

А. А. Комаров, аспирант; Н. Я. Шишкин, доцент; В. А. Черкасов, мл. науч. сотрудник

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ОКСИДА ВАНАДИЯ (IV)

The methods of vanadium dioxide synthesis were developed. The first one is based on the decomposition of vanadyl oxalate VOC_2O_4 obtained by the dissolution of vanadium oxide (V) in ethanedioic acid solution with consequent heating. The second one uses the magnetron sputtering of metallic vanadium with its consequent soft oxidation. Resistance-temperature dependences of the layers by the two-probe method on air were obtained.

Существует ряд материалов, совершающих переход из слабопроводящего полупроводникового состояния в состояние с металлическим типом проводимости лишь под воздействием температуры, не изменяя при этом своего агрегатного состояния. При определенной температуре, называемой температурой фазового перехода, резко меняется величина и характер электропроводности. Ниже температуры перехода наблюдается увеличение электропроводности при увеличении температуры по экспоненциальному закону – характерно для полупроводников, а выше происходит слабое ее падение – характерно для металлов. Такой переход называется фазовым переходом металл – полупроводник (ФПМП). Одновременно с изменением проводимости при ФПМП в кристалле меняются и другие свойства: оптические, магнитные, структурные.

В чистой стехиометричной двуокиси ванадия ФПМП происходит при температуре 340 К. Максимальный скачок электропроводности в точке перехода составляет 10^6 . Высокотемпературная металлическая фаза имеет тетрагональную структуру рутила. Каждый атом ванадия расположен в центре кислородного октаэдра. При ФП в низкотемпературную полупроводниковую фазу происходит моноклинное искажение рутильной структуры, в результате которого кристаллическая ячейка удваивается [1]. Эти искажения можно свести к двум эффектам:

- 1) попарное сближение атомов ванадия;
- 2) смещение атомов ванадия из центра кислородного октаэдра.

На рис. 1 приводится структура двуокиси ванадия до и после ФП, а также схематически показано моноклинное искажение в полупроводниковой фазе. Жирными линиями показана элементарная ячейка низкотемпературной фазы. Нижняя половина параллелепипеда, изображенного тонкими линиями, – элементарная ячейка высокотемпературной фазы. Искажение кристаллической решетки, возникающее при понижении температуры, может стать энергетически выгодным в том случае, если общая энергия искаженного состояния окажется меньше, чем неискаженного.

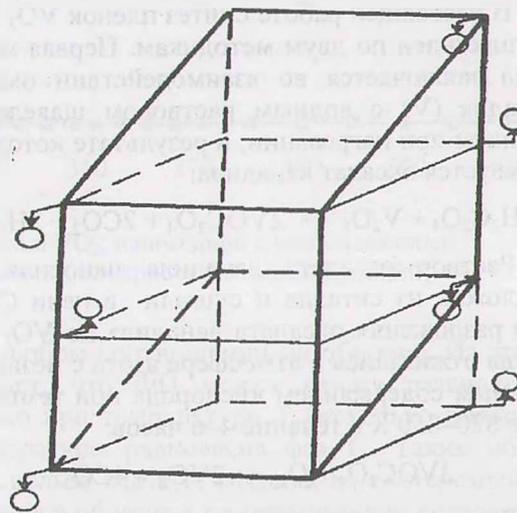


Рис. 1. Изменение структуры VO_2 при ФП

Поскольку упругая энергия решетки растет с увеличением деформации решетки, то такое увеличение энергии должно быть скомпенсировано уменьшением энергии электронов. Энергия же электронов для таких деформаций снижается при уменьшении энергии занятых состояний и увеличении энергии свободных. Это означает, что происходят такие искажения решетки, которые выгодны для образования запрещенной зоны. Согласно этой модели, основное состояние (при $T = 0$ К) – диэлектрическое, и сама запрещенная зона вызвана деформацией решетки. Если увеличивать концентрацию электронов в зоне проводимости (при повышении температуры), то начнет повышаться энергия электронной системы, что приведет к уменьшению искажения решетки, и, в конце концов, запрещенная зона может исчезнуть, т. е. произойдет ФПМП.

Существенным обстоятельством, обусловившим рост интереса к исследованиям ФПМП, явилось появление реальных сфер практического приложения этого яркого физического явления. Прежде всего, выпуск в промышленном масштабе критических терморезисторов [2].

Особую практическую ценность диоксида ванадия представляет довольно низкая температура перехода ($T = 340$ К). Наиболее полно в настоящее время изучены свойства чистых монокристаллов VO_2 . Но для применения в технике могут

использоваться лишь тонкие слои диоксида, которые практически не разрушаются при термоциклировании в отличие от монокристаллов VO_2 .

