

ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ВАНАДИЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

©2014 Е. А. Тутов¹, П. И. Крюков^{1,2}, В. П. Зломанов³

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ул. XX-летия Октября, 84, 394006 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

³Московский государственный университет, Ленинские горы 1, стр., 3, 119991 Москва, Россия
e-mail: tutov_ea@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2014 г.

Аннотация. Исследованы температурная и частотная зависимости сопротивления поликристаллического диоксида ванадия (прессованного порошка и пленочного терморезистора ТРП 68—01) в области фазового перехода полупроводник — металл. Установлено, что в проводимость полупроводниковой фазы диоксида ванадия дают вклад зонный и прыжковый механизмы. Для терморезистора при измерениях на переменном токе обнаружено расширение петли температурного гистерезиса.

Ключевые слова: диоксид ванадия, фазовый переход полупроводник — металл, механизм проводимости.

ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальные и прикладные исследования фазового перехода полупроводник — металл в диоксиде ванадия, впервые описанного более пятидесяти лет назад, продолжают с неубывающим интересом. Несмотря на значительное количество научных публикаций, к реальным коммерческим устройствам можно отнести, по-видимому, только терморезисторы.

Комплексный характер структурно-электронных трансформаций при фазовом переходе в диоксиде ванадия приводит к тому, что микроскопическая картина явления по-прежнему является дискуссионной. В отношении механизма проводимости даже вопрос о типе носителей заряда до сих пор не имеет однозначного ответа [1, 2]. Ситуация усложняется различными дефектами нестехиометрии поверхностных слоев и объема кристаллитов (зерна, пленки) VO_2 и, как следствие, различиями в характере их проводимости.

В ряду работ, посвященных анализу особенностей электропроводности соединений системы ванадий — кислород, выделяются публикации [3—6], в которых представлены результаты изучения электрофизических характеристик монокристаллических оксидов VO_2 , V_4O_7 , V_3O_5 и V_6O_{11} . Одним из основных выводов этих исследований

является установление прыжкового механизма проводимости для низкотемпературной (диэлектрической) фазы оксидов ванадия, что обосновывается линейностью зависимости электропроводности от температуры в координатах $\ln\sigma — T$.

Известно, что для практических применений эффектов, связанных с фазовым переходом в диоксиде ванадия, объемные монокристаллы мало пригодны вследствие их быстрого термомеханического разрушения. Поэтому представляет интерес исследование механизмов переноса носителей заряда в практически важной области температур вблизи фазового перехода в керамических и пленочных материалах.

При прыжковом механизме наряду с указанной температурной зависимостью проводимости должна наблюдаться и определенная зависимость от частоты переменного тока, как правило, степенная зависимость вида $\sigma \sim \omega^{0.8}$ [7, 8]. В этом направлении исследований наиболее существенные новые результаты получены с использованием метода импедансной спектроскопии для высокоупорядоченных тонких пленок диоксида ванадия [9, 10].

Детальный анализ электрофизических характеристик пленок VO_2 позволил сделать вывод о существовании полупроводниковой и металлической фаз не только в области фазового перехода,

но и при более низких температурах. При этом в работе [9] наблюдалось уменьшение сопротивления пленок при частотах переменного тока выше 10 kHz, в работе [10] проводимость пленок до частот ~ 500 kHz оставалась практически постоянной, а при более высоких частотах уменьшалась. Такой необычный результат авторы объясняют индуктивным импедансом ультратонких включений металлической фазы VO₂ нитевидной формы (filaments).

Сравнение параметров фазового перехода на постоянном и переменном токе в работе [9] показало незначительное смещение нагревательной ветви петли гистерезиса в сторону снижения температуры, практически одинаковое для всех исследованных частот; охлаждающая ветвь для переменного тока в работе не приведена.

Целью настоящей работы было уточнение механизма проводимости поликристаллического (порошкового и пленочного) диоксида ванадия в температурной области вблизи фазового перехода на основании измерения частотной зависимости проводимости и ее температурной зависимости на постоянном и переменном токе.

МЕТОДИКА

Порошок поликристаллического диоксида ванадия стабильной моноклинной структуры (n-типа проводимости по измерениям эффекта Зеебека), синтезировали восстановлением пентоксида вана-

дия щавелевой кислотой при нагреве на воздухе до температуры 600—700 °С в соответствии с реакцией [11]:



Фазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4,0 с использованием отфильтрованного K_α-излучения кобальта (λ = 0.179021 nm).

Из порошка при давлении 300 bar прессовали таблетки диаметром 1 см и толщиной 1 мм, к плоским поверхностям которых использовали прижимные контакты из оловянной фольги.

Также в качестве объекта исследований был использован серийно выпускаемый терморезистор ТРП 68-01 на основе пленки диоксида ванадия.

