А. В. Ильинский, С. Д. Ханин, Е. Б. Шадрин

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ДИЭЛЕКТРИК—МЕТАЛЛ В ГИДРИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

Исследовано влияние гидрирования пленок диоксида ванадия на петли термического гистерезиса отражательной способности пленок при фазовом переходе диэлектрик—металл. Предложен механизм влияния гидрирования на электронные процессы, играющие ключевую роль в понижении температуры структурного фазового перехода.

Ключевые слова: диоксид ванадия, фазовый переход, гидрирование.

A. Ilinskiy, S. Khanin, E. Shadrin

ELECTRONIC PROCESSES AT METAL—INSULATOR PHASE TRANSITION IN HYDROGENATED VANADIUM DIOXIDE FILMS

The Influence of hydrogenation on thermal hysteresis loops of reflectivity of vanadium dioxide films by metal—insulator phase transition is investigated. The mechanism of influence of hydrogenation on the electronic processes playing a key role in temperature decreasing of structural phase transition is suggested.

Key words: vanadium dioxide, phase transition, hydrogenation.

Известно[1; 4], что эффективным методом воздействия на фазовый переход диэлектрик—металл (ФПДМ) в диоксиде ванадия может служить гидрирование пленки VO_2 выдерживанием ее в водных растворах спиртов. Интерес к такого рода исследованиям определяется как открывающимися на этом пути возможностями углубленного изучения механизма фазового перехода, так и необходимостью создания новых материалов для устройств водородной энергетики.

Следует отметить, что фазовый переход материала из одной фазы в другую оказывает сильное влияние на процесс миграции водорода по образцу и тем самым на интенсивность процессов гидрирования или дегидрирования пленки. Таким образом, ФПДМ способен управлять процессом транспорта водорода сквозь пленку диоксида ванадия.

Как известно, диоксид ванадия — материал, испытывающий ФПДМ, который в монокристаллах наблюдается при температуре $T_c = 67$ °C (340 К). Выше T_c материал обладает металлической проводимостью с концентрацией носителей около 10^{22} см$^{-3}$ и тетрагональной симметрией решетки типа рутила (D_{4h}). При температуре $T < T_c$ диоксид ванадия обладает полупроводниковыми свойствами, причем температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$ носит активационный характер с энергией активации $E_a = 0{,}65$ эВ [3; 7]. При переходе через T_c — температуру фазового перехода — многие физические параметры диоксида ванадия, такие как оптические константы, проводимость, магнитная восприимчивость, термоЭДС и т. п., испытывают резкие изменения с характерным температурным гистерезисом. Кроме того, как показано в данной работе, резко изменяется также способность материала к поглощению водорода.

Внедрение ионов водорода приводит к понижению температуры ФПДМ [1; 4]. На основании имеющихся в литературе данных разумно предположить, что причиной понижения температуры фазового перехода в случае гидрирования является увеличение концентрации электронов в ближайшей к уровню Ферми разрешенной энергетической зоне VO_2 как в металлической, так и в полупроводниковой фазах. Это увеличение происходит, по нашему мнению, за счет ионизации атомов водорода в металлической фазе или образования ионов V^{3+} с донорными свойствами в полупроводниковой фазе. Действительно, при введении в диоксид ванадия таких примесей, как *Nb, Mo, W,* также происходит, как известно [11; 12], снижение температуры T_c фазового перехода. Каждый из ионов примеси Nb^{5+} и Mo^{5+}, замещая V^{4+} в решетке VO_2, образует один ион V^{3+}, а в случае такого иона, как W^{6+}, образует два иона V^{3+} [11]. В случае вольфрама вместо пар V^{4+}–V^{4+} вдоль оси C_r образуются пары V^{3+}–W^{6+} и V^{4+}–V^{3+}, при этом происходит передача двух 5 *d*-электронов от *W* к соседним ионам ванадия. Другими словами, имеет место реакция

$$2V^{4+} + W^{4+} > 2V^{3+} + W^{6+}.$$

Появление иона V^{3+} подтверждается магнитными измерениями, экспериментами EXAFS, спектроскопией поглощения рентгеновского излучения и спектроскопией ЭПР [9]. Таким образом, появление вместо ионов V^{4+} трехвалентных ионов V^{3+}, которые являются донорами и частично ионизированы в полупроводниковой фазе при температурах вблизи T_c, приводит к повышению концентрации свободных электронов в зоне проводимости, что, согласно корреляционному механизму [6], понижает температуру фазового перехода легированного диоксида ванадия. Отметим, что описанные в настоящей работе эксперименты по легированию водородом пленок диоксида ванадия также свидетельствуют в пользу подобной точки зрения.

Настоящая работа посвящена описанию результатов экспериментов по исследованию поведения тонких пленок диоксида ванадия при их гидрировании и

дегидрировании и выявлению механизма влияния гидрирования на электронные процессы, протекающие при ФПДМ.

В данной работе пленки диоксида ванадия были получены методом лазерной абляции. В методе лазерной абляции пучок излучения неодимового лазера с плотностью мощности 10^7–10^9 Вт/см^2 падает на мишень из металлического ванадия и образует облако эрозионной плазмы, часть которой достигает подложки. Температура подложки в процессе синтеза поддерживается в интервале 400–650 ºС. Давление кислорода в камере варьируется в пределах от 10^{-2} до $2{\cdot}10^{-1}$ Торр. Это позволяет получать поликристаллические слои диоксида ванадия с зернами разного размера, что, как показано далее, влияет на форму петли температурного гистерезиса. Скорость осаждения пленки в наших экспериментах составляла ~0,5Å/с.

