактометрии (рентгеновский дифрактометр ДРОН-2, CuK_α-излучение). На рис. 2 показана дифрактограмма композита опал–VO₂, синтезированного на основе опала, состоящего из шаров диаметром 320 нм. Обнаружено, что в композите присутствует моноклинный диоксид ванадия (VO₂(*M*), пространственная группа *P*2₁/*c*, JCPDS 9-142), примесей других оксидов ванадия не выявлено. Размер области когерентного рассеяния, рассчитанный из ширины рефлекса 011 ($\theta_0 = 13.9^{\circ}$, $\Delta\theta = 5.236 \cdot 10^{-3}$ рад) на полувысоте, составил (30.2 ± 0.5) нм. В дифрактограмме композита

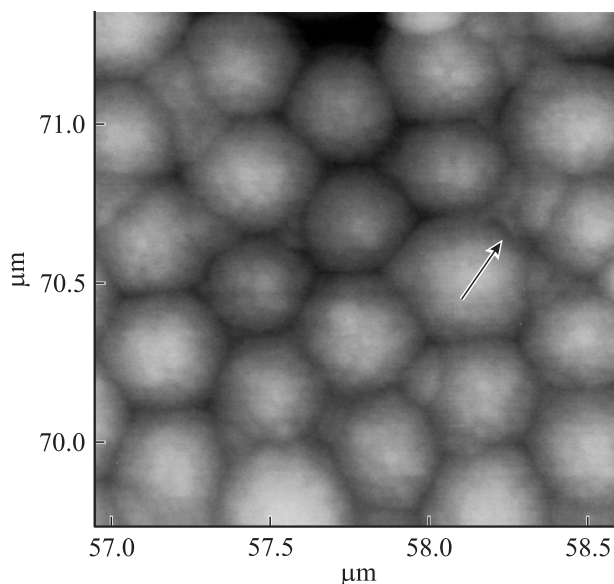


Рис. 1. Атомно-силовое изображение поверхности опала, в порах которого синтезирован диоксид ванадия. Диаметр шаров SiO₂ 320 нм. Стрелкой отмечена пора, в которой отчетливо видны кристаллиты VO₂ разного размера.

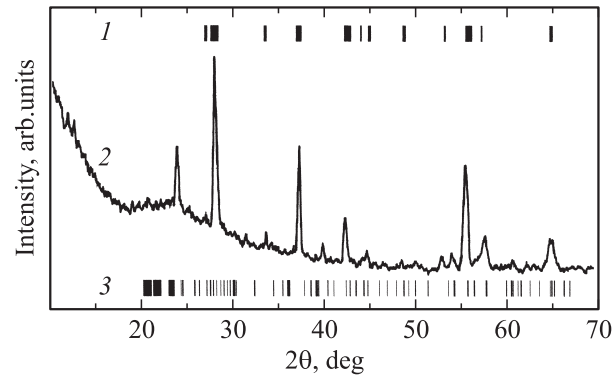


Рис. 2. Дифрактограммы: 1 — VO₂(*M*) (JCPDS 9-142); 2 — опал–VO₂ (диаметр шаров SiO₂ 320 нм); 3 — α-тридимит (JCPDS 18-1170).

также видны рефлексы α-тридимита (JCPDS 18-1170). Положение петли температурного гистерезиса проводимости композита опал–VO₂ совпадает с положением петли в кристалле стехиометрического VO₂, что также свидетельствует о стехиометрическом составе диоксида ванадия, синтезированного в порах матрицы.

Наши результаты, включающие данные атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, показывают, что в порах могут синтезироваться не одиночные кристаллы VO₂ одинакового размера, а образуются 2–3 одинаковых, реже 4–5 близких по размерам кристаллита с характерными размерами $\sim (20–30)$ нм. Это обстоятельство схематично отмечено на рис. 3, а появлением нескольких максимумов в распределении относительного количества кристаллов VO₂ $\Delta n/n$ в зависимости от их поперечного размера *r*.

Образцу композита опал–VO₂ с малым размером шаров SiO₂ (245 нм) соответствует петля термического гистерезиса проводимости $\sigma(T)$, представленная на рис. 3, b (кривая 1). Эта петля имеет ширину 6°С и температурную протяженность 22°С, т. е. ширина существенно больше, чем для петли гистерезиса проводимости монокристалла VO₂ макроскопического размера (500 нм), для которого характерная ширина петли составляет 1–2°С. Кроме того, отчетливо наблюдаются ступеньки, обусловленные несколькими максимумами указанного распределения. Действительно, при повышении температуры в первую очередь переходят в металлическую фазу кристаллиты большого размера, и в связи с этим на нагревной ветви петли наблюдается невысокий участок роста проводимости, соответствующий вкладу в общую проводимость этой группы кристаллитов VO₂.

