07,13

Фазовый переход металл-диэлектрик в тонких пленках диоксида ванадия с примесью алюминия

© 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 20 июня 2025 г.
В окончательной редакции 20 июня 2025 г.
Принята к публикации 23 июня 2025 г.

В работе установлено, что введение примеси алюминия в диоксид ванадия с недостатком кислорода не приводит к образованию диэлектрической фазы M2. Легирование в таком случае сопровождается понижением температуры перехода R-фазы в фазу M1 и уменьшением скачка электропроводности, сопровождающего этот фазовый переход. Для объяснения температурной зависимости электропроводности диэлектрической M1-фазы применена модель прыжковой проводимости, учитывающая влияние тепловых колебаний атомов на резонансный интеграл.

Ключевые слова: фазовый переход, электропроводность, легирование, полярон.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60947.166-25

1. Введение

Интерес к диоксиду ванадия VO_2 связан, в первую очередь с тем, что в монокристаллах этого соединения при охлаждении ниже температуры $T_C = 340$ K происходит структурный фазовый переход из тетрагональной R-фазы в моноклинную M1-фазу [1–3]. Этот переход сопровождается резким (на $4-5$ порядков) уменьшением электропроводности и характеризуется как переход металл-диэлектрик (ПМД). Скачкообразно ниже T_C меняются и оптические параметры диоксида ванадия. Фазовый переход носит мартенситный характер и сопровождается возникновением упругих механических напряжений, которые приводят к разрушению макроскопических образцов. Поэтому для практических приложений пригодны лишь нанокристаллы и тонкие пленки VO_2. Для последних показано что в неравновесных условиях фазовое превращение фазы M1 в фазу R протекает за времена порядка 100 fc [4]. Вследствие того, что фазовый переход носит мартенситный характер, температурные зависимости электрических и оптических параметров в окрестностях T_C имеют вид петли гистерезиса.

Сильное влияние на температурное положение петли гистерезиса оказывает введение в структуру диоксида ванадия иновалентных катионных примесей [5–9]. Введение таких донорных примесей, как W^{6+}, приводит к понижению температуры фазового перехода [1,5]. Напротив, введение акцепторных примесей таких, как Cr^{3+} или Al^{3+} повышает T_C [1,6]. В этом случае вместо диэлектрической фазы M1, в которой спарены все ионы V^{4+}, образуется диэлектрическая фаза M2, в которой спарена лишь половина ионов ванадия, тогда как другая половина при ПМД лишь смещается из центра кислородных октаэдров. Следует отметить, что образование M2-фазы наблюдается и в чистых монокристаллах VO_2, подвергнутых одноосным механическим напряжениям [10,11]. К снижению T_C приводит дефицит кислорода в диоксиде ванадия [1,2]. В предлагаемой работе рассмотрено влияние примеси алюминия на ПМД в тонких пленках диоксида ванадия с дефицитом кислорода.

2. Эксперимент

Тонкие поликристаллические пленки диоксида ванадия $V_{1-x}Al_xO_2$ были синтезированы методом одновременного лазерного напыления из мишеней металлического V (99.9 %) и металлического Al (99.9 %) в атмосфере кислорода при температуре $700-900$ K. Для получения пленок диоксида ванадия с дефицитом кислорода давление последнего в рабочем объеме при синтезе было понижено по сравнению со стандартным. О степени легирования (x) судили по относительному времени испарения каждой из мишеней. В качестве подложек использовали Al_2O_3 (1000) и Si(100). Толщина пленок составляла 100 nm. За фазовым переходом в исследуемых образцах следили по изменению электропроводности пленок, измеряемой по стандартной четырехзондовой методике. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при комнатной температуре на микрорамановском спектрографе HORIBA JY MRS 320 со спектральным разрешением лучше 3 cm^{-1}.

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены температурные зависимости электропроводности исследованных пленок. По сравнению с температурой ПМД в тонких пленках чистого

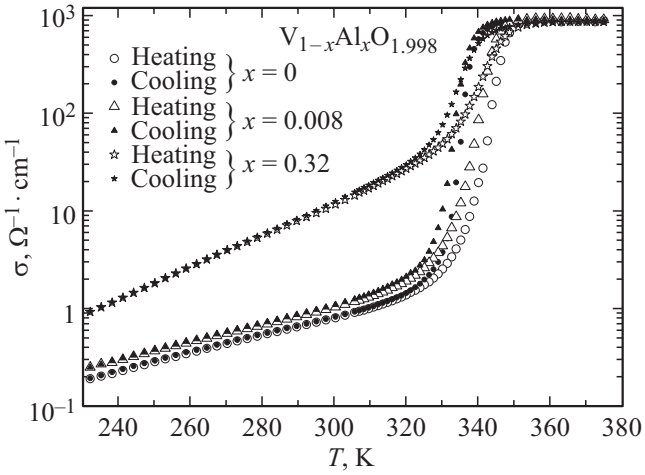

Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности пленок $V_{(1-x)}Al_xO_{1.998}$ при изменении концентрации алюминия.