Вариации температуры подложки и давления кислорода в камере, помимо влияния на размеры зерен, могут приводить к разбросу стехиометрии зерен пленки VO_2 по кислороду. Это проявляется в низкотемпературном сдвиге точки фазового перехода и в уменьшении скачка проводимости при таком переходе, который в стехиометричных образцах пленок составляет не менее трех порядков величины. Указанные обстоятельства позволяли нам контролировать стехиометрию пленок и получать образцы, близкие по стехиометрии к объемным монокристаллам VO_2.

Для измерения коэффициента отражения пленок в работе использовалась стандартная оптическая установка, собранная на основе монохроматора МДР-2. Для регистрации температурного гистерезиса коэффициента отражения выбиралась длина волны, на которой наблюдается наибольшая разность значений коэффициента отражения пленки в «горячем» (металлическом) и «холодном» (полупроводниковом) состояниях. При использованной нами в процессе синтеза температуре подложки (400–650 ^{o}C) синтезируется металлическая фаза диоксида ванадия, так как $T_{синт} >> T_c$, причем металлическая фаза имеет тетрагональную симметрию решетки, а ее элементарная ячейка содержит два атома ванадия и четыре атома кислорода.

Для гидрирования пленок VO_2 в данной работе использовался водород, образующийся при термическом разложении глицерина. При гидрировании исследуемый образец тонкой пленки диоксида ванадия выдерживался в глицерине заданное время t при различных температурах T. Схема физических процессов, происходящих при гидрировании, может быть представлена следующим образом.

Нагрев вызывает разложение глицерина с образованием глицеринового альдегида и молекулярного водорода. Если имеет место большая свободная поверхность соприкосновения жидкого глицерина с атмосферой, то водород в виде молекул выходит в атмосферу через поверхность жидкости. Если объем реакционной камеры замкнут, то устанавливается динамическое равновесие между жидкостью и ее паром, то есть при такой постановке эксперимента устанавливается постоянное давление насыщенного водородного пара. При невозможности выхода газообразного водорода через поверхность (именно этот вариант использовался в наших опытах) он оказывается растворенным в жидком глицерине. Существует ненулевая вероятность обратного восстановления альдегида,

возникающего при разложении, вновь до глицерина, то есть реакция разложения — обратима. А это означает, что при нагреве жидкого глицерина, из которого не может выходить газ, в нем находятся: альдегид, молекулярный водород и глицерин, который еще не подвергся разложению. При каждой фиксированной температуре, при которой происходит разложение глицерина, существует свое соотношение между продуктами реакции, определяемое законом действующих масс. Если в реакционной камере присутствует какой-либо катализатор распада молекулы водорода (например, пентоксид ванадия, присутствующий на поверхности зерен пленки VO_2 при любом методе синтеза), то в камере появится также и атомарный водород, который будет проникать в пленку VO_2, распадаясь на протон и электрон. При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону повышения концентрации молекулярного и атомарного водорода в жидком глицерине.

В наших рассуждениях мы предполагаем, что при повышении концентрации водорода в жидкости, контактирующей с поверхностью пленки VO_2, пропорционально увеличивается концентрация протонов в зернах пленки. Согласно нашей концепции каждый протон инициирует (за счет привлечения дополнительного электрона) в той кристаллической ячейке, где он локализован, изменение валентности иона V^{4+}, приводящее к возникновению иона V^{3+} с одновременным повышением концентрации электронов в зоне проводимости полупроводниковой фазы. Это повышение приводит к пропорциональному понижению температуры термического фазового перехода в VO_2, по сдвигу которого можно контролировать концентрацию водорода в зернах пленки и концентрацию ионов V^{3+}. Предполагается также, что время воздействия на пленку водородосодержащей жидкости меньше времени установления концентрационного равновесия между жидкостью и пленкой. Поэтому увеличение времени гидрирования приводит к пропорциональному увеличению концентрации протонов в зернах пленки. И, наконец, последнее предположение, подкрепленное всей совокупностью наших экспериментов, состоит в утверждении, что металлическая фаза VO_2 поглощает водород в десятки раз эффективнее, чем полупроводниковая, благодаря практически свободной миграции протонов через эту фазу в противоположность полупроводниковой, где протон фактически локализован вблизи иона ванадия.

Первая серия опытов. На рис. 1 представлены результаты эксперимента по неселективному гидрированию зерен пленки VO_2. А именно: здесь приведена типичная [1; 4] эволюция петли гистерезиса для коэффициента отражения тонкой пленки диоксида ванадия при увеличении степени гидрирования всех зерен пленки, которое выполнялось в глицерине.

Кривая *1* представляет собой петлю гистерезиса исходного негидрированного образца. Кривая *2* получена после выдержки образца в глицерине при температуре T = 100 °C в течение t = 5 минут. Обратим внимание на то, что после выдержки в глицерине при относительно высоких температурах, соответствующих металлической фазе пленки VO_2, экспериментальное исследование петель гистерезиса все время выполнялось в глицерине, то есть начиналось с регистрации их охладительных ветвей от высоких температур — температур металлизации материала. Это было сделано намеренно, а именно: с целью подавления выхода ионов водорода из гидрированных зерен пленки VO_2 в виде воды,

так как был блокирован контакт пленки с кислородом воздуха. То есть мы предполагаем в наших рассуждениях, что образование воды при выходе водорода из пленки VO_2 происходит главным образом при его взаимодействии с кислородом воздуха. Это предположение находит свое подтверждение в последующих экспериментах. Кроме того, мы полагали концентрацию водорода в пленке приблизительно постоянной в течение всего времени каждого экспериментального цикла, так как время регистрации одного цикла «нагрев—охлаждение» существенно меньше времени заметного изменения концентрации водорода в кристаллитах пленки, погруженной в глицерин. О последнем времени можно судить по временной зависимости температурного положения петли гистерезиса гидрированного образца. Это предположение также нашло свое подтверждение, позволив непротиворечиво объяснить результаты экспериментов. Кривая *3* получена при дополнительной выдержке образца в глицерине при более высокой, чем в случае кривой *2*, температуре выдержки (110 °С), также производившейся в течение 5 минут. Петля *4* (последнее звено описываемой рис. 1 серии экспериментов) получена при новой дополнительной выдержке пленки в глицерине в течение 5 минут при еще более высокой температуре 120 °С.

