

08.04.16

Изменение при легировании хромом структуры диэлектрических спектров пленок диоксида ванадия

© А.В. Ильинский¹, Р.А. Кастро², В.А. Климов¹, А.А. Кононов², Е.Б. Шадрин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 7 марта 2025 г.

В окончательной редакции 9 марта 2025 г.

Принята к публикации 10 марта 2025 г.

Показано, что увеличение степени легирования хромом тонких пленок VO_2 приводит к понижению частот особенностей их диэлектрических спектров и к повышению температуры фазового перехода полупроводник-металл. На основании формулы Дебая выполнены расчеты параметров диэлектрических спектров с привлечением функции Гавриляка-Негами. Проведен макроскопический и микроскопический анализ механизма формирования особенностей экспериментальных диэлектрических спектров. Выявлена роль Cr-Cr-димеров повышенной прочности в формировании спектров сильно легированной пленки $\text{VO}_2\text{:Cr}$.

Ключевые слова: тонкие пленки VO_2 , диэлектрические спектры.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60556.48-25

1. Введение

Настоящая работа посвящена изучению механизма диэлектрического отклика пленок VO_2 на воздействие в частотном диапазоне 1 Hz–10 MHz внешнего синусоидального электрического поля. Речь идет о применении методов диэлектрической спектроскопии к исследованию тонких пленок как чистого диоксида ванадия, так и пленок, легированных таким переходным металлом, как Cr.

Поскольку в диэлектрической спектроскопии экспериментально измеряемыми величинами являются частотные зависимости тока смещения $I(f)$ и угла $\psi(f)$ между векторами напряжения и тока, то для идеального диэлектрика угол ψ не зависит от частоты и равен $\psi = \pi/2$ на всех используемых в диэлектрической спектроскопии частотах (10^{-3} – 10^8 Hz). Отсюда следует, что для каждой частоты колебаний зондирующего напряжения колебания тока смещения опережают по фазе колебания напряжения на 90° . В то же время для неидеального диэлектрика угол $\psi(f)$ зависит от частоты и оказывается меньшим 90° на величину $d(f) = \pi/2 - \psi(f)$. На практике при анализе экспериментальных диэлектрических спектров (ДС) используется безразмерная величина $\text{tg} \delta(f)$, равная отношению вектора тока дрейфа носителей заряда к вектору тока смещения. Так как ток дрейфа сопровождается потерями энергии, то величину $\text{tg} \delta(f)$ принято называть тангенсом угла диэлектрических потерь.

Современная диэлектрическая спектроскопия использует промышленные диэлектрические спектрометры с высокой чувствительностью, которые оснащены компьютерами с разнообразным программным обеспечением.

На основе измеренных величин $I(f)$ и $\text{tg} \delta(f)$ с помощью используемых в спектрометрах программ вычисляются: частотные зависимости комплексного импеданса $z^*(f)$, комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(f)$, электрической емкости ячейки с образцом и т.п. Полученные спектры допускают свое перестроение путем исключения частоты f как параметра, что позволяет получить, например, зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' от ее вещественной части ϵ' , т.е. функцию $\epsilon''(\epsilon')$, позиционируемой в литературе как диаграмма Коула-Коула. Такая функция хотя и не содержит новой информации, но делает более наглядными некоторые особенности регистрируемых ДС.

Диоксид ванадия обладает, как известно [1,2,3], фазовым переходом (ФП) полупроводник-металл при температуре 67°C . При охлаждении ниже 67°C в нем совершается структурный ФП, причем упругие напряжения, сопровождающие такой переход, приводят к разрушению макроскопических кристаллических образцов VO_2 . В то же время тонкие пленки диоксида ванадия свободны от этого „недостатка“, что делает пленки VO_2 актуальными для конструирования на их основе различных прикладных устройств, а легирование изменяет характеристики ФП, позволяя подбирать параметры этого перехода под решение конкретных технических задач. Экспериментальные данные, получаемые с помощью метода диэлектрической спектроскопии, позволяют с высокой точностью предсказать поведение в составе прикладных устройств различного рода сенсоров физических величин [4], высокоскоростных систем запоминания и обработки информации [5], а также фемтосекундных

