

Диэлектрические измерения нанокристаллических пленок $\text{VO}_2:\text{Fe}$

© А.В. Ильинский¹, Р.А. Кастро², В.А. Климов¹, А.А. Кононов², Е.Б. Шадрин^{1,¶}

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

¶ e-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

В окончательной редакции 20.07.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

Методами диэлектрической спектроскопии в полупроводниковой фазе пленок $\text{VO}_2:\text{Fe}$ обнаружено существование двух типов релаксационных процессов. Характерные времена релаксации обозначены τ_1 и τ_2 . Показано, что температурные зависимости τ_1 и τ_2 имеют гистерезис, положение петель которого совпадает с областью фазового перехода полупроводник–металл в пленках $\text{VO}_2:\text{Fe}$. τ_1 соответствует нелегированным, а τ_2 — легированным Fe-нанокристаллитам пленки VO_2 . Показано, что физический механизм процесса релаксации обусловлен установлением равновесия в системе электронов проводимости после воздействия электрического поля на пленку VO_2 . Определены численные значения параметров распределения релаксаторов по временам релаксации.

Ключевые слова: диэлектрические измерения, корреляционные эффекты, диоксид ванадия, VO_2 , фазовый переход изолятор–металл.

DOI: 10.21883/OS.2022.10.53618.3902-22

Введение

Диэлектрические измерения, или иначе диэлектрическая спектроскопия, согласно определению, представляет собой измерение частотной зависимости диэлектрической проницаемости материала $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ и связанных с ней величин в области низких и сверхнизких частот, в частности тангенса угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta(f) = \epsilon''/\epsilon'$ [1]. В процессе диэлектрических измерений определяются параметры электрического отклика материала на воздействие приложенного электрического напряжения различной частоты f . В процессе измерений напряжение прикладывается, как правило, к ячейке в виде плоского конденсатора, между металлическими обкладками которого помещен исследуемый материал. Типичными диэлектрическими спектрами (ДС) являются частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости материала $\epsilon^*(f)$ и его комплексного импеданса $z^*(f)$.

В настоящей работе мы сосредоточим внимание на рассмотрении ДС кристаллических пленок диоксида ванадия — сильно коррелированного материала, обладающего термическим фазовым переходом (ФП) полупроводник–металл при $T_c = 67^\circ\text{C}$. Таким образом, в настоящей работе рассматривается частный случай диэлектрических измерений параметров конкретного оксидного материала. Целесообразность использования предлагаемого исследовательского подхода обусловлена тем, что в настоящее время диэлектрическая спектроскопия бурно развивается в связи с разработкой и созданием промышленных образцов высокочувствительных диэлектриче-

ских спектрометров, оснащенных быстродействующими компьютерами с современным программным обеспечением.

Целью настоящей работы явилось изучение особенностей электрического отклика совокупности синтезированных на изолирующей подложке нанокристаллических зерен диоксида ванадия, образующих тонкую пленку. При этом исследовались ДС нелегированных пленок VO_2 и пленок, легированных ионами железа, $\text{VO}_2:\text{Fe}$. Изучены такие характеристики электрического отклика пленок, как частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(f)$, а также их коул–коул-диаграммы (КК-диаграммы). Результаты измерений представляются современными диэлектрическими спектрометрами как в форме числовых массивов, так и в графическом виде. При этом, кроме того, реализуется возможность определения параметров релаксационной функции Гаврляка–Негами (функции HN), характеризующей временные характеристики электрического отклика системы.

Методика эксперимента

Образцы, на которых выполнялись диэлектрические измерения, представляли собой тонкие (100 nm) пленки диоксида ванадия (VO_2), синтезированные методом лазерной абляции [2] на изолирующих слюдяных подложках толщиной 300 μm . Пленки в процессе синтеза были легированы ионами железа: ($\text{VO}_2:\text{Fe}$). Контроль морфологии пленок осуществлялся с помощью атомно-силового микроскопа, который позволял получать как

изображения поверхности пленок с разрешением 10 nm, так и гистограммы распределения нанокристаллических зерен пленки по их размерам. В настоящей работе представлены и проанализированы ДС таких пленок VO₂, для которых гистограмма распределения нанокристаллических зерен по их размерам имеет один максимум и которые в этом отношении могут быть названы „одноуровневыми“.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены результаты диэлектрических измерений частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ нелегированной пленки VO₂ (а) и пленки, легированной железом VO₂:Fe (b), полученные при $T = 20^\circ\text{C}$. Сравнение спектров показывает, что при легировании железом в области высоких частот (10^4 Hz) на ДС появляется дополнительный максимум 2, который связывается нами с появлением в общей массе зерен совокупности нанокристаллических зерен, подвергшихся легированию.