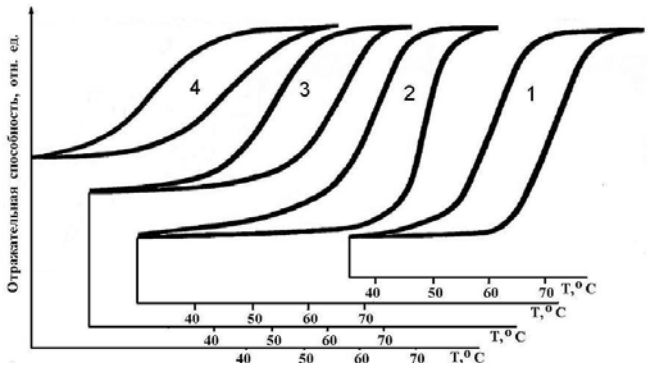

Рис. 1. Петли гистерезиса отражательной способности пленок VO_2:
1 — негидрированной; *2–4* — с различной степенью гидрирования

Рис. 1 демонстрирует тот факт, что при описанной обработке пленки в глицерине обе ветви петли термического гистерезиса смещаются в сторону низких температур. Одновременно уменьшается скачок коэффициента отражения, сопровождающий термический ФПДМ, а, кроме того, изменяется форма ветвей петли.

Детальный анализ петель (рис. 1) был выполнен нами с помощью процедуры фитинга ветвей этих петель интегральными гауссовыми кривыми, причем каждая из ветвей аппроксимировалась двумя интегральными «гауссами», условно названными «крупная» и «мелкая», что обеспечивало точность аппроксимации не менее 1%:

$$R(T) = P1*\mathrm{prob}((T-P3)/P5)+P2*\mathrm{prob}((T-P4)/P7)+P6,$$

где функция «prob((T-$P$3)/$P$5)» представляет собой интеграл от функции «exp((T-$P$3)/$P$5)» в пределах от минус бесконечности до текущей температуры T, коэффициенты $P$1 и $P$2 характеризуют относительные вклады интегральных гауссиан в общую аппроксимирующую функцию, $P$3 и $P$4 — положения гаус-

сиан на температурной (горизонтальной) шкале, *P*5 и *P*7 — характеризуют дисперсии гауссиан, *P*6 — определяет положение всей ветви на вертикальной шкале. В табл. 1 приведены зависимости параметров интегральных гауссовых кривых, использованных для фитинга от степени гидрирования (точнее, от температуры выдержки образца в глицерине, которому, по нашему мнению, она пропорциональна).

Таблица 1

Вклад крупных зерен	Вклад мелких зерен	Положение крупных, °С	Положение мелких, °С	Дисперсия крупных, °С	Дисперсия мелких, °С
Нагревная ветвь					
Исходная ($T_{выд}$ = 70 °С*)					
0,3	0,25	67	71	4,5	4,0
$T_{выд}$ = 100 °С					
0,3	0,25	64	63	5,0	4,8
$T_{выд}$ = 110 °С					
0,3	0,14	44	59	5,1	5,14
$T_{выд}$ = 120 °С					
0,3	0,08	29	46	6,8	7,1
Охладительная ветвь					
Исходная ($T_{выд}$ = 70 °С*)					
0,25	0,18	59	55	4,6	9,3
$T_{выд}$ = 100 °С					
0,23	0,11	57	44	4,15	12,7
$T_{выд}$ = 110 °С					
0,24	0,07	48	36	5,6	6,8
$T_{выд}$ = 120 °С					
0,26	0,06	32	30	4,0	11,3

* Вопрос о том, какую температуру выдержки приписать петле гистерезиса исходного образца, может быть решен на основании следующего предположения. При фиксированном времени выдержки образца в глицерине и предположении, что средняя степень гидрирования зерна данного размера линейно зависит от концентрации ионов водорода в глицерине, можно считать, что эта концентрация экспоненциально зависит от температуры глицерина ввиду активационного характера процесса термического разложения спиртов. Тогда экстраполяция степени гидрирования к ее нулевому значению позволяет приписать исходному образцу условную температуру выдержки $T_{выд}$ = 70 °С.

Разброс зерен по размерам и тем самым дисперсия соответствующих им элементарных петель гистерезиса по их ширинам приводит к тому, что как охладительная, так и нагревная ветви исходной петли гистерезиса негидрированного образца имеют заметную протяженность по температуре [5] — симметричная кривая 1 (рис. 1). Благодаря своей симметрии обе ветви петли гистерезиса негидрированного образца хорошо аппроксимируются при фитинге одной гауссовой кривой (в табл. 1 приведены результаты фитинга, соответствующие ветвям исходной петли).

В наших исследованиях мы исходим из предположения, что при выдержке в глицерине пленки диоксида ванадия водород входит в металлическую фазу VO_2 ($T_{выд}$ > 353 К) благодаря наличию в глицерине ионов водорода, возникших из-за разложения глицерина при повышенной температуре, о чем было сказано

выше. Водород при этом эффективно заполняет все металлизованные зерна пленки из-за высокой миграционной способности водорода в металлической фазе VO_2.