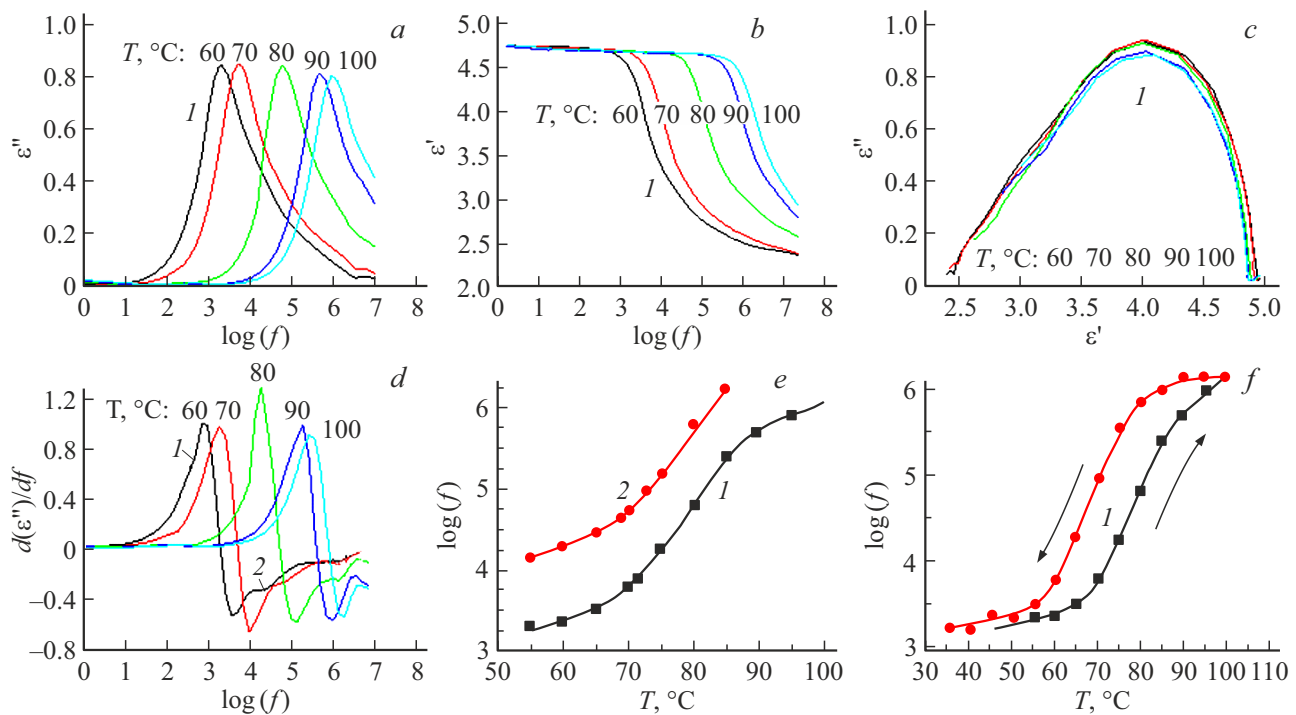


Рис. 1. Образец $\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$. Представлены частотные зависимости мнимой ε'' (a) и действительной ε' (b) частей диэлектрической проницаемости, а также диаграммы КК $\varepsilon''(\varepsilon')$ (c) для различных температур в интервале 60–100 °C. Также представлены частотные и температурные зависимости производной по частоте от особенностей мнимой части ε'' (d) и, кроме того, показаны температурные зависимости частотного положения основного максимума 1 и слабовыраженного максимума 2 (e). На рис. 1, f показана петля температурного гистерезиса частотного положения $f_{\max 1}(T)$ доминирующего в спектре максимума 1.

устройств защиты широкодиапазонных матриц приема оптических изображений [6].

2. Методика эксперимента

Нанокристаллические пленки $\text{VO}_2\text{:Cr}$ толщиной 80 nm были синтезированы на подложках из оптической слюды толщиной 40 μm . Процесс синтеза осуществлялся методом лазерной абляции [7]. Тонкие поликристаллические пленки диоксида ванадия $\text{V}_{1-\gamma}\text{Cr}_\gamma\text{O}_2$ были синтезированы методом одновременного лазерного напыления из мишеней металлического V (99.9%) и металлического Cr (99.9%) в атмосфере кислорода при температуре 750–900 K. О степени легирования (γ) судили по относительному времени испарения каждой из мишеней. В статье представлены результаты измерений, полученные, как для слабо легированных пленок VO_2 , так и для пленок, сильно легированных хромом (1 at.%, 3 at.%).

Диэлектрические измерения были выполнены на спектрометре „Консерт-81“. Исследуемая пленка помещалась в ячейку спектрометра, изготовленную в виде плоского конденсатора. Емкость пустой ячейки $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ (S — площадь электродов, d — толщина слюды) была равна 27 pF. Измерения выполнялись в частотном диапазоне $f = 10^{-1} - 10^7$ Hz. ДС изучались в диапазоне 55–100 °C

при фиксированных температурах, изменявшихся с шагом 5 °C.

В настоящей статье отдельно представлены частотные зависимости действительной $\varepsilon'(f)$ и мнимой $\varepsilon''(f)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости ε^* образца. Для удобства анализа ДС результаты экспериментального определения $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$ были также перестроены в виде диаграмм Коула-Коула: $\varepsilon''(\varepsilon')$.

3. Результаты эксперимента

3.1. Образец $\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$

На рис. 1, a представлены полученные при различных температурах частотные зависимости мнимой $\varepsilon''(f)$ части диэлектрической проницаемости пленочного образца диоксида ванадия, слаболегированного хромом ($\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$). На этих зависимостях четко наблюдается один максимум (№ 1), расположенный в области частот $f = 10^2 - 10^6$ Hz. Значение функции $\varepsilon''(f)$ в максимуме составляет $\varepsilon''(f_{\max}) = 0.85$. С ростом температуры максимум смещается в сторону высоких частот. При росте температуры в диапазоне от 60 до 75 °C частотное положение максимума функции $\varepsilon''(f)$ резко сдвигается в сторону высоких частот от 1.3 kHz до 1 MHz, причем

численное значение его величины при изменении частоты практически не меняется.

На рис. 1, *b* представлены частотные зависимости вещественной $\varepsilon'(f)$ части диэлектрической проницаемости пленочного образца $\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$. Здесь четко наблюдается одна ступенька функциональной зависимости $\varepsilon'(f)$, которая при $T = 60^\circ\text{C}$ располагается своей средней частью на частоте $f_{\max} = 1.3\text{ kHz}$. С ростом температуры в интервале $60\text{--}65^\circ\text{C}$ частота, на которой расположена ступенька функции $\varepsilon'(f)$, монотонно возрастает без резких изменений от 1.3 kHz до 10 kHz . Однако в интервале температур $65\text{--}80^\circ\text{C}$ (кривые 4, 6 рис. 1, *b*) середина ступеньки ускоренно смещается в сторону высоких частот и при 100°C располагается уже при 1 MHz . При понижении температуры приведенные на рис. 1, *a* и *b* особенности ДС возвращаются в свое исходное положение на частотной шкале, но с запаздыванием по температуре на 10°C по отношению к их положению при нагреве.

Более определенно и с большей точностью проследить за температурной трансформацией ДС образца $\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$ удастся путем дифференцирования по частоте f функции $\varepsilon''(f)$. Результат дифференцирования частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости представлен на рис. 1, *d*. Обращает на себя внимание выявление при $T = 60^\circ\text{C}$ новой (№ 2) довольно слабой особенности ДС, расположенной на частоте 15 kHz . С ростом температуры эта особенность „тонет“ в набегающем на нее максимуме № 1.

На рис. 1, *c* приведены диаграммы Коула-Коула, то есть функции $\varepsilon''(\varepsilon')$, в области частот, соответствующих расположению особенности № 1. Они представляют собой искаженные полуокружности, вид которых слабо зависит от температуры во всем использованном температурном интервале. При этом „высота“ полуокружности $\varepsilon'' = 0.85$ оказывается меньше ее „радиуса“ $[\varepsilon'(f = 0) - \varepsilon''(f = \infty)]/2 = 1.2$.

Рис. 1, *e* демонстрирует ход нагревных ветвей двух особенностей ДС. На рис. 1, *f* построена петля температурного гистерезиса частотного положения $f_{\max 1}(T)$ максимума $\varepsilon''(f)$ (№ 1). Ее „центр тяжести“ приходится на температуру $T_c = 75^\circ\text{C}$.

3.2. Образец $\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$

Для образца $\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$ на эксперименте наблюдаются следующие особенности ДС. Для мнимой $\varepsilon''(f)$ части диэлектрической проницаемости наблюдаются два максимума № 1 и № 2 зависимости $\varepsilon''(f)$ (рис. 2, *a*). При $T = 55^\circ\text{C}$ они располагаются вблизи друг от друга на частотах $f_{\max} = 10^3\text{--}10^4\text{ Hz}$. С ростом температуры максимумы раздвигаются по частоте, причем в интервале $55\text{--}65^\circ\text{C}$ частота, на которой расположен максимум № 2, монотонно увеличивается от 10^4 Hz до 0.9 MHz , причем в интервале температур $65\text{--}80^\circ\text{C}$ (кривые 4, 6 рис. 2, *b*) этот максимум резко смещается в

сторону высоких частот, так что при 80°C он располагается уже при 8 MHz . Частотное положение максимума № 1 практически не меняется с температурой.

