

11,10

Фазовый переход металл–диэлектрик в тонких пленках диоксида ванадия, легированного индием

© В.Н. Андреев, В.А. Климов

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

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

Поступила в Редакцию 28 марта 2022 г.

В окончательной редакции 28 марта 2022 г.

Принята к публикации 31 марта 2022 г.

Исследована электропроводность тонких поликристаллических пленок $V_{(1-x)}In_xO_2$ в широком интервале температур, охватывающем области существования как металлической, так и диэлектрической фазы. Показано, что с ростом концентрации индия температура фазового перехода металл–диэлектрик понижается, а ширина температурной области сосуществования фаз монотонно увеличивается. Для объяснения температурной зависимости электропроводности диэлектрической фазы $V_{(1-x)}In_xO_2$ применена модель прыжковой проводимости, учитывающая влияние тепловых колебаний атомов на резонансный интеграл. Вычислены значения параметра ϵ в зависимости от степени легирования VO_2 .

Ключевые слова: фазовый переход; оксиды ванадия; тонкие пленки; полярон; электропроводность.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52572.322

1. Введение

В монокристаллах чистого диоксида ванадия (VO_2) при охлаждении ниже $T_c = 340$ К наблюдается структурный фазовый переход первого рода из металлической тетрагональной фазы (R-фаза) в диэлектрическую моноклинную фазу (M_1 -фаза) [1,2]. Изменение кристаллической структуры протекает скачком и сопровождается резким изменением электрических и оптических параметров диоксида ванадия. В окрестностях T_c температурные зависимости этих параметров имеют вид петли гистерезиса, что объясняется мартенситным характером фазового перехода. Фазовый переход в макроскопических образцах диоксида ванадия из-за возникающих упругих напряжений сопровождается их разрушением, поэтому для практических приложений, основанных на том, что время фазового перехода составляет порядка 100 fs [3], обычно используют тонкие пленки [4].

Сильное влияние на электрические и оптические свойства диоксида ванадия оказывает введение иновалентных катионных примесей. Предполагается, что характер смещения T_c при допировании диоксида ванадия определяется валентностью примеси. Существует вероятность того, что фазовый переход металл–диэлектрик (ПМД) в диоксиде ванадия носит Моттовский характер. Если примесь является донором, то ее введение приводит к увеличению концентрации „свободных“ электронов и стабилизации металлической фазы. В результате температура перехода VO_2 в диэлектрическую фазу понижается. Действительно, введение таких примесей замещения, как Mo^{6+} или W^{6+} , являющихся донорами, сопровождается заметным понижением температуры фазового перехода

$R \rightarrow M_1$ и постепенной деградацией этого перехода [5]. Напротив, введение акцепторных примесей, таких как Al^{3+} или Cr^{3+} , сопровождаемое заменой V^{4+} на V^{5+} , не только увеличивает температуру фазового перехода, но изменяет сам характер его. Вместо диэлектрической фазы M_1 при охлаждении образуется диэлектрическая фаза M_2 , отличающаяся от первой тем, что в ней спарена лишь половина атомов ванадия, тогда как другая половина при фазовом переходе лишь смещается из центра кислородных октаэдров [6]. Следует отметить, что образование M_2 -фазы не связано непосредственно с акцепторными свойствами трехвалентных примесей. Фаза M_2 возникает и в чистом VO_2 при приложении к монокристаллу одноосных механических напряжений [7]. Этот результат говорит в пользу такого подхода, при котором катионы примесей рассматриваются не просто как доноры или акцепторы, но и как центры внутреннего расширения или сжатия кристаллической структуры. Наличие внутренних или внешних упругих напряжений сильно влияет на процесс перехода металл–диэлектрик [8–11]. В предлагаемой работе на примере диоксида ванадия, легированного индием, этот подход получает еще одно подтверждение.

Нужно отметить, что изучению влияния примесей на ПМД в диоксиде ванадия в последнее время посвящено большое количество работ [12–19]. Дело в том, что изучение допированных образцов может помочь пониманию механизма ПМД в VO_2 .

