

УДК 546.78 ; 537.311

## ДЕФЕКТЫ НЕСТЕХИОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $WO_3$

*В. С. Грунин, В. Л. Макаров, И. Б. Патрина, М. В. Разумеенко*

Методом химических транспортных реакций получены монокристаллы  $WO_{3-x}$  с малым отступлением от стехиометрического состава  $WO_3$ . Исследована температурно-частотная зависимость проводимости монокристаллов. Обсуждается модель, связывающая электрические свойства полученных монокристаллов с наличием в них протяженных дефектов типа плоскостей кристаллографического сдвига. Рассмотрены механизмы переноса заряда в различных температурных областях и в зависимости от степени кислородной нестехиометрии. Резкое изменение проводимости вблизи  $\sim 250$  К обусловлено разрывом связей в парах  $W^{5+}-W^{5+}$  протяженных дефектов  $WO_{3-x}$ .

Согласно обычной зонной схеме, оксид  $WO_3$  — изолятор с широкой запрещенной зоной  $\sim 3$  эВ [1]. Однако проводимость номинально беспримесных монокристаллов довольно высока и имеет полупроводниковый или металлический характер в зависимости от температуры [2]. Это связано с дефектами и, по-видимому, в первую очередь с дефицитом кислорода. Известно, что преобладающими дефектами нестехиометрии в  $WO_{3-x}$  уже при малых  $x \sim 0.0001$  являются дефекты протяженного типа — плоскости кристаллографического сдвига [3]. Однако дефекты этого типа рассматриваются только как второстепенный фактор, косвенно влияющий на проводимость. В настоящей работе сделана попытка связать электропроводность  $WO_3$  при малом отступлении от стехиометрии с плоскостями кристаллографического сдвига (ПКС) монокристаллов.

### 1. Эксперимент

Монокристаллы  $WO_3$  номинально чистые, а также с примесями Na, K, Ti, V, Nb и Ta получены методом химических транспортных реакций при температуре  $\sim 1220$  К с использованием  $TeCl_4$  в качестве транспортера. Примеси вводились в исходную шихту марки осч-7-3 в виде оксидов в количествах 0.1—0.5 мол.%. Для получения беспримесных кристаллов использовалась также шихта осч-11-2.

В огранке всех монокристаллов хорошо проявляются плоскости {001}. Максимальные размеры кристаллов  $10 \times 5 \times 5$  мм, окраска ярко-желтая для монокристаллов с примесями Ti, Nb и Ta и темно-зеленая для беспримесных и с примесями Na и K. Все монокристаллы двойниковые, домены развернуты на  $90^\circ$  в плоскости [001].

Измерение проводимости осуществлялось на постоянном и переменном токах в диапазоне частот 50 Гц—10 МГц в температурном интервале 130—330 К.

По величине проводимости все монокристаллы могут быть разделены на две группы. Кристаллы без примесей, а также с примесями Na и K имеют при комнатной температуре проводимость  $\sim 10^{-9} \div 10^{-11}$  Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ , монокристаллы с примесями Ti, V, Nb и Ta  $\sim 10^{-10} \div 10^{-12}$  Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ .

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования кристаллов только первой группы. Они различаются по характеру температурной

зависимости проводимости (рис. 1, а, б). Монокристаллы без примесей из шихты марки осч-11-2 при пониженных температурах от комнатной до 220—225 К имеют проводимость металлического типа, затем  $\sigma$  уменьшается скачком на 2—3 порядка величины для разных образцов и при дальнейшем понижении температуры имеет полупроводниковый характер. Для монокристаллов из шихты осч-7-3 вблизи комнатной температуры проводимость также металлического типа. При понижении температуры наблюдаются два скачка — при температурах для разных образцов 235—255 и 220—230 К при охлаждении и 280—295 и 245±1 К при нагревании.

Кристаллы, полученные из шихты осч-7-3 с примесью Na, имеют кривую  $\sigma(T)$ , аналогичную монокристаллам из недопированной шихты осч-11-2. Примесь K к шихте осч-7-3 мало влияет на величину и характер температурной зависимости  $\sigma$  (рис. 1, б).