На частотной зависимости вещественной $\varepsilon'(f)$ части диэлектрической проницаемости наблюдается две ступеньки (№ 1 и № 2), расположенные своей средней частью в области частот $f = 10^3\text{--}10^6\text{ Hz}$ (рис. 2, *b*). При этом если при $T = 55^\circ\text{C}$ ступенька № 2 едва „угадывается“, то при $T = 80^\circ\text{C}$ она уже видна весьма четко (рис. 2, *b*). С ростом температуры обе ступеньки смещаются в сторону высоких частот, однако ступенька № 1 смещается незначительно, тогда как ступенька № 2 смещается очень сильно. Так с увеличением роста температуры от 60 до 80°C частота расположения ступеньки № 2 резко увеличивается от 10 kHz до 5 MHz . Более определенно проследить за температурной трансформацией ДС образца $\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$ можно, как и в предыдущем случае, взяв производные от ДС по частоте. Результат дифференцирования частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости представлен на рис. 2, *d*. Здесь также обращает на себя внимание более четкое выявление достаточно слабых, но вполне различимых особенностей ДС, коррелирующих с максимумами 1, 2 (рис. 2, *a*).

Диаграммы Коула-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ представляют собой искаженные полуокружности (рис. 2, *c*). Хорошо видно, что при $T = 60^\circ\text{C}$ появляется вторая полуокружность, которая при $T = 80^\circ\text{C}$ становится ярко выраженной. Форма полуокружностей слабо зависит от температуры, причем „высоты“ полуокружностей при любой температуре из использованного диапазона меньше их „радиусов“.

На рис. 2, *e* приведены нагревные ветви петли гистерезиса частотного положения двух особенностей ДС. На рис. 2, *f* построена петля температурного гистерезиса частотного положения $f_{\max 2}(T)$ высокочастотного максимума $\varepsilon''(f)$. „Центр тяжести“ данной петли приходится на температуру $T_c = 67^\circ\text{C}$.

4. Результаты расчетов ДС

Экспериментально измеренные кривые свидетельствуют о наличии в ДС двух особенностей (двух максимумов ε'' и двух ступенек ε'), как это показано на рис. 1, 2. Поэтому их описание выполнено на основе наличия в образце двух типов релаксаторов с характерными временами τ_1 и τ_2 . В этом случае комплексная диэлектрическая проницаемость ε^* имеет, вид [8]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)}, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$ — угловая частота.

В качестве примера на рис. 3 представлены результаты расчета ДС для образца $\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$. Сплошные кривые графиков функций $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$, а также соответствующая им диаграмма Коул-Коула, построены по

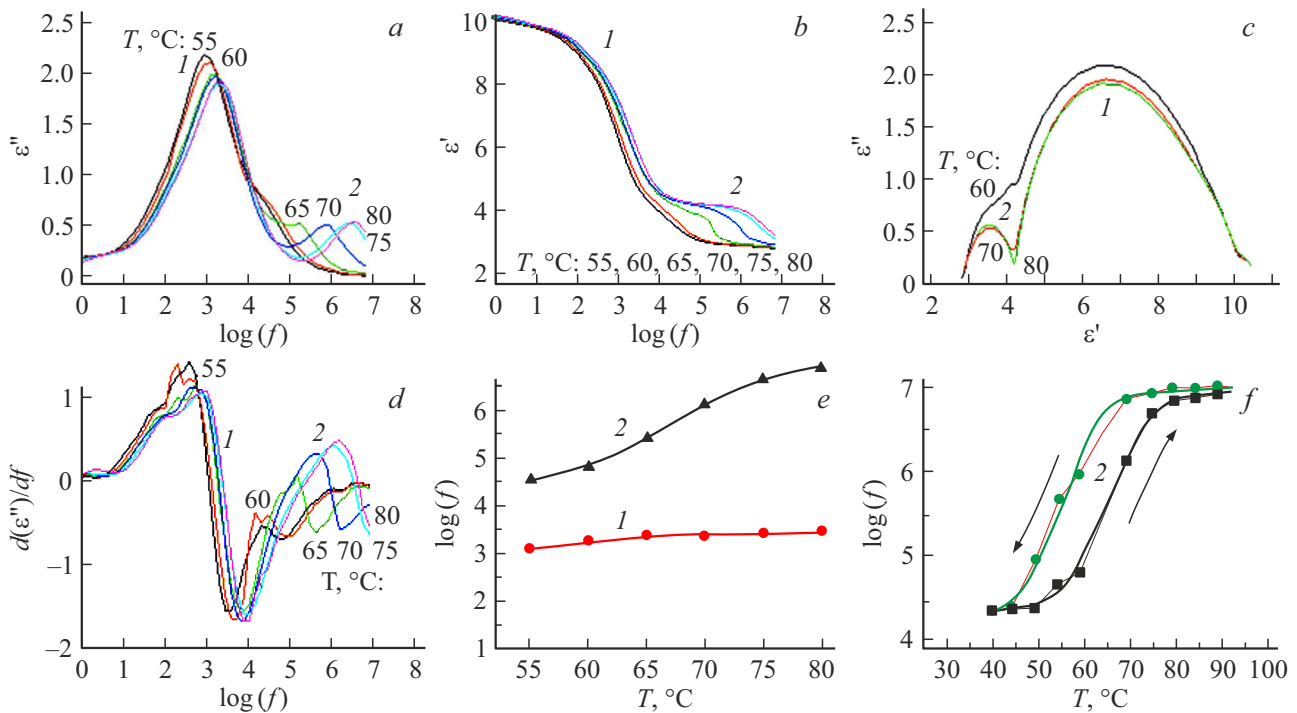


Рис. 2. Образец $\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$. Частотные зависимости мнимой ε'' (a) и действительной ε' (b) частей диэлектрической проницаемости, а также диаграммы КК $\varepsilon''(\varepsilon')$ (c) для температур в интервале 55–80 °С. Кроме того, представлены частотные и температурные зависимости производной по частоте особенностей мнимой части ε'' (d) и температурные зависимости частотного положения основного максимума № 1, а также слабо выраженного максимума № 2 (e). Петля температурного гистерезиса частотного положения $f_{\max 2}(T)$ максимума № 2 показана на рис. 2, f.

