

06

Диэлектрическая спектроскопия пленок $\text{VO}_2:\text{Ge}$ © А.В. Ильинский¹, Р.А. Кастро², А.А. Кононов², М.Э. Пашкевич³, И.О. Попова², Е.Б. Шадрин^{1,¶}¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия² Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Shadr@solid.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2019 г.

В окончательной редакции 18 марта 2019 г.

Принято к публикации 19 марта 2019 г.

В интервале $10\text{--}10^6$ Hz при 300 K исследованы частотные зависимости комплексного импеданса \hat{Z} , диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ тонких (1400 Å) пленок $\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ (для $x = 0$ и 0.03). Установлено, что при $x = 0$ частотная зависимость $\text{tg } \delta$ имеет максимум на частоте 100 kHz, тогда как при $x = 0.03$ обнаруживается дополнительный максимум в области 10 kHz. Коул–Коул–диаграмма пленок $\text{VO}_2:\text{Ge}$ также приобретает особенность в виде дополнительной полуокружности. Предложена комплексная эквивалентная электрическая схема образца, позволившая благодаря рекордно высокой чувствительности метода диэлектрической спектроскопии обнаружить существование в пленке $\text{V}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{O}_2$ двух совокупностей нанокристаллитов VO_2 : легированных Ge и практически нелегированных.

Ключевые слова: диоксид ванадия VO_2 , легированные пленки $\text{VO}_2:\text{Ge}$, корреляционные эффекты, диэлектрическая спектроскопия, электронная микроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.11.47825.17767

Интерес к исследованию тонкопленочных окисно-ванадиевых структур обусловлен их широким прикладным использованием в качестве термореле, болометров, ограничителей световых потоков и т.п. [1–3]. В основе их работы лежит фазовый переход изолятор–металл (MSPT), совершающийся в нанокристаллитах пленки при критической температуре T_c , различной для разных кристаллитов [4]. Управление величиной T_c , что расширяет область применения, может быть осуществлено, в частности, путем легирования, позволяющего как повышать, так и понижать T_c [5–7]. В настоящей работе исследованы пленки диоксида ванадия, легированные германием. Известно, что этот элемент повышает T_c [8], однако механизм такого повышения остается дискуссионным.

Пленки $\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ были синтезированы на ситалловой подложке методом Харриса–Зигеля, который является вариантом метода взрывной сублимации [9], с использованием смеси порошков VO_2 и GeO_2 . Порции смеси дискретными дозами подавались в испаритель, разогретый до температуры 770°C , т.е. выше температуры испарения самого малолетучего компонента — GeO_2 . Взрывная сублимация обеспечивала (независимо от упругости паров компонентов) стехиометричность состава.

Площадь поверхности пленочных образцов составляла 10×10 mm, толщина нелегированных пленок 1100 Å, толщина легированных пленок 1400 Å. Удельное сопротивление $7 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ при комнатной температуре. Мор-

фология пленки VO_2 контролировалась путем анализа электронных микрофотографий пленки. На гистограмме распределения по размерам изображений зерен пленки (рис. 1) наблюдаются слабо выраженные максимумы.

Исследования диэлектрических спектров выполнялись на спектрометре марки „Alpha-Beta Impedance Analyzer“ фирмы Novocontrol Technologies. Образец пленки помещался между плоскими электродами диаметром 20 mm. Измерялась амплитуда I_0 тока $I(t)$, протекавшего через образец перпендикулярно поверхности пленки при подаче синусоидального напряжения $U(t)$. Также измерялась разность фаз δ колебаний между $U(t)$ и $I(t)$. С помощью конвертера эти данные преобразовывались в массивы данных частотных зависимостей физических характеристик образца ($\text{tg } \delta$, ϵ' , ϵ''). Измерения частотной зависимости были выполнены в интервале частот f от 10 Hz до 1 MHz.

