

# Диэлектрическая спектроскопия и особенности механизма фазового перехода полупроводник–металл в пленках VO<sub>2</sub>

© А.В. Ильинский<sup>1</sup>, Р.А. Кастро<sup>2</sup>, М.Э. Пашкевич<sup>3</sup>, Е.Б. Шадрин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 25 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2019 г.

Принята к публикации 30 сентября 2019 г.

В интервале 0.1–10<sup>6</sup> Гц изучена температурная трансформация частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(f)$ , а также диаграммы Коула–Коула для нелегированных пленок диоксида ванадия. Измерения проведены в температурном интервале  $T = 273\text{--}373$  К. Показано, что вид диаграмм Коула–Коула для всех пленок слабо зависит от температуры в указанном интервале, тогда как частоты  $f_0$ , соответствующие максимумам функции  $\text{tg}\delta(f)$ , увеличиваются с ростом температуры. Измерены петли температурного гистерезиса частотных положений максимумов  $f_0(T)$ . При интерпретации данных диэлектрической спектроскопии использована комплексная эквивалентная электрическая схема образца, позволившая выявить в специально не легированных пленках VO<sub>2</sub> наличие двух типов зерен, различающихся электрическими свойствами. Присутствие двух типов зерен определяет особенности механизма фазового перехода полупроводник–металл в пленках VO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** диоксид ванадия VO<sub>2</sub>, пленки VO<sub>2</sub>, фазовый переход, корреляционные эффекты, диэлектрическая спектроскопия, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.21883/FTP.2020.02.48910.9267

## 1. Введение

Диоксид ванадия (VO<sub>2</sub>) претерпевает фазовый переход полупроводник–металл (ФППМ) при температуре  $T_c = 340$  К [1]. Ниже этой температуры материал имеет моноклинную симметрию кристаллической решетки и полупроводниковые свойства (с шириной запрещенной зоны  $\sim 0.8$  эВ). Выше  $T_c$  симметрия решетки меняется на тетрагональную, и диоксид ванадия приобретает металлическую проводимость. Благодаря присутствию электронных корреляций ФППМ в VO<sub>2</sub> приобретает комплексную природу и оказывается состоящим из трех стадий: двух, имеющих место в системе сильно коррелированных электронов (переходы Мотта), и одной, сводящейся к трансформации симметрии кристаллической решетки (переход Пайерлса). При этом ФППМ сопровождается скачкообразным изменением проводимости и оптических свойств пленок VO<sub>2</sub>, определяя принцип действия целого ряда устройств (термореле, болометров, оптических лимитеров, оптических элементов памяти и др.) [2–4].

Совершенствование конструкции упомянутых устройств требует создания возможности управления температурой ФППМ с целью оптимизации энергетического порога их срабатывания. Этот порог определяется теплотой перехода и величиной зазора между рабочей температурой устройства и температурой ФППМ.

Последней можно управлять за счет изменения концентрации донорных или акцепторных примесей в нанокристаллитах VO<sub>2</sub> пленки.

В связи с этим в настоящей работе мы сосредоточим свое внимание на таком малоизученном варианте управления  $T_c$ , как создание условий для инициирования процесса спонтанного возникновения донорных кислородных вакансий внутри нанокристаллитов VO<sub>2</sub>.

Для контроля за данным процессом мы используем методы диэлектрической спектроскопии (ДС), которые открывают новые возможности изучения электронных состояний пленочных кристаллических материалов и, в частности, пленок диоксида ванадия. Достоинством методики ДС является ее высокая чувствительность к изменению электрофизических параметров предельно тонких пленок нанокристаллических материалов [5].

## 2. Образцы и методика эксперимента

Пленки VO<sub>2</sub> толщиной 1400 Å были синтезированы на ситалловой подложке одним из вариантов метода взрывного испарения (сублимации), а именно методом Харриса и Зигеля [6], с использованием порошка VO<sub>2</sub>. При этом пакеты мелко раздробленного материала дискретными порциями подавались в испаритель, разогретый до температуры 770°C. Взрывная сублимация

порошка обеспечивала, независимо от упругости паров компонент, идентичность состава паров над испарителем и вблизи подложки. В качестве подложки была использована ситалловая пластина (SiAl) стандартных размеров  $40 \times 60 \times 0.7$  мм. Температура подложки была ниже температуры испарителя и составляла  $470^\circ\text{C}$ , что обеспечивало высокую поверхностную подвижность атомов при одновременной стабильности протекания процесса осаждения материала, что исключало опасность обратного испарения материала с подложки. Это позволяло формировать на ситалловой подложке однородную пленку постоянного состава  $\text{VO}_2$ . Особое внимание уделялось поддержанию постоянства условий синтеза, что является принципиально важным для обеспечения вдоль поверхности пленки однородности стехиометрии по кислороду ввиду того, что локальное изменение концентрации кислорода способно привести к маскирующему исследуемые эффекты изменению температуры перехода ФППМ.

