

10,11

Фазовый переход металл—диэлектрик в гидрированных тонких пленках V_2O_3

© В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 30 мая 2017 г.)

Исследованы температурные зависимости электропроводности тонких пленок V_2O_3 , полученных методом лазерного напыления. Ниже 150 К наблюдали заметное (на четыре-пять порядков) уменьшение электропроводности, вызванное фазовым переходом металл-изолятор. Показано, что гидрирование пленок приводит к понижению температуры этого фазового перехода.

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45241.174

1. Введение

В монокристаллах чистой стехиометрической полтораокси ванадия (V_2O_3) ниже 150 К наблюдается фазовый переход, при котором ромбоэдрический парамагнитный металл превращается в моноклинный антиферромагнитный изолятор [1–5]. Этот переход сопровождается уменьшением электропроводности примерно на семь порядков, существенными объемными изменениями ($\sim 1.6\%$) и формированием структуры доменов—двойников. Вследствие этого в образцах появляются заметные упругие напряжения, а на стыках доменов разной ориентации образуются микротрещины. Последнее обстоятельство приводит к растрескиванию монокристаллических образцов [6,7]. Это означает, что для практического применения этого материала большими функциональными возможностями обладают тонкие пленки, которые интенсивно изучаются в последние годы [8–11]. Существенное влияние на температуру и характер фазового перехода оказывает легирование и всестороннее сжатие [4]. На наш взгляд, наиболее верно поведение V_2O_3 описывает модель [12], в которой фазовый переход связан с неустойчивостью в электронной системе. Она учитывает как сильное электрон-фононное взаимодействие в кристалле, так и сильные межэлектронные корреляции.

Согласно [12], источником дисторсии кристаллической структуры могут служить, как токовые так и бестоковые возбуждения электронной подсистемы, то есть электроны, оставившие место локализации и экситоны Френкеля. По мере увеличения концентрации этих дефектов достигается предельное искажение решетки, после которого и наступает фазовый переход. Очевидно, что в нестехиометрических и легированных кристаллах дополнительную дисторсию будут вызывать катионные вакансии и дырки — структурные и электронные дефекты. В предлагаемой работе рассмотрено влияние гидрирования на параметры фазового перехода в тонких пленках V_2O_3 .

2. Эксперимент

Для измерения электропроводности использовали стандартную четырехзондовую схему. Контакты из Pt методом лазерного испарения в вакууме напыляли на подложки из монокристаллического Al_2O_3 ($1\bar{1}02$) (R-сапфир). В недавней работе [10] было показано, что именно на таких подложках удается вырастить пленки полтораокси ванадия, в которых при фазовом переходе наблюдается заметно больший скачок электросопротивления, чем на подложках из Al_2O_3 (1000) (C-сапфир). Поверх контактов также с помощью метода лазерного испарения металлического V (99.9%) синтезировали пленки V_2O_3 . Температура подложки во время синтеза находилась в пределах 850–930 К, а давление кислорода в рабочей камере не превышало 10^{-6} Торр. Были синтезированы пленки с толщиной от 50 до 500 nm. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при комнатной температуре на микро-рамановском спектрографе HORIBA JY MRS 320 с разрешением лучше 1 cm^{-1} .

Для гидрирования V_2O_3 использовали методику, которую мы ранее разработали и применили при исследовании влияния водорода на фазовый переход металл-изолятор в тонких пленках диоксида ванадия [13–16]. Гидрирование пленок осуществлялось путем помещения образцов в предварительно нагретый до 380 К водный раствор глицерина. Время гидрирования составляло 30 min.

На поверхности пленки при этой температуре происходила дегидрогенизация глицерина, и освободившийся водород получал возможность соединиться с кислородом окисла ванадия. В символике Крёгера—Винка эта реакция выглядит следующим образом



Таким образом, элементарный акт гидрирования V_2O_3 сопровождается образованием вместо лигандов O^{2-} лигандов OH^- , а также появлением в катионной подрешетке ионов V^{2+} . Дальнейшее перемещение протонов

в глубину пленки осуществляется путем перескока на соседние узлы анионной подрешетки по одному из механизмов, описанных в [17].

3. Результаты и обсуждение

Результаты вхождения водорода в решетку V_2O_3 представлены на рис. 1 и 2. Сравнение рамановских спектров до и после гидрирования, приведенных на рис. 1, приводит к однозначному выводу о том, что водород внедряется в исследуемую тонкую пленку. Появление на спектре пика 505 cm^{-1} и небольшое смещение пика 222 cm^{-1} вызвано, очевидно, теми упругими напряжениями, которые сопровождают внедрение водорода в кристаллическую структуру V_2O_3 . Таким образом, предложенная для пленок диоксида ванадия методика гидрирования успешно работает и в случае пленок V_2O_3 .