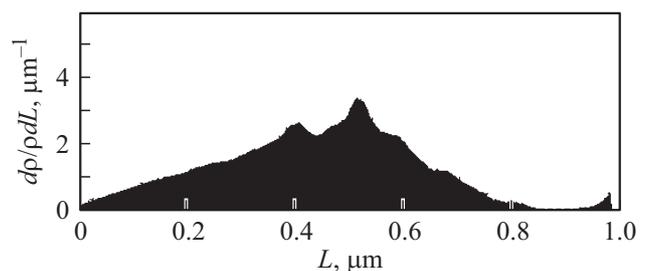


Рис. 1. Гистограмма распределения зерен пленки по размерам.

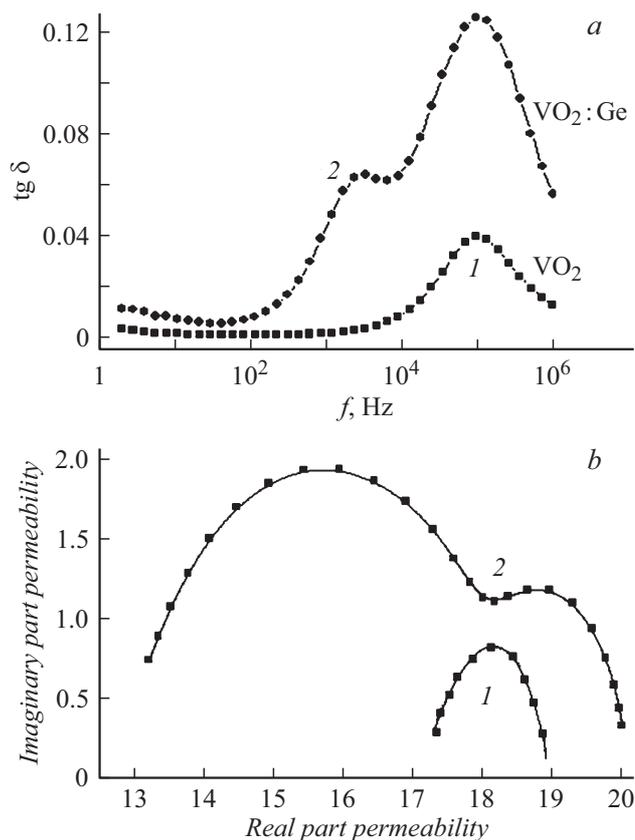


Рис. 2. Сравнение при комнатной температуре частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ (a) и Коул–Коул-характеристик (b) для нелегированной пленки VO₂ (1) и легированной германием пленки VO₂:Ge (2).

На рис. 2 представлены (для 300 К) частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ и Коул–Коул-диаграммы для нелегированной пленки VO₂ (кривая 1) и пленки VO₂, легированной германием (VO₂:Ge) (кривая 2). На частотных зависимостях $\text{tg } \delta(f)$ пленки, легированной Ge, появляется дополнительный максимум (по отношению к зависимости для нелегированной пленки). Данный максимум проявляется в области низких частот $f \sim 10$ kHz. Легированная Ge пленка VO₂ демонстрирует также отступление от формы полуокружности Коул–Коул-диаграммы (рис. 2, b).

В предыдущей работе [10] при анализе экспериментальных данных для частотной зависимости $\text{tg } \delta(f)$ нелегированной пленки VO₂ нами предлагалась простая эквивалентная электрическая схема образца пленки: параллельное соединение сопротивления R (представлявшего электрическую проводимость пленки) и емкости C_a (представлявшей электрическую емкость пленки). Последовательно с данной парой элементов включалась дополнительная емкость C_b , соответствовавшая электрической емкости подложки. Правомочность применения такой схемы для нелегированной пленки VO₂ подтверждена результатами [10].

Эксперименты показали, что для легированной германием пленки на частотной зависимости $\text{tg } \delta(f)$ наблюдаются два максимума вместо одного для нелегированной пленки. Кроме того, имеет место сложная структура на Коул–Коул-диаграмме в виде двух накладывающихся друг на друга полуокружностей (рис. 2, b). Поэтому анализ экспериментальных кривых выполнялся нами на базе усложненной эквивалентной схемы (рис. 3). Она содержит комплекс из двух описанных выше схем, включенных параллельно друг другу. Смысл элементов усложненной схемы сводится к тому, что C_a и C_n представляют собой соответственно емкости совокупностей нелегированных и легированных зерен VO₂, R и r — их усредненные по данной совокупности электрические сопротивления, а емкости C_b и C_m — емкости частей подложки, соответствующих легированной и нелегированной совокупностям зерен.