Морфология пленок  $\text{VO}_2$  контролировалась путем анализа изображений, полученных с помощью атомно-силового микроскопа. Площадь поверхности пленочных образцов составляла  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>, толщина пленок —  $1100 \text{ \AA}$ , удельное сопротивление —  $7 \cdot 10^6$  Ом · м при комнатной температуре.

Измерение диэлектрических характеристик и исследования их температурной зависимости выполнялись на диэлектрическом спектрометре марки „Alpha-Beta Impedance Analyzer“ фирмы Novocontrol Technologies. Образец пленки диоксида ванадия, синтезированной на ситалловой подложке, помещался между плоскими электродами диаметром 20 мм. Измерялась амплитуда  $I_0$  тока  $I(t)$ , протекавшего через образец перпендикулярно поверхности пленки при подаче эталонного синусоидального напряжения  $U(t)$  амплитудой 1 В. Измерялась также разность фаз  $\varphi$  колебаний  $U(t)$  и  $I(t)$ . С помощью конвертера эти данные с применением разработанных фирмой Novocontrol Technologies компьютерных программ преобразовывались в данные о физических характеристиках образца ( $\text{tg } \delta$  — тангенс угла диэлектрических потерь,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости). Геометрическая емкость пустой ячейки —  $C_0$ .

Измерения частотных зависимостей  $\text{tg } \delta(f)$ ,  $\varepsilon'(f)$ ,  $\varepsilon''(f)$  были выполнены в интервале от  $10^{-1}$  Гц до 1 МГц, температура образца  $T$  изменялась в процессе измерений от 273 до 373 К.

### 3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлено атомно-силовое изображение специально не легированной пленки  $\text{VO}_2$ , на вставке к рис. 1 — гистограмма распределения относительной доли зерен  $\rho$  по размерам  $L$ . Обращает на себя внимание наличие двух типов зерен: „крупных“ и „мелких“. Здесь заметим также, что петли температурного гистерезиса

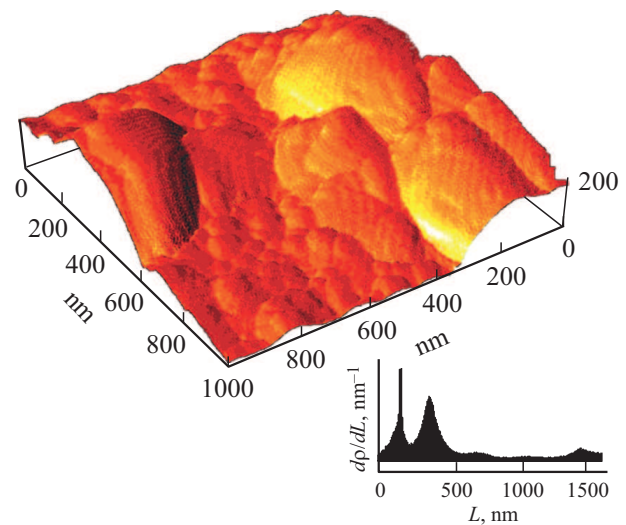
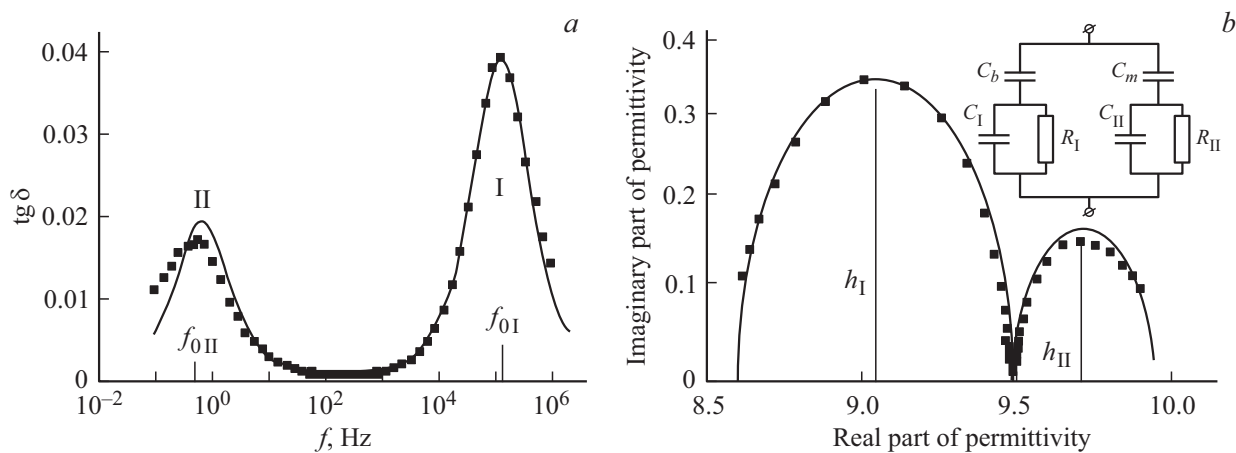


Рис. 1. Атомно-силовое изображение поверхности пленки диоксида ванадия на подложке из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . и гистограмма распределения зерен по размерам.

