

# Электропроводимость полупроводниковой фазы в монокристаллах диоксида ванадия

© В.Н. Андреев, В.А. Климов

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

E-mail: vn.andreev.solid@mail.loffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 мая 2007 г.)

Проведены исследования электропроводимости полупроводниковой фазы монокристаллов диоксида ванадия в широком интервале температур. Показано, что в температурном интервале 340–170 К температурная зависимость электропроводимости подчиняется закону  $\lg \sigma \sim T$ , а при температурах ниже 120 К — закону  $\lg \sigma \sim 1/T$ . Экспериментальные результаты описаны моделью, в которой характер температурной зависимости прыжковой электропроводимости поляронов малого радиуса определяется зависимостью резонансного интеграла от амплитуды тепловых колебаний атомов решетки.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

PACS: 71.30.+h, 71.28.+d, 71.38.-k, 72.20.-i

## 1. Введение

Чистый стехиометрический диоксид ванадия ( $\text{VO}_2$ ) претерпевает фазовый переход металл–полупроводник при температуре  $T_c \approx 340$  К [1]. При этом большинство физических свойств данного соединения меняется кардинальным образом. При температуре выше 340 К электропроводимость  $\sigma$   $\text{VO}_2$  составляет  $\sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  и, как это характерно для металлов, уменьшается с ростом температуры. Однако, как показано в [2,3], поведение носителей в этой области температур не носит Ферми-жидкостного характера, т.е. металлическая фаза диоксида ванадия не является обычным металлом. При охлаждении ниже  $T_c$  электропроводимость диоксида ванадия скачком падает на пять порядков величины и продолжает уменьшаться с понижением температуры. Несмотря на то что  $\text{VO}_2$  интенсивно исследуется на протяжении нескольких десятилетий, электропроводимость полупроводниковой фазы этого соединения практически не изучена. В настоящее время отсутствуют надежные экспериментальные данные по электропроводимости диоксида ванадия, а без них не может быть построена и теория электрических свойств этого соединения. Одной из трудностей получения надежных данных является очень большое сопротивление образцов при низких температурах (более  $10^{12} \Omega$ ). В литературе нет согласия даже относительно характера температурной зависимости электропроводимости  $\sigma(T)$  полупроводниковой фазы  $\text{VO}_2$ . Проблема состоит в том, что не представляется возможным описать температурную зависимость электропроводимости одним законом в достаточно широком температурном диапазоне. Из анализа литературы следует, что для описания экспериментальных данных законом Аррениуса  $\sigma = \sigma_0 \exp(E_a/k_B T)$  необходимо предположить зависимость энергии активации  $E_a$  от температуры [4]. Ранее мы показали, что в ряде соединений переходных металлов, обладающих фазовым

переходом металл–полупроводник, электропроводимость в низкотемпературной фазе осуществляется прыжками поляронов малого радиуса [5,6]. Было установлено, что температурная зависимость электропроводимости линейна в координатах  $\lg \sigma - T$ , как это и следует из моделей, в которых учитывается влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. В настоящей работе показано, что обнаруженные ранее закономерности справедливы и в случае  $\text{VO}_2$ .

## 2. Эксперимент

Монокристаллические образцы были синтезированы из эквимолярной смеси  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  методом газового транспорта в парах  $\text{TeCl}_4$  при температуре  $\sim 1300$  К [7]. Стехиометрические однофазные монокристаллы имели форму иголок с характерным размером  $0.4 \times 0.4 \times 5$  mm. Стехиометрия образцов определялась по увеличению их веса после окисления до предельного окисла  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Рентгеноструктурный анализ не обнаружил присутствия других окисно-ванадиевых фаз в синтезированных монокристаллах  $\text{VO}_2$ . Использовались также монокристаллы  $\text{VO}_2$ , выращенные электролитическим методом из расплава  $\text{V}_2\text{O}_5$  в суперионной ячейке из стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  [8]. Образцы, синтезированные этим методом, представляли собой очень тонкие иголки с поперечным размером до  $15 \mu\text{m}$ . Особенностью таких образцов является отсутствие в них микротрещин, которые неизбежно появляются в полупроводниковой фазе макроскопических образцов из-за образования доменов-двойников при фазовом переходе. Эффекты растрескивания в  $\text{VO}_2$  не так катастрофичны, как в  $\text{V}_2\text{O}_3$  [9,10], тем не менее они могут влиять на характер температурной зависимости электропроводимости диоксида ванадия. Микроскопические же образцы можно многократно переводить через точку фазового перехода, не опасаясь появления в них микротрещин. Электропроводимость