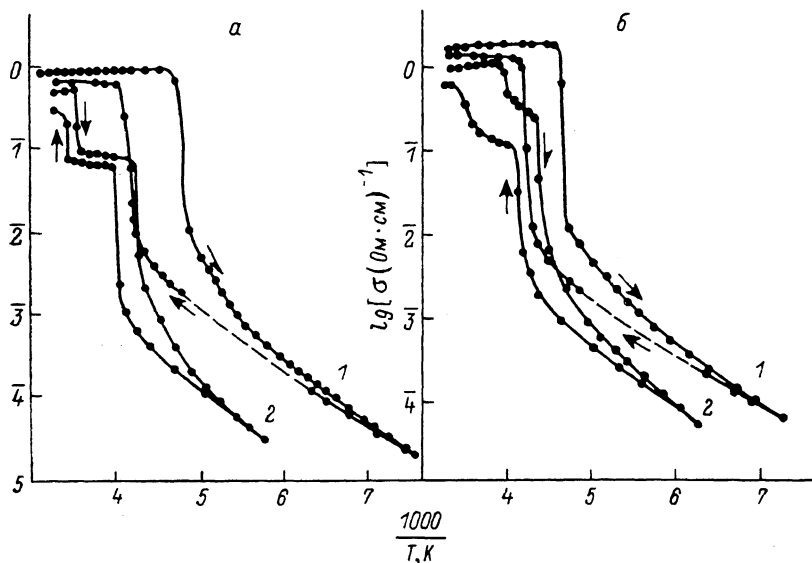


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности для различных монокристаллов  $WO_3$ .

а — из шихты осч-11-2 (1) и осч-7-3 (2); б — из шихты осч-7-3, допированные Na (1) и K (2).

В температурном интервале 130—200 К значение энергии активации проводимости  $\sim 0.15 \div 0.20$  эВ для разных образцов, при этом монокристаллы с меньшей проводимостью имеют большую энергию активации.

Наряду с синтезом при температуре  $\sim 1220$  К нами проводился синтез монокристаллов при более низких температурах  $\sim 770 \div 970$  К. В результате получены монокристаллы желтого цвета с проводимостью на 5—6 порядков ниже, чем при высокотемпературном синтезе. Рентгеновские данные, а также данные химического анализа монокристаллов, полученных при разных температурах, полностью совпадают.

Температурно-частотная зависимость  $\sigma$  монокристаллов  $WO_3$  в частотно-зависимой области имеет вид

$$\sigma(\omega) \sim \omega^{0.8 \pm 0.1}.$$

С повышением температуры частота, выше которой начинается частотная зависимость проводимости, возрастает (рис. 2).

## 2. Обсуждение результатов

Согласно [2], в диапазоне 130—330 К номинально стехиометрические монокристаллы  $WO_3$  имеют два скачка проводимости, которые связываются с двумя фазовыми переходами:  $P_{2/n} \rightarrow PI$  и  $PI \rightarrow P_c$  соответственно. Однако убедительного объяснения резких изменений, а также металличе-

ского характера проводимости монокристаллов  $WO_3$  при  $T \geq 300$  К дано не было. Вызывают сомнения и сами рентгеновские данные, позволяющие, например, трактовать низкотемпературную фазу  $WO_3$  как в моноклинном, так и в триклинном базисах с одинаковой достоверностью [4]. Высокоомные монокристаллы  $WO_3$  с проводимостью  $10^{-5}—10^{-12}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ , а также кристаллы, характеризующиеся одним скачком в температурной зависимости  $\sigma$ , получены впервые.

В невозмущенной структуре  $WO_3$  октаэдры  $WO_6$  соединяются только вершинами [5]. Начальная стадия восстановления связана с ПКС типа [120] и [210] [2], в которых уменьшение отношения O/W осуществляется за счет связей соседних октаэдров через общее ребро (рис. 3). При этом появляются электроны, не участвующие в связях и образующие пары типа биполяронов, с которыми в ряде работ [2, 6, 7] связывается проводимость  $WO_3$ .