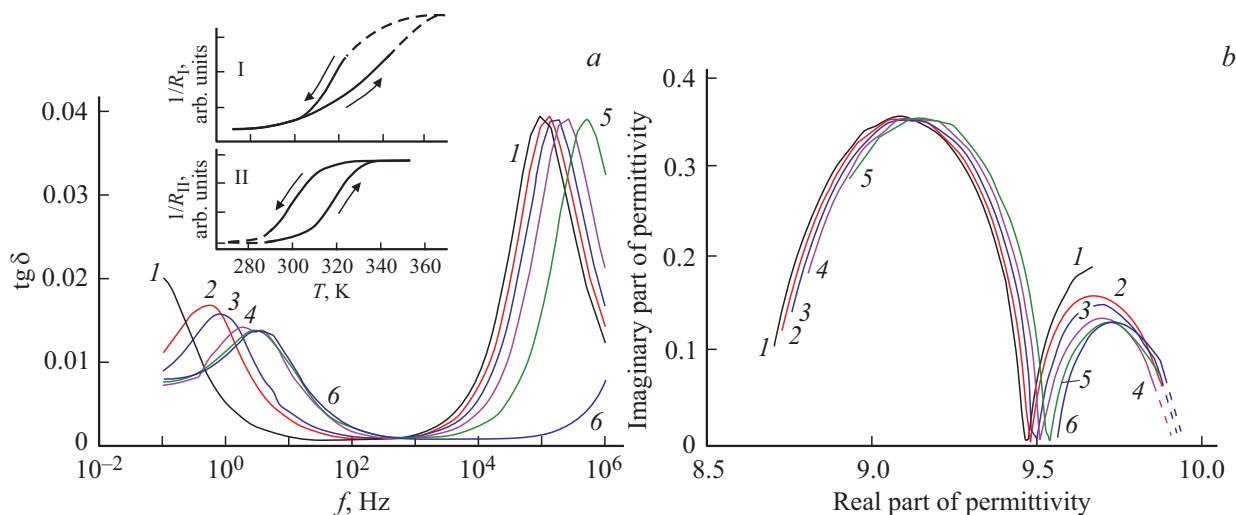
электропроводности пленки, измеренные по стандартной методике [7], обнаруживают наличие ступеньки на нагревной ветви петли гистерезиса.

На рис. 2 представлена частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(f)$  и диаграмма Коула–Коула для нелегированной пленки  $\text{VO}_2$  при температуре 303 К. Точки — результат эксперимента, сплошные линии — расчет (см. далее). Видно, что наряду с основным максимумом  $\text{tg } \delta(f_{01})$  на частоте  $f_{01} = 48$  кГц, наблюдается второй максимум на существенно меньшей частоте,  $\text{tg } \delta(f_{011})$  на частоте  $f_{011} = 0.1$  Гц. Диаграмма Коула–Коула представляет собой большую высокочастотную полуокружность, к которой со стороны высоких значений действительной части диэлектрической проницаемости (справа, что соответствует низким частотам) примыкает меньшая по диаметру полуокружность. Наличие второго (неосновного) низкочастотного максимума  $\text{tg } \delta(f)$  и связанной с ним второй (низкочастотной) полуокружности — новый результат, на котором мы сосредоточили свое внимание в настоящей статье.

На рис. 3 представлены экспериментальные частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диаграммы Коула–Коула для пленки  $\text{VO}_2$  при различных температурах в интервале 293–343 К, полученные с шагом 5 К. С повышением температуры оба максимума  $\text{tg } \delta(f)$  смещаются в сторону высоких частот. Высокочастотный максимум при изменении температуры в диапазоне 293–323 К смещается на меньший частотный интервал, чем при изменении температуры в диапазоне 323–343 К. Низкочастотный максимум, напротив, смещается в диапазоне 293–323 К на больший частотный интервал, чем в диапазоне 323–343 К, в котором положение этого максимума практически



**Рис. 2.** Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(f)$  (a) и диаграмма Коула–Коула для нелегированной пленки  $\text{VO}_2$  при температуре  $T = 303 \text{ K}$ . b: на вставке — эквивалентная электрическая схема. Точки — результат эксперимента, сплошные линии — результат расчета ( $C_b = 6.2 \text{ пФ}$ ,  $C_1 = 33 \text{ пФ}$ ,  $R_1 = 56.8 \text{ кОм}$ ,  $C_m = 7.5 \text{ пФ}$ ,  $C_{II} = 127 \text{ пФ}$ ,  $R_{II} = 2.8 \text{ ГОм}$ ,  $C_0 = 1.4 \text{ пФ}$ .)



**Рис. 3.** Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(f)$  и диаграммы Коула–Коула для нелегированной пленки  $\text{VO}_2$  (эксперимент) при  $T, \text{ K}$ : 1 — 293, 2 — 303, 3 — 313, 4 — 323, 5 — 333, 6 — 343. На вставке (a) — температурные гистерезисы проводимостей  $1/R_I$  и  $1/R_{II}$ .