Более детально ДС тонкой легированной железом пленки диоксида ванадия представлены на рис. 2. Здесь показаны частотные зависимости вещественной $\epsilon'(f)$ и мнимой $\epsilon''(f)$ частей диэлектрической проницаемости. Данные результаты получены путем изменения температуры в интервале 20–100°C. На рис. 2, c представлены КК-диаграммы, полученные на основе данных, показанных на рис. 2, a, b. КК-диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$ представляет собой зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' от ее действительной ϵ' части, причем расчетная формула для нее может быть получена путем исключения частоты f как параметра из расчетных формул для ϵ' и ϵ'' . Обратим внимание на то, что экспресс-анализ ДС, представленных в виде КК-диаграмм, оказывается более наглядным, поскольку позволяет по форме диаграммы произвести качественную оценку зависимости физических параметров образца от характеристик внешних условий путем оценки „правильности“ формы главной полуокружности и ее сателлитов (детали см. ниже).

Спектры действительных частей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)$ содержат две „ступеньки“, а спектры мнимой части $\epsilon''(f)$ — два максимума (1 и 2). Эти особенности ДС с ростом температуры смещаются в сторону высоких частот. Температурная зависимость частотного положения наибольшего максимума $\epsilon''(f_1)$ демонстрирует термический гистерезис, петля которого шириной 10°C расположена при $T_c = 67^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Петля гистерезиса второго (меньшего) максимума, расположенного в более высокочастотной области спектра (f_2), может быть измерена лишь частично. Дело в том, что при нагреве уже при температурах, меньших температуры $T_c = 67^\circ\text{C}$ ФП полупроводник–металл в VO₂, а именно при $T \sim 60^\circ\text{C}$, высокочастотный максимум 2 функции $\epsilon''(f_2)$ резко „уходит“ в область

высоких частот ($f_2 > 10^7$ Hz), так что измерение петли гистерезиса становится затруднительным. Тем не менее удается установить, что эта петля располагается при температурах более низких, чем петля более высокого максимума 1. То есть петля гистерезиса максимума 1 располагается при $T_c = 62^\circ\text{C}$ (за температуру фазового перехода T_c принималась температура расположения максимума производной по температуре ветви петли гистерезиса, соответствующей нагреванию образца). Отметим, что само наличие петель температурного гистерезиса говорит о том, что кристаллические зерна пленки VO₂ в области $T_c \sim 60\text{--}70^\circ\text{C}$ совершают фазовое превращение. Для VO₂ оно представляет собой ФП полупроводник–металл [3]. КК-диаграмма пленки VO₂:Fe, так же как и ДС, приобретает после легирования дополнительную особенность и содержит уже две полуокружности, форма которых, как оказалось, слабо зависит от температуры в области $T \leq T_c$.

Переходя к анализу экспериментальных результатов, представленных на рис. 1–3, заметим, что такой анализ может быть проведен как на основе релаксационной теории Дебая, так и на основе расчета электрического импеданса соответствующих эквивалентных схем [4]. Здесь мы остановимся на первом варианте анализа.

Основы расчета

Теория релаксации Дебая [1] предполагает, что в том случае, когда в исследуемом материале присутствует один тип релаксаторов с характерным единственным временем релаксации τ_1 , частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau_1)}, \quad (1)$$

где ϵ_∞ — высокочастотный предел функции частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ^* , $\Delta\epsilon$ — диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным ϵ_s и высокочастотным ϵ_∞ пределами действительных частей диэлектрической проницаемости), $\omega = 2\pi f$.

В рамках данного приближения частотный спектр $\epsilon'(f)$ имеет одну „ступеньку“, а спектр функции диэлектрических потерь $\epsilon''(f)$ имеет один максимум на характерной частоте f_1 , близкой к области расположения „ступеньки“. КК-диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$ в этом случае представляет собой правильную полуокружность, центр которой расположен на оси абсцисс. Заметим, что исключение частоты ω в КК-диаграмме как параметра одновременно приводит и к исключению времени релаксации τ_1 . Это приводит к независимости формы полуокружности от численного значения τ_1 .

В том случае, если в исследуемом материале присутствует несколько типов релаксаторов, например два