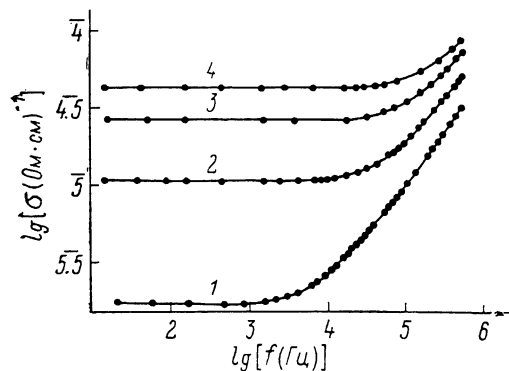


Рис. 2. Температурно-частотная зависимость проводимости монокристаллов  $WO_3$  (образец 2; рис. 1, а).

Т, К: 1 — 149, 2 — 171, 3 — 184, 4 — 191.

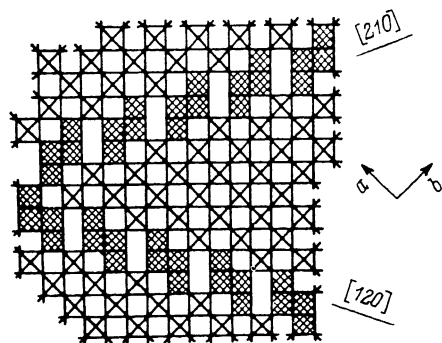


Рис. 3. Фрагмент структуры  $\delta WO_{3-x}$ , содержащей плоскости кристаллографического сдвига [210] и [120] (схема).

По мнению авторов, эти носители локализованы в основной решетке кристалла, а протяженные дефекты рассматриваются только как дополнительное возмущение. В такой модели плоскости положительно заряжены по отношению к кристаллу и создают сильные электростатические поля, что делает состояние носителей в решетке неустойчивым. Это противоречие снимается, если рассматривать локализацию электронов в самих плоскостях, что делает плоскости электронейтральными в соответствии с общими представлениями об электронной структуре дефектов этого типа в оксидах. В пользу этого свидетельствуют и данные ЭПР [8], так как слишком большие константы взаимодействия иона  $W^{5+}$  с двумя соседними ядрами  $^{183}W$  в спектрах ЭПР облученных монокристаллов  $WO_3$  совершенно непонятны для невозмущенной структуры, но легко объяснимы для  $W^{5+}$  в структуре ПКС, где возможно взаимодействие не только одновременно по двум цепочкам  $W—O—W$ , но и прямое взаимодействие  $W—W$  через общее ребро соседних октаэдров (рис. 3).

Если электроны, связанные с восстановлением кристалла, локализованы в ПКС, то даже при малой нестехиометрии электрические свойства  $WO_{3-x}$  определяются в первую очередь этими плоскостями. Согласно эксперименту, примесь  $\sim 0.1$  мол. %  $Nb_2O_5$  уменьшает проводимость монокристаллов до величины  $\sim 10^{-12}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ , что связано, по-видимому, с обеднением ПКС электронами для насыщения связей примесного Nb в решетке. Полагая, что примесь полностью компенсирует эти электроны, для числа электронов в беспримесном кристалле получаем величину  $n \leq 10^{19}$  см $^{-3}$ , что соответствует подвижности носителей при  $T=300$  К  $\mu = \sigma/ne \geq 1$  см $^2$ /В·с.

Эти величины достаточно хорошо согласуются с количеством ионов  $W^{5+}$  в монокристаллах  $WO_3$  ( $10^{19}$  см $^{-3}$ ) [8] и величиной подвижности, полученной из термоэдс и эффекта Холла [2].

Наличие электронов в узлах решетки в связях, а также меньшее по сравнению с невозмущенной решеткой расстояние  $W-W$  смещает уровни  $W^{5+}$  плоскостей кристаллографического сдвига в запрещенную зону основной решетки. В электронейтральной плоскости  $\{120\}$  половина атомов  $W$  в состоянии  $W^{5+}$ , т. е. примесная зона наполовину заполнена. Отсутствие проводимости металлического типа при низких температурах объясняется малой шириной примесной зоны и значительным вкладом электронных корреляций (хаббардовское взаимодействие  $U$ , кулоновское взаимодействие с соседями  $V$ ), приводящих к расщеплению зоны, а также деформационных взаимодействий электронов с решеткой [9].