измерялась по стандартной четырехзондовой методике. Перед напылением серебряных контактов образцы травили в растворе  $\text{HNO}_3$ . Измерения проводились с помощью электрометра с входным сопротивлением более  $10^{14} \Omega$ .

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны результаты измерения электропроводности полупроводниковой фазы  $\text{VO}_2$  в координатах  $\lg \sigma - T$ . Видно, что эта зависимость линейна в диапазоне от температуры фазового перехода  $T \approx 340 \text{ K}$  до  $T \approx 170 \text{ K}$ . При более низких температурах  $\lg \sigma$  начинает уменьшаться сверхлинейно. На рис. 2 та же зависимость представлена в координатах  $\lg \sigma - 1/T$ . Из этого рисунка видно, что в указанных координатах зависимость линеаризуется в интервале 120–60 K. Таким образом, мы имеем два участка на температурной зависимости электропроводности — высокотемпературный,

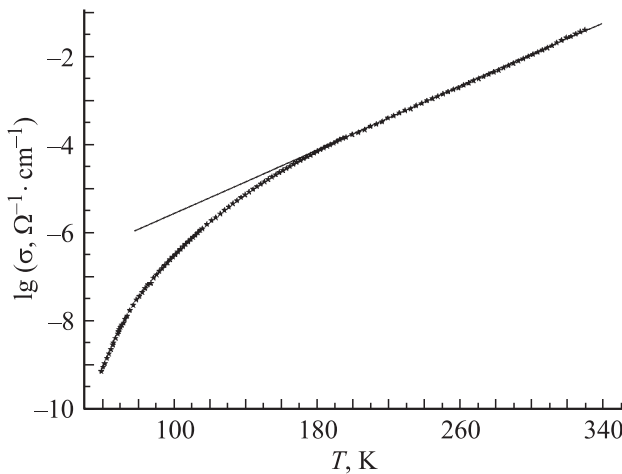


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов  $\text{VO}_2$  в координатах  $\lg \sigma - T$ .

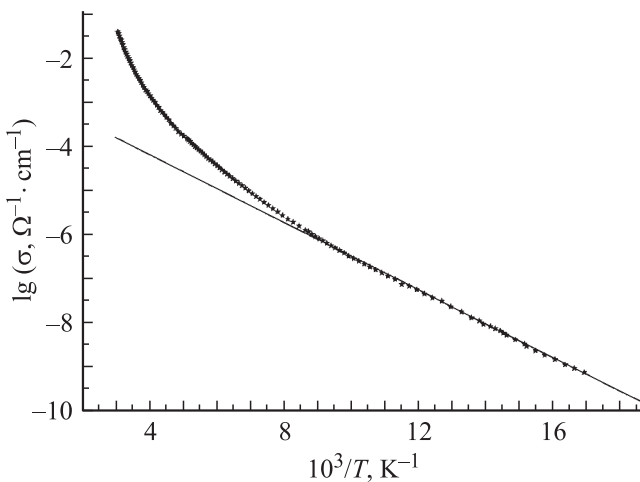


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов  $\text{VO}_2$  в координатах  $\lg \sigma - 1/T$ .

где выполняется закон  $\lg \sigma \sim T$ , и низкотемпературный, где справедлив закон Аррениуса  $\lg \sigma \sim 1/T$ .

