

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК В НЕЛЕГИРОВАННЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

© 2009 О. Я. Березина, Д. В. Артюхин, А. А. Величко, А. Л. Пергамент,
Н. А. Кулдин, Н. П. Хомлюк, О. В. Сергеева

*Петрозаводский государственный университет,
ул. Университетская 1, 185000 Петрозаводск, Республика Карелия*

Поступила в редакцию: 08.06.2009 г.

Аннотация. Исследованы электрофизические свойства пленок диоксида ванадия, в том числе, легированных вольфрамом и водородом. Пленки получены расплавным золь-гель методом с последующим восстановлением образовавшегося пентаоксида ванадия в вакууме. Показана возможность варьирования свойств путем легирования. Установлено, что при легировании вольфрамом пленок оксида ванадия, полученных расплавным методом, максимальная концентрация W составляет ~12 at.%.

Ключевые слова: фазовый переход металл-полупроводник, переключение, диоксид ванадия, золь-гель метод.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид ванадия — перспективный материал для использования в функциональных элементах электроники [1—6].

Его необычные свойства обусловлены сильными корреляциями d -электронов. Одним из таких свойств является фазовый переход металл-полупроводник (ФПМП), который происходит при температуре $T_i = 340$ К [1] и сопровождается изменением электропроводности σ до 5 порядков величины. При этом параметры перехода (величина T_i , ширина петли гистерезиса, скачок σ при переходе и др.) зависят от различных факторов, в частности от стехиометрии, наличия примесей и дефектов. Кроме того, в диоксиде ванадия, как и в некоторых других оксидах переходных металлов, наблюдается связанное с ФПМП явление электрического переключения — резкое, значительное и обратимое изменение величины проводимости системы под действием приложенного электрического поля. ФПМП и электрическое переключение обуславливают возможность использования диоксида ванадия в температурных сенсорах, оптических переключателях, элементах памяти, энергосберегающих покрытиях для стекол, носителях оптической информации и термохромных индикаторах [1—4].

Поэтому совершенствование методов получения пленок диоксида ванадия представляет значи-

тельный практический интерес. Особенную актуальность эта тематика приобретает в последнее время в связи с тем, что оксидные материалы в нанометровом масштабе проявляют новые по сравнению с объемными образцами свойства. Однако, для того, чтобы интегрировать диоксид ванадия в такую бурно развивающуюся область, как наноэлектроника, необходимо исследовать ФПМП в тонкопленочных наноструктурах на основе VO_2 . В этом направлении в последнее время достигнуты значительные успехи [3—5].

Несомненный интерес представляет легирование пленок диоксида ванадия, что позволяет менять параметры ФПМП в широких пределах. Введение большого количества примеси должно приводить к металлизации, а сильно коррелированные металлические системы, близкие к ФПМП, представляют интерес с точки зрения поиска новых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [7]. Все это ставит перед исследователями задачу получения легированных тонких пленок оксидов ванадия разнообразными способами с тем, чтобы иметь возможность сравнить достоинства и недостатки тех или иных методов получения (в том числе и наноструктур на основе VO_2) применительно к различным конкретным условиям.

В данной работе представлены результаты исследования электрофизических свойств пленок ди-

оксида ванадия (в том числе легированных вольфрамом и водородом) полученных расплавленным золь-гель методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ получены расплавленным золь-гель методом с последующим восстановлением $V_2O_5 \cdot nH_2O$ до VO_2 в вакууме при $T = 500^\circ C$ [6]. Важно подчеркнуть, что золь-гель технология получения пленок VO_2 отличается от других способов синтеза тонких пленок своей простотой, так как она не требует применения сложного технологического оборудования. Это является чрезвычайно важным в случае массового производства. Однако получать легированные пленки с точно контролируемой высокой концентрацией примеси (в частности, вольфрама) расплавленным методом не удается, из-за низкой растворимости WO_3 в расплаве V_2O_5 , а также за счет потерь, возникающих при взаимодействии WO_3 с материалом тигля (алунд). Детали получения образцов описаны в работах [6—9].

