

Металлизация гидрированием моноклинной фазы в пленках VO₂

© А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин[¶]

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

(Получена 28 февраля 2011 г. Принята к печати 4 марта 2011 г.)

Показано, что при комнатной температуре в гидрированной пленке диоксида ванадия возникает стабильная металлическая фаза моноклинной симметрии. Это значит, что гидрирование пленки VO₂ инициирует электронный фазовый переход в металлическую фазу, не сопровождающийся структурным переходом в тетрагональную фазу.

Диоксид ванадия — кристаллический материал, испытывающий фазовый переход (ФП) металл–полупроводник 1-го рода [1,2]. При температуре выше критической $T_c = 68^\circ\text{C}$ он представляет собой металл с тетрагональной симметрией решетки. При температуре, меньшей критической T_c , диоксид ванадия переходит в полупроводниковую фазу моноклинной симметрии. Элементарная ячейка решетки VO₂ содержит в себе 2 атома ванадия и 4 атома кислорода. В рамках теории валентных связей следует считать, что в элементарной ячейке VO₂ каждый атом ванадия в результате $3d^24s^14p^3$ -гибридизации образует 6 σ -связей с 6 атомами кислорода, каждый из которых имеет 3 sp^2 -гибридные орбитали (здесь верхние индексы обозначают число орбиталей, участвующих в гибридизации). Координационные числа ионов ванадия и кислорода равны 6 и 3 соответственно.

Три оставшиеся $3d$ -орбитали атома ванадия с одним принадлежащим им электроном не участвуют в процессе образования каркаса σ -связей кислородного октаэдра, однако они играют важную роль при формировании энергетических зон VO₂. Орбитали d_{xz} и d_{yz} ионов ванадия образуют с $2p_z$ -орбиталями ионов кислорода π -связи, которые обуславливают в кристалле π -зону (оси декартовой системы координат ориентированы так, что направление оси Oy совпадает с направлением рутильной оси C_R , тогда как ось Oz перпендикулярна плоскости основания кислородного октаэдра). Это обстоятельство несколько повышает энергию указанных орбиталей по отношению к их положению без учета возможности образования π -связей. По этой причине полностью несвязывающие $d_{x^2-y^2}$ -орбитали иона ванадия аннексируют единственный электрон и образуют с аналогичными орбиталями соседних октаэдров в кристалле цепочки связей металлического типа. Энергетические уровни, соответствующие этим орбиталям, расширяются в наполовину заполненную электронами $3d_{||}$ -зону и обуславливают металлическую проводимость кристалла. Тетрагональная рутильная фаза R содержит, таким образом, параллельные рутильной оси C_R квазиодномерные

цепочки ионов ванадия, находящихся в центре кислородных октаэдров.

При комнатной температуре кристаллическая решетка находится, как указывалось, в моноклинной фазе, которая характеризуется тем, что соседние атомы ванадия, объединив в σ -связь свои единственные свободные электроны на d -орбиталях, образуют пары („спаривание“) и тем самым искажают кристаллическую решетку, понижая ее симметрию от тетрагональной до моноклинной, а в особых случаях (легирование акцепторами, механическое напряжение и др.) и до триклинной T . Расстояние между ионами ванадия внутри пары меньше, чем расстояние между парами — димеризация, поэтому период решетки вдоль цепочки атомов ванадия, параллельной рутильной оси C_R , в 2 раза больше по сравнению с периодом тетрагональной фазы. Вследствие этого $3d_{||}$ -зона распадается на 2 подзоны (разделенные зазором 2.5 эВ) [3], каждая из которых имеет половину количества уровней исходной $d_{||}$ -зоны. Нижняя подзона практически полностью заполнена электронами, верхняя — практически пуста. По этой причине кристалл VO₂ при $T < T_c$ и является полупроводником. Кроме „спаривания“, имеет место „твистование“ атомов ванадия, т.е. смещение атомов в направлениях, взаимно перпендикулярных в альтернированных цепочках и перпендикулярных оси C_R . Такая моноклинная фаза решетки (зигзагообразные цепочки димеров из атомов ванадия) получила обозначение M_1 . Поскольку в этой фазе все ионы ванадия одинаковы и в одной элементарной ячейке 2 иона ванадия, то на одну ячейку в фазе M_1 приходится один димер.