2. Эксперимент

Тонкие поликристаллические пленки диоксида ванадия $V_{(1-x)}In_xO_2$ были синтезированы методом одно-

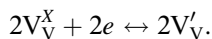
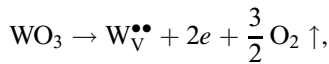
временного лазерного испарения мишеней из металлического V(99.9%) и из металлического In(99.7%) в контролируемой атмосфере кислорода при температуре 750–900 К. О степени легирования (x) судили по относительному времени испарения каждой из мишеней. В качестве подложек использовали Al_2O_3 (1000). Толщина пленок составляла 100 нм.

За фазовым переходом в исследуемых образцах следили по изменению отражательной способности на длине волны $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ и по изменению электропроводности пленок, измеряемой по стандартной четырехзондовой методике. В последнем случае перед синтезом пленки на сапфировую подложку методом лазерного напыления в вакууме наносились электроды из металлической Pt толщиной $\sim 100 \text{ nm}$.

3. Результаты и обсуждение

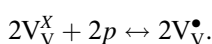
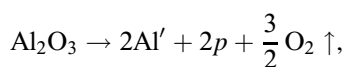
Температурные зависимости электропроводности тонких пленок чистого и легированного индием диоксида ванадия представлены на рис. 1. Видно, что введение индия понижает температуру фазового перехода, несмотря на то, что In^{3+} тоже является акцептором, как Al^{3+} или Cr^{3+} .

Рассмотрим более подробно упругие напряжения, возникающие в результате введения в диоксид ванадия классических доноров и акцепторов. Начнем с шестивалентного вольфрама. В символике Крёгера–Винка реакция внедрения шестивалентного вольфрама в кристаллическую решетку диоксида ванадия может быть записана, как



Замещение иона V^{4+} ионом W^{6+} приводит к образованию в кристаллической решетке диоксида ванадия двух ионов V^{3+} . Воспользуемся значениями эффективных ионных радиусов в окислах с координационным числом 6 [20]. Ионный радиус W^{6+} лишь ненамного больше ионного радиуса V^{4+} , на место которого он встает. Эти величины равны соответственно 0.060 и 0.058 нм. В то же время возникшие при введении катиона вольфрама два иона V^{3+} имеют заметно больший размер, а именно 0.064 нм. Очевидно, что суммарный эффект — это возникновение упругих напряжений расширения.

Введение трехвалентного Al можно записать в символике Крёгера–Винка



Введение каждого иона Al^{3+} в этом случае сопровождается появлением в решетке вместо иона V^{4+} иона V^{5+} .

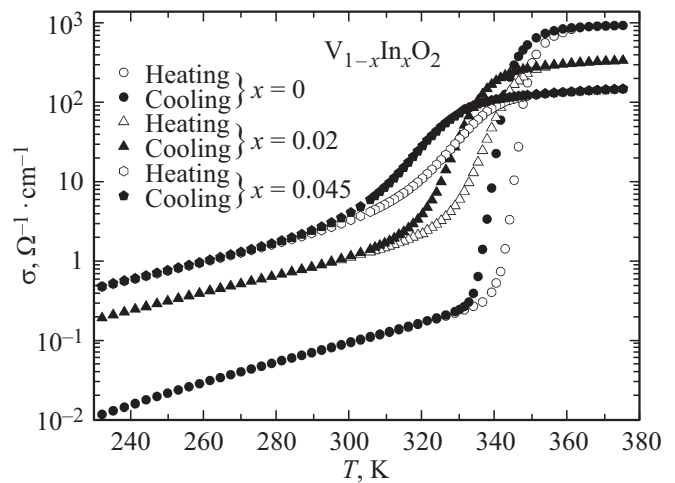
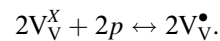
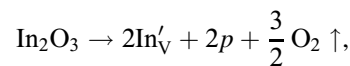


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности пленок $\text{V}_{(1-x)}\text{In}_x\text{O}_2$ при изменении концентрации индия.