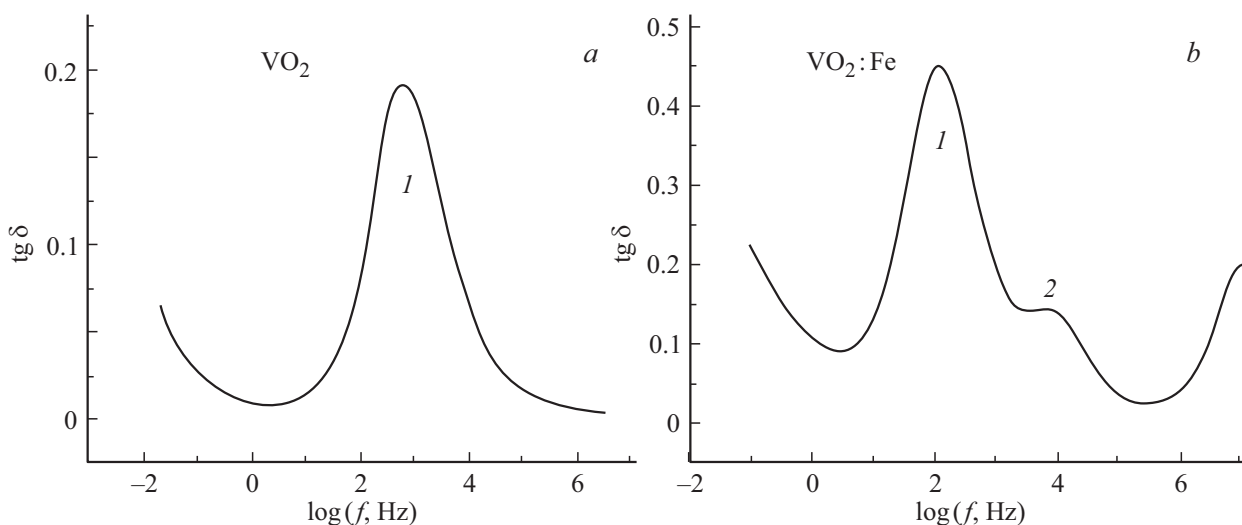


Рис. 1. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ нелегированной пленки VO_2 (a) и пленки, легированной железом $\text{VO}_2:\text{Fe}$ (b), полученные при $T = 20^\circ\text{C}$.

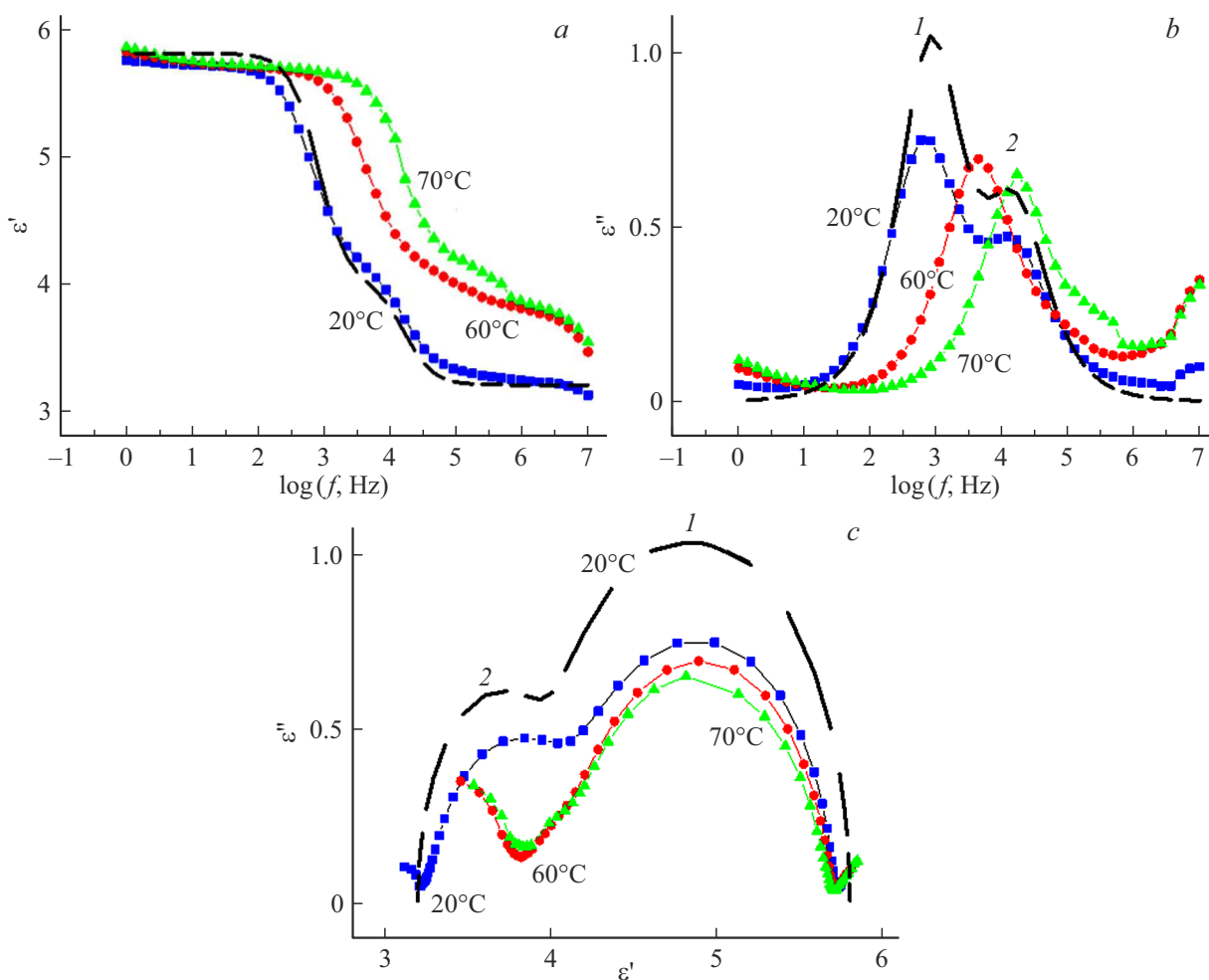


Рис. 2. Частотные зависимости действительной ϵ' (a) и мнимой ϵ'' (b) частей диэлектрической проницаемости и КК-диаграммы (c) для пленки $\text{VO}_2:\text{Fe}$ при различных температурах. Точки — эксперимент, пунктирные кривые — результат расчета по формуле (2) для $T = 20^\circ\text{C}$. 1 и 2 — номера максимумов.