При нагревании происходит последовательное разрушение димеров и моноклинная фаза M_1 переходит в общем случае в триклинную фазу T , затем в изолирующую моноклинную фазу M_2 , содержащую подрешетки двух типов (А и В) [2]. Для фазы M_2 в подрешетке А „спаривание“ атомов ванадия остается, а их „твистование“ исчезает, тогда как в альтернированных цепочках, в подрешетке В, наоборот, „спаривание“ исчезает, а „твистование“ остается. Триклинная фаза T является промежуточной между M_1 и M_2 . При $T = T_c$ оставшиеся σ -связи уже не в состоянии воспрепятствовать развитию

[¶] E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

зародышей новой тетрагональной рутильной металлической фазы R.

В данной работе мы сообщаем о наблюдении в пленках диоксида ванадия необычной низкотемпературной (при $T < T_c$) металлической фазы M_1 моноклинной симметрии в отличие от обычной высокотемпературной (при $T > T_c$) металлической фазы R тетрагональной симметрии. Металлическая фаза M_1 получена в специальных условиях — в результате гидрирования пленки. Эта фаза существует в нанокристаллитах пленки при комнатной температуре, при низких температурах (до 1.6 К) и при повышенной температуре вплоть до завершения структурного ФП решетки VO_2 из моноклинной фазы в тетрагональную при $T_c = 68^\circ\text{C}$.

В качестве образцов в работе использовались тонкие (толщиной d порядка 70 нм) пленки VO_2 , синтезированные методом вакуумного напыления на зеркальном алюминиевом слое, предварительно нанесенном на ситалловую подложку. Использование такого тонкопленочного интерферометра Фабри–Перо позволяет усилить эффект изменения при ФП коэффициента преломления n пленки, а также измерить его изменение по положению минимума или максимума интерференционной полосы в оптическом спектре отражения. Действительно, спектральное положение максимума λ_{\max} или положения минимума λ_{\min} интенсивности отраженной световой волны при интерференции от тонкопленочного интерферометра определяется выражениями

$$2dn \cos \psi = m\lambda_{\max} \quad \text{или} \quad 2dn \cos \psi = m \frac{\lambda_{\min}}{2},$$

где ψ — угол падения, равный 0° ; m — целое число, равное 1 (интерференция низкого порядка).

Поскольку при ФП показатель преломления меняется от 2.5 для низкотемпературной фазы до 2 для

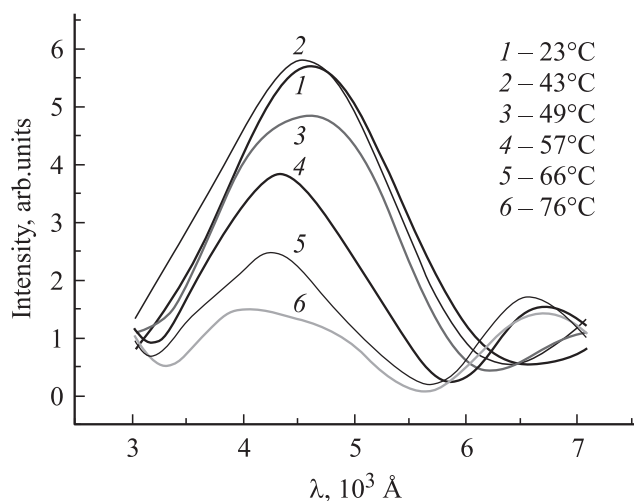


Рис. 1. Кривые спектрального распределения интенсивности отраженного света от тонкопленочного интерферометра на основе VO_2 при нагреве до разных температур (указаны на рисунке).