Такое же уравнение справедливо и для случая внедрения индия



Сравним напряжения, возникающие в кристаллической структуре диоксида ванадия при введении алюминия и индия. В обоих случаях возникают состояния V^{5+} . Ионные радиусы V^{4+} и V^{5+} равны соответственно 0.0580 нм и 0.0540 нм [20], то есть упомянутая замена сопровождается напряжением сжатия. Теперь сравним ионные радиусы Al^{3+} и In^{3+} с ионным радиусом V^{4+} , на место которого они становятся. Они равны 0.0535 и 0.0800 нм, соответственно [20]. Видно, что радиус иона Al^{3+} немного меньше радиуса иона V^{4+} , т.е. является еще дополнительное сжатие кристаллической структуры. Напротив, ионный радиус трехвалентного индия существенно больше радиуса четырехвалентного ванадия, что и приводит к тому, что суммарный эффект от введения индия — это существенные напряжения расширения. Это и приводит к понижению T_c .

Одновременно с увеличением степени легирования увеличивается и электропроводность σ диэлектрической фазы оксида, а величина скачка электропроводности уменьшается. При этом уменьшение скачка σ происходит не только за счет увеличения электропроводности диэлектрической фазы, но и за счет монотонного уменьшения электропроводности металлической фазы по мере увеличения концентрации легирующей примеси. Электропроводность металлической фазы чистого VO_2 равна $\sigma_m \sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что близко к моттовскому пределу для минимальной металлической проводимости [21], однако характер $\sigma(T)$ не является металлическим. Это, по-видимому, связано с андерсоновской локализацией на дефектах и межзеренных

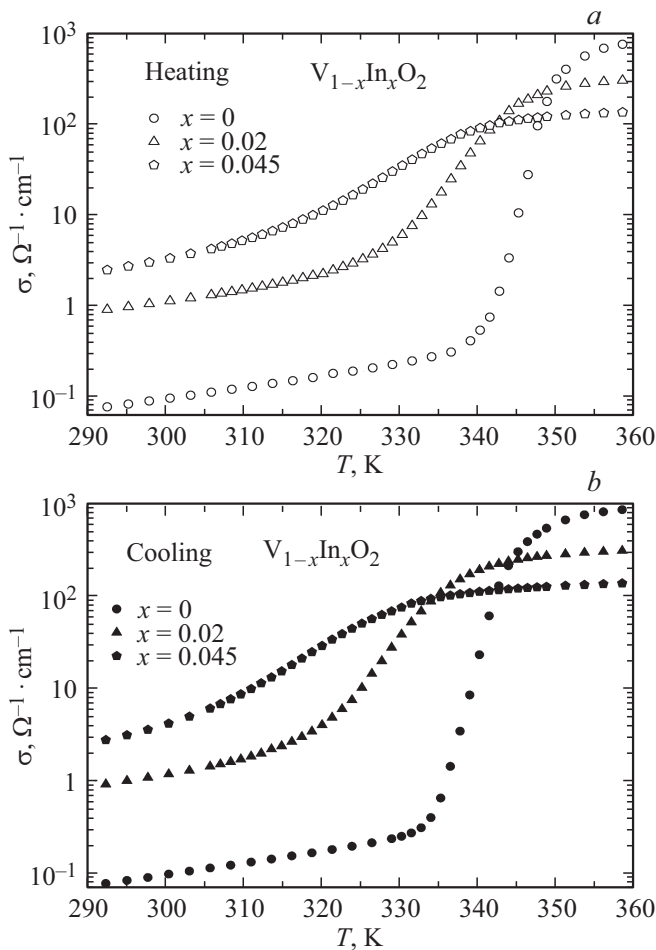


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности пленок чистого и легированного индием VO_2 в области фазового перехода. *a* — полученные при нагревании, *b* — полученные при охлаждении.

границах (пленки поликристаллические). В монокристаллах $\sigma_m \sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и проводимость носит металлический характер [1]. По мере легирования VO_2 индием электропроводность металлической фазы постепенно снижается до $\sigma_m \sim 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Подобное уменьшение электропроводности металлической фазы ранее мы наблюдали в тонких пленках диоксида ванадия при легировании водородом [19] и никелем [22], которые не являются примесями замещения.