неизменно. На вставке к рис. 3 представлены петли температурного гистерезиса частотного положения максимумов  $\text{tg } \delta(f)$ , а именно, максимумов  $f_{0I}(T)$  и  $f_{0II}(T)$ , положения которых, как указано далее, пропорциональны проводимостям совокупностей зерен, соответствующих максимумам I и II. Середина нагревной ветви петли температурного гистерезиса максимума I, стандартно принимаемая за температуру фазового перехода, соответствует температуре структурного фазового перехода Пайерлса  $T_{cI} = 340 \text{ K}$ , тогда как петля гистерезиса для максимума II сильно смещена в сторону низких температур, и для нее оказывается, что  $T_{cII} = 320 \text{ K}$ .

Отметим, что, в противоположность  $\text{tg } \delta(f)$ , вид диаграммы Коула–Коула слабо меняется при изменении

температуры: большая (высокочастотная) полуокружность при своем неизменном радиусе  $h_I$  смещается вправо, тогда как радиус малой (низкочастотной) полуокружности  $h_{II}$  уменьшается с температурой, причем ее правая крайняя точка остается неподвижной.

Наличие двух максимумов функции  $\text{tg } \delta(f)$  и двух полуокружностей на диаграмме Коула–Коула (рис. 2), несовпадение  $T_c$  для двух петель температурного гистерезиса численных значений частот  $f_0$ , а также наличие ступеньки на главной петле температурного гистерезиса электропроводности пленки (вставка к рис. 3) представляют собой широкий набор экспериментальных данных. Это позволяет нам перейти к разработке комплексной эквивалентной схемы электрических параметров пленки  $\text{VO}_2$ .

#### 4. Обработка результатов измерений на базе электрических эквивалентных схем

В нашей предыдущей работе [8] при обработке экспериментальных данных по частотной зависимости  $\operatorname{tg} \delta(f)$  нелегированной пленки  $\text{VO}_2$  нами предполагалось, что эквивалентной схемой образца является параллельное соединение сопротивления  $R$  и емкости  $C_1$  с включением последовательно с данной парой элементов дополнительной емкости  $C_b$ . Здесь  $1/R$  олицетворяет электрическую проводимость пленки,  $C_1$  — электрическую емкость пленки,  $C_b$  соответствует электрической емкости подложки с бесконечно большим омическим сопротивлением. Расчеты частотных зависимостей, выполненные стандартным символическим методом на основе такой одноконтурной эквивалентной схемы, позволяют получить [8] частотную зависимость  $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ , где  $\omega = 2\pi f$ , а также полуокружность на диаграмме Коула–Коула:

$$\operatorname{tg} \delta = (R\omega C_b) / [1 + R^2\omega^2 C_1(C_1 + C_b)], \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \{\varepsilon' C_b (2C_1 + C_b) / [C_0(C_1 + C_b)] - (\varepsilon')^2 - C_1 C_b^2 / [C_0^2(C_1 + C_b)]\}^{1/2}. \quad (2)$$

Приравняв к нулю производную по частоте функции  $\operatorname{tg} \delta(f)$ , получим, что положение максимума на шкале частот  $f_0$  прямо пропорционально проводимости пленки  $1/R$ . Анализ указанной схемы показывает, что с уменьшением  $R$  максимум  $\operatorname{tg} \delta(f)$  сдвигается в сторону высоких частот практически без изменения численного значения его ординаты в точке максимума.

Заметим здесь, что корнями уравнения (2) являются значения  $\varepsilon' = C_b/C_0$  (соответствует пределу при  $\omega \rightarrow 0$  — правый по оси абсцисс корень функции  $\varepsilon''(\varepsilon')$  на диаграмме Коула–Коула, см. рис. 1) и  $\varepsilon' = (C_1 C_b) / [(C_1 + C_b) C_0]$  (соответствует пределу при  $\omega \rightarrow \infty$  — левый корень функции  $\varepsilon''(\varepsilon')$  на диаграмме Коула–Коула). Радиус полуокружности равен полуразности корней, т. е.  $h = C_b^2 / [2(C_1 + C_b) C_0]$ . Аналитическое выражение (2) для функции  $\varepsilon''(\varepsilon')$  показывает также, что параметры диаграммы Коула–Коула зависят только от емкостей  $C_1$  и  $C_b$ , но не зависят от  $R$ .

Для нелегированной пленки  $\text{VO}_2$  новые эксперименты, однако, показывают, что наблюдаются два максимума на частотной зависимости  $\operatorname{tg} \delta(f)$  и имеет место более сложная структура диаграммы Коула–Коула в виде двух полуокружностей (рис. 2). Для интерпретации этих результатов мы вынуждены использовать более сложную двухконтурную схему (вставка к рис. 2). Выбор двухконтурной схемы — первый этап нашего алгоритма обработки результатов измерений.

