

13,08

Эллипсометрия нанокристаллических пленок VO₂, VO₂:Mg, VO₂:Ge

© Р.А. Кастро¹, А.В. Ильинский², Л.М. Смирнова¹, М.Э. Пашкевич³, Е.Б. Шадрин²

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: recastro@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 августа 2021 г.

В окончательной редакции 2 августа 2021 г.

Принята к публикации 4 августа 2021 г.

Эллипсометрическим методом измерены спектры показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ тонких пленок VO₂, VO₂:Mg, VO₂:Ge. Для нелегированной пленки VO₂ на длине волны $\lambda = 632.8$ nm вблизи фазового перехода изолятор–металл исследованы петли термического гистерезиса $n(T)$ и $k(T)$. Дана интерпретация полученных результатов на основе соотношения Мосса и представления об изменении $n(T)$ и $k(T)$ при примесной вариации плотности материала, а также на основе идеологии о кулоновской трансформации функции плотности состояний в сильнокоррелированных материалах.

Ключевые слова: эллипсометрия, диоксид ванадия, фазовый переход изолятор–металл, сильнокоррелированные материалы.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51686.184a

1. Введение

Исследование пленок диоксида ванадия оправдано как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [1–3]. Большое внимание к изучению фундаментального механизма фазового перехода изолятор–металл (ФПИМ, engl.: insulator–metal phase transition, IMPT) в монокристаллах и пленках окислов ванадия обусловлено необычностью результатов, полученных для пленок диоксида ванадия (VO₂) — главного окисла ряда Магнели [4]. Необычность результатов возникает из-за присутствия в окислах ванадия сильных межэлектронных корреляций. Новизна полученных данных связана с использованием высокоинформативных современных методов исследования: спектроскопии фотонных кристаллов с VO₂-заполнением [5], пико- и фемтосекундной спектроскопии [6], оптической микроскопии ближнего поля совместно с атомно-силовой микроскопией [7–9], а также EXAFS-методов [10].

Прикладное значение исследований пленок VO₂ состоит в уникальности свойств этого материала: рекордном (фемтосекундном) быстродействии, которое позволяет использовать его в качестве высокоскоростных оптических лимитеров [11]. Уникально также наличие для пленок VO₂ неограниченного числа циклов „запись–стирание“, если VO₂ используется как регистрирующая среда оптических корреляторов [12,13].

Несмотря на это, данные по эллипсометрии легированных пленок диоксида ванадия в литературе представлены мало. А именно, имеется работа [14], в которой эллипсометрическим методом исследованы пленки

VO₂:Na и VO₂:K. Но механизм изменения оптических констант вблизи T_C — точки ФПИМ — остается неясным. Также имеется работа [15], где изучены показатель преломления n и коэффициент экстинкции k в очень широком диапазоне длин волн (300 nm–30 μ m). Эта работа тоже не дает информации о механизме изменения оптических констант вблизи T_C . Кроме того, отсутствует информация о характере и природе изменений оптических параметров пленки VO₂ при вариациях концентрации свободных электронов в зоне проводимости. Эти данные являются принципиально важными для понимания физических свойств сильно коррелированных соединений, к которым относится VO₂.

В связи с недостаточностью сведений по эллипсометрии пленок диоксида ванадия вблизи ФПИМ, целью настоящей работы явилось исследование эллипсометрических спектров пленок VO₂, нелегированных и легированных Mg и Ge при температурах вблизи T_C .

2. Образцы и методика эксперимента

Нанокристаллические пленки диоксида ванадия толщиной 1000–2100 Å были синтезированы методом лазерной абляции. Этот метод позволяет получать на ситалловой (SiAl) подложке высококачественные пленки VO₂ и пленки VO₂:Ge, VO₂:Mg. Синтез проводился методом окисления паров металлического ванадия, магния и германия в потоке кислорода. Кислород при давлении 10³ Pa продувался вблизи подложки площадью 1.2 cm². Одновременно с продувкой кислорода выполнялось воздействие на металлические мишени, изго-

товленные из V, Ge и Mg, лазерных импульсов с длиной волны $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, длительностью 25 ns и частотой повторений 10 Hz. Это делалось с целью генерации плазменных факелов металлов. Поверхностная плотность лазерной энергии при фокусировке излучения в пятно диаметром 0.1 mm составляла $10^8 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$.

Эллипсометрические спектры образцов исследовались при температуре 293 K (20°C) на спектральном эллипсометре с бинарной модуляцией состояния поляризации. Эллипсометр состоял из оптико-механической части со встроенным в нее малогабаритным дифракционным монохроматором, управляемым компьютером. В конструкции эллипсометра имелись электронные системы управления и регистрации эллипсометрических параметров, снабженные комплектом необходимого программного обеспечения.