Наблюдаемая нами линейная зависимость электрической проводимости в координатах  $\lg \sigma - T$  реализуется в моделях, учитывающих влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. Так, в модели Тредголда [11], в которой решалась задача туннелирования электрона между ближайшими соседями через потенциальный барьер, меняющийся во времени случайным образом, было предсказано, что при определенных условиях электропроводимость может меняться по закону  $\ln \sigma \sim T$ . Много позже эта концепция была применена к материалам с малой подвижностью носителей [12,13]. По существу, флуктуации потенциала возникают из-за тепловых колебаний атомов решетки вокруг их равновесных позиций. Мы анализируем наши результаты в рамках модели Брыксина [14], в которой учтено влияние термического 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 которое происходит перескок, как  $\exp(-\alpha R)$ , где  $\alpha^{-1}$  есть эффективный радиус локализации. В свою очередь прыжковая подвижность носителя заряда, определяющая электропроводимость диоксида ванадия, пропорциональна  $I^2$ . Для малых величин  $\alpha^{-1}$  (порядка амплитуды решеточных колебаний  $\rho$ ) можно предположить, что  $I^2$  зависит линейно от  $\rho$ , так же как и в температурной зависимости прыжковой проводимости [11]. В этом случае допустимо заменить  $I^2$  на  $\langle I^2 \rangle$ , где угловые скобки обозначают фононное 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 узла решетки. Заметим, что в (1)  $I \sim \exp(-\alpha R_0)$ , где  $R_0$  — усредненное расстояние, на которое происходит перескок. В области высоких температур  $\langle \rho^2 \rangle$  пропорционально  $k_B T$  (где  $k_B$  — постоянная Больцмана) и, таким образом, перенормировка резонансного интеграла влечет за собой изменение температурной зависимости электропроводности. Такой расчет прыжковой проводимости в модели поляронов малого радиуса с учетом влияния тепловых колебаний решетки на резонансный интеграл проведен в [14]. Он 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,  $\varepsilon$  — величина, имеющая размерность энергии. В области высоких температур, когда

$2k_B T > \hbar\omega_q$  (где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $\omega_q$  — частота оптического фонона),  $\varepsilon$  связана со среднеквадратичным тепловым смещением  $\langle \rho^2 \rangle$  соотношением

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

Вообще говоря, при электрон-фононных взаимодействиях в процессах рассеяния принимают участие как оптические, так и акустические фононы, но при низких температурах роль низкочастотных акустических фононов возрастает. В приближении Эйнштейна, когда используется характеристическая фононная частота, среднеквадратичное смещение определяется следующим образом:

$$\langle \rho^2 \rangle = 2k_B T / M\omega^2, \quad (4)$$

где  $M$  — масса иона,  $\omega^2$  — квадрат характерной фононной частоты. Для интервала температур 340–60 К, в котором проведены наши измерения, высокотемпературная область, где  $2k_B T > \hbar\omega_q$ , простирается до 105 К, так как, согласно [15], в диоксиде ванадия энергия низкочастотного оптического фонона  $\hbar\omega_q = 1.82 \cdot 10^{-2}$  eV, а  $\omega_q \approx 2.6 \cdot 10^{13}$  s<sup>-1</sup>. Следовательно, согласно (3) и (4), при высоких температурах ( $T > 105$  К)  $\varepsilon$  не зависит от температуры и может быть представлена в виде

$$\varepsilon = M\omega^2 / 4\alpha^2. \quad (5)$$

Анализ выражения (2) показывает, что с ростом температуры правый член под экспонентой становится пренебрежимо малым по сравнению со вторым, тогда как при низких температурах доминирует первый член. В высокотемпературном пределе выражение (2) может быть представлено в виде

$$\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T / \varepsilon, \quad (6)$$

где  $A$  и  $\varepsilon$  не зависят от температуры.

Напротив, в низкотемпературном пределе выражение (2) может быть представлено как

$$\ln(\sigma T^{3/2}) = A - E_a / k_B T, \quad (7)$$

где  $A$  и  $E_a$  не зависят от температуры.