Как и для случая одноконтурной схемы, символическим методом нами получено аналитические выражения частотной зависимости  $\operatorname{tg} \delta(f)$  и частотных зависимостей действительной,  $\varepsilon'(\omega)$ , и мнимой,  $\varepsilon''(\omega)$ , частей диэлектрической проницаемости пленочного образца для

усложненной эквивалентной схемы:

$$\operatorname{tg} \delta(f) = -(DW + FV) / (FW - DV), \quad (3)$$

$$\varepsilon'(\omega) = (FW - DV)(W^2 + V^2) / \omega C_0 [(DW + FV)^2 + (FW - DV)^2], \quad (4)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (DW + FV)(W^2 + V^2) / \omega C_0 [(DW + FV)^2 + (FW - DV)^2], \quad (5)$$

где

$$D = AGM - BGN - BMH - ANH,$$

$$F = AGN + AMH + BGM - BHN,$$

$$W = MG - NH + AG - BH + AM - BN,$$

$$V = NG + MH + BG + AH + BM + AN,$$

где, в свою очередь,

$$A = R_1 / (\omega^2 R_1^2 C_1^2 + 1),$$

$$B = -[\omega^2 R_1^2 C_1(C_1 + C_b) + 1] / (\omega^3 R_1^2 C_1^2 C_b + \omega C_b),$$

$$M = R_{II} / (\omega^2 R_{II}^2 C_{II}^2 + 1),$$

$$N = -[\omega^2 R_{II}^2 C_{II}(C_{II} + C_m) + 1] / (\omega^3 R_{II}^2 C_{II}^2 C_m + \omega C_m).$$

Выражение (3) позволяет численными методами получить два максимума частотной зависимости  $\operatorname{tg} \delta(f)$  (рис. 2), что может служить подтверждением правомочности применения предложенной эквивалентной схемы для анализа экспериментальных результатов.

С помощью выражений (4), (5) получена диаграмма Коула–Коула, т. е. функция  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , построение осуществлялось в параметрическом виде, причем роль параметра играет частота  $\omega$ . На рис. 2 указанная диаграмма Коула–Коула представлена в виде кривой, содержащей две полуокружности. Получение выражений (3)–(5) символическим методом — второй этап нашего алгоритма.

Следующим, третьим, этапом алгоритма обработки результатов эксперимента являлся анализ выражений (3)–(5) с целью установления возможных реперных точек для однозначного получения численных значений величин  $C_1$ ,  $C_b$ ,  $R_1$ ,  $C_{II}$ ,  $C_m$ ,  $R_{II}$ . Действительно, полученные нами аналитические выражения для  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  позволяют найти два корня функции  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , которая в графическом виде представляет собой диаграмму Коула–Коула:  $\varepsilon_{0I} = (C_b + C_m) / C_0$  при  $\omega \rightarrow 0$  (что соответствует правой абсциссе точки  $\varepsilon'' = 0$  на диаграмме Коула–Коула) и  $\varepsilon_{0II} = (C_1 C_b) / [(C_1 + C_b) C_0] + (C_m C_{II}) / [(C_m + C_{II}) C_0]$  при  $\omega \rightarrow \infty$  (что соответствует левой абсциссе точки  $\varepsilon'' = 0$  на диаграмме). Еще две реперные точки являются значениями „высот“ полуокружностей диаграммы Коула–Коула:  $h_I = \{[C_1 C_b / (C_1 + C_b)] - C_b\} / 2C_0$ ,  $h_{II} = \{[C_m C_{II} / (C_m + C_{II})] - C_m\} / 2C_0$ . Следующие две реперные точки:  $\omega_{0I} = (2)^{1/2} / (R_1 C_1)$ ,  $\omega_{0II} = (2)^{1/2} / (R_{II} C_{II})$  —

частоты, соответствующие максимумам  $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ . Полученные реперные точки дают систему из 5 уравнений. При этом остается один свободный параметр.

Последним этапом алгоритма является варьирование одного свободного параметра с целью получения наилучшего согласия результатов расчета частотных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta(f)$ ,  $\varepsilon'(f)$ ,  $\varepsilon''(f)$  и вида диаграммы Коула–Коула  $\varepsilon'(\varepsilon'')$  с экспериментально измеряемыми зависимостями. На рис. 2 сплошными линиями показаны результаты такого расчета. Найденное таким образом решение обратной задачи позволяет однозначно определить величины  $C_1$ ,  $C_b$ ,  $R_1$ ,  $C_{II}$ ,  $C_m$ ,  $R_{II}$ , они приведены в подписи к рис. 2.

Обратим внимание на то, что спектрометр марки „Alpha-Beta Impedance Analyzer“ обладает специальными встроенными пакетами программ, позволяющими не только измерять, но и теоретически вычислять частотные зависимости  $\operatorname{tg} \delta(f)$  и строить диаграммы Коула–Коула в рамках различных электрических эквивалентных схем исследуемых образцов, в том числе и двухконтурных схем, использованных нами. Однако заранее спрогнозировать численные значения всех 6 параметров для установления однозначного соответствия элементов схемы эксперименту невозможно. Также без анализа выражений (3)–(5) нельзя получить полный вид требуемой системы уравнений, вытекающий из выбора реперных точек. Поэтому использованный нами алгоритм анализа представляется необходимым и оправданным.