Принцип действия спектроэллипсометра основывается на методе периодического переключения состояния поляризации между *S*- и *P*-компонентами. На исследуемый образец при задаваемых компьютерной программой углах падения попеременно направляется пучок монохроматического света в *S*- и *P*-состояниях. Падающий пучок света преобразовывался в последовательность ортогонально поляризованных пучков с азимутами линейной поляризации *P* и *P* + 90°. Компьютерный анализ фотометрических сигналов производился на азимутах анализатора *A* и *A* + 90°.

Математический анализ результатов производился на базе следующих соображений.

Для систем с конфигурацией „поляризатор–образец–анализатор“ интенсивность света на фотодетекторе определяется выражением

$$I = I_0 \left(\sin^2 A \sin^2 P + \cos^2 A \cos^2 P \tan^2 \psi + \frac{1}{2} \sin^2 A \sin^2 P \cos \Delta \tan \psi \right),$$

где *P* и *A* — азимуты поляризатора и анализатора; *I*₀ — коэффициент, не зависящий от *P* и *A*; Ψ и Δ — эллипсометрические углы, определяющие отношение комплексных амплитудных коэффициентов отражения *R*_{*S*} и *R*_{*P*} для *S*- и *P*-поляризаций согласно выражению

$$\rho = \frac{R_P}{R_S} = \tan \psi \exp(i\Delta).$$

Определение численных значений оптических констант пленок диоксида ванадия осуществлялось с помощью встроенной в спектроэллипсометр программы Calc spectrum. Эта программа выполняла расчет параметров пленочных слоев по измеренным величинам Ψ и Δ . Расчет производился на базе стандартных эллипсометрических уравнений [14].

Кроме исследования эллипсометрических спектров при комнатной температуре, нами на фиксированной длине волны $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ были выполнены эллипсометрические измерения при различных температурах

в диапазоне 20–100°C. Температурные измерения выполнялись с температурным шагом 5°C. На столике для образцов размещался элемент Пельтье, который играл роль нагревателя–охладителя. На элементе Пельтье устанавливался пленочный образец диоксида ванадия и термopара для контроля температуры.

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены спектры показателя преломления $n(\lambda)$ нелегированных пленок VO₂ и пленок, легированных магнием и германием. Хорошо видно наличие областей нормальной ($dn(\lambda)/d\lambda < 0$) и аномальной ($dn(\lambda)/d\lambda > 0$) дисперсии показателя преломления. Кроме того, обнаружено изменение формы кривых спектрального распределения $n(\lambda)$ при легировании пленок VO₂ ионами Mg и Ge. В случае легирования Mg происходит общий сдвиг кривой $n(\lambda)$ в коротковолновую сторону спектра, а при легировании Ge происходит сдвиг кривой $n(\lambda)$ в длинноволновую сторону спектра. Такой же сдвиг в спектрах легированных образцов совершают точки пересечения кривыми $n(\lambda)$ аномальной дисперсии с „нулевыми“ уровнями нормальной дисперсии [15] (рис. 1). Нулевые уровни нормальной дисперсии представлены на рис. 1 пунктирами.

На рис. 1 точка пересечения „нулевой“ линии с кривой аномальной дисперсией сдвинута по отношению к нелегированной пленке VO₂ в сторону больших энергий (1.957 eV) для VO₂:Mg (Mg — донорная примесь) и в сторону меньших энергий (1.854 eV) для VO₂:Ge (Ge — акцепторная примесь). Ясно виден рост показателя преломления при легировании Mg и уменьшение показателя преломления при легировании Ge. Это гово-

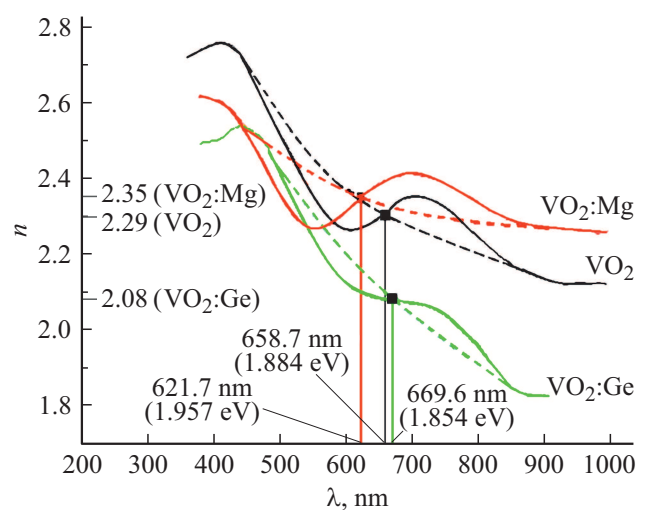


Рис. 1. Спектры показателя преломления пленок VO₂. Пунктирами показаны „нулевые линии“ кривых нормальной дисперсии, проведенные по принципу равенства площадей пика и провала дисперсионной кривой аномальной дисперсии по обе стороны пунктирной линии.