Новый рост проводимости с температурой начинается при более высокой температуре и обусловлен фазовым переходом в металлическое состояние второй группы менее крупных кристаллитов VO₂. Другими словами, два максимума в распределении кристаллитов VO₂ по размерам порождают ступеньку на нагревной ветви петли. Наличие второй и третьей ступенек на нагревной ветви петли мы связываем с подключением к процессу

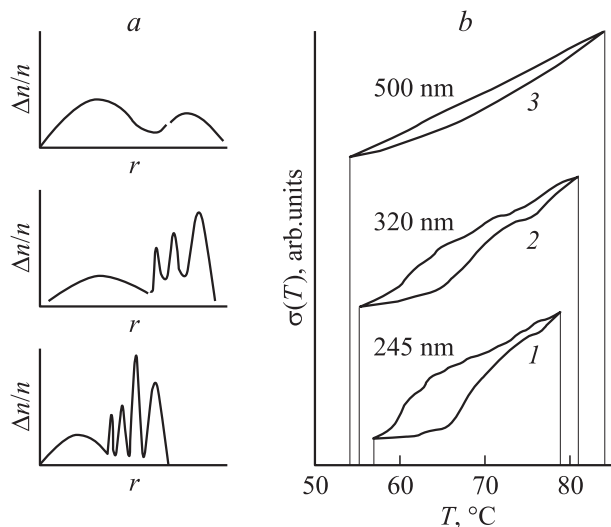


Рис. 3. Схематическое изображение распределения кристаллитов диоксида ванадия по размерам в опаловой матрице (а) и петли термического гистерезиса электропроводности (b) композита опал–VO₂ с диаметром шаров SiO₂ 245 (1), 320 (2), 500 нм (3). Вертикальными линиями (b) отмечены ширины петель гистерезиса.

проводимости групп более мелких кристаллов VO₂, имеющих также фиксированные размеры. На охлаждающей ветви петли тоже наблюдаются ступеньки, которые обусловлены последовательным исключением из процесса кристаллитов разных размеров, что типично для петель термического гистерезиса проводимости диоксида ванадия [4].

Для образца с диаметром шаров $D = 320$ нм ситуация подобна описанной, однако здесь присутствуют закономерно обусловленные отличия. Размер октаэдрических и тетраэдрических пор здесь больше, кристаллиты VO₂ в порах оказываются более крупными, что порождает более узкую петлю гистерезиса в соответствии с уменьшением ширины петли отдельного кристаллита, обратно пропорциональной корню квадратному из поперечного размера кристаллита [4]. Одновременно с этим температурная протяженность петли возрастает по причине увеличения ширины максимумов в распределении кристаллитов по их размерам (рис. 3, а). Заметим, что такое расширение уменьшает разрешаемость ступеней.

Описанная тенденция сохраняется для образца с $D = 500$ нм: петля становится еще уже, температурная протяженность возрастает, разрешаемость ступенек уменьшается. Таким образом, внедрение диоксида ванадия в регулярную матрицу с порами калиброванных размеров позволило наблюдать размерные эффекты в области фазового перехода полупроводник–металл: а именно проявление в проводимости особенностей, обусловленных существованием дискретного набора кристаллитов VO₂ фиксированных размеров.

Авторы благодарят Н.Ф. Картенко за проведение рентгеноструктурных измерений.

Работа поддержана РФФИ (грант № 08-02-00450а), ОФН РАН и проектом PHOREMOST (FP6/2003/IST-2-511616).

Список литературы

- [1] A.S. Barker, jr., H.W. Verleur, H.J. Guggenheim. *Phys. Rev. Lett.*, **17** (17), 1286 (1966).
- [2] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Фазовый переход металл–полупроводник и его применение* (Л., Наука, 1979).
- [3] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. *ФТТ*, **42** (6), 1092 (2000).
- [4] А.В. Ильинский, Ф. Сильва-Андрате, С.Д. Ханин, В.А. Климов, И.О. Тимофеева, Е.Б. Шадрин. *ЖТФ*, **72** (9), 67 (2002).
- [5] R. Lopez, L.A. Boatner, T.E. Haynes, L.C. Feldman, R.F. Haglund, jr. *J. Appl. Phys.*, **92** (7), 4031 (2002).
- [6] R. Lopez, T.E. Haynes, L.A. Boatner, L.C. Feldman, R.F. Haglund, jr. *Phys. Rev. B*, **65**, 224 113 (2002).
- [7] V.G. Golubev, V.Y. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.V. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (14), 2127 (2001).
- [8] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, Р. Бойинк. *ФТП*, **36** (9), 1122 (2002).
- [9] В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. *Кристаллография*, **38** (3), 111 (1993).
- [10] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Шадрин. *ФТТ*, **48** (5), 874 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Conductivity of opal–VO₂ composite at metal–insulator phase transition

E.B. Shadrin, D.A. Kurdyukov, A.V. Ilinskiy, V.G. Golubev

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Dimensional dependence of the form of branches of the thermal hysteresis loop of conductivity in opal–VO₂ composite in the range of metal–insulator phase transition is found out. Observable horizontal step on branches of the loop are defined by collective phase transitions of separate monodisperse groups of VO₂ nanocrystals in opal porous.