Мы полагаем, что средняя концентрация водорода при неполном гидрировании в крупных зернах пленки меньше, чем в мелких. Это связано с тем, что поток ионов водорода через единицу поверхности зерна в единицу времени одинаков для зерен всех размеров, но объем зерна зависит от его поперечника сильнее, чем площадь поверхности, через которую происходит гидрирование. Отсюда следует, что, поскольку введение водорода понижает температуру фазового перехода, то в мелких зернах эта температура оказывается пониженной сильнее, чем в крупных. Это значит, что благодаря гидрированию происходит не только смещение всей петли в сторону низких температур, но и оказывается возможным изменение формы ее ветвей. Действительно, на низкотемпературном участке охладительной ветви появляется «плечо», вызванное тем, что T_c мелких зерен уменьшилась из-за гидрирования существенно сильнее, чем крупных зерен (рис. 1). То же наблюдается и на нагревной ветви, где более сильный сдвиг T_c мелких зерен опять-таки приводит к сдвигу в низкотемпературную сторону теперь уже верхней (высокотемпературной) части нагревной ветви петли гистерезиса, так как она формируется мелкими зернами. Ход этой ветви по температуре становится более «крутым», то есть петля гистерезиса (кривая *2*, рис. 1, $T_{выд}$ = 100 °C) становится асимметричной**:** нагревная ветвь становится в осях *R–T* более «крутой», а охладительная — более «пологой». Упомянутое достаточно грубое деление зерен пленки на «крупные» и «мелкие» подтверждается, с нашей точки зрения, возможностью хорошей аппроксимации обеих ветвей петли гидрированного образца суммой двух гауссовых кривых, соответствующих двум различным T_c (см. табл. 1, вторая строка, $T_{выд}$ = 100 °C).

Таким образом, по изменению положения петли на температурной шкале после выдержки пленки в глицерине можно судить о степени гидрирования зерен пленки, а по изменению формы петли — о различном влиянии гидрирования на T_c в зернах разных размеров.

Для объяснения формы и положения следующей кривой *3* (рис. 1), которая соответствует большей, чем кривая *2*, степени гидрирования, мы предполагаем, что существует критическая концентрация ионов водорода внутри зерна VO_2, достижение которой приводит к полной его металлизации. Поскольку концентрация водорода в мелких зернах выше, чем в крупных, то и критическая концентрация водорода в них достигается при меньших, чем для крупных, температурах выдержки образца в глицерине. При критической концентрации водорода они полностью металлизируются и перестают участвовать в формировании скачка коэффициента отражения. Это приводит к исчезновению асимметрии петли гистерезиса и к уменьшению скачка коэффициента отражения при ФПДМ — кривая *3*, рис. 1. При дальнейшем увеличении степени гидрирования из «игры» последовательно выбывают зерна среднего размера — кривая *4* ($T_{выд}$ = 120 °C), а затем и оставшиеся крупные зерна, что приводит к необратимой металлизации всей пленки в целом. Сказанное подтверждается результатами фитинга, а именно последовательным уменьшением вклада *P*2 в общий коэффициент отражения интегральной гауссовой кривой (табл. 1), соответствующей мелким зернам.

Таким образом, приведенные соображения хорошо объясняют эволюцию положения петли термического гистерезиса (рис. 1) и ее параметров (табл. 1) при изменении степени гидрирования.

Вторая серия опытов. Представленные на рис. 2 экспериментальные результаты получены в других условиях, в которых необходимо принимать во внимание возможность выхода водорода из пленки в процессе эксперимента.

Здесь при гидрировании исследуемый образец тонкой пленки диоксида ванадия выдерживался в нагретом (T = 76 ^{o}C) глицерине различное время (t = = 15 мин и t = 60 мин). Обратим внимание на особенность данного эксперимента, состоящую в том, что температура выдержки была промежуточной, то есть недостаточной для полной металлизации всех зерен пленки, которая происходит при более высокой температуре 87 ^{o}C.

При температуре T = 76 ^{o}C металлизируются только относительно крупные зерна, формирующие начальный участок нагревной ветви, расположенный ниже $T_{выд}$, а мелкие, которым соответствует высокотемпературная часть нагревной ветви, остаются в полупроводниковой фазе. Затем образец, выдержанный в глицерине 15 минут, быстро охлаждался за время не более одной минуты, промывался и высушивался. После этого на воздухе в течение длительного времени (не менее 60 мин) снималась петля термического гистерезиса (кривая *2*, рис. 2). В отличие от условий эксперимента, результаты которого представлены на рис. 1, здесь регистрировалась сначала нагревная ветвь петли, а затем — охладительная.

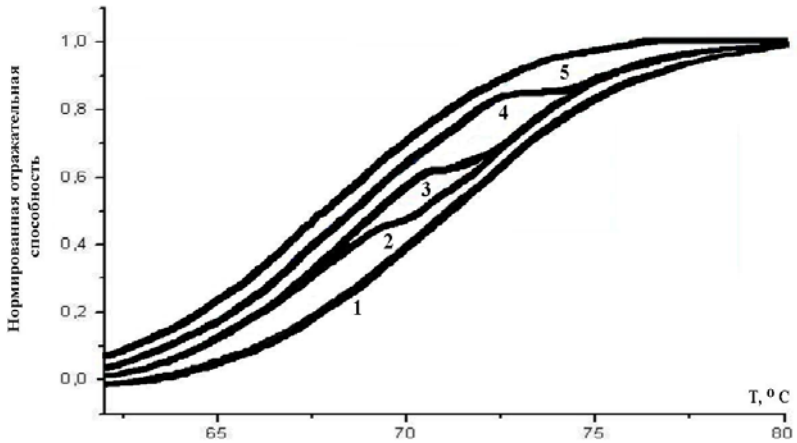

Рис. 2. Нагревные ветви петель при частичном гидрировании при промежуточных температурах

Это давало нам возможность наблюдать на опыте факт выхода водорода из кристаллитов пленки. Для получения более высокой степени гидрирования образец выдерживался в глицерине при той же промежуточной температуре (T = 76 ^{o}C) в течение уже не 15, а 60 минут, а все последующие операции повторялись (кривая *3*, рис. 2). Для получения еще более высокой степени гидрирования образец выдерживался 15 минут при еще более высокой температуре T = 80 ^{o}C (кривая *4*, рис. 2), а затем — 15 минут при T = 90 ^{o}C (кривая *5*, рис. 2).