Существуют различные методы получения пленочных покрытий на основе диоксида ванадия. Это получение слоев методами пиролиза ванадийорганических соединений (пиролиз ацетилацетоната ванадила) [3, 4], золь-гель методами [5], а также методами термического и катодного напыления [6, 7].

В настоящей работе синтез пленок VO_2 был осуществлен по двум методикам. Первая методика заключается во взаимодействии оксида ванадия (V) с водным раствором щавелевой кислоты при нагревании, в результате которого образуется оксалат ванадила:



Раствор оксалата ванадила наносили на подложки из ситалла и сушили в печи СВЧ. Для разложения оксалата ванадила до VO_2 образцы отжигались в атмосфере азота с незначительным содержанием кислорода при температуре 820–850 К в течение 4–6 часов:



Вторая методика заключалась в магнетронном напылении мишени из ванадия с последующим отжигом в азоте. Для магнетронного напыления была подготовлена мишень из чистого (99.9%) ванадия. Напыление велось при давлении аргона порядка 10^2 Па при потенциале 500 В. Ток травления составлял 15–20 мА. В качестве подложек использовались пластины из полированного и неполированного ситалла и окисленного кремния. Время напыления пленок составляло 300 с. Далее пленки ванадия отжигались в атмосфере влажного азота при температуре 670–720 К в течение 2–4 часов.

Измерение температурной зависимости сопротивления пленок проводилось двухзондовым методом в интервале от 300 К до 650 К. Предварительно на пленки наносились индийгаллиевые электроды которые обеспечивают омический контакт с проводниками и не склонны к диффузии в исследуемые пленки в измеряемом диапазоне температур. Величина температуры измерялась хромель-алюмелевой термопарой.

При рассмотрении температурной зависимости электросопротивления для всех пленок VO_2 наблюдалось наличие фазового перехода в температурном интервале 310–350 К. Однако для пленок, полученных из раствора оксалата ванадила, этот переход сильно размыт по температуре (рис. 2). Для пленок, полученных магнетронным распылением, наблюдалось влияние совершенства структуры подложки на свойства пленки. Так, для пленки на наиболее совершенной подложке из окисленного кремния фазовый переход является наиболее узким. Также для этой пленки наблюдалась хорошая воспроизводимость при термоциклировании (рис. 3).

При нагреве-охлаждении пленок наблюдался температурный гистерезис порядка 10–25 К. Фазовый переход в VO_2 является переходом 1-го рода, характеризующимся температурным гистерезисом. Явления, связанные с температурным гистерезисом при ФПМП, практически не изучались. Между тем совершенно ясно, что температурный гистерезис – одна из главных особенностей ФПМП. Несомненный интерес представляет изучение природы петли гистерезиса и в практическом отношении, например при создании приборов, обладающих памятью.

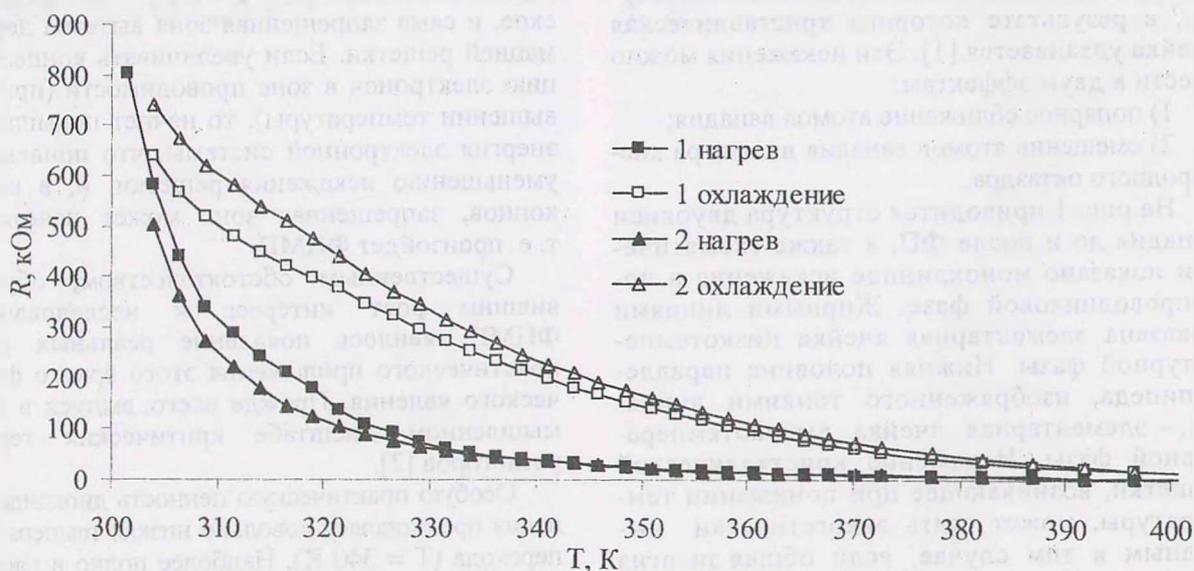


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления пленки VO_2 , полученной при разложении оксалата ванадила