типа с единственным временем релаксации τ_1 и τ_2 для каждого типа, то формула (1) принимает вид

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)}. \quad (2)$$

В этом случае $\epsilon'(f)$ имеет две „ступеньки“, функция частотной зависимости потерь $\epsilon''(f)$ — два максимума на частотах f_1 и f_2 , КК-диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$ представляет собой две правильные полуокружности различных диаметров (высоты полуокружностей в их максимумах равны половине диаметров полуокружностей) — см. пунктирные кривые на рис. 2, рассчитанные по формуле (2). Если времена τ_1 и τ_2 сильно различаются по своим численным значениям, то форма полуокружностей также не зависит от численных значений τ_1 и τ_2 , но если $\tau_1 \approx \tau_2$, то полуокружности частично перекрываются (рис. 2, c), а при $\tau_1 = \tau_2$ сливаются в одну правильную полуокружность.

Однако экспериментальные спектры, как правило, имеют более сложный вид, чем расчетные. В нашем случае расчетные кривые $\epsilon'(f)$ по сравнению с экспериментальными имеют более „крутые“ ступеньки, расчетные максимумы $\epsilon''(f)$ оказываются более узкими, а рассчитанная по формуле (2) КК-диаграмма, имея вид правильной полуокружности, несколько отличается по форме от экспериментальной КК-диаграммы. А именно, высоты полуокружностей экспериментальных КК-диаграмм оказываются по величине меньше половины их диаметров. Дело в том, что реальный образец может содержать несколько типов релаксаторов, а каждый тип содержать набор отдельных релаксаторов с близкими временами релаксации, но с некоторым распределением их временной плотности по численным значениям времен. Разные типы релаксаторов проявятся в этом случае в виде нескольких максимумов $\epsilon''(f)$ и полуокружностей на КК-диаграмме. Кроме того, наличие набора отдельных релаксаторов с близкими временами релаксации для каждого типа релаксаторов проявится в искажении формы кривых $\epsilon''(f)$ и вида полуокружностей на КК-диаграмме. Для учета этих искажений формула (1) модернизируется, преобразуясь к виду [5,6]

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha}]^\beta}, \quad (3)$$

где α и β — коэффициенты, лежащие в интервалах $0 \leq \alpha < 1, 0 < \beta \leq 1$.

Из (3), вычисляя степень комплексного числа, получаем после выделения главной ветви многозначного логарифма

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)r^{-\beta/2} \cos \beta\theta,$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)r^{-\beta/2} \sin \beta\theta,$$

$$r = \left[1 + (\omega\tau_1)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right]^2 + \left[(\omega\tau_1)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right]^2,$$

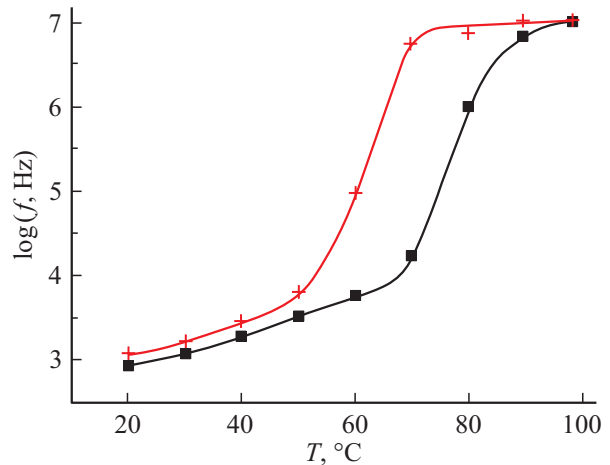


Рис. 3. Петля температурного гистерезиса частотного положения f_1 максимума I (рис. 2) мнимой части $\epsilon''(f)$ диэлектрической проницаемости.

$$\theta = \arctg \left[\frac{(\omega\tau_1)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau_1)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right].$$

На рис. 4 в качестве примера приведены ДС, рассчитанные по формуле (3) для некоторых значений α и β . При $\alpha \neq 0$ и $\beta \neq 1$ „ступеньки“ $\epsilon'(f)$ становятся более пологими, функции $\epsilon''(f)$ в области максимумов уширяются и приобретают асимметрию. Наиболее наглядно указанные изменения ДС проявляются на КК-диаграммах: при $\alpha \neq 0$ центры полуокружностей смещаются вниз по шкале ϵ'' , а при $\beta \neq 1$ их форма искажается.