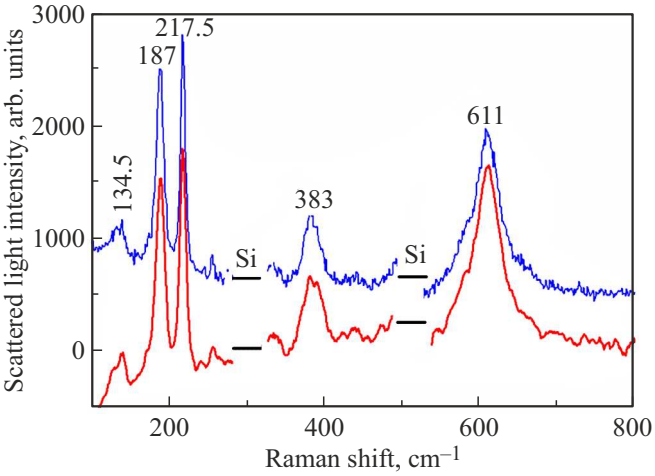

Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света пленок $V_{(1-x)}Al_xO_{1.998}$. Нижняя кривая — чистый диоксид ванадия ($x = 0$). Верхняя кривая — легированный диоксид ванадия ($x = 3.2$).

стехиометрического диоксида в исследованных нелегированных пленках эта температура понижена примерно на 2 K. Такое смещение температуры ПМД, согласно [1] отвечает составу пленок $VO_{1.998}$. Введение примеси алюминия приводит к понижению температуры фазового перехода и уменьшению сопровождающего его скачка электропроводности. Эти эффекты увеличиваются с ростом концентрации алюминия в тонкой пленке. Полученный результат кардинально отличается от того, что получен для стехиометрического диоксида ванадия. В [12] детально изучена фазовая диаграмма системы VO_2-Al и показано, что введение алюминия в диоксид ванадия приводит к росту температуры ПМД и появлению вместо диэлектрической фазы M1 фазы M2.

Спектры комбинационного рассеяния света (рис. 2) показали, что в нашем случае при комнатной температуре существует только фаза M1. На это указывает то, что линии спектра, характерные для этой фазы (например, линия 611 cm^{-1}) не сдвигается при введении примеси алюминия. В [6,12] показано, что вместо этой линии при образовании фазы M2 возникает линия 630 cm^{-1}.

В случае стехиометрического диоксида ванадия реакция, сопровождающая введение алюминия в кристаллическую структуру в символике Крегера-Винка может быть записана в виде:

$$Al_V^{\bullet} + V_V^{x} \rightleftarrows Al_V^{x} + V_V^{\bullet}$$

то есть замещение иона ванадия ионом алюминия в катионной подрешетке приводит к появлению в ней иона V^{5+} ($V_V^{\bullet}$ — в символике Крегера-Винка).

В случае недостатка кислорода в диоксиде ванадия, то есть при наличии в структуре кислородных вакансий, более вероятной представляется реакция

$$Al_V^{\bullet} + V_O^{x} \rightleftarrows Al_V^{x} + V_O^{\bullet},$$

где V_O^{x} — нейтральная кислородная вакансия.

То есть, в этом случае следствием замещения ванадия алюминием является появление в кристаллической структуре сперва однократно, а затем и дважды ионизированных кислородных вакансий ($V_O^{\bullet}$ и $V_O^{\bullet\bullet}$ — в символике Крегера-Винка).

Хорошо известно, что напряжения всестороннего сжатия повышают температуру ПМД в чистом диоксиде ванадия [1]. В стехиометрическом VO_2 с Al напряжения сжатия возникают не только вокруг ионов алюминия, но дополнительно и вокруг ионов пятивалентного ванадия. В нашем случае тонких пленок диоксида ванадия с дефицитом кислорода вместо этих дополнительных напряжений сжатия возникают упругие напряжения растяжения, связанные с появлением заряженных кислородных вакансий. Суммарное же напряжение, видимо, недостаточно для образования в нестехиометрических пленках фазы M2. Нужно отметить, что, как показано в [13], увеличение концентрации акцепторной примеси влечет за собой увеличение концентрации кислородных вакансий.