На рис. 2 представлены температурные зависимости электросопротивления тонкой пленки V_2O_3 . При высоких температурах проводимость носит металлический характер, а величина электропроводности $\sigma_{300} = 1.257 \cdot 10^3\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, т.е. она выше Моттовского предела для минимальной металлической проводимости. Ширина петли гистерезиса составляет примерно 10 К, а наблюдаемый перепад электросопротивления в интервале от 200 до 80 К (ρ_{80}/ρ_{200}) составляет примерно 10^6 . Это существенно больше, чем в работе [10]. В результате вхождения водорода в пленку происходит сдвиг всей области сосуществования металлической и диэлектрической фаз примерно на 3 К в сторону низких температур. Ни на ширине петли гистерезиса, ни на перепаде сопротивления, ни на самих величинах сопротивления легирование водородом не сказывается. Понижение температуры фазового перехода, как и в случае VO_2 , можно связать с тем, что водород, внедряемый в решетку, является донором, а повышение концентрации носителей тока в сильно коррелированных системах может приводить к стабилизации металлического состояния [12,18].

Снижение температуры фазового перехода носит обратимый характер. Достаточно нагреть легированный образец до 370 К, и петля гистерезиса возвращается в исходное состояние. Очевидно, как и в случае гидрирования пленок диоксида ванадия [13–15], водород достаточно быстро покидает пленку. Вероятно, удержать водород в V_2O_3 даже труднее, чем в диоксиде ванадия. Это вызвано тем, что скорость диффузии водорода в оксидах тем выше, чем больше в них концентрация свободных электронов [14,17]. Фазовый переход металл–диэлектрик происходит в диоксиде ванадия при охлаждении ниже 340 К, концентрация свободных электронов при этом резко уменьшается, и выход водорода из пленки заметно затрудняется. Напротив, V_2O_3 остается металлом до $\sim 150\text{ K}$, поэтому в процессе измерения температурной зависимости электросопротивления вплоть до таких температур водород может интенсивно покидать

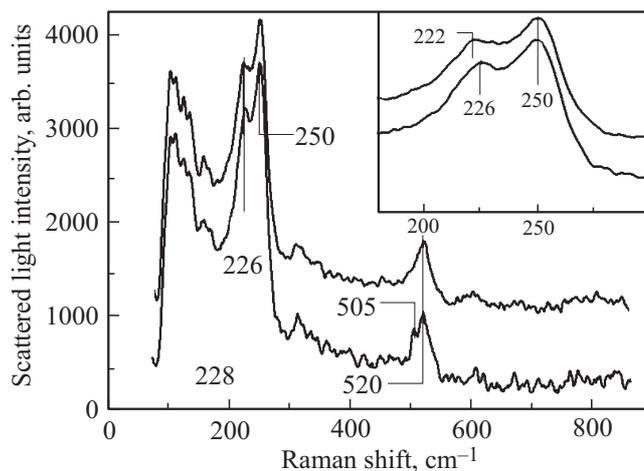


Рис. 1. Рамановские спектры пленки V_2O_3 толщиной 140 нм до (верхний спектр) и после (нижний спектр) гидрирования. Спектры разнесены по оси ординат для удобства сравнения.

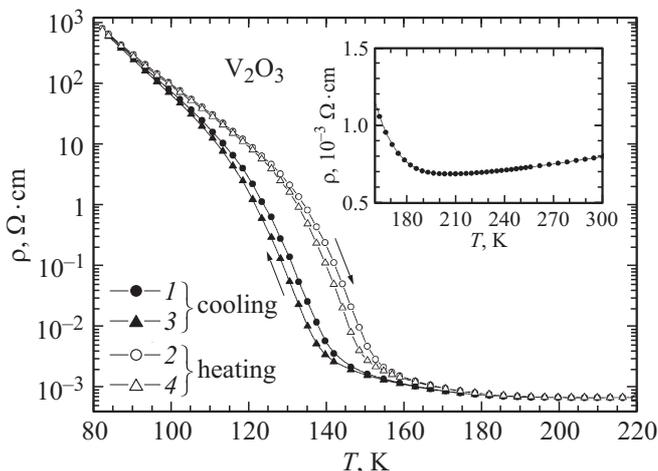


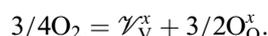
Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления тонкой пленки V_2O_3 толщиной 140 нм. В исходном состоянии — кружки (1,2) и после гидрирования — треугольники (3,4). Темные точки — охлаждение (1,3), светлые — нагрев (2,4). Вставка иллюстрирует „металлический ход“ электрического сопротивления исследованного образца в области температур 300–200 К.

изучаемую пленку. Возможно, что именно с этим связано столь небольшое изменение температуры фазового перехода в гидрированных пленках V_2O_3 .