Графическое представление выражений (6) и (7) будет аналогично рис. 1 и 2, так как множитель  $T^{3/2}$  в (6) и (7) слабо влияет на линейность характеристик  $\ln \sigma \sim T$  и  $\ln \sigma \sim 1/T$ . Влияние этого множителя становится заметным лишь при температурах ниже 60 К. Интервал температур, в котором измерена электропроводимость полупроводниковой фазы VO<sub>2</sub>, захватывает область 330–60 К. Сверху этот интервал ограничен фазовым переходом металл–полупроводник, а снизу — трудностями, связанными с измерениями высоких сопротивлений. Понятно, что по наклону прямолинейных участков на графиках, представляющих выражения (6) и (7), можно оценить величины  $\varepsilon$  и  $E_a$ . Оказалось, что  $\varepsilon = 1.79 \cdot 10^{-3}$  eV, а  $E_a = 8.62 \cdot 10^{-2}$  eV. Однако подобная оценка достаточно груба, так как даже на концах

температурного интервала измерений (330 и 60 К) в выражении (2) величина первого члена под экспонентой  $E_a/k_B T$  отличается от величины второго  $k_B T/\varepsilon$  всего лишь в 5 и 6 раз соответственно. По мере продвижения к середине температурного интервала разница между этими членами уменьшается, и, наконец, при 150 К они сравниваются. Строго говоря, для интервала температур 330–60 К мы не можем считать один из членов под экспонентой в выражении (2) пренебрежимо малым относительно другого. Поэтому фактически весь интервал наших измерений является переходным от выражения (6) к выражению (7).

Выражение (2) можно записать как

$$\ln(\sigma T^{3/2}) - k_B T / \varepsilon = A - E_a / k_B T \quad (8)$$

или как

$$\ln(\sigma T^{3/2}) + E_a / k_B T = A + k_B T / \varepsilon. \quad (9)$$

Если выбранная нами модель справедлива, то при правильном выборе параметров  $\varepsilon$  и  $E_a$  эти зависимости в

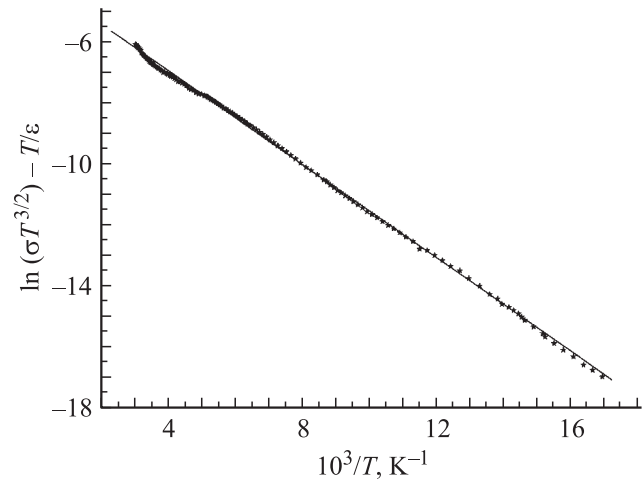


Рис. 3. Зависимость  $\ln(\sigma T^{3/2}) - k_B T / \varepsilon$  от обратной температуры.  $\varepsilon = 2.46 \cdot 10^{-3}$  eV.

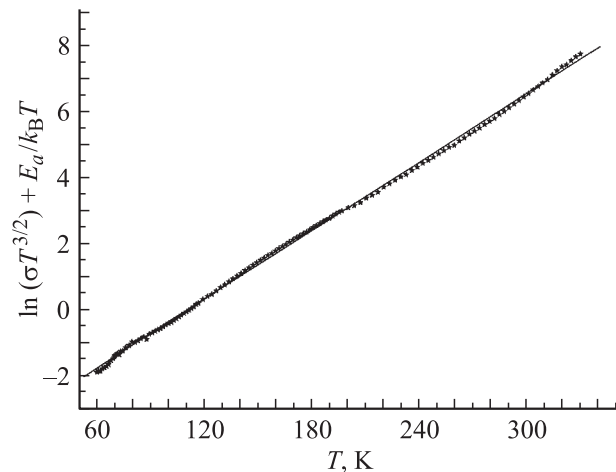
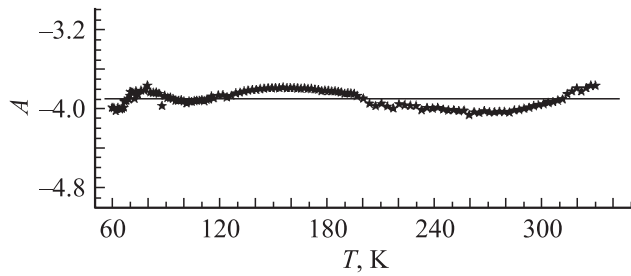