Величины α и β могут быть определены при анализе КК-диаграмм [5,6] путем подбора значений коэффициентов α и β , позволяющих наилучшим образом согласовать рассчитанные по формуле (3) кривые с результатами измерений ДС. По полученным величинам α и β можно судить о степени „размытия“ распределения релаксаторов по временам и об асимметрии относительно своего максимума распределения времен внутри данного типа релаксаторов.

Из сказанного следует, что для нашего случая двух типов релаксаторов следует воспользоваться более сложной, чем (3), формулой:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{[1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}]^{\beta_1}} + \frac{\Delta\epsilon_2}{[1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}]^{\beta_2}}. \quad (4)$$

Добиться хорошего согласия результатов расчета по формуле (4) с результатами измерений (рис. 2) можно, положив следующие значения коэффициентов: $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.1$ и $\beta_1 = \beta_2 = 0.95$. Это означает, что релаксаторы для обеих совокупностей зерен распределены по временам практически симметрично и в достаточно узкой временной области.

Недостатком приведенного рассмотрения по формуле (4) является отсутствие конкретного аналитического

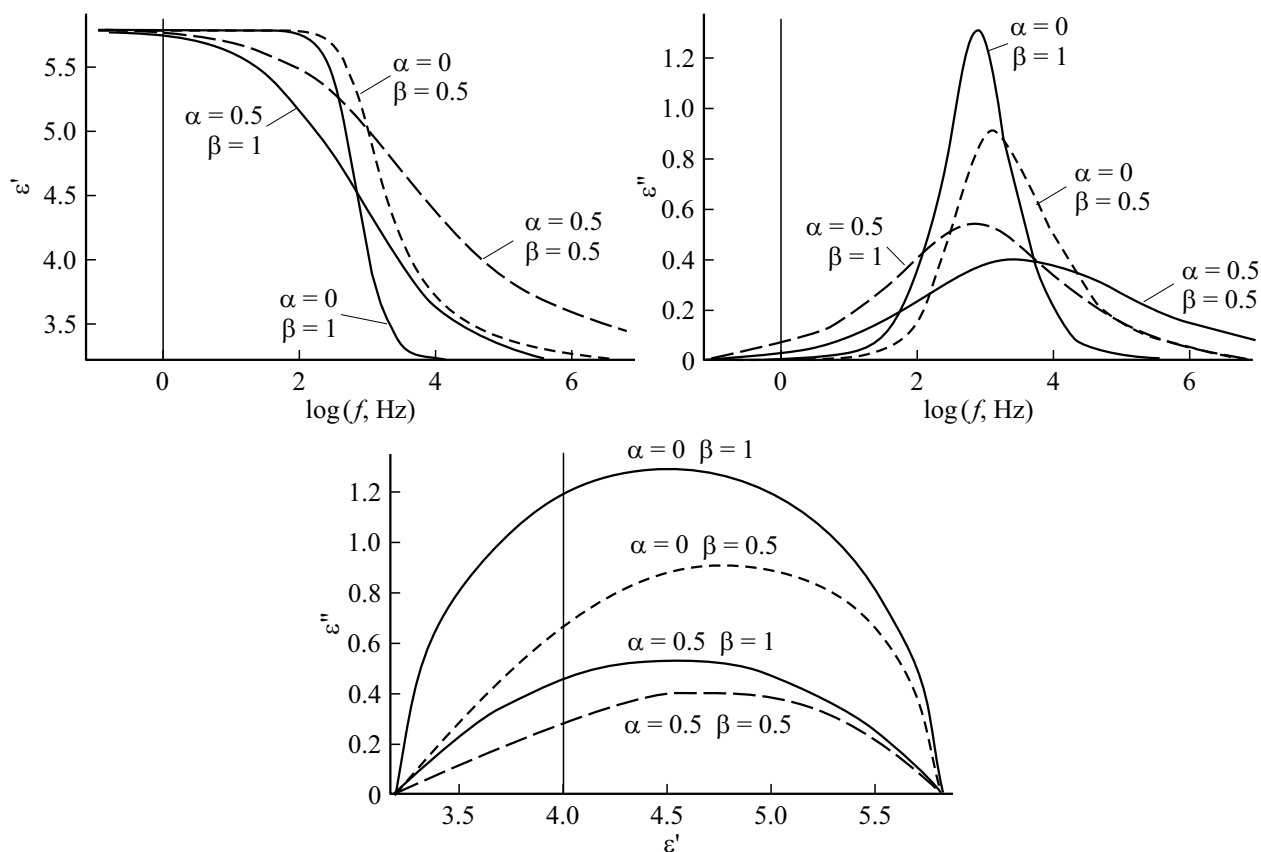


Рис. 4. Рассчитанные по формуле (3) ДС (ϵ' и ϵ'') и КК-диаграммы для разных значений α и β .