формуле (1). Параметры формулы Дебая (1) подобраны так, чтобы расчетные кривые соответствовали экспериментальным кривым, полученным при $T = 60^\circ\text{C}$ (a) и 80°C (b) (до и после ФП полупроводник-металл). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что описание Дебая качественно объясняет вид ДС. Детальное сравнение расчета с экспериментом показывает, однако, что максимумы и ступеньки на экспериментальных кривых шире, чем на расчетных кривых, а экспериментальные диаграммы КК не представляют собой правильных полуокружностей.

Определенное несоответствие между экспериментальными и расчетными данными естественным образом обусловлено, по нашему мнению, тем, что реальный образец содержит набор отдельных релаксаторов с различными, но близкими друг к другу временами релаксации с численными значениями, распределенными в узких пределах вблизи значения времени релаксации каждого типа релаксаторов. Другими словами, имеет место распределение численных значений времен релаксации в узком интервале вариации плотности распределения времен. В то же время несколько разных типов релаксаторов должны проявляться на эксперименте в виде нескольких максимумов функции $\varepsilon''(f)$, нескольких ступенек функции $\varepsilon'(f)$, а также нескольких полуокружностей на диаграмме КК, различной формы и ширины. То есть наличие набора отдельных релаксаторов с

близкими временами релаксации проявится для каждого типа релаксаторов как в виде искажения формы кривых $\varepsilon'(f)$, $\varepsilon''(f)$, так и вида полуокружностей на диаграмме КК. Для учета подобного рода искажений в литературе [10,11] представлен специально разработанный метод анализа, в котором в соответствии с выражением:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (2)$$

в рассмотрение вводится функция $G(\tau)$ распределения временной плотности релаксаторов по временами релаксации для каждого типа релаксаторов. В качестве такой уточняющей описание Дебая функции в расчетах используется, например, функция Гавриляка-Негами (ГН) [9]. Параметры функции ГН отражают, как известно, усредненное положение значений времен релаксаторов на временной шкале (τ_{HN}), а также степень разброса (α_{HN}) и неоднородность (β_{HN}) распределения релаксаторов по временам релаксации.

Достичь лучшего согласия результатов расчета ДС с результатами их измерений можно, варьируя параметры функции ГН. На рис. 3 в качестве примера наряду с рассчитанными по формуле (1) ДС (сплошные кривые) приведены ДС, „корректированные“ функцией ГН по формуле (2) с целью лучшего соответствия эксперименту (пунктирные кривые). Видно, что ступенька $\varepsilon'(f)$

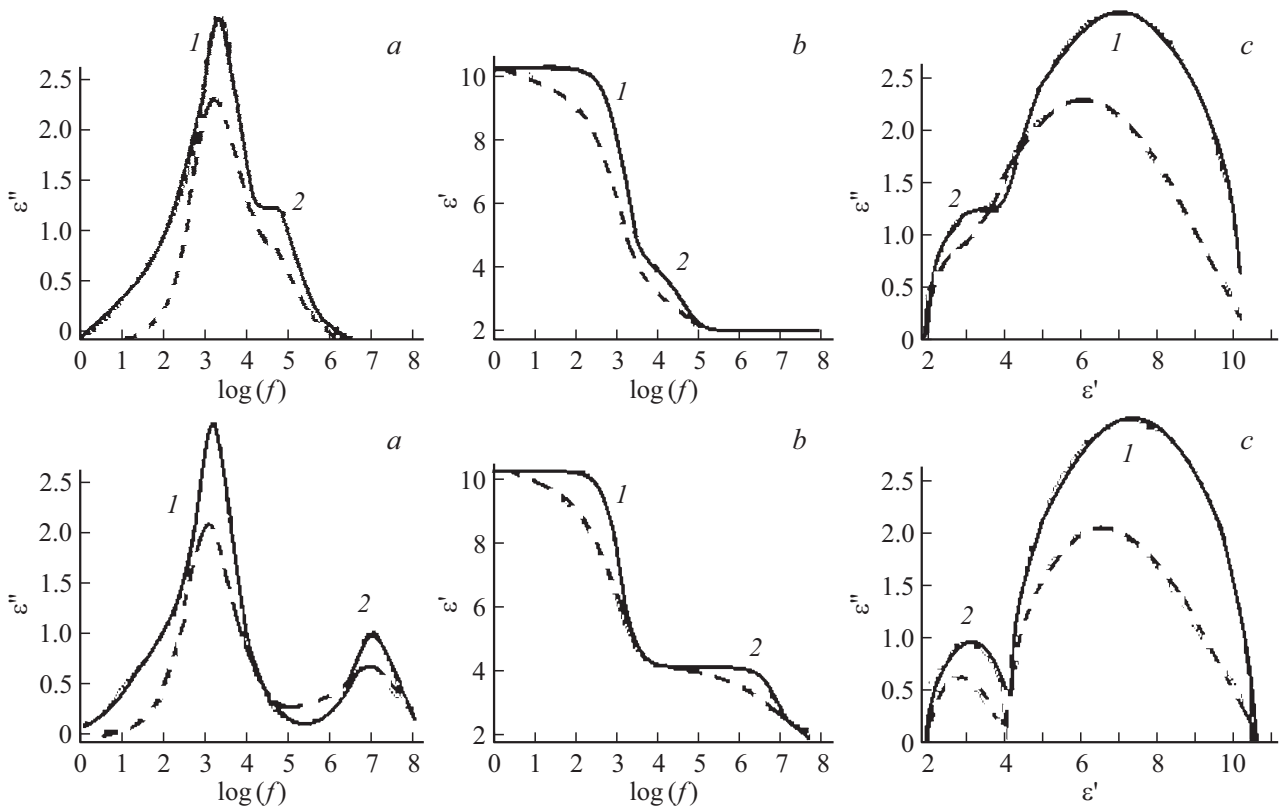


Рис. 3. Результаты расчетов ДС для образца $\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$: *a* — при температуре $T = 60^\circ\text{C}$ (ниже температуры ФП полупроводник-металл), *b* — при температуре $T = 80^\circ\text{C}$ (выше температуры ФП полупроводник-металл). $\epsilon_\infty = 2$, $\Delta\epsilon_1 = 6.2$, $\Delta\epsilon_2 = 2$. Сплошные кривые — расчеты по формуле (1), пунктирные кривые — расчеты по формуле (2). $(G\tau)$ — функция Гврияля-Негами [9] с параметрами: $\tau_{\text{HN1}} = 10.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, $\alpha_{\text{HN1}} = 0.9$, $\beta_{\text{HN1}} = 0.9$, $\tau_{\text{HN2}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, $\alpha_{\text{HN2}} = 0.9$, $\beta_{\text{HN2}} = 0.9$ (*a*) и $\tau_{\text{HN1}} = 10.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, $\alpha_{\text{HN1}} = 0.9$, $\beta_{\text{HN1}} = 0.9$, $\tau_{\text{HN2}} = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$, $\alpha_{\text{HN2}} = 0.9$, $\beta_{\text{HN2}} = 0.9$ (*b*).

