

УДК 534.2:539.2

©1995

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК И МОНОКРИСТАЛЛОВ V_2O_3 В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН

Е.Н.Боборыкина, С.Е.Никитин, Ф.А.Чудновский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Поступило в Редакцию 6 июля 1994 г.

Исследовано акустоэлектронное взаимодействие в пленках и монокристаллах V_2O_3 в интервале температур 80–450 К, включающем область фазового перехода металл–антиферромагнитный изолятор (ФПМ \rightleftharpoons АФИ) и область высокотемпературных аномалий. Измерены температурные зависимости поглощения и изменения скорости поверхностных акустических волн (ПАВ). Обнаружен максимум в температурных зависимостях поглощения и изменения скорости ПАВ в области ФПИ \rightleftharpoons АФИ. В области температур 350–450 К наблюдались гистерезисные изменения скорости ПАВ. Проведено сравнение экспериментальных зависимостей с теорией акустоэлектронного взаимодействия в тонких слоях.

Интерес к исследованию свойств V_2O_3 связан с фазовыми переходами (ФП), происходящими в этом материале. Так, при фазовом переходе металл–антиферромагнитный изолятор (ФПМ \rightleftharpoons АФИ) в интервале температур 160–173 К сопротивление скачком изменяется на восемь порядков [^{1–3}]. В районе 400–600 К наблюдаются аномалии, связанные с существованием закритической области. Однако механизм ФП в V_2O_3 до сих пор остается неясным. Ценную информацию о механизме ФП может дать изучение акустоэлектронного взаимодействия (АЭВ) в области ФП.

Значительные объемные изменения при ФП [²], приводящие к растрескиванию, позволяют надежно проводить исследование на монокристаллических образцах только выше температуры ФП ($T_c = 173$ К). Использование тонких пленок V_2O_3 , нанесенных на подложку с родственной кристаллической структурой, позволяет значительно расширить температурный диапазон и исследовать область ФПМ \rightleftharpoons АФИ.

В настоящей работе исследовано АЭВ в пленках и монокристаллах V_2O_3 в области методом поверхностных акустических волн (ПАВ). Высококачественные, стехиометрические монокристаллы V_2O_3 были получены методом холодного тигля (skull melting method) в лаборатории проф. Хенига (Honig, Purdue University, In., USA).

1. Получение пленок V_2O_3

Тонкие пленки V_2O_3 наносились на подложки из поликристаллического Al_2O_3 , имеющего близкие к V_2O_3 параметры решетки. Образцы были получены двумя способами. При обоих способах первоначальные пленки наносились на подложки методом магнетронного распыления на постоянном токе. Для получения исходных пленок использовалась мишень из чистого ванадия (99.99%), диаметром 56 мм. Напыление проводилось в атмосфере аргон-кислород при соотношении $Ar/O_2 = 10 : 1$ при общем давлении 10^{-2} Торг. Для лучшей адгезии растущей пленки подложка нагревалась в процессе нанесения до 823 К.

Полученные пленки имели толщину 2000 Å. Удельное сопротивление полученных пленок V_2O_3 ρ измерялось 4-х зондовым способом. Исходные пленки обладали металлическим ходом сопротивления ($\rho = 3-5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$), сменявшимся при 200–220 К полупроводниковой зависимостью. Обработка этих пленок в атмосфере сухого водорода ($P_{H_2O} = 10^{-3}$ Торг) при 850 К не приводила к изменению сопротивления пленки. Поэтому можно предположить, что эти пленки имели дефицит кислорода.

Для достижения стехиометрии исходные пленки обрабатывались в атмосфере H_2/H_2O . Изменяя соотношение парциальных давлений P_{H_2}/P_{H_2O} и температуру, можно было сдвигать равновесные химические реакции между пленкой оксида ванадия и газовой фазой и изменять стехиометрию пленки по кислороду [4–6].

При первом способе исходные пленки обрабатывались в течение 20–30 min в атмосфере водорода и паров воды с соотношением парциальных давлений $P_{H_2}/P_{H_2O} = 300 : 3$ при температуре 723 К. Общее давление составляло 320 Торг. Пленки имели растянутый по температуре и сдвинутый в область низких температур ФПМ \rightleftharpoons АФИ со скачком удельного сопротивления $\rho_i/\rho_m = 3 \cdot 10^1$ (рис. 1, кривая ρ_1). Пленки со значительными скачками ρ при ФПМ \rightleftharpoons АФИ были получены вторым способом. В этой методике исходные пленки доокислялись в атмосфере паров воды ($P_{H_2O} = 10$ Торг) до V_2O_5 при температуре 773 К. Далее пленки восстанавливались в атмосфере сухого водорода ($P_{H_2} = 10^{-3}$ Торг) при температуре 823 К. Зависимости $\rho(T)$ для таких пленок показаны на рис. 1 (кривая ρ_2). Пленки, полученные вторым способом, имели при ФПМ \rightleftharpoons АФИ весьма большой скачок сопротивления ($\rho_i/\rho_m = 2 \cdot 10^5$). Для этих пленок энергия активации в изолирующей фазе ΔE , рассчитанная из зависимости $\rho(T)$, равнялась 0.28 ± 0.01 eV, что находится в хорошем согласии с величиной ΔE для монокристаллов V_2O_3 [2].