Измерения электрического сопротивления образцов на постоянном и переменном токе (в последнем случае с помощью LCR-метра INSTЕК, модель 819) изучали в интервале температур от комнатной до 100 °С. В измерениях при напряжении сигнала 1 V и малосигнальных измерениях (при 20 mV) получены аналогичные результаты. Скорость нагревания и охлаждения составляла примерно один градус в минуту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограмме порошка оксида ванадия после восстановительной реакции (рис. 1) при-

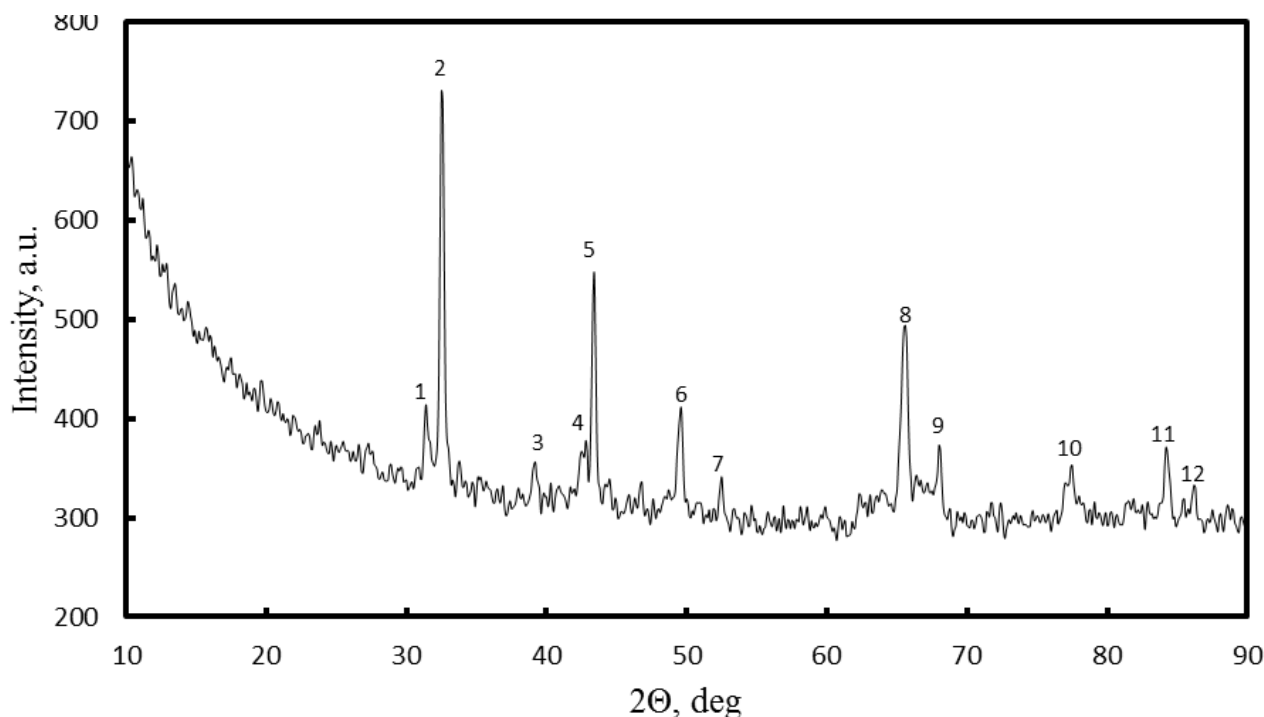


Рис. 1. Дифрактограмма порошка синтезированного диоксида ванадия

Таблица. Межплоскостные расстояния для моноклинной фазы порошкового диоксида ванадия

№ реф-лекса	Угол, град.	Относит. интенс.	d, nm	(hkl)
1	31.50	11.58	0.330	(11̄1) (110)
2	32.50	100.00	0.320	(011)
3	39.10	8.38	0.268	(10̄2)
4	43.40	8.58	0.242	(21̄1) (200)
5	44.80	50.90	0.235	(002)
6	49.60	27.74	0.213	(210)
7	52.60	8.78	0.202	(012) (021)
8	65.60	47.31	0.165	(220)
9	68.10	17.76	0.160	(022)
10	77.30	14.17	0.143	(013)
11	84.20	19.76	0.134	(23̄1) (202)
12	86.10	8.18	0.131	(41̄3)