По мере увеличения степени легирования диоксида ванадия алюминием увеличивается электропроводность σ диэлектрической фазы оксида, а величина скачка электропроводности уменьшается (Рис. 1). Величина электропроводности металлической фазы при этом не меняется. Электропроводность металлической фазы чистого $VO_{1.998}$ равна $\sigma_m \sim 10^3\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, что близко к моттовскому пределу для минимальной металлической проводимости [14], однако характер $\sigma(T)$ не является металлическим. Это, по-видимому, связано с андерсоновской локализацией на дефектах и межзеренных границах (пленки поликристаллические). В монокристаллах $\sigma_m \sim 10^4\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ и проводимость носит металлический характер [2].

На рис. 3, *a*, *b* соответственно показаны зависимости $\sigma(T)$ в области ПМД при нагреве и охлаждении тонких

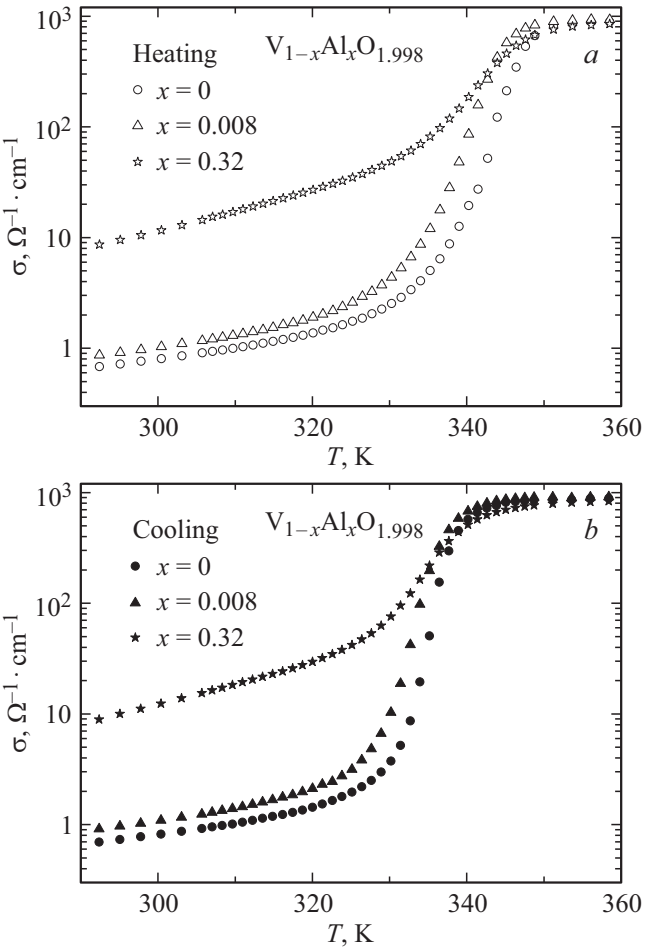

Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности пленок чистого и легированного алюминием $VO_{1.998}$ в области фазового перехода: (a) — полученные при нагревании; (b) — полученные при охлаждении.

пленок чистого $VO_{1.998}$ и $V_{(1-x)}Al_xO_{1.998}$ ($x = 0.008$, 0.032). Температурная область ПМД в легированных тонких пленках немного смещается в сторону низких температур и уширяется с ростом концентрации алюминия 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 алюминием $VO_{1.998}$ при охлаждении до температуры $T = 230$ 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 [2]. Так как механизм переноса заряда в диэлектрической фазе при легировании диоксида ванадия меняться не должен, то уместно рассматривать электропроводность $V_{(1-x)}Al_xO_{1.998}$ в рамках модели В. Брыксина [15]. 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 фононное усреднение через перенормировку фактора Дебая-Уоллера.

$$\langle I^2\rangle = I^2 \exp(2\alpha^2\langle\rho^2\rangle), \tag{1}$$

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:

$$\sigma = en\frac{ea^2}{2h}\frac{\pi^{1/2}I^2}{E_a^{1/2}(k_BT)^{3/2}}\exp\{-E_a/k_BT + k_BT/\varepsilon\} \tag{2}$$

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

$$\varepsilon = k_BT/2\alpha^2\langle\rho^2\rangle \tag{3}$$

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

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

где A и E_a не зависят от температуры.