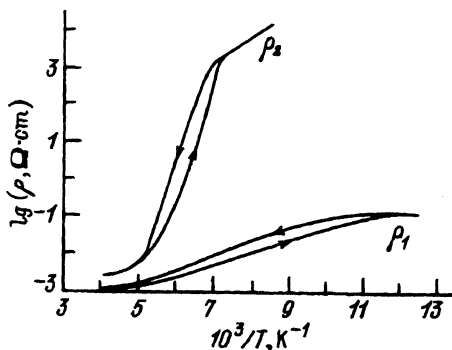


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ пленок V_2O_3 : ρ_1 — пленки, полученные первым способом, ρ_2 — пленки, полученные вторым способом.

2. Акустические измерения

Для исследования АЭВ методом ПАВ использовались структуры: пьезокристалл LiNbO_3 yz -среза/пленка V_2O_5 /подложка Al_2O_3 и пьезокристалл LiNbO_3 yz -среза/монокристалл V_2O_5 .

Измерения коэффициента поглощения α и относительного изменения скорости $\Delta V/V$ ПАВ проводились в импульсном режиме с использованием 3-х встречно-штыревых преобразователей на основной частоте 86 МГц. Для измерений изменения скорости использовался метод импульсной интерференции, отличающийся высокой точностью [7].

При нашем способе исследуемый образец прижимался к пьезоэлектрической подложке, поэтому основную роль играло акустоэлектрическое воздействие (вклад акустомеханического воздействия считался малым) (рис. 2, а). Плавное изменение температуры достигалось продувкой паров жидкого азота.

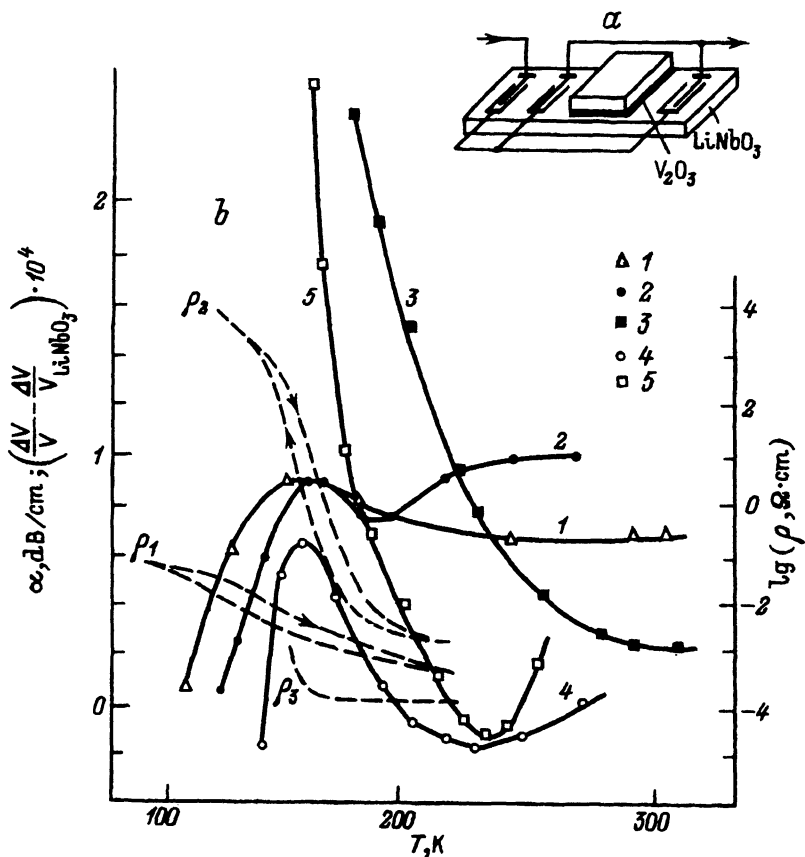


Рис. 2. Структура для акустических измерений (а) и температурные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(T)$ и относительного изменения скорости $\Delta V/V(T)$ ПАВ в области ФПМ \approx АФИ (б).

1 — $\alpha(T)$ для пленки ρ_1 , 2 — $\alpha(T)$ и 4 — $\Delta V/V(T)$ для пленки ρ_2 , 3 — $\alpha(T)$ и 5 — $\Delta V/V(T)$ для монокристалла ρ_3 .