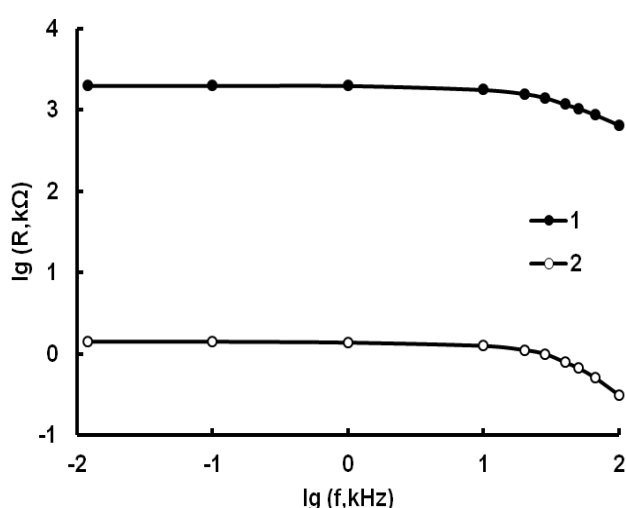


Рис. 2. Частотная зависимость сопротивления порошкового и пленочного диоксида ванадия при комнатной температуре (1 — терморезистор ТРП 68—01; 2 — таблетка из порошка VO_2)

существуют рефлексы диоксида ванадия стабильной моноклинной фазы ($\alpha\text{-VO}_2$ [11]). В таблице приведены значения межплоскостных расстояний.

Типичная зависимость сопротивления образцов диоксида ванадия (спрессованной из порошка таблетки и пленочного терморезистора) от частоты переменного тока в логарифмических координатах представлена на рис. 2. В обоих случаях электропроводность при частотах до 1 kHz практически постоянна, что свидетельствует о преобладании в проводимости VO_2 при комнатной температуре делокализованных носителей заряда.

В то же время для более высоких частот наблюдается уменьшение сопротивления с ростом частоты вследствие «включения» прыжкового механизма электропереноса. Поэтому при температурах вблизи фазового перехода в диоксиде ванадия, по-видимому, имеет место смешанный механизм проводимости.

Рост проводимости с частотой переменного тока проявляется и в увеличении диэлектрических потерь порошкового диоксида ванадия в том же интервале частот. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты и для порошка, и для пленки VO_2 монотонная и бесструктурная, что также характерно для преобладания проводимости делокализованными зонными носителями заряда.

Вклад прыжкового механизма в общую проводимость диоксида ванадия, тем не менее, может проявляться в особенностях изменения электрических характеристик VO_2 при фазовом переходе, поэтому мы измеряли температурную зависимость сопротивления для образцов обоих типов на постоянном токе и переменном токе максимальной частоты (100 kHz).

На рис. 3 приведена такая зависимость для пленочного терморезистора. В области температур от комнатной до начала фазового перехода зависимость сопротивления от температуры в координатах $\ln R - T$ для постоянного тока более сильная, чем для переменного, что качественно совпадает с приведенными в [9] данными.

Основные различия в измерениях на постоянном и переменном токе наблюдаются в области петли гистерезиса, характерного для фазового перехода полупроводник-металл в диоксиде ванадия. Для терморезистора ТРП 68-01 фазовый переход с изменением сопротивления примерно на четыре порядка занимает температурный интервал около десяти градусов, в отличие от результатов работы [9], где процесс изменения сопротивления на три порядка занимает на температурной шкале сорок

градусов. Возможно, такой протяженный переход не позволил авторам проанализировать различие параметров петли гистерезиса на постоянном и переменном токе.

Для терморезистора ТРП 68-01 при измерениях на переменном токе петля гистерезиса расширяется на несколько градусов и смещается в сторону более высоких температур, причем нагревательная ветвь смещена более значительно, чем охлаждающая.

Фазовый переход полупроводник — металл в диоксиде ванадия — это переход от менее симметричной моноклинной структуры низкотемпературной полупроводниковой фазы к более симметричной структуре рутила с металлической проводимостью. Обратный переход — это переход от более симметричной структуры с высокой проводимостью к структуре менее симметричной. Возможно, этим объясняется асимметрия изменений в нагревательных ветвях перехода на постоянном и переменном токе по сравнению с охлаждающими ветвями (вклад прыжкового механизма более заметен при более низкой суммарной проводимости).

В отличие от пленок, прессованные таблетки из порошка поликристаллического диоксида ванадия при нагреве на воздухе до температур выше фазового перехода утрачивали способность к резкому изменению сопротивления за один-два цикла. Общее сопротивление образца при этом заметно снижалось. Быстрая деградация фазового перехода в порошковом диоксиде ванадия в окислительной атмосфере (на воздухе) связана с большим количеством доступных для молекул кислорода межзеренных границ, на которых образуется фаза V_6O_{13} , что подтверждается дифрактометрическим анализом. Термоциклирование таких деградировавших образцов в атмосфере доноров электронов (этанол, аммиак) сопровождалось уменьшением количества фазы оксида V_6O_{13} и частичным восстановлением фазового перехода полупроводник — металл в диоксиде ванадия.