Из рис. 2 видно, что при такой обработке пленки начальная часть нагревной ветви петли гистерезиса последовательно смещается в сторону низких тем-

ператур, то есть происходит понижение температуры, при которой начинает превращаться полупроводниковая фаза зерен пленки в металлическую фазу. Кроме того, нагревная ветвь обнаруживает ступеньки, каждая из которых располагается выше предыдущей по оси ординат. Заключительные части нагревных ветвей совпадают с высокотемпературной частью исходной нагревной ветви негидрированного образца. Отметим, что охладительные ветви петель во всех случаях практически совпадают с охладительной ветвью негидрированного образца (на рис. 2 не приведены).

Математическая аппроксимация нагревных ветвей была сделана по их начальным участкам, причем оказалось, что начальный участок каждой ветви хорошо аппроксимируется одной гауссианой, параметры которой приведены в табл. 2. Параметр *P*3, определяющий положение начального участка ветви на температурной шкале, может служить мерой степени гидрирования образца пленки.

Таблица 2

Нагревная ветвь (один гаусс)			
Положение ступеньки, °C	Относительная высота ступеньки	Положение максимума гауссианы, °C	Дисперсия, °C
Исходн. (57,0)	0,10	71,1	3,83
69,0	0,47	69,6	3,78
71,0	0,63	69,0	3,75
75,1	0,96	68,7	3,75
77,0	1,00	68,5	3,74
Охладительная ветвь (два гаусса)			
Положение гауссиан для мелких зерен, °C	Положение гауссиан для крупных зерен, °C	Дисперсия для мелких, °C	Дисперсия для крупных, °C
51,9	58,7	9,1	1,86
49,6	58,6	8,7	1,98
48,4	58,5	10,3	2,02
45,0	58,4	10,6	2,05
44,8	58,3	11,6	2,07

Все отмеченные особенности могут быть объяснены в рамках следующей схемы.

Гидрирование образца пленки осуществлялось в данном опыте при промежуточной по отношению к нагревной ветви температуре, то есть при температуре, расположенной внутри интервала, занимаемого нагревной ветвью. При этой температуре в металлическом состоянии пребывала только часть зерен пленки, а именно крупные зерна. Мы полагаем, что в процессе гидрирования водород эффективно входит в металлизированные, то есть в крупные зерна, формирующие низкотемпературную часть нагревной ветви, и малоэффективно проникает в находящиеся в полупроводниковом состоянии мелкие зерна, которые формируют высокотемпературную часть ветви. Разная степень гидрирования металлизированных и полупроводниковых зерен обусловлена существенным различием миграционной способности водорода по металлической и полупроводниковой фазам VO_2. Отсюда следует, что в первом приближении можно

считать, что гидрированию подвергаются лишь крупные зерна. Кроме того, мы считаем, что степень гидрирования зерен растет с увеличением времени выдержки образца в глицерине. Мы принимаем также, что быстрое охлаждение пленки от температуры выдержки в глицерине до температуры начала регистрации нагревной ветви не приводит к заметному дегидрированию зерен. При регистрации нагревной ветви происходит медленный нагрев зерен и последовательный переход в металлическую фазу сначала наиболее крупных гидрированных зерен. Переход их происходит при температурах, пониженных, как было сказано, по сравнению с негидрированным образцом.

Если на данном этапе предположить для простоты, что водород в интервале температур, соответствующем начальному участку нагревной ветви, не покидает зерна, находящиеся в полупроводниковом состоянии, то легко объяснить сдвиг этой части ветви гидрированием крупных зерен. Этот сдвиг, как отмечалось, может служить мерой степени гидрирования зерен, причем он увеличивается с увеличением времени выдержки образца в глицерине при постоянной температуре $T_{выд}$. По мере увеличения температуры в процессе регистрации нагревной ветви число гидрированных зерен, способных перейти в металлическую фазу, уменьшается, и при $T = T_{выд}$ все гидрированные зерна (с пониженной T_c) переходят в металлическое состояние. Дальнейшее повышение температуры не может перевести более мелкие зерна, определявшие до гидрирования дальнейший ход нагревной ветви петли, в металлическое состояние вследствие того, что температура их фазового перехода не понижена гидрированием. При этом отражательная способность образца меняться с температурой не должна. И только при достижении температуры, при которой начинают металлизироваться негидрированные зерна, возобновляется температурный рост коэффициента отражения на нагревной ветви. Такого рода переход нагревной ветви с начального участка, определяемого гидрированными зернами, на верхний участок ветви негидрированного образца должен порождать появление строго горизонтальной в осях R–T ступеньки. Однако опыт показывает (рис. 2), что реально ступенька начинается при температурах, меньших $T_{выд}$, причем она не является горизонтальной по температуре, и коэффициент отражения в ней меньше, чем должен быть при $T = T_{выд}$. Обратим также внимание на тот факт, что все охладительные ветви петель совпадают между собой и с охладительной ветвью негидрированного образца. Сказанное означает, что зерна всех размеров способны терять водород как в полупроводниковой, так и в металлической фазах, хотя и с различной скоростью. Для объяснения данного факта необходимо рассмотреть процесс выхода водорода из полупроводниковой и металлической фаз пленки VO_2.