Таким образом, можно сделать следующие предварительные выводы.

— Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при комнатной температуре (см. рис. 2). Использование реперных точек позволяет выполнить однозначное определение параметров рассмотренных схем.

— Вид экспериментальных диаграмм Коула–Коула, как показывают опыты (см. рис. 3), слабо зависит от температуры.

— Оба максимума частотной зависимости  $\operatorname{tg} \delta(\omega, T)$  смещаются с ростом температуры в высокочастотную область (см. рис. 2).

Из сказанного следует, что представляет интерес выполнение более подробного сравнительного исследования температурной зависимости частотного положения двух максимумов функции  $\operatorname{tg} \delta(\omega, T)$  и соответствующих им полуокружностей на диаграмме Коула–Коула (здесь  $\omega = 2\pi f$ ).

## 5. Температурные зависимости частотного положения максимумов функции $\operatorname{tg} \delta(f)$

Для нелегированной пленки  $\text{VO}_2$  на вставке к рис. 2 представлены петли температурного гистерезиса проводимостей  $1/R_1$  и  $1/R_{II}$  зерен пленки, параметры ветвей которых определяются прямой пропорциональной

зависимостью между сопротивлением данной совокупности зерен и частотным положением максимумов:  $(1/R_1) \propto \omega_{0I}$  и  $(1/R_{II}) \propto \omega_{0II}$ . Обратим внимание на то, что совокупность зерен, обозначенных нами I, имеет электрическое сопротивление  $R_1 = 56$  кОм и в этих зернах происходит структурный фазовый переход Пайерлса при стандартной температуре  $T_{cI} = 340$  К, тогда как совокупность зерен II имеет электрическое сопротивление  $R_{II} = 2$  ГОм и в этих зернах происходит структурный фазовый переход Пайерлса при существенно пониженной температуре,  $T_{cII} = 320$  К. Это позволяет нам говорить о нормальном и аномальном поведении совокупностей зерен типов I и II соответственно.

Отметим также, что хотя параметры диаграммы Коула–Коула и слабо зависят от температуры, однако рис. 3 показывает все же некоторое уменьшение при росте температуры радиуса низкочастотной окружности, обусловленной совокупностью зерен II типа. Такое уменьшение радиуса в рамках принятой эквивалентной схемы связано с увеличением емкости  $C_{II}$ .

## 6. Обсуждение результатов

Из того факта, что функция  $\operatorname{tg} \delta(f)$  имеет два максимума, ( $f_{0II} = 1$  Гц и  $f_{0I} = 0.5$  МГц), а диаграмма Коула–Коула — две полуокружности (низкочастотную и высокочастотную), следует: в пленке  $\text{VO}_2$  содержатся два типа релаксаторов (II и I) с постоянными времени  $\sim 1$  с и  $10^{-5}$  с. Эти релаксаторы соответствуют двум совокупностям зерен с резко различными электрофизическими свойствами. Действительно, температурные зависимости частотного положения максимумов  $\operatorname{tg} \delta(f)$  позволяют получить петли их термического гистерезиса и определить критические температуры мотт-пайерлсовского ФППМ [7] для обеих совокупностей зерен. Оказалось, что низкочастотный максимум имеет  $T_{cII} = 320$  К, тогда как высокочастотный имеет  $T_{cI} = 340$  К. Это означает, что у совокупности зерен II типа корреляционные эффекты [9,10] сужают  $E_g$  нанокристаллитов  $\text{VO}_2$  и тем самым понижают  $T_c$  ФППМ сильнее, чем у совокупности зерен I типа. Оказалось, что ширина петли гистерезиса для низкочастотного максимума (20 К) почти вдвое больше ширины петли высокочастотного максимума (11 К). Согласно мартенситной модели комплексного мотт-пайерлсовского ФППМ в  $\text{VO}_2$  [7], это говорит о наличии в пленке  $\text{VO}_2$  двух резко различающихся по своему поперечнику совокупностей нанокристаллитов: низкочастотный максимум II функции  $\operatorname{tg} \delta(f)$  соответствует зернам с „малым“ поперечником (широкая петля гистерезиса), тогда как высокочастотный максимум I соответствует зернам с „большим поперечником“ (узкая петля гистерезиса).

О наличии двух типов зерен также говорит наличие ступеньки на нагревной ветви петли температурного гистерезиса электропроводности пленки (см. разд. 3), в соответствии с моделью формирования главной петли термического гистерезиса пленки [7].

Сравнение экспериментальных данных с расчетными выражениями, полученными для предложенной в данной работе эквивалентной электрической схемы образца пленки  $\text{VO}_2$ , позволяет определить значения всех 6 параметров предложенной схемы (см. подписи к рисункам).