„недебаевского“ ДС шире, максимум $\epsilon''(f)$ меньше, а форма полуокружности $\epsilon''(\epsilon')$ искажена. Таким образом, после достижения в результате подгонки хорошего согласия результатов расчета по формуле (2) с данными диэлектрических измерений можно по величинам этих параметров (см. подпись к рис. 3) судить о форме функции $G(\tau)$ распределения релаксаторов по временам релаксации.

5. Обсуждение полученных результатов

Мы считаем, что частотное положение максимумов $\epsilon''(f)$, ступенек $\epsilon'(f)$, а также форма полуокружностей на диаграммах Коула-Коула в наших образцах физически обусловлены характеристиками конкретного типа релаксаторов, а именно временем релаксации массива свободных электронов. Характерными временем релаксации в такой интерпретации является время максвелловской релаксации $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma$ [12], где σ — удельная электропроводность кристаллического вещества. Т.е. частота f положения особенностей ДС прямо пропорциональна удельной электропроводности σ ввиду обратно пропор-

циональной зависимости частоты от максвелловского времени релаксации $f = 1/\tau_M$.

Непрерывное смещение особенностей ДС в высокочастотную область с ростом температуры в интервале $T = 55\text{--}60^\circ\text{C}$ обусловлено в предлагаемой модели увеличением темпа термической генерации свободных электронов, т.е. связано с увеличением электропроводности полупроводника, и, как следствие, с уменьшением максвелловского времени релаксации. Ускоренное термическое смещение особенностей ДС в сторону высоких частот в области $T = 60\text{--}70^\circ\text{C}$ обусловлено фазовым переходом (ФП) полупроводник-металл, в результате совершения которого появляется металлическая проводимость материала. Заметим, что удельная электропроводность σ увеличивается при этом примерно на три порядка.

Наличие двух ярких типов особенностей ДС связано с тем, что поликристаллическая пленка диоксида ванадия состоит из трех типов зерен: сильно и слабо легированных хромом, а также нелегированных зерен. Нанокристаллические зерна пленки совершают, как указывалось, фазовый переход (ФП) полупроводник-металл. Для слабо легированных ($\text{Cr } 1\%$) зерен он происходит температуре $T_c = 75^\circ\text{C}$, при повышенной по сравне-

Таблица 1. Параметры особенностей производной по частоте функции $\varepsilon''(f)$ для образца пленки $\text{VO}_2\text{:Cr}$ при увеличении степени легирования Cr

	№	Интенсивность $\varepsilon''_{\max}$	Частота $f_{\min}$, Hz	Частота $f_{\max}$, Hz	T_c , °C	$\Delta[\text{Log}(f)]$
$\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$	1	0.85	$1.3 \cdot 10^3$ (60 °C)	10^6 (100 °C)	75	3
	2	0.2	$1.5 \cdot 10^3$ (60 °C)	—	67	3
$\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$	1	2.2	10^3 (60 °C)	$1.3 \cdot 10^3$ (80 °C)	—	—
	2	0.5	10^4 (60 °C)	—	67	3

нию с температурой ФП нелегированных зерен VO_2 ($T_c = 67^\circ\text{C}$). Для сильнолегированных зерен (Cr 3 %) ФП вообще не регистрируется в доступных для данного эксперимента частотном и температурном интервалах изменения параметров диэлектрического спектрометра.

5.1. Макроскопический анализ экспериментальных результатов

Прежде всего, отметим, что образцы пленок $\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$ и $\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$ представляют собой различные образцы, синтезированные независимо друг от друга. В процессе синтеза легированного образца частицы металлического Cr, попадая на нагретую до 750 K слюдяную подложку и мигрируя по подложке, образуют V-Cr и Cr-Cr пары, которые играют роль эффективных центров зародышеобразования. Поэтому необходимо иметь в виду, что при небольшой концентрации частиц Cr в процессе синтеза образуются кристаллические зерна с V-V и V-Cr-димерами, менее прочными по сравнению Cr-Cr-димерами. V-V и V-Cr-димеры определяют частотное положение и температурное поведение максимума № 2 (рис. 1, а). Более прочные Cr-Cr-димеры обеспечивают доминирование в ДС диэлектрического отклика зерен с низким значением резонансной частоты — максимум № 1 (рис. 1, а, 2, а) над откликом зерен со слабыми V-V-димерами и более высокой частотой отклика — максимум № 2 (рис. 2, а).

Итак, феноменологический анализ экспериментальных ДС и данных, приведенных в табл. 1, обнаруживает следующие закономерности. Увеличение степени легирования хромом $\text{Cr}(1\%) \rightarrow \text{Cr}(3\%)$:

— понижает частоты особенностей ДС: $f_{\max 1} = 1.3 \cdot 10^3 \text{ Hz} < f_{\max 2} = 10^3 \text{ Hz}$ и $f_{\max 1} = 10^3 \text{ Hz} < f_{\max 2} = 10^4 \text{ Hz}$ для пленок $\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$ и $\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$ соответственно.

— повышает температуру ФП: $T_{c1} = 75^\circ\text{C}$ и $T_{c2} = 67^\circ\text{C}$ для пленок $\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$ и VO_2 соответственно.

Рассмотрим эти пункты подробнее.

1. При легировании зерен пленки ионами хрома с низкой концентрацией вместо обычных V-V-димеров появляются более прочные V-Cr, а при высокой концентрации ионов хрома еще более прочные Cr-Cr-димеры. Вследствие этого термодинамическое равновесие смещается в сторону понижения концентрации свободных

электронов в зоне проводимости, и при этом уменьшается удельная проводимость легированного кристаллического зерна. Это приводит к тому, что частотные положения особенностей ДС, определяемые временем максвелловской релаксации, смещаются в низкочастотную область по сравнению с их частотным положением для нелегированных зерен (табл. 1).

