

## Фазовый переход металл—изолятор и электрическое переключение в диоксиде марганца

© А.Л. Пергамент, В.П. Малиненко, Л.А. Алёшина, В.В. Колчигин

Петрозаводский государственный университет,  
Петрозаводск, Россия

E-mail: aperc@psu.karelia.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2012 г.  
В окончательной редакции 20 мая 2012 г.)

Проведено комплексное изучение электрической проводимости  $\beta$ -фазы диоксида марганца на переменном и постоянном токе в связи с ее атомной структурой. Показана смена механизмов проводимости в зависимости от температуры в интервале 450–25 К и описан фазовый переход металл–изолятор при низких ( $< 90$  К) температурах. Особенностью этого перехода по механизму Мотта является то, что металлическая фаза существует при низких температурах, в то время как при более высоких температурах материал проявляет полупроводниковые свойства. Обнаружен низкотемпературный эффект переключения с отрицательной дифференциальной проводимостью и  $N$ -образной вольт-амперной характеристикой, связанный с фазовым переходом в оксиде марганца.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009–2013)“ (государственные контракты № 14.740.11.0895, 14.740.11.0137, 16.740.11.0562 и 14.740.11.1157), а также в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ и заказами Департамента научных и научно-педагогических кадров на оказание услуг № 2.3282.2011 и 2.2774.2011.

Диоксид марганца  $MnO_2$  проявляет полупроводниковые свойства. Наиболее широкое применение в электронике он изначально нашел в качестве компонента катодов в оксидно-полупроводниковых конденсаторах на основе оксидов тантала, ниобия и алюминия [1,2]. В этом случае наиболее существенными свойствами материала являются его высокая проводимость и способность термического перехода в фазы низшей валентности с выделением атомарного кислорода, при этом сопротивление увеличивается на три-четыре порядка [1]. В последнее время большое внимание уделяется также активным свойствам  $MnO_2$ . Например, исследуются электрохромные свойства диоксида марганца [3], предлагается использовать пленки  $MnO_2$  в качестве ReRAM-устройств (энергонезависимой резистивной памяти) [4]. В [5] показана возможность эффекта переключения в анодном оксиде Mn при низких температурах. Отметим также, что еще ранее [6] предполагалось использовать микропереключатели на основе  $MnO_2$  в качестве элементов памяти для нейронных сетей. В работах [7–9] указывается на особенности проводимости  $MnO_2$  при температуре Нееля. Таким образом, интерес к диоксиду марганца как к материалу со столь широким набором свойств не вызывает сомнений.

Наиболее распространенными методами получения оксидов марганца являются пиролитическое разложение нитрата марганца, электрохимический метод, гидротермальный синтез в магнитном поле или химическое осаждение [1,2,10–13].

Ввиду широкого диапазона возможных валентных состояний катиона фазовый состав и структура оксидов

марганца определяются условиями синтеза и температурой процесса. Как и у многих других оксидов переходных металлов, например у  $WO_3$ , различные кристаллографические модификации  $MnO_2$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  и др.) при сохранении формульного состава могут иметь разный характер пространственного чередования заполненных и незаполненных кислородных октаэдров.

Известно [14], что  $MnO$  и  $Mn_2O_3$  — изоляторы Мотта с высоким сопротивлением,  $Mn_2O_3$  проявляет полупроводниковые свойства  $p$ -типа.  $MnO_2$  является полупроводником  $n$ -типа и антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N = 92.5$  К [15]. Проводимость диоксида марганца на несколько порядков выше, чем у оксидов  $MnO$  и  $Mn_2O_3$ . При температуре свыше 723 К диоксид марганца теряет кислород и переходит в  $Mn_2O_3$ , при этом кристаллическая структура переходит из тетрагональной сингонии типа рутила в сложную кубическую решетку с большим периодом ( $a = 9.4 \text{ \AA}$ ) и большим числом формульных единиц на элементарную ячейку.