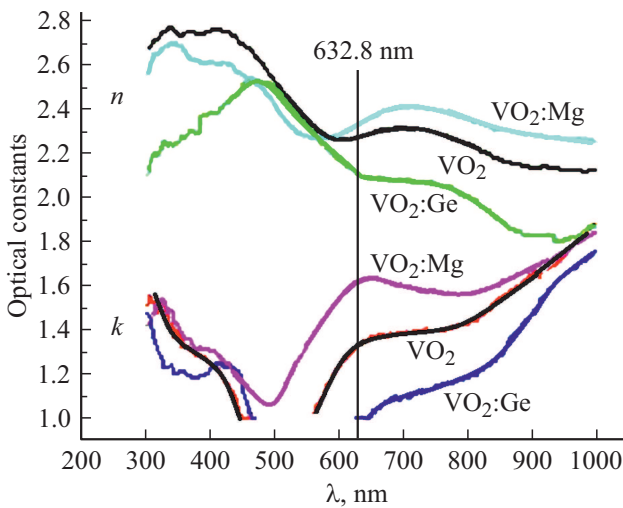


Рис. 2. Сравнение эллипсометрических данных по $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для пленок VO_2 .

рит о доминировании первого члена в формуле Мосса

$$n(n_0, N) = n_0 - (e^2 N) / (n_0 \epsilon_0 m_{\text{eff}} \omega^2), \quad (1)$$

где n_0 — показатель преломления в отсутствии свободных носителей, N — концентрация свободных носителей, e — заряд электрона, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, m_{eff} — эффективная масса электрона, $\omega = 2\pi\nu$ — циклическая частота световых колебаний, ν — частота световых колебаний.

На рис. 2 приведены спектры показателя преломления $n(\lambda)$, совмещенные со спектрами коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ нелегированных пленок VO_2 , а также пленок VO_2 , легированных Mg и Ge. Рис. 2 показывает, что свет гелий-неонового лазера с длиной волны $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ попадает на область аномальной дисперсии $n(\lambda)$ и об-

ласть резкого изменения коэффициента экстинкции $k(\lambda)$. Этот факт принципиально важен для установления механизма изменений спектров при легировании пленок VO_2 и при изменении температуры нелегированных пленок VO_2 .

На рис. 3 представлены петли термического гистерезиса коэффициента преломления $n(\lambda)$ (a) и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ (b) нелегированных пленок VO_2 на длине волны $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ в интервале температур 20–100°C. Этот интервал температур соответствует области температур ФПИМ. Видно, что с ростом температуры происходит уменьшение показателя преломления при одновременном росте коэффициента экстинкции. Кроме того, нагревательные и охлаждающие ветви петель немонотонно зависят от температуры. Эти обстоятельства нуждаются в согласованном объяснении, основывающемся на взаимной зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции [16]. Объяснение основано на утверждении о зависимости показателя преломления сильно коррелированного полупроводника от концентрации свободных электронов и приведено в п. 4.2.

4. Обсуждение результатов

4.1. Ширина запрещенной зоны

Согласно [17], электрическая ширина запрещенной зоны $E_{g\text{electr}}$ нелегированного VO_2 равна 0.7 eV. Отсюда следует, что термический заброс электронов в зону проводимости начинается с энергетического уровня Start, расположенного на 0.2 eV ниже уровня Ферми. Это показано на рис. 4, где представлена функция плотности состояний (ФПС, англ.: function density of states — FDoS) вблизи уровня Ферми, вычисленная из первопринципов [18].