2. Повышение температуры ФП особенностей ДС также определяется образованием высоко прочных Cr-Cr-димеров при легировании зерен ионами хрома. Дело в том, что из-за смещенного термодинамического равновесия значения удельной проводимости зерен, соответствующие легированным пленкам, будут достигаться при более высокой температуре образца. Поэтому как нагревающая, так и охлаждающая ветви петли термического гистерезиса частотного положения особенностей ДС сдвинуты в сторону больших температур. Так при отсутствии легирования температура равновесия полупроводниковой и металлической фаз (температура ФП полупроводник-металл) $t_c = 67^\circ\text{C}$. Слабое легирование хромом с образованием Cr-Cr-димеров увеличивает температуру равновесия фаз до 75°C , что соответствует новой температуре равновесия полупроводниковой и металлической фаз и совпадает с температурой середины петли термического гистерезиса при ширине петли 10°C (рис. 1, f). Сильное легирование пленки VO_2 примесью Cr в концентрации 3 % еще несколько смещает положение максимума № 1 в низкочастотную область (ср. рис. 1, а и рис. 2, а) и одновременно исключает возможность наблюдения ФП в использованном в эксперименте температурном интервале: с ростом температуры до 80°C частотное положение максимума № 1 практически не меняется (рис. 2, а). Заметим, что приведенные результаты находятся в полном соответствии с работой [13]. В этой работе середина петли термического гистерезиса также смещается при легировании Cr в сторону высоких температур.

5.2. Микроскопический анализ экспериментальных результатов

Макроскопический анализ данных, приведенных в табл. 1, позволил выявить феноменологические закономерности, приведенные выше. Микроскопическое квантово-механическое объяснение наблюдаемых явлений также может быть дано на основании комплексного

Таблица 2. Электронная конфигурация ионов V^{4+} , Cr^{4+} и O^{2-}

VO_x	V^{4+}	$[Ar] 3d_{yz}^0(1) 3d_{xz}^0(1) [3d_{z^2}^1(1) 3d_{xy}^1(1) 4s^2(1) 4p_x^0(1) 4p_y^0(1) 4p_z^0(1)] 3d_{x^2-y^2}^1(1)$
$X = 2$	Cr^{4+}	$[Ar] 4p_z^0(1) [3d_{z^2}^1(1) 3d_{xy}^1(1) 3d_{xz}^0(1) 4s^2(1) 4p_x^0(1) 4p_y^0(1)] 3d_{yz}^1(1) 3d_{x^2-y^2}^1(1)$
	O^{2-}	$1s^2(1) 2p_z^2(1) [2s^2(1) 2p_x^1(1) 2p_y^1(1)]$

анализа экспериментальных результатов с применением метода валентных связей и метода линейной комбинации атомных орбиталей.

В табл. 2 приведена электронная конфигурация химических элементов, использованных при синтезе пленки $VO_2:Cr$. Отметим, что легирующий элемент при легировании Cr замещает ион V^{4+} в центре кислородного октаэдра и потому имеет валентность +4 в отличие от типичной валентности ионов хрома в большинстве молекулярных соединений, равной +3.

В табл. 2 в квадратных скобках приведены орбитали, участвующие в формировании кислородного октаэдра кристаллической решетки. За пределами квадратных скобок приведены не участвующие в таком формировании орбитали, которые обеспечивают как целостность V-V, V-Cr и Cr-Cr-димеров полупроводниковой фазы, так и формирование $3d_{bott} - \pi^*$ энергетической щели в электронном спектре, играющей роль запрещенной зоны полупроводника.

Ниже на рис. 4 приведены схемы атомных орбиталей, обеспечивающих образование трех типов димеров полупроводниковой фазы VO_2 и $VO_2:Cr$: V-V-димеров, V-Cr-димеров и Cr-Cr-димеров.

Микроскопический анализ приведенных схем позволяет сделать следующие заключения.

В полупроводниковой фазе нелегированного образца пленки VO_2 образование V-V-димеров происходит согласно единому принципу за счет перекрытия не участвующих в гибридизации $3d_{x^2-y^2}$ орбиталей ионов V^{4+} , расположенных в центрах оснований соседних кислородных октаэдров (рис. 4, а). Однако степень перекрытия $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ орбиталей с $2p_z$ -орбиталями ионов кислорода в вершинах кислородных октаэдров (что обеспечивает зазор между энергиями π - и разрыхляющих π^* -орбиталей и, соответственно, энергетическую щель $d_{bott} - \pi^*$, т.е. ширину запрещенной зоны [14]) должна зависеть как от внешнего лапласовского давления поверхности нанокристаллита, так и от адгезионного механического напряжения при взаимодействии нанокристаллита с подложкой. Оба эти фактора определяют температуру T_c равновесия фаз, равную $67^\circ C$ [2].

В полупроводниковой фазе легированного Cr с концентрацией 1–3% образца пленки VO_2 ситуация несколько сложнее: пленка, синтезированная на поверхности подложки, состоит из зерен с различным содержанием всех трех типов димеров.

Слабое легирование (менее 0.5%) возникает в некоторой доле общего числа нанокристаллитов, кривизна

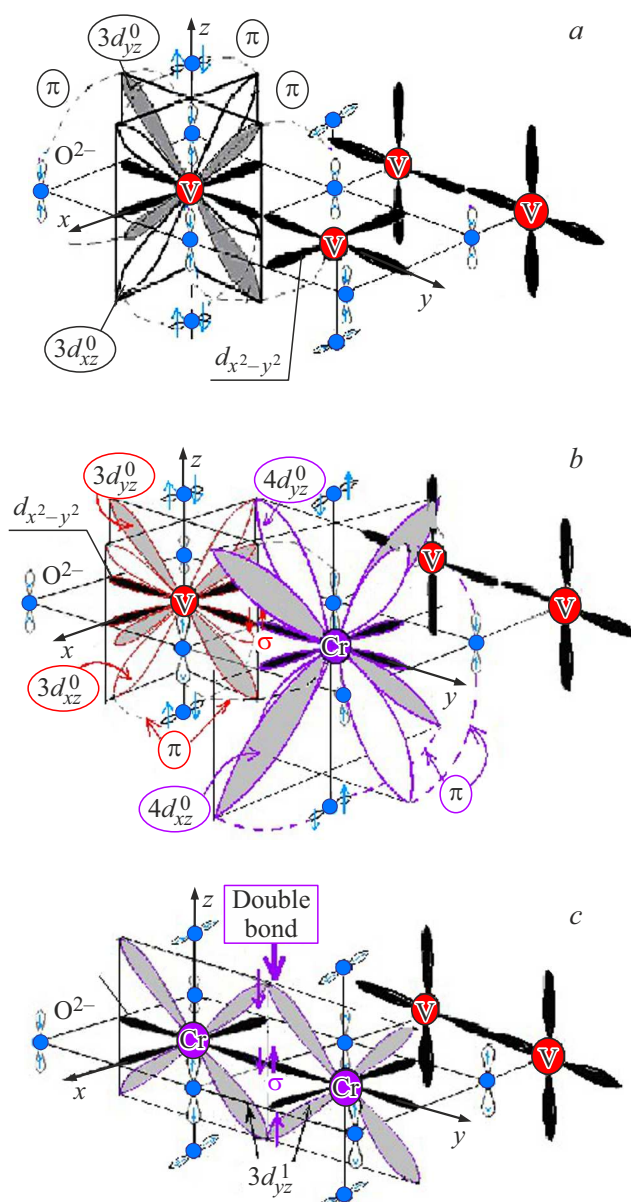


Рис. 4. а — V-V-димеры нелегированной пленки VO_2 ; б — V-Cr-димеры; в — Cr-Cr-димеры слабо и сильно легированной пленки VO_2 .