Зависимости $\alpha(T)$ в области низких температур представлены на рис. 2, *b*. Кривая 1 и кривая ρ_1 соответствуют пленке со скачком $\rho_1/\rho_m = 3 \cdot 10^1$, кривая 2 и кривая ρ_2 — пленке со скачком $5 \cdot 10^5$, кривая 3 и кривая ρ_3 — монокристаллу V_2O_3 .

Зависимости изменения скорости ПАВ от температуры также приведены на рис. 2, *b*. Кривая 4 соответствует пленке со скачком $2 \cdot 10^5$, кривая 5 — монокристаллу.

В пленках в начале ФП наблюдается незначительный рост $\alpha(T)$ и резкое уменьшение в конце ФП. Отметим, что изменение $\alpha(T)$ при ФП практически не зависит от величины скачка $\rho(T)$. В то же время наблюдается корреляция температур начала и конца ФП в зависимостях $\alpha(T)$ и $\rho(T)$. Изменение скорости в пленках в области ФП имеет выраженный максимум. В монокристаллах рост $\Delta V/V$ и α начинается при $T = 240-250$ К.

Также была исследована область высокотемпературных аномалий (300-450 К). На рис. 3, *b* показано изменение скорости в пленках (кривая 1) и монокристаллах (кривая 2) от температуры. С повышением температуры наблюдался резкий рост $\Delta V/V$ начиная с 390 К. Обратный температурный ход сопровождался гистерезисными явлениями. Ширина петли гистерезиса в пленках составляла ~ 40 К. В монокристаллах гистерезис был шире (максимальная ширина петли гистерезиса составляла приблизительно 60 К). В области температур 380-405 К также наблюдались аномалии в зависимостях удельного сопротивления пленки $\rho_1''(T)$ и монокристалла $\rho_2''(T)$ (рис. 3, *b*). Эти аномалии вы-

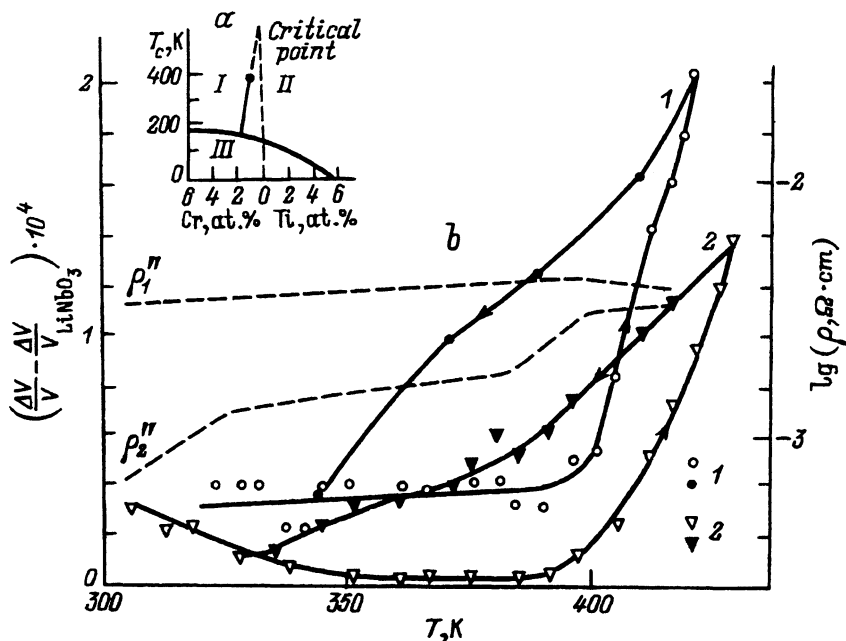


Рис. 3. Фазовая диаграмма V_2O_3 [3] и температурные зависимости относительного изменения скорости $\frac{\Delta V}{V}(T)$ ПАВ и удельного сопротивления пленок и монокристаллов V_2O_3 $\rho''(T)$ в области высокотемпературных аномалий (*b*).

1 — $\frac{\Delta V}{V}(T)$ и ρ_1'' для пленки, 2 — $\frac{\Delta V}{V}(T)$ и ρ_2'' — для монокристалла. I — изолятор, II — металл, III — антиферромагнитный изолятор.

ражались в изменении наклонов кривых $\rho''(T)$. Отметим, что в монокристалле конец петли гистерезиса зависимости $\Delta V/V$ совпадал с изменением наклона кривой $\rho_2''(T)$ при температуре 340 К.

3. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные по АЭВ в областях ФП в V_2O_3 можно сравнить с теорией АЭВ в тонких проводящих слоях. На рис. 4 представлены теоретическая (кривая 2) и экспериментальная (кривая 1) зависимости коэффициента поглощения $\alpha(T)$ для области ФПМ \rightleftharpoons АФИ. Теоретическая кривая рассчитывалась по формуле [8]

$$\alpha = \frac{K^2 \omega \varepsilon_p}{2 v \varepsilon_p + 1} \frac{(1/v\varepsilon_0(\varepsilon_p + 1)R_0)}{1 + (1/v\varepsilon_p(\varepsilon_p + 1)R_0)^2},$$

где $K^2 = 0.048$ — коэффициент электромеханической связи, $\varepsilon_p = 50\varepsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость, $V = 3.5 \cdot 10^5$ см/с — скорость ПАВ (для $LiNbO_3$ yz -среза), R_0 — поверхностное сопротивление V_2O_3 , измеренное 4-х зондовым методом, ω — циклическая частота. Видно, что в области выше начала перехода экспериментальное значение $\alpha(T)$ больше расчетного. Расчетная кривая имеет сильный максимум в области ФПМ \rightleftharpoons АФИ. Экспериментальная кривая также имеет максимум при ФПМ \rightleftharpoons АФИ, однако его величина существенно меньше. Кроме того, экспериментальная зависимость незначительно сдвинута в область высоких температур по отношению к расчетной. Наблюдаемые различия можно связать с образованием неравновесных зародышей новой фазы до перехода и с сосуществованием двух фаз в области ФПМ \leftrightarrow АФИ, что не учитывалось при расчете [9]. Высокотемпературные гистерезисы $\Delta V/V$ в пленках и монокристаллах трудно прямо связать со слабыми аномалиями $\rho''(T)$. Однако в соответствии с фазовой диаграммой для чистого V_2O_3 (рис. 3, а) [3] в области 400 К (критическая точка) могут образовываться зародыши новой фазы. Поэтому увеличение скорости ПАВ можно связать с появлением таких зародышей.

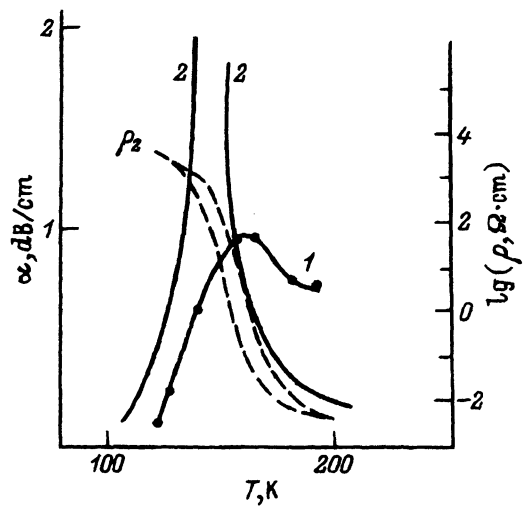


Рис. 4. Экспериментальная и расчетная зависимости коэффициента поглощения $\alpha(T)$ ПАВ в пленке в области ФПМ \rightleftharpoons АФИ. 1 — экспериментальная зависимость, 2 — расчет по формуле [8]. ρ_2 — температурная зависимость удельного сопротивления пленки.

В заключение сформулируем основные результаты.

1. Впервые измерены температурные зависимости поглощения и изменения скорости ПАВ в пленках и монокристаллах V_2O_3 в широком интервале температур ($T = 80-450$ K), включающем ФПМ \rightleftharpoons АФИ и область высокотемпературных аномалий.

2. Впервые исследована фаза антиферромагнитного изолятора в пленках V_2O_3 методом ПАВ.

3. В области ФПМ \rightleftharpoons АФИ наблюдалось качественное согласие между экспериментальными и теоретическими температурными зависимостями поглощения ПАВ. В то же время для количественного описания температурных зависимостей поглощения ПАВ необходимо учитывать появление зародышей новой фазы.

Авторы благодарят проф. Дж. М. Хенига (J.M. Honig) и докт. П. Меткелф (P. Metcalf) (Purdue University, In., USA) за любезно предоставленные монокристаллы V_2O_3 .

Список литературы

- [1] Honig J.M., Spalek J. // Proc. Indian. natn. Si. Acad. A. 1986. V. 52. N 1. P. 232-264.
- [2] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [3] Mohana Yethiraj. // J. Sol. State Chem. 1990. V. 88. P. 53-69.
- [4] Ryabova L.A., Serbinov I.A., Darevsky A.S. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 427-429.
- [5] Rozgony G.A., Polito W.J. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. P. 56-57.
- [6] Case F.C. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1991. V. 9. N 3. P. 461-465.
- [7] Труэлл Р., Эльбаум И., Ник Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972.
- [8] Ingebregtsen K.A. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 454-459.
- [9] Андрианов Г.О., Дричко И.Л. // ФТТ. 1980. Т. 29. С. 2777-2782.