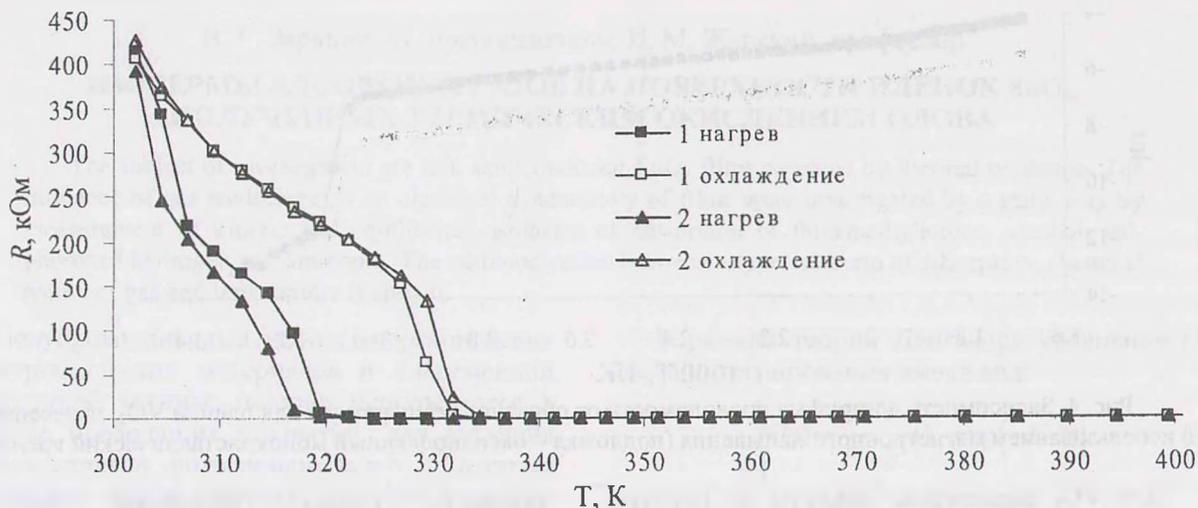


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления пленки VO_2 , нанесенной с использованием магнетронного напыления (подложка – оксидированный монокристаллический кремний)

Обычно наличие гистерезиса при ФП 1-го рода связано с явлениями перегрева и переохлаждения, т. е. с существованием метастабильных состояний. Возможность существования таких метастабильных состояний есть следствие того, что возникающая поверхность раздела фаз обладает дополнительной свободной энергией, пропорциональной квадрату линейных размеров (площади поверхности) образующей фазы. Доля вещества в поверхностном слое раздела фаз обратно пропорциональна линейным размерам и при больших размерах фаз мала.

Однако в чистых веществах новая фаза возникает в мелкодисперсном виде. Тогда удельная роль поверхностной составляющей энергии возрастает. Рост мелкого зародыша термодинамически невыгоден. Следовательно, если зародыши новой фазы мелкие, то за точкой ФП исходная фаза находится в метастабильном состоянии. Возникает ситуация, при которой ФП произойдет только в том случае, если будет преодолен некий потенциальный барьер. При этом характерные значения времени перехода из метастабильного в стабильное состояние лежат в широком интервале – от долей секунды до десятков лет. В материалах с ФПМП, и в частности VO_2 , такие релаксационные процессы до сих пор не наблюдались, что, казалось бы, свидетельствует о большом времени релаксации метастабильного состояния. В оксидах ванадия одним из основных параметров ФП является деформация и в процессе перехода не меняющийся химический состав; такой ФП можно отнести к типу мартенситных превращений.

Как показано, при таких ФП в окрестности точки перехода существенную роль играют возникающие напряжения, которые делают энергетически невыгодным одновременное существование в бесконечной среде двух фаз

при любом соотношении их объемов. Из этого следует, что ФП может начать развиваться только при температуре T , несколько большей температуры равновесия фаз T_0 . Таким образом, нельзя сказать, связаны ли гистерезисные явления в образце с возникновением состояний, медленно релаксирующих к равновесию, или установилось равновесие в условиях мартенситного перехода. Очевидно, в реальной ситуации эти факторы сосуществуют.