Рис. 4. Зависимость  $\ln(\sigma T^{3/2}) + E_a / k_B T$  от температуры.  $E_a = 6.65 \cdot 10^{-2}$  eV.



**Рис. 5.** Расчетное значение параметра  $A = \ln\left(en \frac{ea^2}{2h} \frac{\pi^{1/2} I^2}{E_a^{1/2} (k_B)^{3/2}}\right)$  в зависимости от температуры.

соответствующих координатах должны быть прямыми линиями во всем интервале температур. На рис. 3 и 4 графически представлены выражения (8) и (9), в которых величины  $\epsilon$  и  $E_a$  выбраны из условия лучшей аппроксимации линейной зависимости. Хорошая линейная аппроксимация электропроводности во всем интервале 330–60 К получена при  $\epsilon = 2.46 \cdot 10^{-3}$  eV и  $E_a = 6.65 \cdot 10^{-2}$  eV. Линейные зависимости на рис. 3 и 4 указывают на хорошее соответствие эксперимента и использованной модели прыжковой проводимости.

Анализ выражений (1)–(3) показывает, что коррекция температурной зависимости электропроводности с учетом влияния тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл уместна только при условии  $(2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle) \geq 1$ , т.е. для случая очень малого радиуса локализации электрона, сравнимого с амплитудой тепловых колебаний атомов. Из выражения (3) следует, что при  $T \approx 300$  К  $2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle = 10$ . Это означает, что эффективный радиус локализации  $\alpha^{-1} = 0.5\rho$ .

Зная частоту оптического фонона, равную  $\omega_q = 2.6 \cdot 10^{13}$  s<sup>-1</sup> [15], значение атомной массы ванадия  $M = 0.86 \cdot 10^{-22}$  g/atom и найденную из наших измерений величину  $\epsilon$ , равную  $2.46 \cdot 10^{-3}$  eV, из выражения (5) можно определить значение радиуса локализации носителя заряда  $\alpha^{-1}$ . Величина эффективного радиуса локализации получилась равной  $0.05 \cdot 10^{-8}$  см. Столь малая величина  $\alpha^{-1}$  соответствует требованиям теории [14], предъявляемым к среднеквадратичному тепловому смещению атомов, которое должно быть сравнимо или больше, чем радиус локализации электронного состояния на узле. Амплитуда тепловых колебаний атомов решетки  $\rho$  в этом случае равна  $0.1 \cdot 10^{-8}$  см, что является вполне разумной величиной. Ряд авторов [13,16] при расчете эффективного радиуса локализации использует более низкие значения характерной фононной частоты —  $10^{12}$  s<sup>-1</sup> и ниже. Выбор этой частоты в [13,16] носит произвольный характер. Мы считаем, что такие значения  $\omega$  явно занижены, так как тогда, согласно (3), амплитуда тепловых колебаний атомов решетки будет превышать межатомное расстояние, что приведет к неустойчивости кристалла. Амплитуда тепловых колебаний атомов решетки в твердом теле не может превышать  $(0.2–0.25) \cdot 10^{-8}$  см. Исходя из этого

характерная частота фононов не может быть меньше  $10^{13}$  s<sup>-1</sup>. Следует обратить внимание на то, что такую малую величину  $\alpha^{-1}$  необходимо рассматривать только как эффективную длину локализации.