Численные значения  $C_{II}$  и  $R_{II}$  представляют собой электрическую емкость и сопротивление в целом всей совокупности „мелких“ зерен пленки, обеспечивающей электрический суммарный отклик образца пленки на низкой частоте  $f_{0II} \approx (2^{1/2})/R_{II}C_{II}$ . То же имеет место и для полученных в работе численных значений  $C_I$  и  $R_I$ , соответствующих совокупности „крупных“ зерен пленки на высокой частоте  $f_{0I} \approx (2^{1/2})/R_I C_I$ .

Обратим внимание на следующее принципиально важное обстоятельство: пониженная температура  $T_{cII}$  ФППМ в зернах с малым поперечником говорит о многократно ( $\sim 5$  порядков) более высокой общей проводимости, т.е. о низком электрическом сопротивлении, каждого зерна II группы зерен по сравнению с сопротивлением отдельного зерна I группы зерен. С другой стороны, отношение частот  $f_{0I}/f_{0II}$  составляет 5 порядков, тогда как емкости высокочастотной и низкочастотной совокупностей зерен одного порядка величины ( $C_I = 33$  пФ и  $C_{II} = 127$  пФ). Отсюда следует, что различие в 5 порядков времен релаксации,  $\tau = (1/RC)$ , обусловлено в первую очередь очень высоким зарядным сопротивлением совокупности зерен II группы ( $R_{II}/R_I = 10^5$ ) по сравнению с зарядным сопротивлением совокупности зерен I группы. Налицо кажущееся противоречие. Оно может быть снято на основе следующих соображений.

Частотное положение максимума функции  $\text{tg } \delta(f)$  определяется временем зарядки суммарной емкости данной совокупности зерен в результате протекания тока через зарядное омическое сопротивление. При планарном расположении рабочих электродов в ячейке для регистрации диэлектрических спектров пленки  $\text{VO}_2$  „крупные“ нанокристаллиты заведомо имеют преимущество в отношении проводимости контакта с электродами ячейки по сравнению с „мелкими“, т.е. сопротивление „электрод–пленка“  $R_I$  для них многократно ниже. Электроды представляют собой полированные латунные диски, покрытые золотой пленкой. Отсюда следует, что „мелкие“ зерна, заряжаясь через гораздо более высокое сопротивление  $R_{II}$ , автоматически имеют многократно большее время релаксации и тем самым более низкочастотное положение максимума  $\text{tg } \delta(f)$ , чем „крупные“.

Подтверждением сказанного служат атомно-силовые изображения поверхности пленки  $\text{VO}_2$  (рис. 1) и электрода с золотым покрытием. Эти изображения показывают, что шероховатость поверхности золотого покрытия (20 нм) по крайней мере на порядок меньше шероховатости исследованной в настоящей работе пленки  $\text{VO}_2$  (200–300 нм). Поэтому зарядное сопротивление „мелких“ зерен  $R_{II}$  много больше зарядного сопротивления „крупных“ зерен  $R_I$ .

Итак, положение петли термического гистерезиса и соответственно температура  $T_c$  ФППМ определяются не сопротивлением контакта, через который осуществляется зарядка соответствующей емкости, а электрическим сопротивлением отдельного  $\text{VO}_2$ -нанокристаллита, т.е. шириной его запрещенной зоны. „Мелкие“  $\text{VO}_2$ -нанокристаллиты по сравнению с крупными имеют пониженную (320 против 340 К) температуру  $T_c$  ФППМ, уменьшенную ширину запрещенной зоны и, следовательно, меньшее сопротивление отдельного зерна (более высокую проводимость), но большее значение зарядного сопротивления ( $R_{II} \gg R_I$ ). Причина такого положения дел кроется в особенности технологии синтеза пленки  $\text{VO}_2$ , исследованной в настоящей работе.

Как указано в разделе, посвященном экспериментальной методике, нами была использована взрывная методика синтеза пленки  $\text{VO}_2$ . При этом является принципиально важным то, что в данной методике после сбрасывания порции порошка  $\text{VO}_2$  на разогретую до  $770^\circ\text{C}$  платформу нанокристаллиты  $\text{VO}_2$  движутся в вакууме до соприкосновения с подложкой, на которой формируется пленка  $\text{VO}_2$ . В процессе такого движения нагретые нанокристаллиты теряют через свою поверхность уходящий в вакуум кислород, создавая кислородные вакансии, обладающие донорными свойствами [11]. Нанокристаллиты с малым поперечником приобретают более высокую концентрацию кислородных вакансий (и, тем самым, доноров) ввиду относительно большего вклада поверхностных слоев в общий объем нанокристаллита, нежели „крупные“. Таким образом, „мелкие“ нанокристаллиты, имея более высокую концентрацию доноров, имеют более узкую благодаря корреляционным эффектам запрещенную зону, чем „крупные“ [7], и отсюда более низкую температуру  $T_c$  пайерлсовской части ФППМ.