Цель настоящей работы состоит в изучении характера проводимости  $\beta$ -фазы диоксида марганца в области низких температур на основе представлений о переходе металл–полупроводник, а также особенностей кристаллической структуры данного материала. Кроме того, в работе исследована возможность реализации эффекта электрического переключения из низкоомного в высокоомное состояние в тонкопленочных структурах металл–оксид–металл (МОМ) на основе оксида марганца.

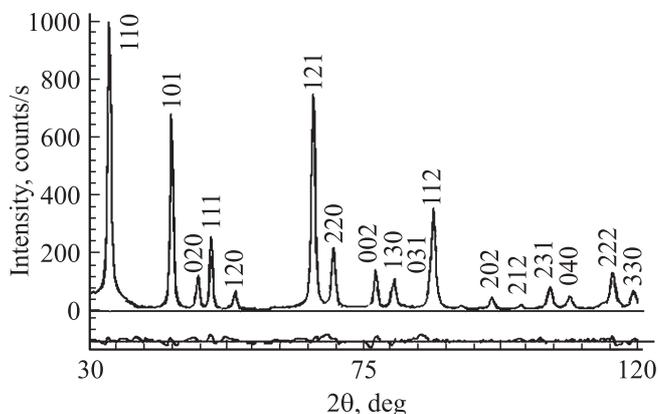
Образцы оксида марганца были получены методом многократного разложения (пиролиза) нитрата марганца

при  $T = 673$  К на ситалловой подложке или на жести из тантала с последующим отделением от подложки [16,17]. Общая толщина покрытий составляла порядка 1 мм. Также тонкие пленки оксида марганца были получены электрохимическим окислением металлического Mn в расплаве эвтектики  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$  при  $T = 603\text{--}623$  К [5].

Исследования температурных зависимостей сопротивления образцов пиролитического (т.е. полученного методом пиролиза)  $\text{MnO}_2$  проводились стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе, а также на переменном токе в диапазоне частот от 50 Hz до 10 kHz. Низкотемпературные измерения осуществлялись при помощи криорефрижератора МСМР-110-3, 2/20, при этом образец располагался на медном фланце охладителя криорефрижератора в вакуумном криостате. Использование дополнительного нагревателя позволяло регулировать температуру в интервале от 15 К до комнатной. В ряде случаев для измерений в диапазоне  $T = 77\text{--}273$  К использовалось охлаждение жидким азотом.

Измерялись также электропроводимость в диапазоне  $T = 293\text{--}423$  К, коэффициент Холла в магнитном поле 2.3 Т и коэффициент Зеебека. Рентгенографические исследования проводились на установке ДРОН-6 при использовании  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Характеристики атомной структуры пиролитического диоксида марганца уточнялись методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов [17]. Динамические вольт-амперные характеристики (ВАХ) МОМ-структур регистрировались осциллографическим методом на синусоидальном сигнале [5], при этом „нижним“ электродом служил металлический Mn, а „верхним“ — золотой прижимной контакт.

Рентгенограмма пиролитического диоксида марганца приведена на рис. 1. По результатам полнопрофильного анализа установлено, что получаемые образцы  $\text{MnO}_2$  представляют собой мелкодисперсную  $\beta$ -фазу со следами фаз  $\gamma\text{-MnO}_2$ ,  $\varepsilon\text{-MnO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Периоды тет-



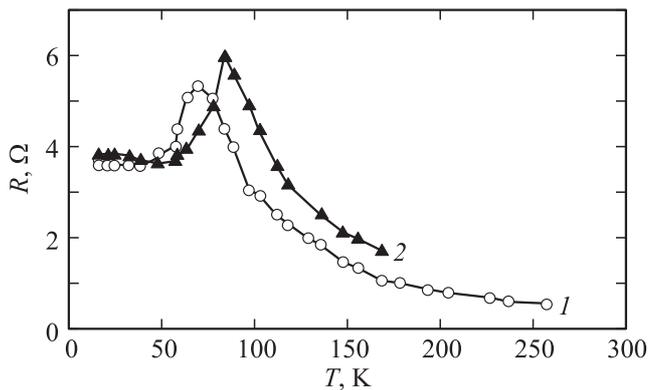
**Рис. 1.** Рентгенограмма пиролитического диоксида марганца и разность экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм (нижняя кривая).