Измерение температурных зависимостей удельного сопротивления ρ проводилось по стандартной четырехзондовой методике с помощью автоматизированной установки на базе персонального компьютера и платы PCI-1800H, предназначенной для ввода/вывода аналоговых и цифровых сигналов. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись двухзондовым методом на приборе Keithley 2410. Скорость развертки напряжения была 10—25 В/с, а ток ограничения варьировался в пределах от 10 до 150 мкА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления пленок, изготовленных расплавленным золь-гель методом. Видно, что при кратковременном восстановлении пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в вакууме формирование фазы VO_2 полностью произойти не успевает. С ростом продолжительности отжига в вакууме уменьшается удельное сопротивление пленок в полупроводниковой фазе, растет величина отношения удельных сопротивлений при $50^\circ C$ и $80^\circ C$ $\rho(50^\circ C)/\rho(80^\circ C)$, соответственно, в полупроводниковой и металлической фазах, уменьшается ширина и протяженность по температуре петли гистерезиса. Качественный фазовый анализ показал, что в результате нагревания в вакууме в течение часа пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ образуется нестехиометрический VO_2 , близкий по составу к V_6O_{13} .

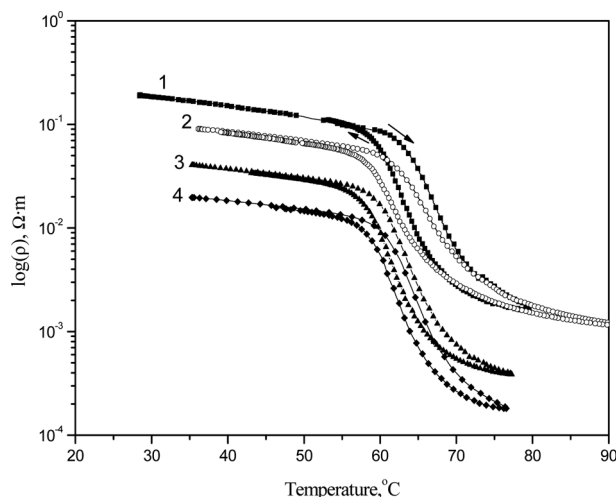


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок на ситалле, изготовленных расплавленным золь-гель методом при различной продолжительности отжига в вакууме (1 — 15 мин, 2 — 30 мин, 3 — 45 мин, 4 — 60 мин).

Далее были проведены эксперименты по легированию пленок диоксида ванадия водородом и вольфрамом. Актуальность этой задачи обусловлена тем, что пленки $VO_2(W, H)$ проявляют металлические свойства вплоть до самых низких температур [2, 7]. Легирование водородом при обработке в СВЧ H^+ -плазме приводит к кардинальным изменениям свойств пленок V_2O_5 -геля. В частности, при определенных режимах обработки могут быть получены образцы, обнаруживающие температурную зависимость сопротивления с максимумом при $T \approx 100 K$ [7, 9].

Для наблюдения явления переключения в структурах металл — $V_2O_5 \cdot nH_2O$ — металл сначала проводилась электрическая формовка, в результате которой в пленке ксерогеля V_2O_5 образуется канал, полностью или частично состоящий из VO_2 .

Для пленок, легированных вольфрамом, было показано, что легирование на уровне ~ 3 at.% стабилизирует параметры переключения [7, 8]. На рис. 2 показана зависимость статистической погрешности порогового напряжения, обнаруживающая явный минимум вблизи концентрации вольфрама 3 at.%. Объясняется это тем, что для нелегированных пленок разброс чрезвычайно велик (из-за статистического характера процесса электрической формовки) [10], тогда как при максимальной концентрации вводимой примеси ФПМП вырождается и переключение исчезает [11, 12]. Между этими двумя крайними ситуациями должен быть оптимальный (с точки зрения стабильности