Подчеркнем, что предложенный в настоящей работе алгоритм сопоставления экспериментальных результатов с результатами математического расчета параметров предлагаемой эквивалентной схемы позволяет получать численное значение отношения площадей подложки  $S$ , занятых упомянутыми совокупностями „мелких“ и „крупных“ зерен. Это отношение равно 1.2. Оно обеспечивается возможностью отдельного определения из диаграммы Коула–Коула емкостей подложки  $C_m = 7.5$  пФ и  $C_b = 6.2$  пФ, которые пропорциональны этим площадям.

Таким образом, особенности механизма ФППМ в кристаллических пленках  $\text{VO}_2$  заключаются в следующем. По мере увеличения температуры структурный фазовый переход при критической температуре  $T_{cII}$  вначале совершают „мелкие“ зерна, несмотря на их относительно широкую элементарную петлю гистерезиса. Это опережение связано с тем, что температура равновесия фаз  $T_{0II}$  „мелких“ зерен, соответствующая середине элементарной петли, ниже  $T_{0I}$  „крупных“ зерен. Вслед за фазовым переходом в „мелких“ зернах происходит структурный фазовый переход также и в „крупных“ зернах при  $T_{cI}$ . В результате различия критических температур  $T_{cII}$  „мелких“ и  $T_{cI}$  „крупных“ зерен на нагревной

ветви главной петли температурного гистерезиса пленки формируется ступенька.

Итак, можно констатировать, что описанные особенности механизма ФППМ в пленках VO<sub>2</sub> обусловлены разделением зерен пленки при ее синтезе на две совокупности: „крупных“ и „мелких“ зерен. „Мелкие“ зерна имеют большую концентрацию свободных электронов из-за возникающих в процессе синтеза пленки вакансий кислорода. Вследствие этого благодаря корреляционным эффектам они имеют меньшую ширину запрещенной зоны и, следовательно, меньшее значение  $T_{0п}$ . Идея о роли зерен разных размеров в механизме ФППМ в пленках VO<sub>2</sub> высказывалась неоднократно [7]. Однако в настоящей работе методами ДС удалось впервые экспериментально разделить вклады „крупных“ и „мелких“ зерен в ФППМ и показать, что эти вклады действительно разнесены по величинам критических температур. Оказалось, что метод ДС имеет то преимущество, что позволяет отдельно идентифицировать электрофизические параметры различных совокупностей нанокристаллитов, перемешанных на поверхности пленки VO<sub>2</sub> в случайном порядке.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A.V. Ilinskiy, O.E. Kvashenkina, E.B. Shadrin. *Smart Nanocomposites*, **4** (2), 65 (2014).
- [2] A. Velichko, M. Belyaev, V.V. Putrolainen. *Intern. J. Mod. Phys.*, **31** (2), 1234 (2016).
- [3] А.С. Олейник. Автореф. докт. дис. (Саратов, 2008).
- [4] О.Б. Данилов, В.А. Климов, О.П. Михеева, А.И. Сидоров, С.А. Тульский, Е.Б. Шадрин, И.Л. Ячев. *ЖТФ*, **73** (1), 79 (2003).
- [5] F. Kremer, A. Schonhals, W. Luck. *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer Verlag, 2002).
- [6] Ю.А. Зейгарник, Ю.П. Ивочкин, В.С. Григорьев, А.А. Оксман. *ТВТ*, **46** (5), 797 (2008).
- [7] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, А.И. Сидоров, С.Д. Ханин. *ФТТ*, **52** (11), 2269 (2010).
- [8] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, А.А. Кононов, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. *ЖТФ*, **45** (11), 877 (2019).
- [9] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. *ФТП*, **46** (4), 439 (2012).
- [10] А.В. Ильинский, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. *НТВ СПбГПУ, ФМН*, **10** (3), 9 (2017).
- [11] П. Кофстад. *Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов* (М., Мир, 1975).

Редактор Л.В. Шаронова

## Dielectric spectroscopy and features of the semiconductor–metal phase transition mechanism in VO<sub>2</sub> films

A.V. Ilinskiy<sup>1</sup>, R.A. Kastro<sup>2</sup>, M.E. Pashkevich<sup>3</sup>, E.B. Shadrin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Herzen State Pedagogical University,

191186 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** In the range 0.1–10<sup>6</sup> Hz, the temperature transformation of the frequency dependences of the dielectric loss tangent  $\tan[\delta(f)]$ , as well as the Cole–Cole diagrams for undoped vanadium dioxide films, were investigated. The measurements were carried out in the temperature range  $T = 273–373$  K. It has been shown that the form of the Cole–Cole diagrams for all films weakly depended on the temperature in the indicated interval, while the frequencies  $f_0$  corresponding to the maxima of the function  $\tan[\delta(f)]$  increased with temperature. The temperature hysteresis loops of the frequency positions of the maxima  $f_0(T)$  were measured. In interpreting the data of dielectric spectroscopy, a complex equivalent electrical circuit of the sample was used, which made it possible to detect the presence of two types of grains with different electrical properties in undoped VO<sub>2</sub> films. The presence of two types of grains determines the features of the semiconductor–metal phase transition mechanism in VO<sub>2</sub> films.