При учете деформационного потенциала

$$V_{\text{деф}} = 1/2 \cdot c x_{ij}^2 - \lambda x_{ij} (n_i + n_j)$$

эффективный спин-гамильтониан для электронов примесной зоны в приближении  $U \gg V$  имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = \sum_i \varepsilon_i n_i + \sum_{i \neq j} V n_i n_j - \lambda \sum_{i \neq j} x_{ij} (n_i + n_j) + \frac{1}{2} c \sum_{i \neq j} x_{ij}^2.$$

Здесь  $i, j$  — индексы электронов;  $x_{ij} = R_i - R_j$ ;  $R$  — координата катиона;  $c, \lambda$  — упругие константы решетки;  $\varepsilon_i$  — атомная энергия  $i$ -го электрона;  $V$  — кулоновский потенциал.

Решения этого гамильтониана

$$\begin{aligned} E_1 &= 0, \quad n_i = 0, \quad n_j = 0, \\ E_2 &= \varepsilon_i - \lambda^2/c, \quad n_i = 1, \quad n_j = 0, \\ E_3 &= 2\varepsilon_i + V - 4\lambda^2/c = 2E_2 - (2\lambda^2/c - V), \quad n_i = 1, \quad n_j = 1. \end{aligned}$$

Таким образом, наполовину заполненная примесная зона, связанная с ПКС, расщепляется на две подзоны, одна из которых пустая, а другая заполнена. Очевидно, что при условии  $2\lambda^2/C > V$  основным состоянием системы будет не фермеевское состояние  $E_2$ , а состояние с энергией  $E_3$ , т. е. связанная пара электронов с энергией связи

$$E_{\text{св}} = 2\lambda^2/c - V.$$

Этот вывод хорошо согласуется с данными ЭПР: спектр ионов  $W^{5+}$  наблюдается в монокристаллах  $WO_3$  только после их облучения [8].

Температурная и частотная зависимости проводимости монокристаллов  $WO_3$  хорошо описываются в рамках модели переноса по локализованным состояниям вблизи края подвижности [10]. Заполненная примесная зона лежит ниже края зоны проводимости кристалла (рис. 4, а). Проводимость связана с возбуждением электронов в зону кристалла и описывается зависимостями вида

$$\sigma(0) \sim e^{-\varepsilon/kT}, \quad \sigma(\omega) \sim \omega \left( \ln \frac{\nu_{\text{фон}}}{\omega} \right)^{-1}.$$

Здесь  $\varepsilon = \Delta + \varepsilon_n$ ,  $\Delta = \varepsilon_A - \varepsilon_F$  — энергия возбуждения носителей в зону проводимости,  $\varepsilon_A$  — положение края зоны  $\sigma$ ,  $\varepsilon_F$  — уровень Ферми,  $\varepsilon_n$  — энергия активации прыжковой проводимости по локализованным состояниям ниже края подвижности зоны,  $\nu_{\text{фон}}$  — характеристическая фононная частота решетки.

С возрастанием нестехиометрии, т. е. с увеличением  $x$  в  $WO_{3-x}$ , зона  $E_3$  и край зоны  $\sigma$  кристалла сближаются, величина  $\Delta$  уменьшается, что приводит в соответствии с экспериментом к уменьшению энергии активации проводимости. Полученное нами максимальное значение  $\varepsilon \simeq 0.20$  эВ соответствует, очевидно, образцам с минимальной нестехиометрией, увеличение  $x$  уменьшает  $\varepsilon$  до  $\sim 0.15$  эВ. Малая величина энергии активации проводимости свидетельствует о близости нижней примесной подзоны к зоне проводимости кристалла.

Частотная кривая  $\sigma(\omega)$  хорошо аппроксимируется зависимостью  $\sigma(\omega) \sim \omega^{0.8}$ , что соответствует  $\nu_{\text{фон}} \sim (10^{12} - 10^{13}) \text{ с}^{-1}$  [11].