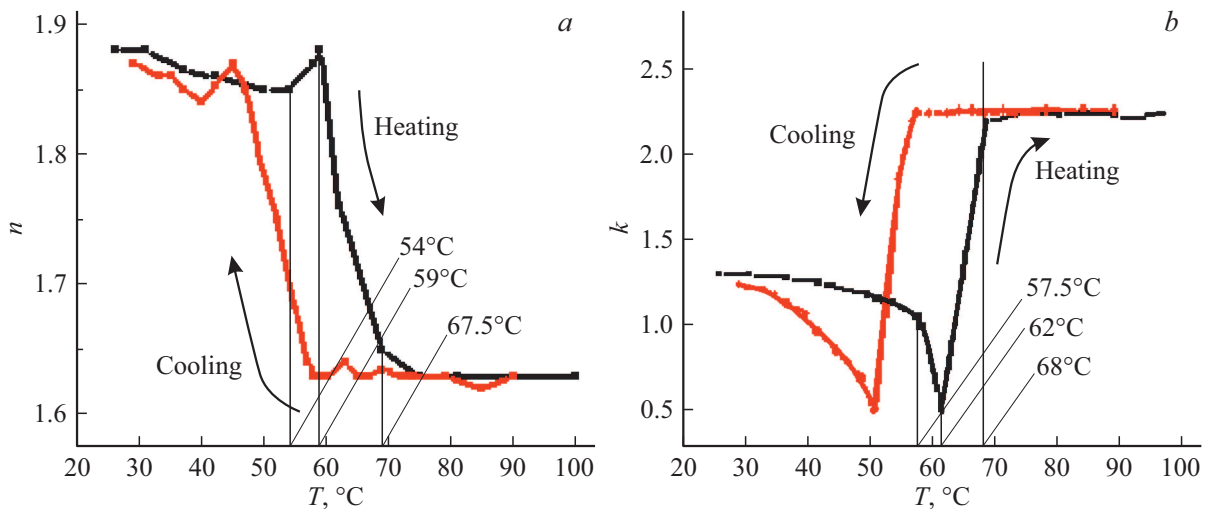


Рис. 3. Петли температурного гистерезиса: a — показателя преломления и b — коэффициента экстинкции нелегированной пленки VO_2 на длине волны излучения He–Ne лазера 632.8 nm. Уменьшение показателя преломления при одновременном росте коэффициента экстинкции в области температур 50–60°C указывает на преобладание второго члена в формуле (1).

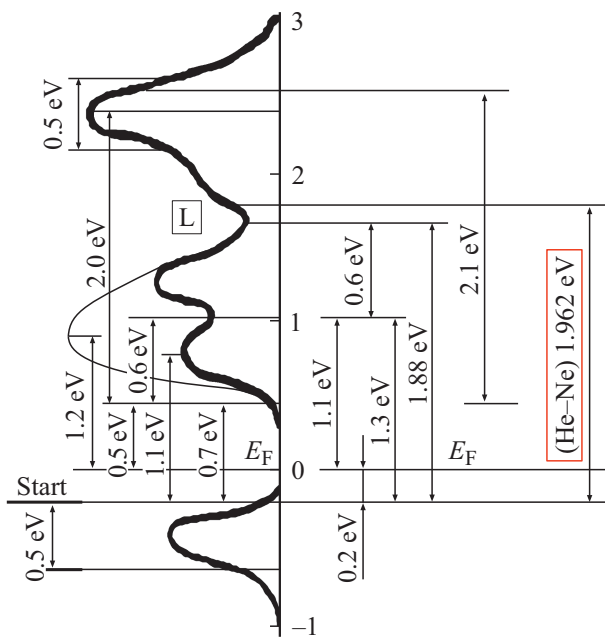


Рис. 4. Энергетическая зависимость ФПС изолирующей фазы диоксида ванадия [18]. В области 1.9 eV ясно выражен L-провал в функции энергетической зависимости плотности состояний.

Так как экспериментальное определение положения максимума спектра оптического поглощения является менее чувствительным методом измерения $E_{g\text{opt}}$ по сравнению с регистрацией малых величин проводимости, то оптическая ширина запрещенной зоны $E_{g\text{opt}}$ оказывается по величине больше электрической ширины запрещенной зоны $E_{g\text{electr}}$. Такое утверждение находится в соответствии с формой функции энергетической зависимости плотности состояний VO_2 . Рис. 4 показывает, что $E_{g\text{opt}}$ должна лежать в интервале 1.1–1.3 eV. Этот вывод подтверждается результатами работы [19], согласно которым, экспериментальное значение $E_{g\text{opt}} = 1.173$ eV.

Установлено, что точка 1.884 eV (рис. 1) пересечения „нулевой“ линии нормальной дисперсии $n(\lambda)$ с кривой аномальной дисперсии $n(\lambda)$ совпадает в пределах ошибок эксперимента с энергетическим положением минимума 1.832 eV в спектре поглощения [19] и положением минимума 1.844 eV ФПС (обозначенным на рис. 4 литерой L, „L-провал“). Такой результат представляется естественным, так как соответствует закону Кундта [20]. Согласно закону Кундта, область аномальной дисперсии $n(\lambda)$ совпадает с особенностью спектра поглощения изолятора, так как само возникновение аномальной дисперсии $n(\lambda)$ вызвано скачком коэффициента экстинкции вблизи линий спектра поглощения. Таким образом, энергетические положения всех особенностей эллипсометрических спектров нелегированного VO_2 определяются видом энергетической зависимости ФПС материала.

4.2. Дисперсия показателя преломления $n(\lambda)$ и зависимость показателя преломления $n(T)$ от температуры

Изменения характеристик показателя преломления происходят, по нашему мнению, по трем причинам.

1. Первая заключается в том, что зависимость (1) $n(\lambda)$ кристалла от его физических параметров при наличии свободных носителей заряда, взаимодействующих со светом (например, в случае сильнокоррелированных материалов), содержит два члена [21].