рагональной элементарной ячейки  $\beta\text{-MnO}_2$  составляют  $a = b = 4.401$  Å,  $c = 2.872$  Å, т.е.  $c/a = 0.652$ . Значение координаты кислорода в позициях  $4f(u)0$  составляет  $u = 0.302$ . Кислородный октаэдр тетрагональной структуры  $\beta\text{-MnO}_2$ , как следует из результатов расчета межатомных расстояний кислород–марганец [17], сжат вдоль направления [100], соединяющего вершины октаэдра. Такая деформация увеличивает перекрытие электронных  $p$ -орбиталей кислорода и  $d$ -орбиталей марганца и может создавать дополнительное расщепление электронных уровней в кристаллическом поле и обеспечивать появление неспаренных электронов [18].

Измерения температурной зависимости проводимости, а также исследования эффектов Холла и термоэдс показали, что диоксид марганца является электронным полупроводником с проводимостью  $\sim 1$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) $^{-1}$  и подвижностью около  $10$   $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . Холловские измерения дают концентрацию носителей заряда  $\sim 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , близкую к значениям концентрации для вырожденных полупроводников. Величина энергии активации по температурной зависимости проводимости составляет  $\sim 0.1$  eV при ширине запрещенной зоны 2 eV [14]. Оценочное значение энергии Ферми на основании температурной зависимости термоэдс составляет 0.02–0.05 eV, что также указывает на вырожденный характер электронного газа. Определение индекса нестехиометрии, проведенное по рентгеноструктурным отражениям, в которые не вносят вклад атомы марганца, т.е. по рефлексам, у которых сумма индексов нечетная, дает значение недостающих атомов кислорода на формульную единицу, равное 0.06. Такая нестехиометрия обеспечивает концентрацию ловушечных состояний порядка  $10^{17}\text{--}10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , что коррелирует с холловскими измерениями.

Высокая концентрация вакансий позволяет рассматривать нестехиометрический  $\beta\text{-MnO}_2$  как сильнолегированный полупроводник с подзоной примесных уровней, что создает предпосылки для незонного переноса электронов при низких температурах. Структурные искажения, высокая нестехиометрия и, как следствие, достаточно высокая концентрация примесных состояний приводят к наличию хвостов плотности состояний вблизи краев зон, как у сильнолегированных полупроводников [19]. Однако при комнатных и более высоких температурах проводимость определяется активационным механизмом. Таким образом, электронная структура и низкая подвижность носителей заряда способствуют реализации различных механизмов переноса в разных температурных диапазонах: от активационного до прыжкового.

Кислородные вакансии, захватывая электроны, создают разновалентные состояния катионов марганца ( $\text{Mn}^{\text{III}}\text{--Mn}^{\text{IV}}$ ). В связи с этим интересно отметить, что смешанная валентность ионов Mn характерна также для КМС-манганитов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , где Ln — это La или один из редкоземельных элементов (КМС — колоссальное магнетосопротивление). В этих соединениях



**Рис. 2.** Температурная зависимость сопротивления  $\text{MnO}_2$ , измеренная на переменном токе на частоте 80 Hz. 1 — нагревание, 2 — охлаждение.

смешанная валентность марганца достигается легированием. Ранее считалось, что в манганитах происходит локализация вносимых стронцием дырок на атомах марганца, т.е. образуются ионы  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  с концентрацией  $y$ . Однако недавно, с помощью рентгеноэмиссионных исследований методом смещения рентгеновских линий было показано [20], что вносимые дырки локализуются на атомах кислорода в области дырочного легирования (при относительно малых  $y$ ) и на атомах марганца в области электронного легирования (т.е. при больших  $y$ ).