и графического вида распределения числа релаксаторов по их временам релаксации. С целью устранения этого недостатка разработан специальный метод [5,6] учета отличий экспериментально измеренных ДС от вида спектров, даваемого теорией релаксации Дебая. С этой целью в соответствии с выражением

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (5)$$

в рассмотрение вводится функция распределения $G(\tau)$ временной плотности релаксаторов по временам релаксации. В качестве такой уточняющей теории Дебая функции можно использовать в расчетах, например, функцию Гавряляка–Негами (HN) [6]. Эта функция содержит три варьируемых параметра (τ_{HN} , α_{HN} и β_{HN}) и имеет вид

$$G(\tau) = \frac{1}{\pi} \times \frac{(\tau/\tau_{HN})^{\beta(1-\alpha)} \sin(\beta\varphi)}{\left[(\tau/\tau_{HN})^{2(1-\alpha)} + 2(\tau/\tau_{HN})^{(1-\alpha)} \cos(\pi[1-\alpha]) + 1 \right]^{\beta/2}}, \quad (6)$$

где

$$\varphi = \arctg \left[\frac{\sin(\pi[1-\alpha])}{(\tau/\tau_{HN}) + \cos(\pi[1-\alpha])} \right].$$

Параметры функции HN отражают усредненное положение релаксаторов на временной шкале (τ_{HN}), степень разброса (α_{HN}) и неоднородность (β_{HN}) распределения релаксаторов по временам релаксации. После достижения (в результате подгонки) хорошего согласия результатов расчета по формуле (5) с данными диэлектрических измерений можно судить по величинам этих параметров о форме функции распределения релаксаторов по временам релаксации в исследуемом материале (рис. 5).

Программное обеспечение современных спектрометров позволяет получить на выходе спектрометра функцию РГ с уже хорошо подобранными под результаты измерений коэффициентами τ_{HN} , α_{HN} и β_{HN} , т.е. полученная функция HN (рис. 5) является в этом смысле результатом эксперимента.

Интерпретация результатов

Параметры расчетных кривых, представленных на рис. 2, а также параметры функции HN при подгонке расчетных кривых к экспериментальным подобраны таким образом, чтобы обеспечить наилучшее совпадение результатов расчета ДС с результатами измерений. Тем не менее такое согласие само по себе не гарантирует полной адекватности предлагаемой интерпретации

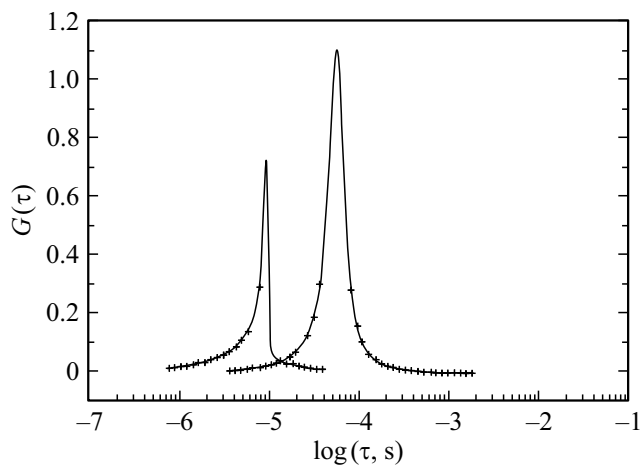


Рис. 5. Вид функции распределения НН релаксаторов по временам релаксации в соответствии с рис. 2, b (ε'') при $T = 20^\circ\text{C}$. Параметры функции НН, полученные из аппроксимации кривой $\varepsilon''(f)$: $\tau_{\text{HN}} = 2.5 \times 10^{-4}$ с, $\alpha_{\text{HN}} = 0.06$ и $\beta_{\text{HN}} = 0.933$ для максимума 1 и $\tau_{\text{HN}} = 9.9 \cdot 10^{-6}$ с, $\alpha_{\text{HN}} = 0$ и $\beta_{\text{HN}} = 0.706$ для максимума 2.

реальности. Поэтому для контроля правильности интерпретации экспериментальных результатов мы воспользуемся имеющимися в литературе [7,8] обширными сведениями о физических свойствах диоксида ванадия.

Мы полагаем, что в нашем случае значения параметров ДС (частотное положение и форма максимума $\varepsilon''(f)$, форма и положение полуокружности на КК-диаграмме) обусловлены конкретным типом релаксаторов, а именно свободными электронами. Характерным временем релаксации в этом случае является время максвелловской релаксации $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$. При комнатной температуре для совокупности нелегированных нанокристаллических зерен пленки $\tau_{M1} = \tau_1 = 2.5 \times 10^{-4}$ с, для совокупности легированных железом зерен максвелловское время короче: $\tau_{M2} = \tau_2 = 9.9 \times 10^{-6}$ с. Поясним сказанное.

При нахождении всех зерен пленки в полупроводниковой фазе при температуре 20°C , т.е. далекой от температуры ФП ($T_c = 67^\circ\text{C}$), концентрация свободных электронов в зоне проводимости сравнительно невелика. Поэтому мала электрическая проводимость пленки, а максвелловское время релаксации велико. Максимумы $\varepsilon''(f)$ расположены при этом на низких частотах (рис. 2). Тем не менее концентрация электронов в группе легированных Fe зерен выше, чем в нелегированных, поэтому соответствующий им максимум 2 расположен в более высокочастотной области $f_2 = 16400$ Hz (для совокупности нелегированных зерен $f_1 = 840$ Hz).