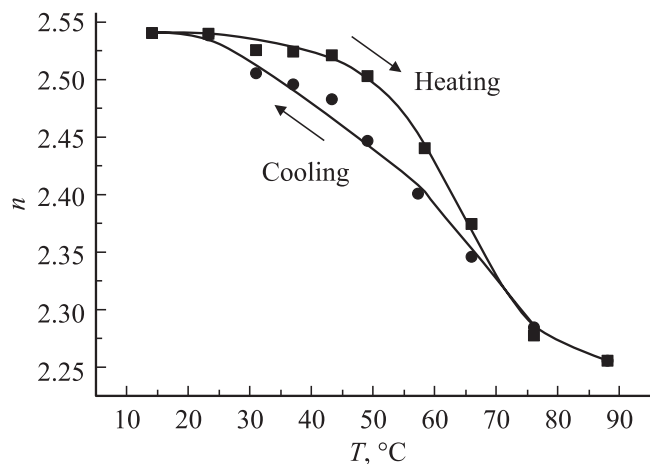


Рис. 2. Термический гистерезис показателя преломления n пленки VO_2 .

высокотемпературной фазы, то и полосы интерференции смещаются при термическом ФП в коротковолновую сторону на значительную величину (рис. 1).

Кривые спектрального распределения интенсивности отраженного света на рис. 1 получены по стандартной методике с использованием монохроматора и фотоэлектронного умножителя. Заметим, что при температурном ФП меняется также цвет пленки в отраженном свете, для некоторых пленок, например, от зелено-голубого до фиолетового, поскольку максимум интерференции смещается от положения $\lambda_{\max} = 490$ нм к $\lambda_{\max} = 420$ нм. Температурная зависимость спектрального положения максимума $\lambda_{\max}(T)$ или минимума $\lambda_{\min}(T)$ интерференционных полос также обладает гистерезисом, характерным для ФП в пленках диоксида ванадия.

На рис. 2 представлена петля гистерезиса коэффициента преломления n пленки, значение которого получено из $\lambda_{\min}(T)$. Заметим, что петля гистерезиса обладает значительной шириной и протяженностью. Связано это с тем, что пленка состоит из большого числа кристаллитов, и для каждого из них необходимо большее или меньшее отступление ΔT от температуры равновесия фаз T_c в зависимости от размера кристаллита пленки и степени его окисления в процессе синтеза пленки [4]. Экспериментально наиболее ярко размерная зависимость формы петли термического гистерезиса проявляется в виде ступенек на нагревной и охлаждающей ветвях петли в опытах по внедрению нанокристаллитов диоксида ванадия в калиброванные пустоты опаловой матрицы [5]. Таким образом, протяженные по температуре ветви суммарной петли гистерезиса состоят из большого числа широких и сдвинутых по температуре относительно друг друга элементарных петель отдельных кристаллитов пленки.

ФП материала из низкотемпературного и низкосимметричного состояния M_1 в высокотемпературное и высокосимметричное R осуществляется согласно схеме,

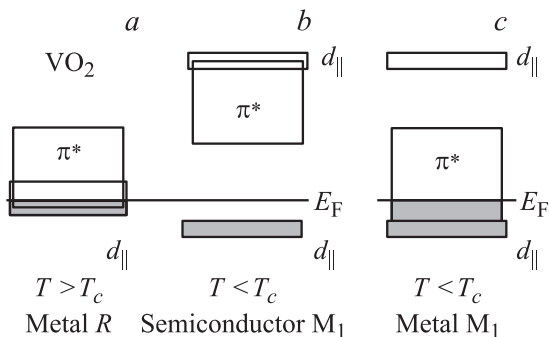


Рис. 3. Схема зон для высокотемпературной R и низкотемпературной M₁ фаз диоксида ванадия (*a, b* — негидрированная пленка, *c* — гидрированная пленка).

представленной на рис. 3, и детально объяснен в работах [3,6,7].

При $T < T_c$ $d_{||}$ -зона расщеплена на две одинаковые по числу уровней $d_{||}$ -подзоны, причем нижняя подзона почти полностью заполнена электронами, а верхняя, благодаря наличию между ними щели 2.5 эВ, практически пуста (рис. 3, *b*). Кроме $d_{||}$ -зоны, схема включает так называемые π -зоны, образованные из π -орбиталей атомов ванадия и атомов кислорода. Нижняя π -зона, полностью заполненная электронами, находится внизу по энергии и на рис. 3 не представлена. Верхняя π^* -зона практически пуста и расположена выше нижней $d_{||}$ -подзоны на 0.7 эВ [3]. По аналогии с полупроводниками эти зоны можно считать зоной проводимости и валентной зоной, а вещество — полупроводником с запрещенной зоной 0.7 эВ. Повышение температуры не только увеличивает концентрацию электронов в π^* -зоне благодаря их термическому перебросу из $d_{||}$ -подзоны, но и приводит к уменьшению энергетического зазора между π^* -зоной и нижней $d_{||}$ -подзоной за счет корреляционных эффектов и тем самым к проявлению действия положительной обратной связи между заселенностью и положением обеих зон.