На рис. 2, *a, b* соответственно показаны зависимости $\sigma(T)$ в области ПМД при нагреве и охлаждении тонких пленок чистого VO_2 и $\text{V}_{(1-x)}\text{In}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02, 0.045$). Температурная область ПМД в легированных тонких пленках уширяется с ростом концентрации индия на фоне уменьшающегося скачка электропроводности $\Delta\sigma$. Уширение температурной области сосуществования фаз может быть вызвано постепенным превращением фазового перехода первого рода в переход второго рода из-за размытия фазовой границы металл–диэлектрик.

Результаты измерения электропроводности чистого и легированного индием VO_2 при охлаждении до температуры $T = 230 \text{ K}$ показаны на рис. 1. Видно, что зависимость $\sigma(T)$ в диэлектрической фазе линейна в координатах $\lg(\sigma)$ от T . Ранее мы исследовали электропроводность диоксида ванадия и показали, что его проводимость описывается прыжками поляронов малого радиуса, на которые влияют тепловые колебания решетки [1]. Так как механизм переноса заряда в диэлектрической фазе при легировании диоксида ванадия меняться не должен, то уместно рассматривать электропроводность $\text{V}_{(1-x)}\text{In}_x\text{O}_2$ в рамках модели Брыксина [23]. В этой модели учитывается эффект теплового 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 котором происходит перескок, как $\exp(-\alpha R)$, где α^{-1} есть эффективный радиус локализации. В свою очередь, прыжковая подвижность носителя заряда, определяющая электропроводность диоксида ванадия пропорциональна I^2 . Для малых величин α^{-1} , порядка амплитуды решеточных колебаний (ρ), можно предположить, что I^2 должен зависеть линейно от ρ . Поэтому в случае зависимости I^2 от ρ допустимо заменить I^2 на $\langle I^2 \rangle$, где угловые скобки обозначают фоновое 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 на узлах решетки. Расчет прыжковой проводимости в модели поляронов малого радиуса с учетом влияния тепловых колебаний решетки на резонансный интеграл 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, ε — величина, имеющая размерность энергии и учитывающая влияние тепловых колебаний решетки на резонансный интеграл. В области высоких температур, когда $2k_B T > \hbar\omega_q$ (где $\hbar = h/2\pi$, ω_q — частота оптического фонона), ε связана со среднеквадратичным тепловым смещением $\langle \rho^2 \rangle$ соотношением

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

Анализ выражения (2) показывает, что при низких температурах второй член под экспонентой становится пренебрежимо малым по сравнению с первым, тогда как при высоких температурах доминирует уже второй член.

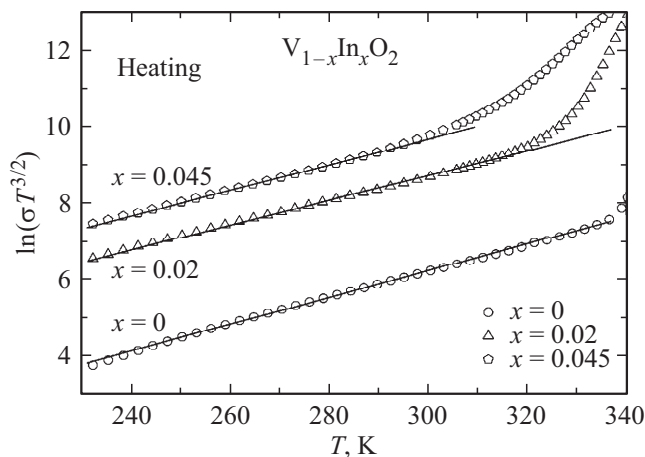


Рис. 3. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon$ пленок $V_{(1-x)}In_xO_2$ с разной концентрацией индия.

Поэтому в низкотемпературном пределе выражение (2) может быть представлено в виде

$$\ln(\sigma T^{3/2}) = A - E_a/k_B T, \quad (4)$$

где A и E_a не зависят от температуры.

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

$$\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon, \quad (5)$$

где A и ε не зависят от температуры.