поверхности которых ограничивает доступ в толщу кристаллита легирующей примеси. Слабое легирование в принципе понижает температуру ФП, хотя и незначительно [15,16]. Причина понижения температуры T_c состоит в том, что при слабом легировании примесью Cr

наряду с V-V-димерами образуются димеры типа V-Cr, свойства которых радикально отличаются от свойств V-V и Cr-Cr-димеров. Ситуацию проясняет рис. 4, б. На нем показано, что один из двух дополнительных по сравнению с атомом V электронов Cr вынужденно уходит в π^* -зону, которая в этом случае также модифицирована по сравнению с типичной и создается перекрытием орбиталей $4d_{xz}$ и $4d_{yz}$ с p_z -орбиталью иона кислорода, а не перекрытием $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ с p_z -орбиталью кислорода. Такое перекрытие оказывается значительно меньшим ввиду гораздо большей разницы геометрических размеров перекрывающихся орбиталей при каплевидной форме их ветвей. Это приводит, согласно теории линейной комбинации атомных орбиталей, к сужению энергетической щели $d_{\text{bott}} - \pi^*$, что совместно с дополнительным заселением π^* -зоны проводимости электроном с $4s^1$ -орбитали понижает T_c .

Нанокристаллиты VO_2 , поперечник которых превышает критическое значение, препятствующее за счет действия лапласовского давления внедрению при синтезе ионов хрома в нанокристаллит, т.е. те, которые допускают полноценное легирование Cr, имеют в своем составе, наряду с V-V и V-Cr-димерами, также и Cr-Cr-димеры повышенной прочности (рис. 4, в). Высокая прочность Cr-Cr-димеров обусловлена наличием у них двойной химической связи: σ -связи между $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталями и одновременно σ -связи между $3d_{yz}$ -орбиталями соседних октаэдров, которые у атома Cr имеют обеспечивающий π -связь дополнительный электрон в отличие от V-V-димеров. Именно Cr-Cr-димеры в небольшой концентрации обуславливают повышение критической температуры ФП до 75°C для слабо легированных зерен (1 %) и отсутствие возможности регистрации совершения ФП в области температур $(60-80)^\circ\text{C}$ для образцов с высоким содержанием легирующей примеси хрома (3 %).

6. Заключение

Показано, что диэлектрическая спектроскопия позволяет эффективно контролировать особенности диэлектрического отклика тонкопленочной нанокристаллической системы, включая параметры протекающих в ней релаксационных процессов. При этом диэлектрическая спектроскопия обеспечивает селективный контроль численных значений физических параметров разноразмерных групп нанокристаллов, случайным образом перемешанных на поверхности подложки в процессе синтеза.

Установлено, что в ДС нелегированных и легированных различной концентрацией Cr нанокристаллических пленках VO_2 наблюдаются две особенности, интенсивности которых сильно различаются между собой для различных степеней легирования (табл. 1). Показано, что при переходе от слабой к сильной степени легирования происходит смена лидирующей по интенсивности особенности спектра ДС. Для $\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$ лидирующей примесью является первая с низкочастотной стороны

спектра особенность с максимумом № 1 на частоте 1.3 при 60°C kHz и сдвигом положения данного максимума до 1 MHz при нагреве образца до 100°C ; при высокой концентрации ионов Cr(3 %) лидирующей особенностью является особенность спектра с более интенсивным максимумом № 1, расположенным на частоте 1 kHz при 60°C , термический сдвиг частоты которого отсутствует вплоть до температуры 100°C .

Показано, что, несмотря на высокую степень легирования $\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$, сильный термический сдвиг частоты обнаружен не у сильного по интенсивности, а у слабого по интенсивности максимума № 2 (от значения частоты 10 kHz при 60°C до значения 8 MHz при 80°C). Этот факт говорит о наличии в сильно легированной ионами Cr пленке VO_2 небольшого количества нелегированных VO_2 -зерен.

Установлено, что увеличение степени легирования хромом от Cr(1 %) до Cr(3 %) сопровождается:

а) понижением частоты особенностей ДС: $f_{\text{max}1} = 10^3 \text{ Hz} < f_{\text{max}2} = 1.3 \cdot 10^3 \text{ Hz}$, что имеет место для пленок VO_2 , а также $f_{\text{max}1} = 10^3 \text{ Hz} < f_{\text{max}2} = 10^4 \text{ Hz}$, что имеет место для пленок $\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$ и $\text{VO}_2\text{:Cr}(3\%)$, соответственно;

б) повышением температуры ФП: $T_{c1} = 75^\circ\text{C}$ по сравнению с $T_{c2} = 67^\circ\text{C}$ для пленок $\text{VO}_2\text{:Cr}(1\%)$ и нелегированных пленок VO_2 , соответственно;

в) сменой доминирующей по интенсивности особенности ДС (сменой максимума № 1, частотное положение которого зависит от температуры для слабо легированной пленки, на более интенсивный максимум № 1, частотное положение которого не зависит от температуры для сильно легированной пленки).

Установлено, что выполненные по Дебаю расчеты ДС тонкопленочного образца $\text{VO}_2\text{:Cr}$ качественно совпадают с результатами эксперимента. Более точное согласие результатов расчета и измерений получено привлечением в качестве функции распределения релаксаторов по временам релаксации функции Гавриляка-Негами.

Выявлен конкретный тип релаксаторов, определяющий процесс релаксации диэлектрического отклика и показано, что время релаксации отклика определяется временем релаксации массива свободных электронов. Характерными временами релаксации являются времена максвелловской релаксации $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma$ [12], где σ — удельная электропроводность кристаллического вещества.

Установлено, что непрерывное смещение особенностей ДС в высокочастотную область с ростом температуры в интервале $T = 20-60^\circ\text{C}$ связано с увеличением темпа термической генерации свободных электронов, т.е. с увеличением электропроводности полупроводника, и, как следствие, с уменьшением максвелловского времени релаксации. Ускоренное температурное смещение особенностей ДС в сторону высоких частот обусловлено ФП полупроводник-металл, при котором появляется металлическая проводимость материала, значительно уменьшающая максвелловское время релаксации.