Укажем, что приведенные рассуждения имеют под собой твердое теоретическое обоснование, полученное в 2007 г. [8] и окончательно разработанное в 2010 г. [9]. А именно установлено, что в плотности состояний открывается щель ~ 0.7 эВ, $3d_{||}$ -зона расщепляется на 2 подзоны на расстоянии 2.5 эВ и π^* -зона опускается вниз с увеличением в ней концентрации электронов.

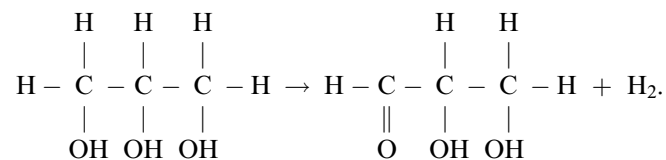
Если при этом произойдет „касание“ π^* -зоной нижней $d_{||}$ -подзоны, то такое касание будет завершающим этапом перехода Мотта, т.е. электронным ФП, при котором заметно изменяются проводимость материала и его оптические константы. Таким образом, в этом случае может возникнуть новая моноклинная металлическая фаза, независимо от того, произошел ли структурный ФП. При дальнейшем увеличении температуры продолжает уменьшаться число электронов в нижней $d_{||}$ -подзоне, все большее число σ -связей в димерах

оказывается разрушенным. При этом начинается также процесс возврата ионов ванадия в центры оснований октаэдров. Сам процесс возврата протекает под влиянием сил, порождаемых валентными σ -связями каркаса кислородного октаэдра и упомянутыми выше π -связями в этом каркасе. Одновременно исчезает расщепление $d_{||}$ -зоны на 2 подзоны, появляется металлическая проводимость теперь уже по $d_{||}$ -зоне в тетрагональной фазе (рис. 3, *a*). Из сказанного вытекает, что термическое заполнение электронами верхней π^* -зоны и опустошение $d_{||}$ -подзоны провоцируют (являются „необходимым“ условием) структурный ФП из низкосимметричного M₁ в более высокосимметричное состояние R, который происходит при критической температуре $T_c = 68^\circ\text{C}$.

Дополнительная информация о структурном ФП содержится в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС). Для пленки диоксида ванадия при повышении температуры от 14 до 70°C хорошо прослеживается последовательное изменение вида спектров КРС: падает интенсивность линий, характерных для моноклинной фазы, и возрастает бесструктурный фон, характерный для тетрагональной фазы (см. рис. 4).

Сделанное выше утверждение о первичной роли электронных переходов в VO₂ становится более очевидным, если производить раздельное воздействие на π^* - и $d_{||}$ -подзоны, например, заполнением их электронами доноров или уменьшением в них электронов при введении акцепторов. В частности, гидрирование пленок VO₂ является эффективным методом легирования электронами, т.е. атомы водорода играют роль доноров.

Гидрирование пленок в настоящей работе осуществлялось выдержкой образца в нагретом глицерине. Проникновение водорода в пленку диоксида ванадия происходило из термически распадающегося глицерина. Распад глицерина происходит по схеме:



Атомарный водород, образующийся на поверхности зерна пленки благодаря каталитическим свойствам V₂O₅, присутствующего в небольших количествах на поверхности зерен пленки VO₂, проникает в кристаллит за счет диффузии, которая в металлической фазе VO₂ довольно велика [6]. Время выдержки и температура глицерина варьировались в зависимости от желаемой степени гидрирования. Дегидрирование проводилось нагревом и длительной выдержкой гидрированного образца при высокой температуре (100°C), при которой все зерна пленки переходят в металлическое состояние. Мы считаем, что проникновение и выход водорода в высокотемпературную тетрагональную фазу VO₂ более эффективен, чем в низкотемпературную моноклинную фазу. За время эксперимента водород не успевает выйти.