Следует уделить также внимание процессам, протекающим в пленке после фазового перехода. В эксперименте не наблюдался металлический характер проводимости после перехода. Проводимость продолжает расти с ростом температуры, что хорошо видно из логарифмической зависимости проводимости от температуры (рис. 4).

Такое поведение можно объяснить присутствием в диоксиде ванадия малых количеств оксида ванадия (V) (или появлением его при частичном окислении на воздухе диоксида ванадия в процессе измерения электрофизических свойств). Тогда возможно сосуществование конкурентных механизмов проводимости. При этом экспоненциальный рост концентрации носителей при росте температуры для полупроводникового V_2O_5 перекрывает падение проводимости в металлической фазе диоксида ванадия, которое происходит по степенному температурному закону. Возможен и другой подход в описании этого явления, связанный с разупорядочиванием кристаллической решетки VO_2 . Для обозначения дефектов мы использовали систему Крегера – Винка (\emptyset – идеальный кристалл; V – вакансия, нижний индекс – на месте какого атома или иона образована вакансия, верхний индекс – условный относительный заряд вакансии).

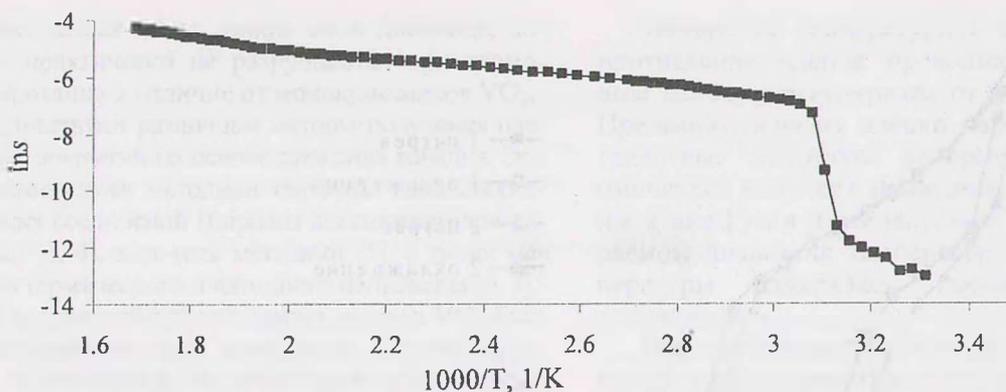
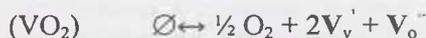


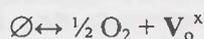
Рис. 4. Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры для пленки VO_2 , нанесенной с использованием магнетронного напыления (подложка – оксидированный монокристаллический кремний)

Для VO_x характерны дефекты по Шоттки. При этом разупорядочивание в решетке диоксида ванадия может быть описано как:



и далее ионизация вакансий ванадия.

Либо возможно



и далее ионизация V_o^x :



Таким образом, при росте температуры процессы разупорядочивания в решетке диоксида ванадия могут вести к появлению носителей заряда, а тем самым – к росту проводимости. Кроме того, при наличии примесей оксида ванадия (V) может происходить разупорядочивание в его решетке по уравнению:



что также ведет к росту проводимости.

Вообще, интерпретация такого поведения сопротивления в оксидах ванадия достаточно сложна ввиду неприменимости к ним классической зонной теории и теорий электропроводности полупроводников. Здесь открывается простор для дальнейших исследований в этой области, что позволит, возможно,

уточнить теорию подобных полупроводников.

Литература

1. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. – Л.: Наука, 1979. – С. 5.
2. Шаповалов В. В., Фрайман Б. С. Получение и характеристики переключения пленочных элементов на основе двуокиси ванадия // Электронная техника, сер. 6. – 1975. – Вып. 12. – С. 118–120.
3. Чугунова М. Е., Ждан А. Г., Елисон В. М. Пиролитические пленки VO_2 : фазовый переход и электропроводность // Микроэлектроника. – 1975. – Вып. 12. – С. 118–120.
4. Ryabova L. et al. Preparation and properties of pyrolysis of vanadium oxide films // J. Electrochem. Soc. – 1972. – Vol. 119. – P. 427–429.
5. Абдулаев М. А., Камилев И. К. Получение и некоторые свойства стехиометрических оксидов ванадия // Неорган. материалы. – 2001. – Вып. 37, № 3. – С. 338–341.
6. Hensber D. H. Transport properties of sputtered vanadium dioxide thin films // J. Appl. Phys. – 1968. – Vol. 39. – P. 2354–2360.
7. Griffiths C. H., Kastwood H. K. Influence of stoichiometry on the metal – semiconductor transition in vanadium dioxide // J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45. – P. 2201–2206.