Детали механизма дегидрирования пленки VO_2 по аналогии с поведением водорода в других окислах переходных металлов [8; 2] могут быть описаны следующим образом. Протон, мигрирующий по металлической фазе диоксида ванадия в сопровождении окружающей его «шубы» свободных электронов и находящийся в поверхностном слое зерна VO_2, может покидать это зерно либо в виде молекулы H_2, либо в виде молекулы H_2O. В обоих случаях необходимо, чтобы на поверхности зерна произошла встреча двух образований, содержащих протон. Такая встреча возможна, так как существует взаимное диполь-диполь-

ное притяжение нейтральных образований, в составе которых протон мигрирует по кристаллу.

Из двух возможных вариантов выхода водорода образование молекулы воды представляется более предпочтительным, поскольку энергетически более выгодно, чем образование молекулы водорода, однако только в случае, если имеется возможность использования для выхода водорода кислорода воздуха. Поэтому остановимся на деталях этого процесса подробнее. Здесь вновь существуют две возможности.

В одной из них кислород, необходимый для образования молекулы воды, может быть взят из воздушной атмосферы, контактирующей с поверхностью пленки. При этом процесс выхода может протекать до полного дегидрирования пленки VO_2. При другой возможности для образования молекулы H_2O используется кислород, находящийся в решетке VO_2. В последнем случае в кристаллической решетке при образовании каждой молекулы воды на поверхности зерна должна образоваться одна кислородная вакансия. Два несвязанных электрона, возникших при образовании вакансии, образуют два иона V^{3+}, продолжая тем самым сохранять пониженную T_c зерна, так как при этом сохраняются донорные свойства, понижающие T_c. Обеднение поверхности протонами приводит к появлению диффузионного потока образований, содержащих водород, из объема зерна к его поверхности. Вследствие того, что концентрация кислородных вакансий на поверхности зерна возрастает, выход ионов водорода из решетки в описанном процессе затрудняется, что, в конце концов, блокирует процесс дегидрирования пленки VO_2 с выходом воды.

Действительно, для продолжения процесса дегидрирования необходима миграция кислородных вакансий с поверхности зерна в глубь. Однако при температурах, при которых проводились наши эксперименты, миграция ионов кислорода по решетке практически исключена, то есть миграция вакансий от поверхности в глубь не происходила. Данный процесс приводит к полному насыщению поверхности элементарными ячейками, содержащими вакансии кислорода, что прекращает дегидрирование. Разумеется, выход молекул воды может быть возобновлен залечиванием вакансий на поверхности зерна кислородом из окружающей среды, то есть реконструктивной хемосорбцией кислорода воздуха. Такое залечивание приводит к восстановлению разрушенных V–O-связей, к переходу V^{3+} в ячейках с залеченными вакансиями в состояние V^{4+}, к уменьшению концентрации доноров и соответственно свободных электронов и, как следствие этого, к возврату пониженного значения T_c в каждом зерне к исходному значению. Именно этими процессами выхода водорода из металлической фазы мы объясняем возврат охладительной ветви петли к ее исходному положению, характерному для негидрированного образца, после продолжительного прогрева пленки на воздухе до ее полной металлизации в процессе регистрации нагревной ветви.

Что же касается выхода водорода из полупроводниковой фазы, то при объяснении результатов, представленных на рис. 2, мы основываемся на следующих модельных представлениях.

Считаем, что вся нагревная ветвь главной петли гистерезиса, начиная с низких температур, составлена из элементарных петель, определяемых последовательно, крупными кристаллитами, затем — средними и, наконец, мелкими.

Такое условное разделение зерен по размерам соответствует последовательно возрастающим температурам их металлизации.

При небольшой выдержке ($t_{выд}$ = 15 мин) образца в глицерине при промежуточной температуре (T = 76 ^{o}C), соответствующей металлизации только крупных и средних зерен, гидрирование зерен происходит не до конца, но одинаково, несмотря на отличающиеся размеры. Соответственно степени гидрирования этих зерен одинаково сдвигаются в сторону низких температур и температуры их фазовых переходов. Быстрое охлаждение пленки от $T_{выд}$ до температуры начала регистрации нагревной ветви петли не приводит к дегидрированию. Поэтому начальный участок нагревной ветви, соответствующей крупным зернам, должен быть сдвинут в сторону низких температур пропорционально степени гидрирования крупных зерен. Участок ветви, соответствующий средним зернам, сдвинут в сторону низких температур не так сильно, несмотря на такую же степень их гидрирования, поскольку за время регистрации начального участка происходит заметный выход водорода из этих менее крупных зерен, хотя они и находятся в полупроводниковой фазе. Как следствие этого переход на дальнейший участок нагревной ветви, соответствующий негидрированным мелким зернам, происходит не по горизонтальному по температуре пути, как было описано выше, а по «наклонному». При увеличении времени выдержки ($t_{выд}$ = 1 час) при той же промежуточной температуре возрастет (в равной мере) степень гидрирования крупных и средних зерен, что приводит к большему понижению T_c и тем самым — к более сильному смещению начального участка ветви в сторону низких температур и уширению ступеньки. Такой же эффект наблюдается при росте температуры выдержки. Отметим, что во всех случаях ступеньки целиком располагаются на температурной шкале ниже температуры выдержки, что является прямым следствием дегидрирования зерен из полупроводниковой фазы в процессе регистрации нагревной ветви.

Таким образом, описанные эксперименты показывают, что для объяснения результатов, представленных на рис. 2, необходим учет выхода водорода из обеих фаз пленки VO_2, который реализуется благодаря ее контакту с кислородом воздуха. Отметим, что в эксперименте, представленном на рис. 1, не было необходимости учитывать возможность дегидрирования, поскольку выход водорода был блокирован невозможностью залечивания вакансий кислородом воздуха.