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

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

где A и ε не зависят от температуры.

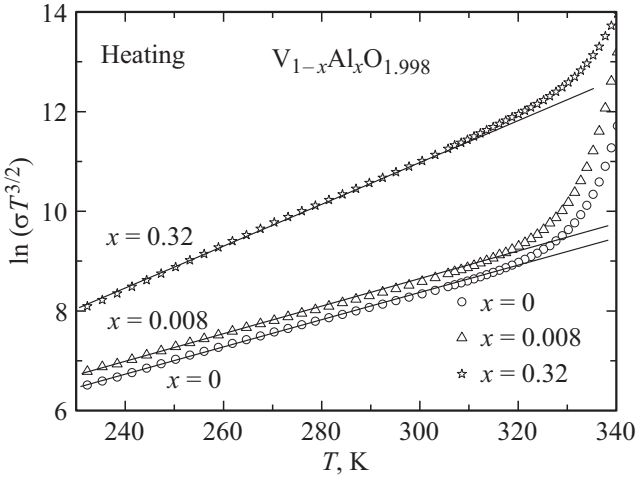

Рис. 4. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon$ пленок $V_{(1-x)}Al{-}xO_{1.998}$ с разной концентрацией алюминия.

В [2] мы показали, что $\sigma(T)$ VO_2 в области температур выше $T \sim 240$ K может быть описана зависимостью (5). Эти зависимости для чистого $VO_{1.998}$ и $V_{(1-x)}Al_xO_{1.998}$ ($x = 0.008$ и 0.032) представлена на рис. 4. Из сравнения чистого $VO_{1.998}$ и легированного $V_{(1-x)}Al_xO_{1.998}$ видно, что наклон прямой, равный ε^{-1}, при слабом легировании ($x = 0.008$) практически не меняется по сравнению с наклоном в чистом $VO_{1.998}$. При большем количестве легирующей примеси ($x = 3.2$) этот наклон растет. Значение ε для чистого$VO_{1.998}$ равно $\varepsilon = 3.2 \cdot 10^{-3}$ eV, а для легированных образцов $V_{(1-x)}Al_xO_{1.998}$ ($x = 0.032$) $\varepsilon = 2.04 \cdot 10^{-3}$ 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 большим количеством алюминия ε уменьшается, а это можно трактовать как уменьшение локализации носителя заряда на узле.

4. Заключение

Показано, что легирование диоксида ванадия алюминием приводит к существенному изменению температурной зависимости электропроводности $V_{(1-x)}Al_xO_{1.998}$ по сравнению с чистым $VO_{1.998}$. Высказано предположение о том, что дополнительное размытие области ПМД при увеличении степени легирования тонких пленок $VO_{1.998}$, может быть следствием размытия фазовой границы R–M1. Электропроводность диэлектрической фазы $V_{(1-x)}Al_xO_{1.998}$ хорошо описывается моделью малого полярона, учитывающей влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. Определен характерный параметр модели ε для чистого и легированного алюминием $VO_{1.998}$.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] W. Bruckner, H. Oppermann, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnowski, E. Wolf. Vanadiumoxide. Akademie Verlag, Berlin (1983). 252 p.
[2] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2146 (2007).
[3] A. Zilbersztein, N.F. Mott. Phys. Rev. B **11**, 4383 (1975).
[4] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kiefer. Phys. Rev. Lett. **87**, 237401-1(2001).
[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] В.Н. Андреев, В.А. Климов, ФТТ **60**, 2425 (2018)
[8] В.Н. Андреев, В.А. Климов, ФТТ **61**, 1935 (2019).
[9] В.Н. Андреев, В.А. Климов, ФТТ **64**, 854 (2022).
[10] M. Marezio, D.B. McWhan, J.P. Remeika, P.D. Dernier. Phys. Rev. B **5**, 2541 (1972).
[11] J.P. Pouget, H. Launois, J.P. DHaenens, P. Merenda, T.M. Rice. Phys. Rev. Lett. **35**, 873 (1975).
[12] E. Strelkov, A. Tselev, I. Ivanov, J.D. Budai, J. Zhang, J.Z. Tischler, I. Kravchenko, S.V. Kalinin, A. Kolmakov. NanoLett. **12**, 6198 (2012).
[13] П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. Мир, М. (1975). 396 с.
[14] N.F. Mott. Metall — Insulator Transitions. Tailor and Francis, LTD, London (1974)
[15] В.В. Брыксин, ЖЭТФ **100**, 1556 (1991).

Редактор Емцев В.В.