В выражении (1) для функции $n(n_0, N)$ величина второго члена зависит от величины первого (его знаменатель содержит n_0). Кроме того, величина второго члена зависит от m_{eff} . m_{eff} , в свою очередь, зависит от кривизны зоны проводимости в Γ -точке зоны Бриллюэна. А кривизна зоны проводимости может изменяться при перестройке зон вблизи T_C фазового перехода Мотта, а также при скачке структуры решетки после фазового перехода Пайерлса [4]. Сказанное необходимо учитывать при анализе результатов эксперимента.

По этой причине в п. 4.2 рассмотрен случай влияния только концентрации свободных электронов N на величину изменения общего показателя преломления $n(T)$ при росте температуры образца. Уменьшение показателя преломления $n(T)$ в температурном интервале 54–67.5°C, как показано на рис. 3, а, естественным образом объясняется влиянием второго члена формулы Мосса в выражении (1) при термическом забросе электронов в зону проводимости. Этот результат указывает на существование эффективного взаимодействия зондирующего света со свободными электронами в зоне проводимости VO_2 . Такое взаимодействие происходит при строгом выполнении закона сохранения импульса благодаря сильным электрон-электронным корреляциям. Говоря более конкретно, заметим, что изменения N и, соответственно, $n(T)$ с температурой обусловлены ростом концентрации электронов в зоне проводимости за счет протяженной по температуре моттовской части комплексного термического ФПИМ [4], характерного для VO_2 . Предполагается, что n_0 в нулевом приближении от температуры не зависит.

Ветви петли температурного гистерезиса зависимости $k(T)$, полученной эллипсометрическим методом, немонотонны (рис. 3, б), на что указывают особенности в областях 54–59°C (нагревная ветвь) и 40–45°C (охлаждающая ветвь), близкие по температурному положению к особенностям петли гистерезиса коэффициента преломления $n(T)$ (рис. 3, а). Особенности зависимости коэффициента экстинкции $k(\lambda)$, определяющего поглощение света, коррелируют, таким образом, с особенностями зависимости $n(\lambda)$. Действительно, коэффициент $k(T)$ с ростом T также меняется немонотонно (рис. 3, б). А именно, на нагревной ветви петли гистерезиса поглощение света в интервале 18–62°C $k(T)$ уменьшается и лишь затем в интервале 62–68°C возрастает.

Такое сложное поведение оптических констант $k(T)$ и $n(T)$ мы также связываем с ростом концентрации свободных электронов, а именно с двумя дополнительными по отношению к (1) причинами.

2. Вторая причина — сдвиг при нагреве в коротковолновую сторону минимума в спектре поглощения изолирующей фазы, расположенного на 658.8 nm (1.884 eV) [19]. Сам минимум обусловлен L-провалом (рис. 4) в энергетической зависимости функции плотности состояний [18]. Этот провал смещается вверх по энергии благодаря росту кулоновского взаимодействия между электронами при термическом росте их концентрации, как это показано в работе [23].

3. Третья причина — одновременно со смещением L-провала вверх по энергии ширина запрещенной зоны уменьшается по энергии из-за корреляционных эффектов [18]. Таким образом, рост концентрации свободных электронов приводит к расширению энергетического диапазона, занимаемого функцией плотности состояний. При температурном росте концентрации свободных электронов перемещение L-провала вверх (рис. 4) через линию зондирующего лазера 632.8 nm (1.96 eV) сначала создает уменьшение коэффициента экстинкции $k(T)$ (рис. 3, *b*). Дальнейшее увеличение $k(T)$ с температурой связано с „выходом из L-провала“ в результате его дальнейшего смещения вверх. Такое перемещение L-провала создает также немонотонность изменения ветвей петли гистерезиса показателя преломления $n(T)$ (рис. 3, *a*). Немонотонность $n(T)$ обусловлена связью между $n(T)$ и $k(T)$ [16].

4.3. Легирование пленок диоксида ванадия ионами Mg и Ge

Процесс легирования диоксида ванадия донорными или акцепторными примесями приводит к не менее сложным, чем вариации температуры, изменениям оптических характеристик пленок VO₂.

4.3.1. Легирование пленки VO₂ ионами Mg

Примесь Mg в кристаллитах пленки VO₂ является донором электронов [24]. Как показали наши измерения (рис. 1), легирование Mg перемещает точку пересечения „нулевого“ уровня (пунктир) кривой аномальной дисперсии $n(\lambda)$ в сторону высоких энергий с положения на 1.884 eV для нелегированного VO₂ до 1.957 eV для VO₂:Mg. Энергетическое положение этой точки совпадает с положением особенности спектра поглощения (и положением L-провала FDoS). Поэтому можно ожидать, что легирование кристаллитов пленки VO₂ другими донорными примесями также вызовет перемещение в сторону высоких энергий положения минимума в спектре поглощения легированной пленки VO₂ — разумеется, при условии, что причиной сдвига является увеличение концентрации электронов доноров в зоне проводимости. Экспериментальное подтвержде-