Механизм влияния гидрирования на электронные процессы, протекающие при фазовом переходе диэлектрик—металл

Объяснение всех описанных выше экспериментов основано на утверждении, что гидрирование кристаллитов пленки диоксида ванадия понижает температуру равновесия полупроводниковой и металлической фаз в каждом кристаллите. Обоснование этого утверждения, по нашему мнению, сводится к двум этапам. На первом этапе излагается концепция совершения ФПДМ в VO_2, имеющая две составляющие: электронную и структурную. На втором этапе излагается механизм влияния гидрирования на электронную составляющую, которая запускает процесс совершения структурного фазового перехода.

1) Кристалл диоксида ванадия синтезируется при 450 ^{o}C, когда он находится в металлической фазе. С понижением температуры при переходе материала из металлической в полупроводниковую фазу происходит перекачка

электронов из π* в $d_{||}$-зону вследствие уменьшения «размытости» распределения электронов по энергии и того обстоятельства, что середина π*-зоны расположена выше середины $d_{||}$-зоны и зона π* шире, чем зона $d||$ (рис. 3). Уменьшается количество электронов над уровнем Ферми, причем это уменьшение оказывается для π*-зоны в процентном отношении гораздо больше, чем для $d||$-зоны, так как первая существенно шире второй.

Далее благодаря корреляционным эффектам [6] положение π*-зоны повышается по энергии, а положение $d||$ — понижается, причем положение зон настолько сильно зависит от концентрации электронов в них, что оно определяет механизм фазового перехода в данном материале. При дальнейшем понижении температуры происходит «отрыв» π*-зоны от уровня Ферми, она оказывается опустошенной, отдав почти все (с точностью до термического заброса) свои электроны в $d_{||}$-зону. Отметим, что чувствительность положения π*-зоны к концентрации электронов гораздо более высока, чем $d||$-зоны, что находит свое отражение в различии положения зон по отношению к уровню Ферми (0,5 эВ и 0,2 эВ), представленному на рис. 3 [10].

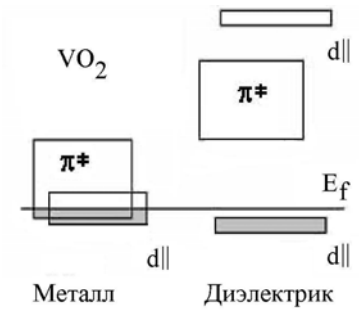

Рис. 3. Зонная схема VO_2 в металлическом и полупроводниковом состояниях

Далее, термические колебания решетки, соответствующие дыхательной A_{1g} колебательной моде линейной цепочки ионов ванадия в плоскости оснований октаэдров, приводят к важному следствию. А именно — к симметричному попарному сближению ионов («спаривание» — [7]), которое увеличивает перекрытие одной из лопастей d_{x2-y2}-орбитали в паре сближающихся ионов ванадия, перекачивая сюда (в пределах периода колебаний) часть электронной плотности из раздвигающихся по другую сторону основания октаэдра лопастей этой орбитали. Таким образом, в пределах периода полярных колебаний периодически нарушается равномерность распределения электронной плотности вдоль цепочки ионов ванадия и тем самым вдоль нее нарушается металличность связи [6; 10]. По мере понижения температуры увеличивается, как было сказано, заселенность d-зоны благодаря перекачке в нее электронов из π*-зоны, так что ситуация приближается к состоянию, когда на каждый ион ванадия приходится один электрон, принадлежащий d_{x2-y2}-орбитали.

Благодаря этому растет вероятность закрепления ионов ванадия в спаренных положениях из-за упрочнения возникающей валентной σ-связи между ионами ванадия внутри пар вдоль оси *OY*, требующей присутствия на ней двух электронов с противоположно направленными спинами. Заметим, что вне пары по другую сторону основания октаэдра такая связь не возникает. Эта-то сила,

способствующая спариванию, и является движущей силой структурного фазового перехода в низкосимметричную полупроводниковую фазу.

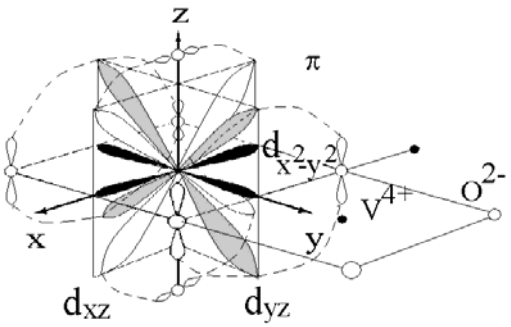

Рис. 4. Схема *d*-орбиталей иона ванадия, центрированного в основании кислородного октаэдра металлической фазы VO_2

Описанные процессы приводят к тому, что период кристаллической решетки удваивается и $d_{||}$-зона расщепляется по энергии на две подзоны. Таким образом, при понижении температуры образца происходит структурный ФПДМ в моноклинную низкосимметричную фазу. Вследствие этого при температуре ниже температуры фазового перехода $T < T_c = 67\ ^oC$ практически все электроны находятся в нижней $d_{||}$-подзоне, полностью заполняя ее согласно принципу Паули, тогда как верхняя $d_{||}$-подзона — практически пуста и расположена на 2,5 эВ выше середины нижней, а нижняя — расположена на 0,2 эВ ниже уровня Ферми [10]. Благодаря этому исчезает металлическая проводимость по $d_{||}$-зоне, образованной из $d_{x2-y}2$-орбиталей. π*-зона при этом теряет большую часть оставшихся в ней термически заброшенных электронов и занимает положение на 0,5 эВ выше уровня Ферми.