Наблюдаемый на рис. 2 пик сопротивления в диапазоне температур 70–80 К является результатом фазового перехода пиролитической  $\beta$ -фазы  $\text{MnO}_2$  из полупроводникового состояния в металлическое при понижении температуры до 15 К. Температурная область перехода близка к известному переходу Нееля для диоксида марганца из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Обращает на себя внимание тот факт, что изменение сопротивления при фазовом переходе имеет довольно острый максимум. В пользу фазового перехода полупроводник–металл свидетельствует зависимость сопротивления от температуры, которая в области от комнатной до 70–80 К (рис. 2) не соответствует экспоненциальной, но хорошо удовлетворяет линейной зависимости в координатах Мотта  $\ln(R) \sim T^{1/4}$ , что указывает на прыжковый механизм проводимости по разновалентным состояниям ионов марганца с расстоянием между центрами 25–35 Å [16]. В то же время в интервале температур от 90 до 15 К зависимость  $\ln R$  от  $\ln T$  является практически линейной с угловым коэффициентом (наклоном) порядка единицы, что характерно для металлической проводимости. Таким образом, характер проводимости диоксида марганца свидетельствует о фазовом переходе полупроводник–металл при  $T \sim 70\text{--}80$  К.

В области низких температур диоксид марганца является антиферромагнетиком с геликоидальным упорядочением спинов [21]. Взаимодействие между магнитными ионами марганца, приводящее к антиферромаг-

нитному состоянию, происходит через промежуточное взаимодействие с диамагнитными ионами кислорода, что ослабляет обменное взаимодействие. При увеличении температуры проводимость увеличивается, вероятно за счет превышения тепловой энергией энергии обменного взаимодействия, что приводит к увеличению числа неспаренных электронов в парамагнитном состоянии. При дальнейшем увеличении температуры проводимость продолжает расти, и реализуется прыжковый механизм зарядопереноса по закону Мотта.

Подобный характер температурной зависимости в ферромагнитных вырожденных полупроводниках описан Нагаевым [9,22] в  $\text{EuO}$  с вакансиями кислорода. В таких полупроводниках при изменении типа магнитного упорядочения или при его разрушении происходит переход из высокопроводящего в изолирующее состояние. Величина изменения проводимости при изменении температуры зависит от уровня легирования или стехиометрии. Уменьшение пика на зависимости  $R(T)$  в  $\text{EuO}$  связано с понижением концентрации примесей, роль которых играют кислородные вакансии. Для магнитных полупроводников фазовый переход связан как с магнитоэлектрическими эффектами, так и с изменением электрической поляризации под действием магнитного поля при антиферромагнитном переходе [22]. Для диоксида марганца величина диэлектрической постоянной составляет от 10 до 12 по данным различных источников и при различных методах измерения. Вблизи  $T_c$  эффективная диэлектрическая постоянная может уменьшаться в несколько раз, влияя на подвижность носителей, находящихся в хвостах плотности состояний вблизи края зоны, и способствуя их делокализации при температуре фазового перехода. Диоксид марганца также относится к этой группе веществ, но в нем фазовый переход по проводимости до сих пор не был обнаружен.

Исследованный фазовый переход может быть также описан с позиций фазовых переходов Мотта [23] с учетом реальных физических свойств и структуры диоксида марганца. По критерию Мотта, делокализация электронов происходит, когда расстояние между атомами  $n^{-1/3}$  становится сравнимым с их атомным радиусом  $a_A$ , где  $a_A$  связан с боровским радиусом  $a_B = \hbar^2 \epsilon / m e^2$ . Статическая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  заменяется эффективной, учитывающей обменное взаимодействие спинов электронов проводимости с орбитальными магнитными моментами атомов.