ние этого вывода получено в работе [19], где зафиксировано смещение минимума спектра поглощения в пленке VO₂:W(3%) до 1.901 eV с энергии 1.83 eV для нелегированной пленки VO₂. Однако в [25] показано, что температура фазового перехода в пленке VO₂:W(1.1%) понижается на 30°C. Это соответствует сужению $E_{g_{opt}}$ из-за корреляционных свойств кристалла VO₂. Экспериментальное подтверждение факта сужения $E_{g_{opt}}$ в пленке VO₂:W(3%) также получено в [19] в виде перемещения в спектре края оптического поглощения пленки VO₂:W(3%) в сторону низких энергий до энергии 1.081 eV со значения 1.173 eV для нелегированной пленки VO₂.

Итак, при легировании пленок VO₂ донорами имеет место экспериментальный факт перемещения по энергии в противоположные стороны края собственного поглощения и положения точки пересечения „нулевого“ уровня (пунктир) дисперсионной кривой $n(\lambda)$. А именно, „нулевая“ точка сдвигается в сторону высоких энергий, тогда как ширина запрещенной зоны уменьшается, то есть край поглощения сдвигается в сторону низких энергий. Физическая причина такого явления заключена в расширении по энергии FDoS зоны проводимости, когда в зоне проводимости растет концентрация электронов. Концентрация электронов может расти как при легировании донорами, так и при термической генерации электронов (см. п. 4.2). Согласно данным литературы, это свойство является характерным для соединений с сильными электронными корреляциями. Так, в [23] показано, что область энергий выше уровня Ферми, занимаемая FDoS, сильно расширяется с ростом кулоновского взаимодействия между свободными электронами. Очевидно, что энергия кулоновского взаимодействия растет с ростом концентрации свободных носителей в зоне проводимости. При этом, как показано в [23], FDoS не пересекает линии уровня Ферми. Высокоэнергетическая область FDoS резко перемещается вверх по энергии. Учитывая результаты работы [18], можно сделать вывод, что низкоэнергетическая часть FDoS в зоне проводимости VO₂ опускается по энергии при легировании донорами, а высокоэнергетическая часть FDoS одновременно с этим поднимается вверх по энергии в соответствии с работой [23]. По этой причине происходит расширение по энергии FDoS в сильно коррелированных материалах.

Этот вывод находится в хорошем согласии с экспериментальными данными работ [19,25] по легированию вольфрамом пленок VO₂. Напомним, что W, будучи донором, также понижает температуру T_C фазового перехода изолятор–металл. Это означает, что легирование W уменьшает ширину запрещенной зоны, так как уменьшение E_g обусловлено в VO₂:W корреляционными эффектами [17]. Одновременно легирование W увеличивает пропускание пленки VO₂ в максимуме спектра пропускания, расположенном на 1.901 eV. Кроме того, легирование W, как показывает эксперимент [19,25], сдвигает максимум в спектре пропускания в сторону

больших энергий со значения 1.83 eV для нелегированного VO_2 до 1.90 eV для $\text{VO}_2:\text{W}$. Отметим, что при этом максимум просветления и максимум поглощения сдвигаются по энергии в противоположные стороны по отношению к их положениям в нелегированном VO_2 .

Вывод о сдвиге в противоположные стороны особенностей спектров также при росте концентрации электронов подтверждается для пленки $\text{VO}_2:\text{Mg}$ результатами экспериментов нашей работы по сдвигу „нулевой“ точки аномальной дисперсии $n(\lambda)$ в сторону высоких энергий (рис. 1). Одновременно с этим сдвигом происходит снижение T_C фазового перехода. Снижение T_C , как указывалось, обусловлено сужением запрещенной зоны $E_{g\text{opt}}$ при росте концентрации свободных электронов. А сужение происходит благодаря совершению в пленке VO_2 фазового перехода Мотта, протяженного по концентрации свободных электронов [17].

Но описанный процесс — не единственный результат влияния доноров на оптические свойства пленок $\text{VO}_2:\text{Mg}$. Дело в том, что в $\text{VO}_2:\text{Mg}$ ионный радиус Mg^{2+} , равный 0.71 Å [27], больше ионного радиуса иона ванадия (0.58 Å). Поэтому легирование Mg увеличивает среднюю плотность материала и приводит к росту показателя преломления n_0 [28]. При этом ион Mg^{2+} обладает в VO_2 слабо выраженными донорными свойствами [24], приводящими к росту коэффициента экстинкции в пленке $\text{VO}_2:\text{Mg}$, который мы наблюдали экспериментально (рис. 2).