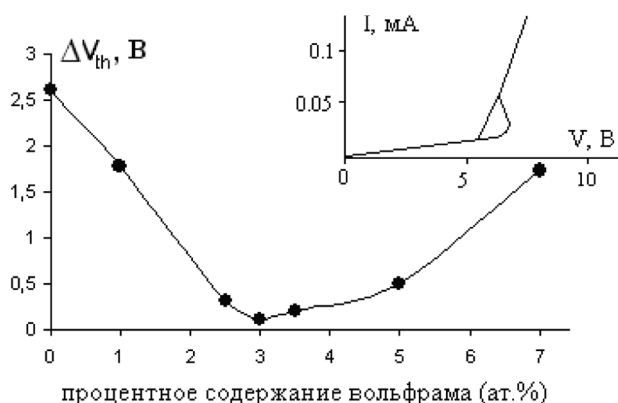


Рис. 2. Зависимость статистической погрешности порогового напряжения переключения от концентрации вольфрама и типичная ВАХ (на вставке) структуры металл — $V_2O_5 \cdot nH_2O$ — металл.

параметров переключения) уровень легирования, который и был зафиксирован.

Между тем, при легировании вольфрамом пленок V_2O_5 -геля, полученных расплавленным методом, выяснилось, что максимальная концентрация W, которую удастся получить данным методом, составляет ~12 at.% [6, 11, 12], тогда как для металлизации необходимо 14 at.% [1]. По-видимому, повысить концентрацию вольфрама в диоксиде ванадия можно с помощью алкоксидного химического синтеза [8, 13]. Предварительные результаты (рис. 3) показали перспективность такого подхода; данная работа продолжается, и ее результаты будут представлены позже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что расплавленным золь-гель методом можно получать тонкие пленки пентаоксида и диоксида ванадия, в том числе с примесями, обладающие свойствами, полезными с точки зрения различных вариантов их практического применения.

Отметим, что в литературе есть данные о жидкофазной методике получения пленок геля WO_3 - V_2O_5 [14], так что данная задача в принципе может быть успешно решена.

Решение же указанной задачи позволит получать пленки VO_2 с варьируемыми параметрами ФППП (что важно с точки зрения получения наноструктур на основе оксидов ванадия, в частности, для микроболометров [3, 15]), а также $V_{0.86}W_{0.14}O_2$ — сильно коррелированного металла [1], близкого к ФППП, который может служить прекурсором для поиска новых ВТСП соединений [7].

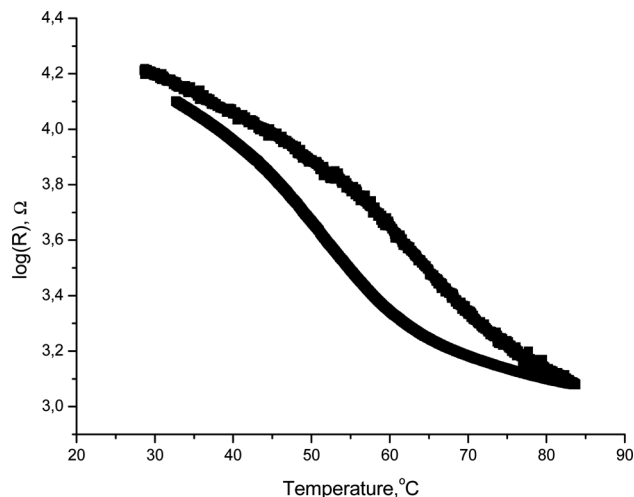


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления пленки VO_2 (нестехиометричного), изготовленной методом алкоксидного химического синтеза [13].