Значения параметра  $A$ , рассчитанные из выражений (8) и (9) для разных температур, показаны на рис. 5. Видно, что во всем температурном интервале  $A$  является константой и равна  $-3.9 \pm 0.1$ . Согласно (2),

$$A = \ln\left(en \frac{ea^2}{2h} \frac{\pi^{1/2} I^2}{E_a^{1/2} (k_B)^{3/2}}\right). \quad (10)$$

Из (10) можно оценить величину интеграла перекрытия. Если принять концентрацию носителей  $n = 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, то  $I = 0.4$  eV, что представляется разумной величиной.

Таким образом, использованная модель хорошо описывает наши эксперименты, и приведенные выше оценки, по нашему мнению, корректны, несмотря на то что у нас нет достоверных данных по фоновому спектру VO<sub>2</sub> при низких температурах. Кроме того, для анализа результатов в области низких температур мы применяем выражение, справедливое, вообще говоря, в квазиклассическом пределе при температурах выше температуры Дебая (для VO<sub>2</sub>  $\Theta_D = 750$  К [17]). Для окончательного ответа на вопросы о применимости в данном случае модели [14] и столь малой величине эффективного радиуса локализации требуются дополнительные теоретические исследования.

## 4. Заключение

В работе показано, что температурная зависимость электропроводности полупроводниковой фазы диоксида ванадия хорошо описывается моделью малого полярона, учитывающей влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. Определены характерные параметры модели:  $E_a = 6.65 \cdot 10^{-2}$  eV и  $\epsilon = 2.46 \cdot 10^{-3}$  eV. Рассчитанная в рамках использованной модели величина эффективного радиуса локализации полярона оказалась по порядку величины сравнимой с амплитудой тепловых колебаний атомов решетки, а значение интеграла перекрытия порядка  $I \approx 0.4$  eV.

Авторы выражают благодарность В.В. Брыксину за ценные замечания при обсуждении полученных результатов и помощь, оказанную при написании статьи.

## Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] P.B. Allen, R.M. Wentscovitch, W.W. Schulz, P.C. Canfield. Phys. Rev. B **48**, 4359 (1993).
- [3] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskii, V.A. Klimov. Письма в ЖЭТФ **60**, 647 (1994).

- [4] J.M. Reyes, M. Sayer, A. Mansingh, R. Chen. *Can. J. Phys.* **54**, 413 (1976).
- [5] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskiy, S. Perooly, J.M. Honig. *Phys. Sol. (b)* **234**, 623 (2002).
- [6] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskiy, J.M. Honig, P.A. Metcalf. *Phys. Rev. B* **70**, 235 124 (2004).
- [7] K. Nagasawa. *Mat. Res. Bull.* **6**, 853 (1971).
- [8] V.N. Andreev, N.E. Timoschenko, F.A. Chudnovskii. *J. Cryst. Growth* **52**, 772 (1981).
- [9] В.Н. Андреев, В.А. Пикулин, Д.И. Фролов. *ФТТ* **42**, 322 (2000).
- [10] В.Н. Андреев, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **17**, 2957 (1975).
- [11] R.H. Tredgold. *Proc. Phys. Soc. Lond.* **80**, 807 (1962).
- [12] I. Shiozaki, C.M. Hurd, S.P. McAlister, W.R. VcKinnon, P. Strobel. *J. Phys. C* **14**, 4641 (1981).
- [13] C.M. Hurd. *J. Phys. C.* **18**, 6484 (1985).
- [14] В.В. Брыксин. *ЖЭТФ* **100**, 1556 (1991).
- [15] А.Г. Аронов, Д.Н. Мирлин, И.И. Решина, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **19**, 193 (1977).
- [16] В.В. Брыксин, С.Д. Ханин. *ФТТ* **35**, 2266 (1993).
- [17] G.V. Chandrashekhar, L.C. Carros, J.M. Honig. *Mat. Res. Bull.* **8**, 369 (1973).