С ростом температуры концентрация свободных электронов полупроводниковой фазы увеличивается. Это увеличение происходит за счет перехода электронов в π^* -зону проводимости. Переход электронов сопровождается разрушением V–V-димеров полупроводниковой

фазы. Димеры были созданы $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями ионов V, образующими нижнюю хаббардовскую подзону. Эта подзона играет роль валентной зоны полупроводника. По мере роста удельной проводимости σ уменьшается τ_M , т.е. укорачиваются времена $\tau_1 = 1/(2\pi f_1)$ и $\tau_2 = 1/(2\pi f_2)$, а максимумы функции $\varepsilon''(f)$ смещаются в сторону высоких частот.

Заметим, что рост температуры на 30°C (от 20°C до 60°C) еще до совершения структурного ФП Пайерлса смещает положения максимумов $\varepsilon''(f)$ в сторону высоких частот и укорачивает время релаксации τ на два порядка. Столь сильные изменения говорят о быстром термическом росте числа релаксаторов с короткими временами релаксации. А это возможно только при чрезвычайно сильной температурной зависимости концентрации свободных электронов. Данный факт свидетельствует о том, что скачкообразному структурному ФП Пайерлса предшествует протяженный по температуре электронный ФП Мотта, характерный для сильно коррелированных материалов, каковым является VO_2 [9]. При дальнейшем росте температуры (после достижения T_c и совершения структурного ФП Пайерлса) времена релаксации τ_1 и τ_2 укорачиваются еще на один–два порядка.

Эксперимент показывает, что температура ФП в пленках $\text{VO}_2:\text{Fe}$ на 5°C ниже, чем в нелегированных пленках VO_2 . Механизм сдвига на 5°C (вниз по T -петле гистерезиса) максимума 2, соответствующего легированным железом нанокристаллитам, состоит в следующем.

Электронная конфигурация атома Fe, введенного в диоксид ванадия, такова: $(\text{Ar}) [3d_{z^2}^1(1) 3d_{xy}^2(1) 3d_{yz}^1(1) 4p^0(3)] 3d_{xz}^1(1) 3d_{x^2-y^2}^1 4s^2(1) 4f^0(7)$. Здесь квадратными скобками выделены орбитали, участвующие в гибридизации, требуемой для фиксации кристаллического каркаса [10], числа в скобках указывают число орбиталей данного типа, верхние индексы — число электронов на них. Как видим, незадействованными в построении каркаса оказываются три орбитали, которые в отличие от иона V^{4+} , нелегированного VO_2 , все заняты электронами. Принципиальным является то, что ближайшей незадействованной в гибридизации и свободной от электронов орбиталью оказывается $4f^0$ -орбиталь. Причина такого положения состоит в том, что атом Fe отличается от атома V заселенностью d -оболочки: его недостроенная d -оболочка не имеет орбиталей, свободных от электронов. Так, у Fe на пяти d -уровнях располагается 6 электронов, которые, согласно первому правилу Хунда, оккупируют все орбитали, причем на одной из них находится 2 электрона. А с пустыми $4f^0$ -орбиталями образуются донорно-акцепторные $4f^0-2p_z^2-\pi$ -связи с ионами кислорода в углах основной октаэдров. Эти связи включаются в формирование энергетического положения π - и π^* -зон (аналогично $3d^0-2p_z-\pi$ -связям для V). При этом энергетическая π^* -зона в VO_2 играет роль зоны проводимости [3].

Энергетический зазор между связывающей (π) и разрыхляющей (π^*) зонами для $4f^0-2p_z^2-\pi$ -связи меньше, чем для $3d^0-2p_z-\pi$ -связи иона V^{4+} , согласно механизму Паулинга [11]. Суть механизма сводится к утверждению о более низкой энергии тех химических связей, орбитали которых сильнее заэкранированы внутренними электронными оболочками. Отсюда следует, что легирование ионами Fe уменьшает ширину запрещенной зоны $\text{VO}_2:\text{Fe}$ пропорционально концентрации ионов Fe.

Орбиталь $3d_{x^2-y^2}^1(1)$ задействована в формировании Fe–V-димеров аналогично ситуации с формированием V–V-димеров в нелегированном VO_2 . Однако энергия связи Fe–V-димеров, согласно тому же правилу Паулинга, также ниже, чем V–V-димеров, ввиду экранировки орбиталей Fe–V-связи дополнительными по отношению к атому V электронами d -оболочки (у атома Fe d -оболочка содержит 6 электронов вместо 3 у атома V). Орбиталь $4s^2(1)$, будучи полностью насыщенной, в первом приближении не участвует в забросе электронов в зону проводимости аналогично, например, полностью насыщенной орбитали $2p_z^2$ атома кислорода.