Работа была поддержана аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы 2009—2010» (проекты № 4978, 8051) Министерства Образования и Науки Р.Ф., а также грантом CRDF, U.S.A. (award No. RUX0-013-PZ-06).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
2. Rini M., Hao Z., Schoenlein R.W. [et al]. Optical switching in VO_2 films by below-gap excitation // Applied Phys. Letters. 2008. V. 92. P.181904.
3. Subrahmanyam A., Reddy Y.Bharat Kumar, Nagen-dra C.L. Nano-vanadium oxide thin films in mixed phase for microbolometer applications // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 195108.
4. Nag Joyeeta, Haglund Jr R.F. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles // J. Phys.: Condens. Mater. 2008. V. 20. P. 264016.
5. Schoiswohl J., Surney S., Nedzer F.P., [et al]. Vanadium Oxide Nanostructures: From Zero- to Three-Dimensional // J. Phys. Condens. Matter. 2006. V. 18. P. R1.
6. Березина О.Я., Величко А.А., Луговская Л.А. и др. Управление параметрами фазового перехода металл-полупроводник в пленках нестехиометричного диоксида ванадия // Неорг. материалы. 2007. Т. 43. С. 577.
7. Pergament A. L., Velichko A. A., Berezina O. Ya., [et al]. Influence of Doping on the Properties of Vanadium Oxide Gel Films // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 422204.
8. Артюхин Д.Н. Электронное переключение в легированном диоксиде ванадия: Дисс. на соискание квалификации магистра техники и технологии. Петрозаводск. 2008. 71 с.

9. Березина О.Я., Величко А.А., Казакова Е.Л. и др. Модификация свойств пленок гидратированного пентаоксида ванадия методами плазменной и ионно-лучевой обработки // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 2. С. 123.

10. Пергамент А.Л., Ханин С.Д. Электронное переключение в тонких слоях оксидов переходных металлов // Изв. РГПУ им. А. И. Герцена. Естественные и точные науки. 2007. № 7(26). С. 69.

11. Березина О.Я. Влияние условий синтеза и легирования на физические свойства оксидов ванадия // Дисс....к.ф.-м.н. 2007. Петрозаводск. 145 с.

12. Березина О.Я., Величко А.А., Пергамент А.Л. и др. Изменение физических свойств пленок оксидов ванадия в результате легирования // Материалы III Все-

российской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2006). Воронеж. 2006. Т. 2. С. 499.

13. Виниченко Д. А., Артюхин Д. Н., Васильев В. А. и др. Новый метод синтеза и свойства нестехиометрического диоксида ванадия // Материалы IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2008). Воронеж. 2008. Т. 1. С. 329.

14. Ozer N., Lampert C. M. Electrochromic performance of sol-gel deposited $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ films // Thin Solid Films. 1999. V. 349. P. 205.

15. Chen S., Ma H., Xiang S. [et all]. Fabrication and performance of microbolometer arrays based on nanostructured vanadium oxide thin films // Smart Mater. Struct. 2007. V. 16. P. 696.

Березина Ольга Яковлевна — доцент кафедры общей физики физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 711056; e-mail: berezina@petsu.ru

Артюхин Дмитрий Владимирович — аспирант кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 711025; e-mail: massay@bk.ru

Величко Андрей Александрович — доцент физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 719681; e-mail: velichko@psu.karelia.ru

Пергамент Александр Лионович — доцент кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 711025; e-mail: aperg@psu.karelia.ru

Кулдин Николай Александрович — доцент кафедры энергообеспечения предприятий и энергосбережения Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 731721; e-mail: kuldin@psu.karelia.ru

Хомлюк Надежда Павловна — преподаватель кафедры общей физики Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 719661; e-mail: khomlyk@mail.ru

Сергеева Ольга Владимировна — доцент кафедры общей физики Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 711056; e-mail: osergeeva@petsu.ru

Berezina Olga Y. — the candidate of physical and mathematical sciences, senior lecturer, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 711056; e-mail: berezina@petsu.ru

Artyukhin Dmitry V. — the post graduate student, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 711025; e-mail: massay@bk.ru

Velichko Andrey A. — the candidate of physical and mathematical sciences, the senior lecturer, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 719681; e-mail: velichko@psu.karelia.ru

Pergament Alexander L. — the doctor of physical and mathematical sciences, the senior lecturer, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 711025; e-mail: aperg@psu.karelia.ru

Kuldin Nikolay A. — the candidate of physical and mathematical sciences, the senior lecturer, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 731721 e-mail: kuldin@psu.karelia.ru

Khomlyuk Nadezhda P. — the teacher of chair of the general physics of physicotchnical faculty, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 719661; e-mail: khomlyk@mail.ru

Sergeeva Olga V. — the candidate of physical and mathematical sciences, the senior lecturer, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 711056; e-mail: osergeeva@petsu.ru