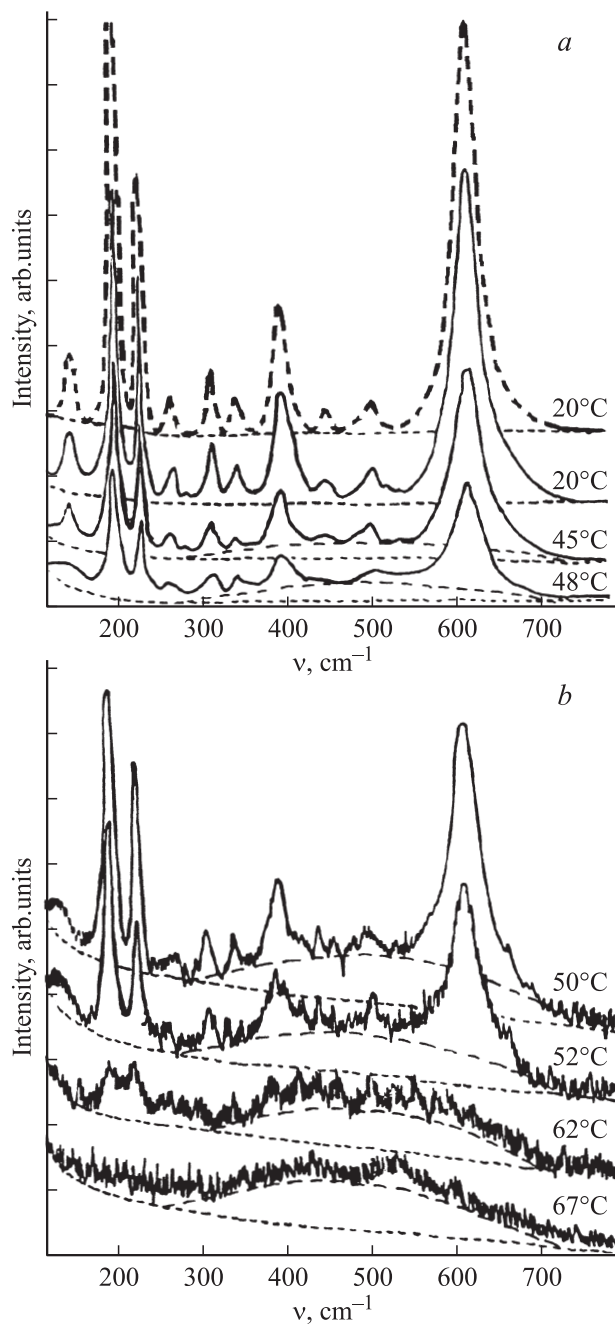


Рис. 4. Изменение спектра комбинационного рассеяния света (КРС) от пленки VO_2 при ее нагреве от комнатной температуры до температуры структурного фазового перехода. Для сравнения верхняя пунктирная кривая на рис. *a* — спектр КРС от гидрированной пленки.

На рис. 5 представлено спектральное распределение интенсивности света в интерференционной полосе для негидрированной и гидрированной пленки при комнатной температуре — кривые 1, 3 (20°C) и при высокой температуре — кривые 2, 4 (90°C), для которой заведомо все кристаллические зерна пленки перешли в результате термического структурного ФП в тетрагональную фазу.

Гидрирование приводит к смещению интерференционных (светлой и темной) полос в коротковолновую сторону спектра, а сильное гидрирование почти к такому же максимальному смещению, что и нагрев негидрированной пленки до 90°C . Для гидрированной пленки также характерен гистерезис температурной зависимости спектрального положения интерференционной полосы, однако петля гистерезиса сдвинута в этом случае в сторону меньших температур. Тем не менее она расположена выше комнатной температуры, что говорит о том, что при комнатной температуре структурный ФП еще не произошел.

Области слабого и сильного гидрирования могут быть хорошо визуализированы в виде характерных рисунков (пятен) разного цвета (от синего до фиолетового на общем зелено-голубом фоне). Такая визуализация достигается тем, что интерференционная картина в этих областях смещается в коротковолновую сторону в меньшей или большей степени при гидрировании отдельных частей поверхности пленки. При понижении температуры образца видимость областей слабого гидрирования пропадает, тогда как области сильного гидрирования остаются хорошо различимы вплоть до температуры ниже жидкого гелия (1.6 К).