Подгонка расчетной кривой к экспериментальным данным осуществлялась компьютером, управляющим экспериментальным процессом в диэлектрическом спектрометре марки „Alpha-Beta Impedance Analyzer“. Алгоритм подгонки состоял из введения в память компьютера эквивалентной схемы образца легированной Ge пленки VO₂, получения при фиксированной температуре частотной зависимости $\text{tg } \delta(f)$ и осуществления фитинга, с помощью которого вычислялись значения величин C_a , C_b , R , C_n , C_m , r .

Интересно, что для удовлетворительного фитинга оказалось достаточным считать значения емкостей $C_b = 300$ pF, $C_a = 400$ pF, $C_m = 200$ pF, $C_n = 800$ pF не зависящими от частоты, а варьировать при фитинге лишь сопротивление R нелегированных зерен и сопротивление r легированных Ge зерен. При этом электрическое сопротивление r более чем на порядок превышает сопротивление R ($R = 2$ kΩ, $r = 40$ kΩ). Этот факт свидетельствует о снижении атомами Ge концентрации свободных носителей в зоне проводимости. Следовательно, атомы Ge проявляют акцепторные свойства, несмотря на их „изоэлектронность“ по отношению к атомам V.

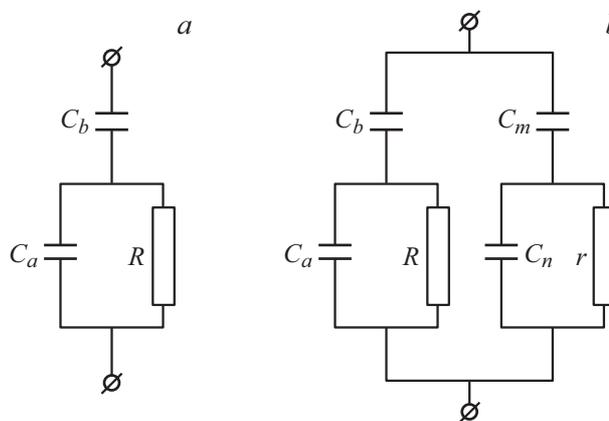


Рис. 3. Эквивалентные схемы для нелегированных (a) и легированных германием (b) пленок VO₂.

Переходя к обсуждению результатов, отметим, что при комнатной температуре кристаллическая решетка диоксида ванадия находится в моноклинной фазе. Она характеризуется тем, что соседние атомы ванадия, объединив в σ -связь свои локализованные на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях электроны (единственные электроны, свободные от участия в формировании октаэдрического кислородного каркаса, образуемого за счет $s^2p^2(3)d^0(2)$ -гибридизации иона V), образуют друг с другом пары или димеры (происходит „спаривание“ ионов ванадия) и тем самым искажают кристаллическую решетку, понижая ее симметрию от тетрагональной до моноклинной и одновременно удваивая период решетки вдоль оси C_R [11].