Напомним, что при $T > T_c$ закрепление ионов в спаренных положениях было невозможно, поскольку d_{x2-y2}-орбиталь была сильно опустошена термическим перебросом электронов в π*-зону, что исключало обеспечение возможных валентных σ-связей в среднем двумя электронами.

Одновременно процесс спаривания ионов сопровождается выходом всех ионов ванадия из плоскостей оснований октаэдров («твистование» пар) из-за передачи усилий через каркас валентных связей ванадия с кислородом на ионы ванадия в соседние октаэдры.

Обратный ФПДМ из полупроводниковой в металлическую фазу происходит следующим образом. А именно — при повышении температуры возрастает термический переброс электронов из нижней *d*||-подзоны в π*-зону. Эти зоны сближаются благодаря корреляционным эффектам, смыкаясь на уровне Ферми. Электроны более эффективно заселяют π*-зону, опустошая *d*||-подзону, связи внутри пар рвутся из-за возрастающего недостатка электронов на них, и исчезает действие сил спаривания. Тем самым исчезает моноклинное искажение тетрагональной решетки, поскольку σ-связи каркаса кислородного октаэдра возвращают решетку в высокосимметричное рутильное состояние. Исчезает энергетический зазор между двумя *d*||-подзонами и возникает металлическая проводимость симметричной рутильной фазы VO_2.

2) При гидрировании металлической фазы диоксида ванадия увеличивается равновесная концентрация электронов как в *d*||-зонах так и в π*-зонах, то есть

водород в диоксиде ванадия является донором. Вследствие этого уровень Ферми повышается по отношению как ко дну π*-зоны, так и ко дну *d*||-зоны. Однако перекрытие этих зон возрастет, так как чувствительность положения π*-зоны к концентрации электронов в ней значительно выше, чем *d*||-зоны, как отмечалось выше. Это приводит к тому, что для достижения отрыва π*-зоны от уровня Ферми требуется более глубокое охлаждение образца, чем без гидрирования, что выражается в понижении температуры перехода гидрированного материала в полупроводниковую фазу.

Обратный ФПДМ в металлическую фазу также происходит при более низкой температуре, потому что водород, увеличивая концентрацию свободных электронов в π*-зоне, задает уровень Ферми в положении, более близком ко дну π*-зоны, чем в негидрированном образце. При повышении температуры происходит заброс электронов из нижней d||-подзоны в π*-зону, причем обе зоны в результате действия корреляционных эффектов движутся навстречу друг другу. При $T = T\text{с}_{\text{гидрир}} < T\text{с}_{\text{негидрир}}$ происходит «смыкание» этих зон. Таким образом, в каждом зерне пленки, независимо от его размера, температура фазового перехода оказывается пониженной по сравнению с температурой негидрированного зерна. То есть элементарные петли всех зерен, из которых слагается главная петля гистерезиса пленки, оказываются смещенными в сторону низких температур.

Таким образом, полученные результаты объяснены моделью, в которой электронные процессы играют ключевую роль в инициировании ФПДМ в диоксиде ванадия.

В заключение обратим внимание на то, что такое явление, как термический ФПДМ в VO_2, оказывается эффективным методом изучения протонного транспорта в данном соединении и, кроме того, открывает новые возможности управления процессом миграции ионов водорода в этом соединении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев В. Н., Капралова В. М., Климов В. А.* Влияние гидрирования на фазовый переход металл—полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 12.

2. *Байков Ю. М., Никулин Е. И., Мелех Б. А.-Т., Степанов Ю. П., Филин Ю. Н.* Воздействие молекулярного водорода, паров воды и высокого вакуума на проводимость и магнитные свойства манганита лантана—кальция в области 78–300 K // Письма ЖТФ. 2000. Т. 26. № 12. С. 58–63.

3. *Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А.* Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. — Л.: Наука, 1979. — 183 с.

4. *Климов В. А., Капралова В. М., Шадрин Е. Б.* Запоминающий датчик концентрации водородных ионов на основе материала с фазовым переходом полупроводник—металл: Материалы Международной конференции «Физические проблемы водородной энергетики». — СПб., 21–23 ноября 2005. С. 119–121.

5. *Климов В. А., Тимофеева И. О., Ханин С. Д., Шадрин Е. Б., Ильинский А. В., Сильва-Андраде Ф.* Формирование петли температурного гистерезиса при фазовом переходе металл—полупроводник в пленках диоксида ванадия // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 9. С. 67–74.

6. *Мотт Н. Ф.* Переходы металл—изолятор. — М.: Наука, 1979. — 342 с.

7. *Bruckner W., Opperman H., Reichelt W., Terukov E. I., Tschudnovskii F. A.* Vanadium-dioxide. Akademie-Verlag. — Berlin, 1983. P. 252.

8. *Gavriluk A. I.* Photoinjection of hydrogen in solids: electron-proton plasma doping in transition metal oxides (WO3, MoO3,V2O5) and drastic enhancement of the print-out effect in silver and cuprous halides (AgCl, AgI, RbAg4I5, CuCl): Semiconductor Device Research Symposium, 2001 International. P. 55–58, IEEE ISBN:0-7803-7432-0. Washington, DC, USA.

9. *Motevalli M., Shah D., Shah S. A. A.* and *Sullivan A. C.* A novel route to oxovanadium halides. Synthesis and x-ray structures of $VOCl_2 \cdot 3Py$ and VO_2 Cl·2Py Polyhedron. Vol. 15. Issue 14. July 1996. P. 2387–2395.

10. *Shin S.* et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 4. № 8. P. 4993–5009.

11. *Tang C., Georgopoulos P., Efine M. et al.* Phys. Rev. B., 31. N. 2, 1985. P. 1000–1011.

12. *Wuz P., Miyashita A., Yamamata S. //* J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 5311.