А именно, наши исследования пленок $\text{VO}_2:\text{Mg}$ показали увеличение показателя преломления от 2.29 (VO_2) до 2.35 ($\text{VO}_2:\text{Mg}$) в точке пересечения дисперсионной кривой „нулевого“ уровня (пунктир) (рис. 1). Это связано, в соответствии с соотношением (1), с увеличением n_0 из-за увеличения плотности материала. Слабо выраженные донорные свойства иона Mg приводят к росту коэффициента экстинкции и сужению запрещенной зоны (рис. 2) благодаря корреляционным эффектам. Но ионы Mg не могут заметно увеличить второй член в выражении (1) для показателя преломления $n = f(n_0, N)$ и перекрыть рост величины n_0 . Причина в том, что во втором члене выражения (1) величина n_0 находится в знаменателе дроби. Рост этой величины из-за роста плотности кристалла компенсирует рост N , вызванный ростом концентрации электронов. Поэтому второй член выражения (1) остается постоянным.

Проведя количественное сравнение наших и литературных данных для двух возможных механизмов влияния легирования ионами магния на вид спектров $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$, приходим к выводу, что изменение вида спектров $n(\lambda)$ в основном определяется увеличением плотности материала, а $k(\lambda)$ — увеличением концентрации свободных электронов.

4.3.2. Легирование пленок VO_2 ионами Ge

Ионы Ge обладают не донорными, а акцепторными свойствами [24]. Легирование Ge должно, в противоположность $\text{VO}_2:\text{Mg}$, перемещать величину „нулевой“

точки $n(\lambda)$ (пунктир) в сторону меньшей энергии. Это наблюдается экспериментально (рис. 1). Легирование Ge не только уменьшает концентрацию свободных электронов в зоне проводимости VO_2 , но и понижает плотность кристалла [27], что уменьшает n_0 по линейному закону [15]. Конечный результат влияния легирования на показатель преломления определяется соотношением вкладов обоих членов формулы Мосса (1) в величину $n(n_0, N)$. Проанализируем этот вопрос детально.

Ионный радиус иона Ge^{4+} , равный 0.5 Å [27], меньше ионного радиуса V^{4+} (0.58 Å) почти на 11%. Такое положение неизбежно приводит к значительным внутренним напряжениям кристаллической решетки. Например, при 3% легировании Ge каждая тридцатая кристаллическая ячейка находится в состоянии внутреннего напряжения растяжения. При этом средняя плотность кристалла падает. Одновременно, как показал эксперимент (рис. 1), падает и показатель преломления n_0 из-за падения плотности материала [28,29]. Однако в формуле (1) величина n_0 , отметим еще раз, стоит в знаменателе второго члена. Поэтому уменьшение n_0 увеличивает рост второго члена. Это дополнительно снижает суммарный $n = f(n_0, N)$.

Наши эллипсометрические измерения пленок $\text{VO}_2:\text{Ge}$ подтвердили этот вывод и показали уменьшение (а не увеличение, как для $\text{VO}_2:\text{Mg}$) показателя преломления от 2.29 (VO_2) до 2.08 ($\text{VO}_2:\text{Ge}$) в точке пересечения „нулевого“ уровня (пунктир) дисперсионной кривой $n(\lambda)$ (рис. 1). Это связано, в соответствии с соотношением (1), с уменьшением n_0 благодаря уменьшению плотности материала.

Кроме того, измерения показывают смещение „нулевой“ точки $n(\lambda)$ в сторону низких (а не высоких, как для $\text{VO}_2:\text{Mg}$) энергий (рис. 1). Это происходит вследствие кулоновской трансформации FDoS зоны проводимости, обусловленной снижением концентрации свободных электронов. Одновременно с этим диэлектрические спектры пленки $\text{VO}_2:\text{Ge}$ [24] указывают на увеличение температуры T_C фазового перехода и, тем самым, на расширение запрещенной зоны (а не сужение, как для $\text{VO}_2:\text{Mg}$). Такое расширение вызвано акцепторными свойствами примеси Ge. Отметим, что коэффициент экстинкции $k(\lambda)$ пленки $\text{VO}_2:\text{Ge}$ ниже, а пленки $\text{VO}_2:\text{Mg}$ — выше, чем у нелегированной пленки VO_2 (рис. 2). Это соответствует механизму, учитывающему увеличение (или уменьшение) концентрации свободных электронов при легировании кристалла VO_2 примесью Mg (или Ge).

5. Выводы

На основе сравнительного анализа спектральных и температурных зависимостей оптических параметров VO_2 , $\text{VO}_2:\text{Mg}$ и $\text{VO}_2:\text{Ge}$ можно сделать следующие выводы.

1. Нагрев нелегированной пленки VO_2 приводит к уменьшению показателя преломления изолирующей

фазы. То есть доминирует второй член формулы (1) для $n = f(n_0, N)$.

2. Коэффициент преломления $n(T)$ и коэффициент экстинкции $k(T)$ пленок VO_2 изменяются с ростом температуры в области T_C немонотонно из-за расширения по энергии ФПС зоны проводимости. Расширение обусловлено ростом кулоновского взаимодействия между свободными электронами при термическом росте их концентрации в процессе совершения ФПИМ.