В то же время для гидрированной пленки спектр КРС, характеризующий моноклинную фазу, никак не зависит от степени легирования, т.е. никаких структурных изменений кристаллической решетки при гидрировании не происходит, несмотря на сильные изменения оптических констант и электропроводности пленки. Для сравнения на рис. 4 приведена кривая спектрального распределения КРС от сильно гидрированной пленки при 20°C — верхняя выделенная пунктиром кривая на рис. 4, *a*.

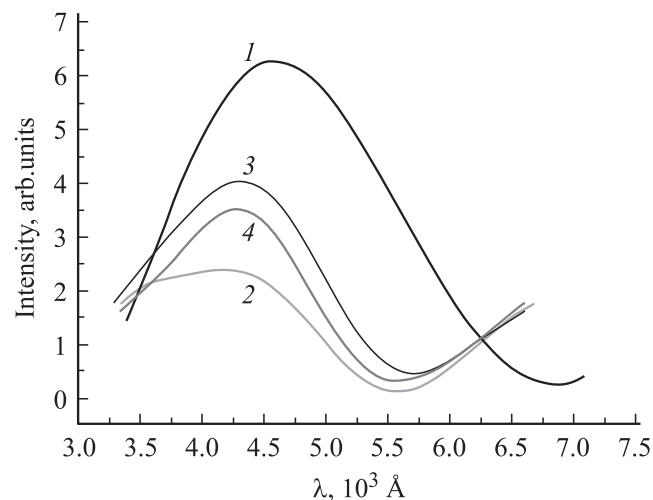


Рис. 5. Кривые спектральные распределения интенсивности отраженного света от тонкопленочного интерферометра на основе VO_2 : 1 — негидрированная пленка при $T = 20^\circ\text{C}$, 2 — негидрированная при $T = 90^\circ\text{C}$, 3 — гидрированная при $T = 20^\circ\text{C}$, 4 — гидрированная при $T = 90^\circ\text{C}$.

Структурный ФП из моноклинной фазы в тетрагональную происходит при пониженных температурах по сравнению с $T_c = 68^\circ\text{C}$ для ФП в негидрированной пленке. Это связано с тем, что π^* -зона при гидрировании энергетически расположена ниже вследствие корреляционных эффектов из-за повышенной концентрации в π^* -зоне электронов, обусловленной не только дополнительными электронами доноров — внедренных в пленку атомов водорода, но и дополнительным термическим забросом электронов из нижних зон. При достаточно сильном гидрировании π^* -зона касается нижней $d_{||}$ -подзоны, что и является объяснением основного результата данной работы (рис. 3, с). Таким образом, при низкой (комнатной) температуре при достаточно сильном гидрировании удастся создать стабильную моноклинную металлическую фазу, другими словами, совершить и фиксировать в пленке диоксида ванадия чисто электронный переход Мотта, не сопровождающийся, как показывают спектры КРС, структурным ФП.

В свете сказанного понятны также и результаты по глубокому охлаждению образцов. При понижении температуры уменьшается термическое заполнение электронами π^* -зоны. При слабом гидрировании такое уменьшение приводит к тому, что π^* -зона „всплывает“, что в свою очередь приводит к увеличению запрещенной зоны и, как следствие, к изменению оптических констант, в частности к увеличению показателя преломления n и смещению по этой причине интерференционной картины в длинноволновую сторону по отношению к спектру I на рис. 5, т.е. к исчезновению цветных пятен на поверхности пленочного интерферометра в областях слабого гидрирования. При сильном гидрировании из-за большого числа электронов от доноров отрыв π^* -зоны от $d_{||}$ -подзоны невозможен даже при полном ее опустошении термическими электронами, ввиду того что концентрация электронов от доноров достаточна для „удержания“ зоны π^* в крайнем нижнем положении, и область сильной металлизации пленки гидрированием остается видимой и при очень низких температурах.