Как известно из эксперимента [12], при  $x \geq 0.1$  проводимость  $\text{WO}_{3-x}$  приобретает металлический характер в широкой температурной области. Это свидетельствует о том, что для  $\text{WO}_2$  выполняется условие  $\varepsilon_F > \varepsilon_c$ , т. е. проводимость осуществляется электронами в зоне кристалла без дополнительного возбуждения.

В исследованных нами кристаллах величина  $x$  мала, однако в области температур  $T \geq 250 \text{ К}$  также наблюдается проводимость металлического

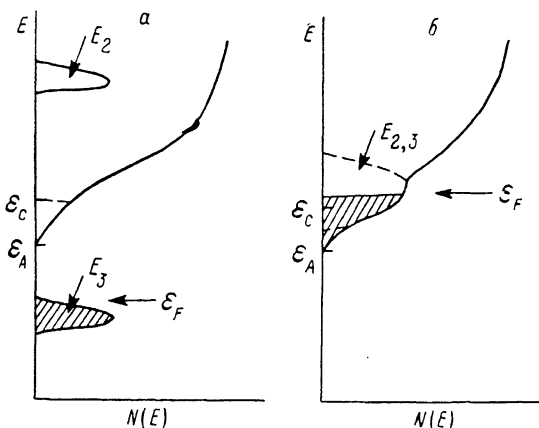


Рис. 4. Энергетическая схема для монокристалла  $\text{WO}_{3-x}$ .  
а — ионы  $\text{W}^{5+}$  связаны, б — связи  $\text{W}^{5+} - \text{W}^{5+}$  разорваны.

типа (рис. 1). Можно полагать, что при этих температурах происходит разрыв связей в парах  $\text{W}^{5+} - \text{W}^{5+}$  протяженных дефектов, разупорядочение позиций  $\text{W}^{5+}$  и слияние зон  $E_2$  и  $E_3$ , в результате чего образуется наполовину заполненная зона  $E_{2,3}$  с  $\varepsilon_F > \varepsilon_c$  (рис. 4, б), перекрывающаяся с зоной  $\sigma$  кристалла, что приводит к переходу полупроводник—металл. Гистерезис в температурной зависимости свидетельствует о том, что это — переход типа фазового перехода I рода. Наличие для некоторых образцов двух скачков  $\sigma$  в температурной зависимости можно объяснить возникновением промежуточного состояния типа «жидкости пар», как это имеет место, например, в  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  [13]. Тогда стабильность промежуточной фазы, как следует из эксперимента, существенным образом связана с примесями в кристалле.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Salje E. Opt. Commun., 1978, vol. 24, N 2, p. 231—232.
- [2] Berak J. M., Sienko M. J. J. Sol. St. Chem., 1970, vol. 2, N 1, p. 109—133.
- [3] Allpress J. G., Tilley R. J. D., Sienko M. J. Sol. St. Chem., 1971, vol. 3, N 2, p. 440—451.
- [4] Tanisaki S. J. Phys. Soc. Jap., 1960, vol. 15, N 4, p. 566—573.
- [5] Hirose T. J. Phys. Soc. Jap., 1980, vol. 49, N 2, p. 562—568.
- [6] Schirmer O. F., Salje E. J. Phys. C, 1980, vol. 13, N 36, p. L1067—L1072.
- [7] Salje E., Hoffman G. Phil. Mag., 1981, vol. 43, N 1, p. 105—114.
- [8] Schirmer O. F., Salje E. Sol. St. Commun., 1980, vol. 33, N 3, p. 333—336.
- [9] Anderson P. W. Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 34, N 15, p. 953—955.
- [10] Momm H., Девус Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. 1982, т. 1, с. 59—60.
- [11] Momm H., Девус Э. Там же, с. 223.
- [12] Sahle W. J. Sol. St. Chem., 1985, vol. 48, N 2, p. 154—160.
- [13] Lakkis S., Schlenker C., Chakraverty B. K. et al. Phys. Rev., 1976, vol. B14, N 3, p. 1429—1441.