При температурно-индуцированном переходе Мотта орбитальный радиус  $a_B$  в области  $T = T_c$  уменьшается, обеспечивая выполнение критерия Мотта при данном уровне примесных центров [22,23]. При повышении температуры в таком полупроводнике, как  $\text{MnO}_2$ , возможен переход из металлического в полупроводниковое состояние. Итак, в диоксиде марганца наблюдается не исследованный ранее фазовый переход металл–полупроводник.

В связи с обнаруженным фазовым переходом была исследована также возможность проявления в данном материале эффекта электрического переключения [5] из

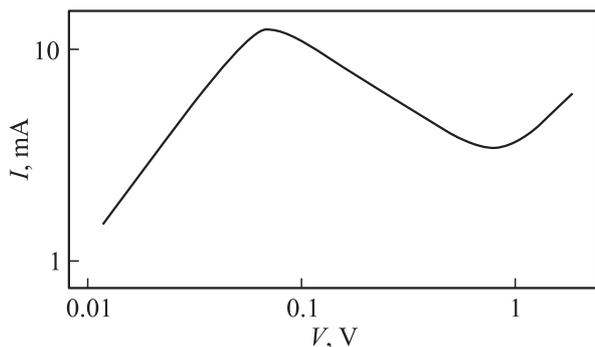


Рис. 3. ВАХ анодной оксидной пленки  $\text{MnO}_2$  (толщина оксида  $\sim 100$  nm) при  $T = 77$  К.

низкоомного в высокоомное состояние. Исследование эффекта электрического переключения в тонкопленочных сэндвич-структурах  $\text{Mn-MnO}_2\text{-Au}$  показало, что в структурах на основе  $\text{Mn}$  переключение  $S$ -типа не наблюдается в отличие, например, от аналогичных структур на основе оксидов ванадия и ряда других переходных металлов [5]. Вместо этого в данном материале после электроформовки (ЭФ) иногда наблюдалось переключение с  $N$ -образной ВАХ при  $T < 90$  К (рис. 3). Кроме того, процесс ЭФ в структурах на основе  $\text{Mn}$  был затруднен, как например для структур на основе оксида иттрия [24], т.е. чаще происходил пробой. Следует отметить, что при комнатной температуре ЭФ приводила к пробую всегда, и эффект переключения не был зафиксирован ни разу.

Подчеркнем, что при ЭФ анодных оксидов  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$  и  $\text{Fe}$  наиболее энергетически выгодным (с точки зрения минимума энергии Гиббса  $\Delta G_r$  в соответствующих реакциях восстановления высших оксидов) будет образование каналов переключения, состоящих из  $\text{VO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [5]. Общим для всех указанных соединений является наличие в них перехода металл–полупроводник [5,14,23]. В случае же  $\text{Mn}$  наиболее вероятным является, как показано в [5], образование при ЭФ фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , а не  $\text{MnO}_2$ , чем и объясняется тот факт, что при электрическом нагружении чаще происходит ординарный пробой образовавшегося канала  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (с образованием  $\text{MnO}$  или металлических шнуров  $\text{Mn}$ ), а не образование канала с  $N$ -образной ВАХ (рис. 3), обусловленной фазовым переходом в  $\text{MnO}_2$  (рис. 2). Однако термодинамические характеристики определяют лишь вероятность образования того или иного оксида при ЭФ, а не детерминированную неизбежность. Именно поэтому в редких случаях все же иногда появляется канал, состоящий (по крайней мере хотя бы частично) из  $\text{MnO}_2$ . Это определяется конкретными условиями электрической формовки; какими именно — вопрос, который должен стать предметом дальнейших исследований.

Можно предположить, что обнаруженный эффект переключения с отрицательной дифференциальной проводимостью  $N$ -типа обусловлен переходом металл–полу-

проводник, результаты исследования которого представлены в настоящей работе. Косвенно это подтверждается также и тем, что именно так обстоит дело во многих других оксидах переходных металлов [5,24].