3. Увеличение (уменьшение) показателя преломления изолирующей фазы $\text{VO}_2:\text{Mg}$ ($\text{VO}_2:\text{Ge}$) определяется увеличением (уменьшением) плотности материала при легировании ионами $\text{Mg}(\text{Ge})$. Изменение плотности определяется соотношением между ионными радиусами вводимых примесей и радиусом иона ванадия. Это означает, что в формуле (1) для $n = f(n_0, N)$ доминирует первый член независимо от того, обладает примесь донорными или акцепторными свойствами.

4. Легирование донорными примесями, повышающими концентрацию электронов в зоне проводимости, приводит к возрастанию коэффициента экстинкции, а акцепторными — к его уменьшению.

5. Уточнена ширина оптической запрещенной зоны изолирующей фазы VO_2 , которая равна 1.173 eV. Это почти вдвое больше электрической ширины запрещенной зоны (0.68 eV).

Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 20-07-00730.

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. Захарченко, 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] А.В. Ильинский, О.Е. Кващенко, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, 4, 439 (2012).
- [5] V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. Appl. Phys. Lett. **79**, 14, 2127 (2001).
- [6] D. Wegkamp, J. Stahler. Progress. Surf. Sci. **90**, 4, 464 (2015).
- [7] A. Tselev, A. Kolmakov, N. Lavrik, S. Kalinin. Adv. Funct. Mater. **23**, 20, 2635 (2013).
- [8] P. Schilbe. Phys. B: Condens. Matter **316–317**, 600 (2002).
- [9] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ФТП **54**, 4, 331 (2020).
- [10] X. Tan, T. Yao, R. Long, Z. Sun, Y. Feng, H. Cheng, X. Yuan, W. Zhang, Q. Liu, C. Wu, Y. Xie, S. Wei. Sci. Rep. **2**, 466 (2012).
- [11] M. Maaza, D. Hamidi, A. Simo, T. Kerdja, A.K. Chaudhary, J.B. Kana-Kana. Opt. Commun. **285**, 1190 (2012).
- [12] A.S. Oleynik. Proc. Fifth Int. Conf. Actual Problems. Electron Devices Engineering. Saratov, Russia, 18–19 Sept. (2002). INSPEC Accession Number: 7510192.
- [13] Н.В. Ионина, В.В. Орлов, А.В. Павлов. Оптические технологии искусственного интеллекта. Изд-во СПб, НИУ ИТМО (2012). 73 с.
- [14] K. Dai, J. Lian, M.J. Miller, J. Wang, Y. Shi, Y. Liu, H. Song, X. Wang. Opt. Mater. Express **9**, 2, 663 (2019).
- [15] C. Wan, Z. Zhang, D. Woolf, C.M. Hessel, J. Rensberg, J.M. Hensley, Y. Xiao, A. Shahsafi, J. Salman, S. Richter, Y. Sun, M.M. Qazilbash, R. Schmidt-Grund, C. Ronning, S. Ramanathan, M.A. Kats. Annalen der Physik **531**, 10, 1 (2019).
- [16] О.Г. Ревинская, С.И. Борисенко, Н.С. Кравченко. Аномальная дисперсия света в полупроводниках. Изд-во Томского политех. ун-та (2012). 300 с.
- [17] А.В. Ильинский, О.Е. Кващенко, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, 4, 439 (2012).
- [18] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. Phys. Rev. Lett. **99**, 266402 (2007).
- [19] C. Batista, R.M. Ribeiro, V. Teixeira. Nanoscale Res. Lett. **6**, 1, 301 (2011).
- [20] Г.С. Ландсберг. Оптика. Физматлит, М. (2010). 848 с.
- [21] Handbook on Semiconductor / Eds T.S. Moss, P.T. Landsberg. Elsevier, Amsterdam (1992). 1060 p.
- [22] V.N. Antonov, L.V. Bekenov, A.N. Yaresko. Adv. Condens. Matter Phys. Article ID 298928 (2011). 107 p.
- [23] V. Arinyan, T.K. Коpec. J. Low Temp. Phys. **178**, 295 (2015).
- [24] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ЖТФ **54**, 4, 331 (2020).
- [25] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **61**, 8, 1519 (2019).
- [26] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.
- [27] Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко. Вестн. МГУ **49**, 6, 363 (2008).
- [28] O.L. Anderson, E. Schreiber. J. Geophys. Res. **70**, 6, 1463 (1965).
- [29] Y. Liu, P.H. Daum. Aerosol Sci. **39**, 11, 974 (2008).
- [30] T.S. Moss, G.J. Burrell, B. Ellis. Semiconductor Opto-Electronics. Halsted Press Division, Wiley (1973). 454 p.

Редактор Е.В. Толстякова