Показано, что наличие нескольких типов особенностей ДС связано с тем, что поликристаллическая пленка диоксида ванадия состоит из нескольких типов зерен: сильно легированных, слабо легированных хромом и нелегированных. Для сильно легированных зерен ФП в рабочем интервале частот и температур диэлектрического спектрометра не регистрируется, выходя за измерительные пределы, тогда как для слабо легированных зерен ФП совершается при повышенной температуре ($T_c = 75^\circ\text{C}$) по сравнению с температурой ФП в пленке с нелегированными зернами VO_2 ($T_c = 67^\circ\text{C}$).

Объяснено понижение частот всех особенностей ДС по мере увеличения степени легирования хромом, которое в рамках предлагаемой модели обусловлено следующим. А именно, центральным моментом модели является соответствие наиболее низкочастотных максимумов ДС (№ 1) наивысшей температуре ФП (T_c). В то же время оказывается, что легирование пленки VO_2 примесью Cr не только понижает частное положение этих максимумов ДС по причине снижения электропроводности материала, но и одновременно повышает T_c фазового перехода.

Проведен микроскопический анализ экспериментальных результатов, который показал, что в полупроводниковой фазе нелегированного образца пленки VO_2 образование V-V-димеров происходит согласно единому принципу за счет перекрытия не участвующих в гибридизации $3d_{x^2-y^2}^1$ -орбиталей ионов V^{4+} , расположенных в центрах оснований соседних кислородных октаэдров (табл. 2). В полупроводниковой фазе слабо легированного Cr образца с концентрацией хрома около 1 % происходит образование V-Cr-димеров также за счет перекрытия $3d_{x^2-y^2}^1$ -орбиталей ионов ванадия и хрома, несущих по одному электрону. В то же время незадействованная в гибридизации орбиталь $3d_{yz}^1$ иона хрома, хотя и содержит один электрон, не может создать π -связи с аналогичной орбиталью иона ванадия, поскольку у иона ванадия орбиталь $3d_{yz}^0$ является пустой. Поэтому электрон с орбитали $3d_{yz}^1$ иона хрома уходит в зону проводимости, понижая T_c . В то же время образования Cr-Cr-димеров с двойной связью, которая могла бы образоваться при перекрытии $3d_{x^2-y^2}^1$ и $3d_{yz}^1$ соседних ионов хрома, практически не происходит ввиду высокой пространственной удаленности ионов хрома друг от друга при низкой степени легирования. Очевидно, что при низкой степени легирования практически каждый ион Cr^{4+} соседствует лишь с ионом V^{4+} . Слабое легирование формируется в некоторой доле общего числа нанокристаллитов, высокая кривизна поверхности которых ограничивает доступ в толщу кристаллита легирующей примеси. Таким образом, слабое легирование при образовании V-Cr-димеров в принципе понижает температуру ФП, хотя и незначительно. В случае более сильнолегированного Cr образца пленки с концентрацией хрома несколько более 0.5 % в его полупроводниковой фазе VO_2 присутствуют не только димеры,

присущие нелегированному материалу V-V-димеры, но и димеры, соответствующие как слабо легированному, так и сильно легированному материалу: V-Cr-димеры и Cr-Cr-димеры. Показано, что нанокристаллиты VO_2 настолько больших размеров и, соответственно, настолько малой кривизны поверхности, что допускают свое полноценное легирование Cr ввиду незначительного лапласовского давления поверхности, имеют в своем составе Cr-Cr-димеры повышенной прочности. Повышенная прочность димеров обусловлена наличием у Cr-Cr-димеров двойной связи: π -связи между $3d_{x^2-y^2}^1$ -орбиталями ионов Cr соседних октаэдров и, кроме того, π -связи между крестообразными $3d_{yz}^1$ -орбиталями ионов Cr соседних октаэдров. Эти орбитали у атома Cr имеют, в отличие от аналогичных орбиталей V-V-димеров, дополнительный электрон, обеспечивающий образование π -связи. Результатом наличия двойной связи является значительное повышение критической температуры (T_c) ФП с 67 до 75°C для слабо легированных зерен (1 %) и отсутствие ФП в области температур ($60\text{--}80^\circ\text{C}$) для зерен с высоким содержанием легирующей примеси хрома (3 %), поскольку T_c сильно легированных образцов выходит за пределы использованного в работе температурного диапазона.

Финансирование работы

Исследование частично выполнено за счет внутреннего гранта РГПУ им. А.И. Герцена (проект № 43-ВГ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.F. Mott. Metal-Insulator Transitions. Nauka, M. (1979). Taylor & Francis Ltd, London (1974). 342 p.
- [2] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [3] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, G. Wolf, F.A. Chudnovsky, E.I. Terukov. Vanadium dioxide. Academy-Verlag, Berlin (1983).
- [4] Современные датчики. Справочник / Дж. Фрайден; пер. с англ. Ю.А. Заболотной; под ред. Е.Л. Свинцова. Техносфера, М. (2005). 588 с.
- [5] Е. Павлюкович. Микросистемы высокоскоростной памяти. Вестник электроники (2017). № 3–4. С. 38–41.
- [6] Б.Е.А. Салех, М.К. Тейх. Оптика и фотоника. Принципы и применения. Пер. с англ.: Учебное пособие. В 2 т. Интеллект, Долгопрудный (2012). 1544 с.
- [7] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ФТП **54**, 4, 331 (2020).
- [8] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. ФТП **66**, 5, 708, (2024).
- [9] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев, А.В. Тягунин. Оптика и спектроскопия **124**, 2, 206 (2018).
- [10] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев. Оптика и спектроскопия **125**, 3, 364 (2018).

- [11] S. Havriliak, S. Negami. J. Polym. Sci. **14**, 99 (1966).
- [12] Физическая энциклопедия. Большая Российская энциклопедия, М. (1992). С. 602.
- [13] В.Н. Андреев В.А. Климов, М.Е. Компан, Б. Мелех. ФГТ **56**, 9, 1795 (2014).
- [14] J.B. Goodenough. Czech. J. Phys. B **17**, 304 (1967).
- [15] J.B. Goodenough. In: Progress in Inorganic Chemistry / Ed. H. Reiss. Pergamon Press, Oxford **5**, 145 (1971).
- [16] X. Wang, E. Suhr, L. Banko, S. Salomon, A. Ludwig. Applied Electronic Materials **4**, p. A-G (2020).

Редактор В.В. Емцев