И в V_2O_3 , и в VO_2 температуры перехода металл–изолятор и структурного перехода, который в обоих соединениях носит мартенситный характер, совпадают. Хорошо известно, что на температуру мартенситного перехода сильнейшее влияние оказывают упругие напряжения, как возникающие внутри материала, так и прикладываемые извне. В частности, эта температура очень чувствительна к упругим искажениям кристаллической структуры, вносимым примесями [4]. Давление всестороннего сжатия также является фактором,

влияющим на фазовый переход в этих оксидах ванадия [4,11]. Однако результат всестороннего сжатия для них оказывается противоположным. Если в V_2O_3 сжатие приводит к понижению температуры фазового перехода, то в диоксиде ванадия при сжатии наблюдается ее повышение. Если результат внедрения водорода в оксиды ванадия описывается уравнением (1), можно ожидать, что этот процесс и в V_2O_3 , и в VO_2 будет приводить к появлению центров внутреннего расширения. С учетом выше сказанного, расширение кристаллической структуры в диоксиде ванадия должно приводить к понижению температуры фазового перехода (что и наблюдалось ранее [13,14]), а в V_2O_3 к ее повышению. Таким образом, в последнем случае „донорный“ и „упругий“ факторы сдвигают температуру фазового перехода в противоположные направления. Следует, правда, отметить, что на температуру фазового перехода влияет в первую очередь не объем элементарной ячейки, а расстояние по оси C между ближайшими ионами ванадия. Перекрывание и спаривание $3d$ -орбиталей этих ионов и обеспечивает переход V_2O_3 в диэлектрическое состояние.

Если считать, что водород в пленку V_2O_3 входит в небольших количествах, то следует учесть еще одно различие между этим материалом и ранее исследованным нами на предмет гидрирования диоксидом ванадия. Типичным дефектом для последнего является дефицит кислорода, тогда как в V_2O_3 преимущественным дефектом является дефицит ванадия [19]. В символике Крёгера–Винка его возникновение при синтезе пленок может быть записано следующим уравнением



Здесь \mathcal{V}_V^x — нейтральная вакансия ванадия, акт ионизации которой записывается, как



Таким образом, дефицит ванадия приводит к заселению $3d$ -зоны дырками. В свою очередь ионизованные вакансии ванадия могут служить местом захвата протонов, и водород в таком случае будет выступать в нехарактерной для него роли примеси замещения. Можно предположить, что в этом случае процесс внедрения водорода будет приводить к сжатию решетки и работать на понижение температуры фазового перехода. К сожалению в данной работе мы не могли оценить количество входившего в пленку водорода, поскольку состояние гидрированной пленки крайне неустойчиво.

4. Заключение

В заключение следует сказать, что в предлагаемой работе установлено, что водород из водных растворов глицерина проникает в пленку V_2O_3 . Это приводит к уменьшению температуры фазового перехода металл–

изолятор примерно на 3 К. Меняются и спектры рамановского рассеяния. Нагрев до 370 К возвращает легированные образцы в исходное состояние, т.е. реакция гидрирования обратима.

Список литературы

- [1] J. Feinleib, W. Paul. Phys. Rev. **155**, 841 (1967).
- [2] P.D. Dernier, M. Marezio. Phys. Rev. B **2**, 3771 (1970).
- [3] В.Н. Андреев, А.Г. Аронов, Ф.А. Чудновский. ЖЭТФ **61**, 705 (1971).
- [4] D.B. McWhan, A. Menth, J.P. Remeika, W.F. Brinkman, T.M. Rice. Phys. J. Rev. B **7**, 1920 (1973).
- [5] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **48**, 2200 (2006).
- [6] В.Н. Андреев, В.А. Пикунин, Д.И. Фролов. ФТТ **42**, 322 (2000).
- [7] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskiy, J.M. Honig, P.A. Metcalf. Phys. Rev. B **70**, 235124 (2004).
- [8] B.S. Allimi, S.P. Alpay, C.K. Xie, B.O. Wells, J.I. Budnick, D.M. Pease. Appl. Phys. Lett. **92**, 202105 (2008).
- [9] J. Brookman, M.G. Samant, K.P. Roche, S.S.P. Parkin. Appl. Phys. Lett. **101**, 051606 (2012).
- [10] J. Sakai, P. Limelette, H. Funakubo. Appl. Phys. Lett. **107**, 241901 (2015).
- [11] I. Valmianski, J.G. Ramirez, C. Urban, X. Batlle, I.K. Shuller. Phys. Rev. B **95**, 155132 (2017).
- [12] А.Г. Аронов, Е.К. Кудинов. ЖЭТФ **55**, 1344 (1968).
- [13] В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2209 (2007).
- [14] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **52**, 557 (2010).
- [15] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **54**, 562 (2012).
- [16] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **56**, 1802 (2014).
- [17] K.-D. Kreuer. Chem. Mater. **8**, 610 (1996).
- [18] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных системах. Физматлит, М. (2003). 176 с.
- [19] П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. Мир, М. (1975). 396 с.