Исследование влияния хемосорбции различных газов на поверхности диоксида ванадия на характеристики фазового перехода являлось предметом отдельного исследования [12, 13]. Измерение на переменном токе (100 кГц) параметров перехода полупроводник — металл для терморезистора на основе пленки диоксида ванадия с открытым корпусом в атмосфере насыщенных паров воды и этанола [13] показало минимальные различия в ходе температурной зависимости сопротивления для полупроводниковой фазы.

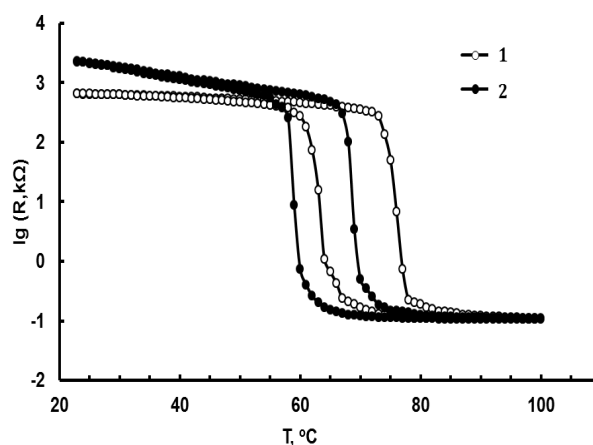


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления пленочного диоксида ванадия (1 — переменный ток; 2 — постоянный ток). Правая ветвь петли гистерезиса — нагрев, левая — охлаждение. Частота измерительного сигнала 100 кГц

По сравнению с измерениями на воздухе было обнаружено повышение температуры перехода в присутствии паров этанола, ее снижение в присутствии насыщенных паров воды, а также заметное уширение петли гистерезиса в первом случае и небольшое сужение во втором.

По-видимому, хемосорбция (включая изменение количества адсорбированного на пленке VO_2 атмосферного кислорода) влияет как на концентрацию зонных носителей заряда, так и изменяет параметры дефектных центров, участвующих в проводимости по прыжковому механизму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на постоянном токе и переменном токе в диапазоне частот 12 кГц — 100 кГц измерены сопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь для прессованной из порошка VO_2 таблетки и серийно выпускаемого терморезистора ТРП 68-01 на основе пленки VO_2 . Для терморезистора на постоянном токе и на частоте 100 кГц измерена температурная зависимость сопротивления в диапазоне температур, включающем область фазового перехода.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что в этой температурной области проводимость полупроводниковой фазы диоксида ванадия осуществляется как по прыжковому, так и по зонному механизму. При работе терморезистора на переменном токе вклад прыжкового механизма в электропроводность пленки диоксида ванадия приводит к расширению петли температурного гистерезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hensler D. H.* // *J. Appl. Phys.* V. 39. № 5. 1968. P. 2354—2360.
2. *Kim H. T., Chae B. G., Youn D. H., et al.* // *New Journal of Physics.* 2004. V. 6. № 52. P. 1—19.
3. *Андреев В. Н., Климов В. А.* // *ФТТ.* 2007. Т. 49. В. 12. С. 2146—2150.
4. *Андреев В. Н., Климов В. А.* // *ФТТ.* 2009. Т. 51. В. 11. С. 2107—2112.
5. *Андреев В. Н., Климов В. А.* // *ФТТ.* 2011. Т. 53. В. 12. С. 2302—2307.
6. *Андреев В. Н., Климов В. А.* // *ФТТ.* 2013. Т. 55. В. 9. С. 1717—1722.
7. *Мотт Н., Девис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 368 с.
8. *Кудряшов М. А., Машин А. И., Логунов А. А. и др.* // *ЖТФ.* 2012. Т. 82. В. 7. С. 69—74.
9. *Zhong X., LeClair P., Sarker S. K., Gupta A.* // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 094114—1 — 094114—7.
10. *Ramirez J. G., Schmidt R., Sharoni A., et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 063110—1 — 063110—4.
11. *Волков В. Л.* Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 179 с.
12. *Тутов Е. А., Зломанов В. П.* // *ФТТ.* 2013. Т. 55. В. 11. С. 2233—2236.
13. *Тутов Е. А.* // *Нано- и микросистемная техника.* 2013. № 9. С. 26—28.

Тутов Евгений Анатольевич — д. х. н., профессор кафедры физики, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; e-mail: tutov_ea@mail.ru

Крюков Павел Игоревич — студент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Зломанов Владимир Павлович — д. х. н., профессор химического факультета, Московский государственный университет

Tutov Evgeny A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of Physics Department, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; e-mail: tutov_ea@mail.ru

Kryukov Pavel I. — student of Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Zlomanov Vladimir P. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Moscow State University