Таким образом, понижение T_c в $\text{VO}_2:\text{Fe}$ обусловлено следующими причинами:

1) сильным снижением энергии π^* -зоны по размерному механизму Паулинга,

2) некоторым уменьшением, согласно тому же механизму, энергии σ -связи Fe–V-димеров из-за экранировки ее орбиталей избыточными электронами d -оболочки иона Fe, что облегчает термическое разрушение димеров.

Эксперимент показывает, что в $\text{VO}_2:\text{Fe}$ снижение из-за легирования T_c от значения $T_c = 67^\circ\text{C}$ для нелегированного VO_2 вдвое меньше, чем, например, в $\text{VO}_2:\text{W}$, что соответствует предлагаемой модели, как однозначно показывает анализ электронной конфигурации иона вольфрама.

В заключение, возвращаясь к расчетам ДС и КК-диаграмм для разных значений коэффициентов α и β , поясним необходимость введения отличных от 0 и 1 коэффициентов α и β : это необходимо для обеспечения хорошего согласия расчета с экспериментом и обусловлено наличием распределения по размерам кристаллических зерен пленки $\text{VO}_2:\text{Fe}$. Вследствие этого как в легированных, так и в нелегированных зернах при фитинге будут обнаруживаться различные значения степени легирования и связанной с этим удельной проводимости σ и, следовательно, максвелловского времени релаксации $\tau = \epsilon\epsilon_0/\sigma$. Поэтому вокруг каждого времени релаксации τ_1 и τ_2 , характерного для двух типов релаксаторов (соответствующих легированной и нелегированной совокупностям зерен пленки VO_2), будет отмечаться свое распределение временной плотности числа релаксаторов. Численные значения α и β характеризуют, как указывалось, ширину и асимметрию распределения временной плотности релаксаторов, даваемого функцией HN.

Таким образом, в настоящей статье выявлены особенности электрического отклика нелегированных и легированных ионами Fe пленок диоксида ванадия, синтезированных на изолирующих подложках. Детали отклика проявляются в особенностях формы ДС (ступеньки, максимумы, полуокружности), а также в зависимости частотного положения этих особенностей от температуры образца. Сложная картина электрического отклика пленки $\text{VO}_2:\text{Fe}$ обусловлена различием концентрации свободных электронов в нелегированных и легированных Fe нанокристаллитах пленки VO_2 , т.е. наличием в общей совокупности нанокристаллитов двух типов электрических релаксаторов. Найденные значения коэффициентов α и β могут быть использованы для оценки параметров распределения времен релаксации по их значениям в каждом отдельном типе релаксаторов, т.е. отдельно в легированных и нелегированных нанокристаллитах пленки $\text{VO}_2:\text{Fe}$.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-07-00730.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Физическая энциклопедия, **1**, 700 (1988).
- [2] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. Tünnermann. Appl. Phys. A, **63** (2), 109 (1996). DOI: 10.1007/BF01567637
- [3] A.B. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП, **46** (4), 439 (2012). [A.V. Ilinskiy, O.E. Kvashenkina, E.B. Shadrin. Semiconductors, **46** (4), 422 (2012). DOI: 10.1134/S1063782612040094].
- [4] A.B. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ФТП, **54** (2), 153 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.02.48910.9267 [A.V. Ilinskiy, R.A. Castro, M.E. Pashkevich, E.B. Shadrin. Semiconductors, **54** (2), 205 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620020116].
- [5] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев, А.В. Тягунин. Опт. и спектр., **124** (2), 206 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.02.45525.200-17 [A.S. Volkov, G.D. Kopusov, R.O. Perfiliev, A.V. Tyagunin. Opt. Spectrosc., **124** (2), 202 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.02.45525.200-17].
- [6] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев. Опт. и спектр., **125** (9), 364 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.09.46552.64-18 [A.S. Volkov, G.D. Kopusov, R.O. Perfiliev. Opt. Spectrosc., **125** (9), 379 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18090242].
- [7] A.B. Ильинский, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки, **10** (3), 9 (2017). DOI: 10.18721/JPM.10301
- [8] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский. ФТТ, **42** (6), 1092 (2000). [E.B. Shadrin, A.V. Ilinskii. Phys. Solid State, **42** (6), 1126 (2000). DOI: 10.1134/1.1131328].

- [9] N.F. Mott. *Metal-Insulator Transitions* (Наука, М., 1979).
- [10] К. Хаускрофт, Э. Констэбл. *Современный курс общей химии* (Мир, М., 2002), 539 с. [С.Е. Housecroft, E.C. Constable. *Chemistry: An Integrated Approach* (Pearson Education. Limited, Addison. Wesley Longman, 1997), 419 p].
- [11] Л. Паулинг. *Природа химической связи* (Изд. Хим. Лит., М.-Л., 1963), 440 с. [L. Pauling. *The nature of the chemical bond*, 3rd ed. (Cornell Univ. Publishing. H., 1960), 361 p].