В [1] мы показали, что $\sigma(T)$ VO_2 в области температур выше $T \sim 240$ К может быть описана зависимостью (5). Эти зависимости для чистого VO_2 и $V_{(1-x)}In_xO_2$ ($x = 0.02, 0.045$) представлена на рис. 3. Из сравнения чистого VO_2 и легированного $V_{(1-x)}In_xO_2$ видно, что наклон прямой, равный ε^{-1} , немного меняется по сравнению с наклоном в чистом VO_2 . Значение ε для чистого VO_2 равно $\varepsilon = 2.5 \cdot 10^{-3}$ eV, а для легированных образцов $V_{(1-x)}In_xO_2$ ($x = 0.02, 0.045$) $\varepsilon = 2.71 \cdot 10^{-3}$ eV. Из (1) и (3) следует, что величина ε пропорциональна времени туннелирования малого полярона через барьер между соседними узлами. Иными словами, подвижность полярона тем больше, чем меньше величина ε . Из наших данных следует, что при легировании диоксида ванадия индием ε увеличивается, а это можно трактовать как увеличение локализации носителя заряда на узле.

4. Заключение

Показано, что легирование диоксида ванадия индием приводит к существенному изменению температурной зависимости электропроводности $V_{(1-x)}In_xO_2$ по сравнению с чистым VO_2 . Высказано предположение о том, что дополнительное размытие области ПМД при увеличении степени легирования тонких пленок VO_2 , может

быть следствием размытия фазовой границы R–M₁. Электропроводность диэлектрической фазы $V_{(1-x)}In_xO_2$ хорошо описывается моделью малого полярона, учитывающей влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. Определен характерный параметр модели ε для чистого и легированного индием VO_2 . Показано, что энергия ε , при легировании увеличивается по сравнению с чистым VO_2 . Это, по-видимому, связано с увеличением параметров решетки при легировании диоксида ванадия индием.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2146 (2007).
- [2] A. Zilbersztein, N.F. Mott. Phys. Rev. B **11**, 4383 (1975).
- [3] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kiefer. Phys. Rev. Lett. **87**, 237401-1 (2001).
- [4] Ю.Б. Данилов, В.А. Климов, О.И. Михеева, А.И. Сидоров, С.А. Тульский, Е.Б. Шадрин, И.Л. Ячнев. ЖТФ **73**, 79 (2003).
- [5] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **61**, 1519 (2019).
- [6] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан, Б.А. Мелех. ФТТ **56**, 1802 (2014).
- [7] M. Marzario, D.B. McWhan, J.P. Remeika, P.D. Dernier. Phys. Rev. B **5**, 2541 (1972).
- [8] Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. de Leon, L. Ouyang, H. Park. Nano Lett. **6**, 2313 (2006).
- [9] A. Tselev, I.A. Luk'yanchuk, I.N. Ivanov, J.D. Budai, J.Z. Tischler, E. Strelkov, K. Jones, R. Hroksog, A. Kolmakov, S.V. Kalinin. Nano Lett. **10**, 2003 (2010).
- [10] H. Park, J.M. Coy, T.S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, D.H. Gobden. Nature **500**, 431 (2013).
- [11] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **53**, 538 (2011).
- [12] E. Strelkov, A. Tselev, I. Ivanov, J.D. Budai, J. Zhang, J.Z. Tischler, I. Kravchenko, S.V. Kalinin, A. Kolmakov. Nano Lett. **12**, 6198 (2012).
- [13] A. Tselev, E. Strelkov I.A. Luk'yanchuk, J.D. Budai, J.Z. Tischler I.N. Ivanov, K. Jones, A. Kolmakov, S.V. Kalinin. Nano Lett. **10**, 4409 (2010).
- [14] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson. Thin Solid Films **436**, 269 (2003).
- [15] C. Marini, E. Arcangeletti, D. Di Castro, L. Baldassarre, A. Perucchi, S. Lupi, L. Malavasi, L. Boeri, E. Pomjakushina, K. Conder, P. Postorino. Phys. Rev. B **77**, 235111 (2008).
- [16] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **61**, 1519 (2019).
- [17] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **60**, 2425 (2018).
- [18] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **58**, 590 (2016).
- [19] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **54**, 562 (2012).
- [20] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [21] N.F. Mott. Metall-Insulator Transitions. Tailor and Francis LTD, London (1974).
- [22] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **61**, 1935 (2019).
- [23] В.В. Брыксин. ЖЭТФ **100**, 1556 (1991).

Редактор К.В. Емцев