При легировании диоксида ванадия германием ион Ge^{4+} замещает ион ванадия. Ион Ge^{4+} ведет себя в решетке VO_2 полностью аналогично иону V^{4+} , за исключением того, что он не в состоянии образовывать $Ge-Ge$ -димеры. Ион Ge^{4+} в решетке VO_2 должен находиться в состоянии $4s^2(1)4p^2(3)4d^0(2)$ -гибридизации. Поэтому он не имеет на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали одиночного электрона, необходимого для образования σ -связи с атомом Ge в соседнем октаэдре, требуемой для формирования $Ge-Ge$ -димеров. При этом ионы Ge^{4+} занимают парные позиции в соседних октаэдрах, ликвидируя своим замещением ионов V наименьшее по сравнению с непарным число $V-V$ -димеров. Попарное замещение соответствует минимуму термодинамического потенциала кристалла. Отсюда следует, что условие минимума термодинамического потенциала обеспечивает при легировании фиксацию ионов Ge^{4+} в соседних октаэдрах. Но, кроме того, оно способствует захвату из зоны проводимости на пустые $4d_{x^2-y^2}$ -орбитали ионов Ge^{4+} термически возбужденных электронов. Это способствует созданию σ -связей между ионами германия и формирует в низкотемпературной фазе диоксида ванадия $Ge-Ge$ -пары аналогично $V-V$ -парам, одновременно понижая концентрацию свободных носителей заряда в зоне проводимости. Из изложенного выше следует, что захват носителей заряда снижает заселенность зоны проводимости электронами и благодаря корреляционным эффектам [12] повышает ее энергетическое положение, т.е. приводит к росту E_g . В результате увеличивается численное значение электрического сопротивления r легированных Ge зерен и растет температура T_c MSPT. Таким образом, в основе предлагаемого механизма роста r лежат „акцепторные“ свойства иона Ge^{4+} .

В заключение следует подчеркнуть, что методы диэлектрической спектроскопии позволяют, как показали наши исследования, произвести экспериментальное разделение нанокристаллитов тонких пленок диоксида ванадия на группу кристаллитов, сильно легированных германием, и группу практически нелегированных. Разделение выражается в появлении в диэлектрических спектрах пленок $VO_2:Ge$ дополнительного, в нашем случае низкочастотного, максимума на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta(f)$, а также в появлении второй полуокружности на

Коул–Коул-диаграмме. Таким образом, диэлектрическая спектроскопия оказывается не только высокочувствительным экспресс-методом анализа параметров предельно тонких кристаллических пленок, но и эффективным методом экспериментального выделения совокупностей зерен различного состава в пленках, легированных изоэлектронными по отношению к переходному металлу примесями.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Velichko A., Belyaev M., Putrolainen V. // Int. J. Mod. Phys. 2016. V. 31. N 2. P. 1234.
- [2] Олейник А.С. Пленки диоксида ванадия в устройствах индикаторной техники и микроэлектроники. Автореф. докт. дис. Саратов, 2008. 36 с.
- [3] Данилов О.Б., Климов В.А., Михеева О.П., Сидоров А.И., Тульский С.А., Шадрин Е.Б., Ячнев И.И. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 1. С. 79–85.
- [4] Хахаев И.А., Чудновский Ф.А., Шадрин Е.Б. // ФТТ. 1994. Т. 36. В. 6. С. 1643–1649.
- [5] Wang N., Duchamp M., Xue C., Dunin-Borkowski R.E., Liu G., Long Y. <http://dx.doi.org/10.1002/admi.201600164>
- [6] Phillips T.E., Murphy R.A., Poehler T.O. // Mater. Res. Bull. 1987. V. 22. N 8. P. 1113–1123.
- [7] Wang N., Duchamp M., Dunin-Borkowski R.E., Liu S., Zeng X.T., Cao X., Long Y. // Langmuir. 2016. V. 32. N 3. P. 759–764. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04212
- [8] Krammer A., Magrez A., Vitale W.A., Mocny P., Jeanneret P., Guibert E., Whitlow H.J., Ionescu A.M., Schuler A. // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. N 4. P. 045304.
- [9] Зейгарник Ю.А., Ивочкин Ю.П., Григорьев В.С., Оксман А.А. // ТВТ. 2008. Т. 46. В. 5. С. 797–800.
- [10] Ильинский А.В., Кастро Р.А., Никулин Е.И., Шадрин Е.Б. // ЖТФ. 2018. Т. 88. В. 6. С. 877–882.
- [11] Ильинский А.В., Пашкевич М.Э., Шадрин Е.Б. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. 2017. Т. 10. В. 3. С. 9–17.
- [12] Gatti M., Bruneva F., Olevano V., Reining L. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. N 26. P. 266402 (1–4).