В заключение еще раз подчеркнем роль электронных процессов в ФП полупроводник–металл. Она заключается в заполнении (температурном, световом или в результате гидрирования, легирования или инжекции) электронами π^* -зоны, в опускании π^* -зоны по энергии из-за корреляционных эффектов вплоть, возможно, до ее касания нижней $d_{||}$ -подзоны. В любом случае она заключается также в изменении оптических констант (коэффициентов поглощения и преломления) и в увеличении концентрации носителей заряда в π^* -зоне (электронов) и в $d_{||}$ -подзоне (дырок), что приводит к заметному увеличению электропроводности вещества. Такой переход к новому „металлическому“ моноклинному состоянию является электронным переходом Мотта, его начало предшествует структурному ФП, а сам переход Мотта инициирует структурный ФП при $T_c = 68^\circ\text{C}$. Заметим, что возникновение моноклинной металлической фазы при температурах ниже T_c , так

называемой МСМ (monoclinic and correlated metal) фазы [10], наблюдалось не только в настоящей работе при гидрировании диоксида ванадия, но и при всестороннем сжатии монокристаллов [11], а также при создании кислородных вакансий донорного типа в пленках VO₂ при их облучении пучком электронов низкой энергии [4]. В [4] особо подчеркивалось, что созданная электронным пучком металлизация пленки сохраняется до 1.6 К, и переход Мотта играет определяющую (первичную) роль при ФП полупроводник–металл. Мы полагаем также, что именно электронный переход Мотта является ответственным за сверхбыструю ответную реакцию оптических констант диоксида ванадия на импульсное фотовозбуждение в опытах по пассивной синхронизации мод [4] и фемтосекундной спектроскопии [12–14], тогда как структурный ФП протекает значительно медленнее (за времена порядка пикосекунд) [12].

Список литературы

- [1] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnovskii. *Vanadiumdioxide* (Berlin, Akademic-Verlag, 1983).
- [2] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Фазовый переход металл–полупроводник и его применение* (Л., Наука, 1979).
- [3] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi. *Phys. Rev. B*, **41**, 4993 (1990).
- [4] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский. *ФТТ*, **42**, 1092 (2000).
- [5] Е.Б. Шадрин, Д.А. Курдюков, А.В. Ильинский, В.Г. Голубев. *ФТП*, **43**, 110 (2009).
- [6] А.В. Ильинский, В.М. Капралова, Е.Б. Шадрин. *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ*, № 6 (67), 103 (2008).
- [7] А.В. Ильинский, С.Д. Ханин, Е.Б. Шадрин. *Науч. журн. „Известия им. А.И. Герцена“*, № 11 (79), 61 (2009).
- [8] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 266 402 (2007).
- [9] Hong Jiang, R.I. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, **82**, 045 108 (2010).
- [10] Hyun-Tak Kim, Yong-Wook Lee, Bong-Jun Kim, Byung-Gyu Chae, Sun Jin Yun, Kwang-Yong Kang, Kang-Jeon Han, Ki-Ju Yee, Yong-Sik Lim, arXiv:cond-mat/0608085v1 [cond-mat.str-el] (2006).
- [11] E. Arcangeletti, L. Baldassarre, D. Di Castro, S. Lupi, L. Malavasi, C. Marini, A. Perucchi, P. Postorino. arXiv:cond-mat/0611281v1 [cond-mat.mtrl-sci] (2006).
- [12] A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H.H. Chong, J.C. Kieffer, R.W. Schoenlein. *Phys. Rev. B*, **70**, 161 102(R) (2004).
- [13] C. Kübler, H. Ehrke, R. Huber, R. Lopez, A. Halabica, R.F. Haglund, jr., A. Leitenstorfer. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 116 401 (2007).
- [14] D.A. Mazurenko, R. Kerst, J.I. Dijkhuis, A.V. Akimov, V.G. Golubev, A.A. Kaplyanskii, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 041 114 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Protonic metallization of monoclinic phase in VO₂-films

A.V. Ilinskiy, O.E. Kvashenkina, E.B. Shadrin

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

Abstract It is shown, that at room temperature in a hydrogenated vanadium dioxide film owing to an electronic correlation a stable metal phase of monoclinic symmetry arises. It means, that hydrogenation of film VO₂ initiates electronic phase transition to the metal phase, not accompanying with structural transition to the tetragonal phase.