В заключение отметим, что описанный в настоящей работе фазовый переход металл–изолятор является „инверсным“ (или возвратным): металлическая фаза является низкотемпературной, а высокотемпературное состояние — изолирующее. Явление это довольно редкое и необычное, хотя и не уникальное. В большинстве случаев (например, в диоксиде ванадия) все как раз наоборот: при повышении температуры материал переходит из полупроводникового состояния в металлическое (для  $\text{VO}_2$  при  $T_c = 340$  К). Инверсный же переход демонстрируют, например, такие соединения, как упоминавшийся выше  $\text{EuO}_{1-x}$ ,  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ , манганиты с КМС,  $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$  и некоторые другие [5,9,14,22,23].

Таким образом, мы полагаем, что дальнейшие исследования описанного в настоящей работе фазового перехода в диоксиде марганца представляют собой весьма интересную и актуальную научную проблему. Диоксид марганца может служить модельным объектом для изучения инверсного фазового перехода металл–изолятор.

## Список литературы

- [1] S.D. Khanin. Mater. Sci. Forum **185–188**, 563 (1995).
- [2] D.-K. Kwon, T. Akiyoshi, H. Lee, M.T. Lanagan. J. Amer. Ceram. Soc. **91**, 906 (2008).
- [3] А.Л. Гусев, Т.Н. Кондырина, В.В. Куршева, И.А. Пищурова, О.Н. Ефимов, С.А. Кондрашов, А.В. Ванников. Альтернативная энергетика и экология *10* (78), 122 (2009).
- [4] M.K. Yang, J.-W. Park, T.K. Ko, J.-K. Lee. Appl. Phys. Lett. **95**, 042 105 (2009).
- [5] А.Л. Пергамент, С.Д. Ханин. Изв. РГПУ им. А.И. Герцена. Естественные и точные науки *7* (26), 69 (2007).
- [6] R. Ramesham, T. Daud, A. Moopen, A.P. Thakoor, S.K. Khanna. J. Vacuum Sci. Technol. B **7**, 450 (1989).
- [7] D.B. Rogers, R.D. Shannon, A.W. Sleight, J.L. Gollson. Inorg. Chem. **8**, 841 (1969).
- [8] P.H. Kloss. J. Electrochem. Soc. **117**, 854 (1970).
- [9] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 430 с.
- [10] C.-C. Hu, T.-W. Tsou. Electrochem. Commun. **4**, 105 (2002).
- [11] X.-M. Shen, A. Clearfield. J. Solid State Chem. **64**, 270 (1986).
- [12] H.Y. Kang, C.C. Liang. J. Electrochem. Soc. **115**, 6 (1968).
- [13] Y.M. Hu, M.Y. Zhu, Y. Li, H.M. Jin, Z.Z. Zhu. Mater. Sci. Forum **688**, 148 (2011).
- [14] C.N.R. Rao, B. Raveau. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramics oxides. Wiley-VCH, N.Y. (1998). 873 p.
- [15] M. Regulski, R. Przenioslo, I. Sosnowska, J.-U. Hoffmann. J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3444 (2004).
- [16] В.П. Малиненко, Л.А. Алешина, С.В. Логинова, Н.Д. Тихонов. Физика диэлектриков. Материалы 10-й Междунар. конф. / Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, СПб. (2004). С. 39.

- [17] Л.А. Алёшина, С.В. Логинова. Изв. вузов. Физика **5**, 61 (2003).
- [18] А. Вест. Химия твердого тела. Мир, М. (1988). 555 с.
- [19] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.
- [20] А.Е. Совестнов, Б.Т. Мелех, В.В. Федоров, Э.В. Фомин. ФТТ **54**, 730, (2012).
- [21] Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильнер. Лекции по магнетизму. Физматлит, М. (2005). 510 с.
- [22] Э.Л. Нагаев. ФТТ **40**, 433 (1998).
- [23] Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. Наука, М. (1979). 342 с.
- [24] A.L. Pergament, V.P. Malinenko, O.I. Tulubaeva, L.A. Aleshina. Phys. Status. Solidi A **201**, 1543 (2004).