

Диэлектрическая спектроскопия и механизм фазового перехода полупроводник—металл в легированных пленках $\text{VO}_2:\text{Ge}$ и $\text{VO}_2:\text{Mg}$

© А.В. Ильинский¹, Р.А. Кастро², М.Э. Пашкевич³, Е.Б. Шадрин¹

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

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

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 194391 Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 26 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 5 декабря 2019 г.

Принята к публикации 5 декабря 2019 г.

В интервале 0.1–10⁶ Гц получены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta(f)$, а также диаграммы Коула–Коула для пленок диоксида ванадия, легированных германием и магнием. Измерения проведены при различных температурах в интервале 173–373 К. При комнатной температуре для пленок $\text{VO}_2:\text{Ge}$ обнаружено появление на низких частотах дополнительного по отношению к нелегированным пленкам максимума на частотной зависимости $\text{tg } \delta(f)$ и дополнительной полуокружности на диаграмме Коула–Коула. Для пленок $\text{VO}_2:\text{Mg}$ аналогичные дополнительные особенности диэлектрических спектров возникают на высоких частотах. Показано, что вид диаграмм Коула–Коула для всех пленок практически не зависит от температуры в указанном температурном интервале, тогда как частоты f_0 , соответствующие максимумам $\text{tg } \delta(f)$, увеличиваются с ростом температуры. Для интерпретации данных диэлектрической спектроскопии предложена комбинированная эквивалентная электрическая схема образца пленки. Установлены механизмы воздействия примесей Ge и Mg на характеристики комплексного мотт-пайерлсовского фазового перехода полупроводник–металл.

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

DOI: 10.21883/FTP.2020.04.49136.9319

1. Введение

Диэлектрическая спектроскопия — метод получения частотной зависимости полного электрического импеданса анализируемого образца [1]. Анализ электрического отклика в широком диапазоне частот осуществляется при приложении к рабочей ячейке диэлектрического спектрометра переменного синусоидального напряжения. Реально измеряемыми величинами при этом являются: амплитуда синусоидального напряжения на электродах ячейки, U_0 , частотные зависимости амплитуды первой гармоники тока, протекающего через образец, $I_0(f)$, а также разность фаз $\phi(f)$ между колебаниями напряжения $U(t)$ и колебаниями первой гармоники тока $I(t)$. Предполагается, что ячейка спектрометра с помещенным в нее образцом является плоским конденсатором. Это позволяет встроенным в диэлектрический спектрометр пакетам компьютерных программ рассчитать на базе экспериментальных данных следующие варианты диэлектрических спектров (ДС) пленочной структуры:

— частотную зависимость тангенса угла диэлектрических потерь δ (угла между вектором активной и вектором реактивной составляющих полного электрического импеданса образца, $\delta = \pi/2 - \phi$) и частотную зависимость амплитуды тока;

— или (и) частотные зависимости действительной, z' , и мнимой z'' , частей полного импеданса образца;

— или (и) частотные зависимости действительной, ϵ' , и мнимой, ϵ'' , частей диэлектрической проницаемости образца;

— или (и) частотную зависимость тангенса угла δ совместно с диаграммой Коула–Коула $\epsilon''(\epsilon')$, т.е. с зависимостью мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' от действительной ϵ' после исключения частоты как параметра.

Диэлектрические спектры оказываются представленными на выходе спектрометра в виде таблиц или (и) графиков. В настоящей работе в качестве результатов эксперимента приводится частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь δ совместно с диаграммой Коула–Коула, которые, как показывает практика, представляются наиболее наглядными.

Настоящая работа является естественным продолжением работ авторов [2,3], посвященных исследованию методами диэлектрической спектроскопии тонких пленок нелегированного диоксида ванадия (VO_2) — материала, в котором происходит фазовый переход полупроводник–металл (MSPT) при температуре $T_c = 340$ К.

Обозначение MSPT отражает комплексный характер фазового перехода (metal–semiconductor phase

transition). Данный переход состоит из протяженного по температуре чисто электронного перехода Мотта, инициирующего при T_c структурный переход Пайерлса. Детали процесса фазового перехода подробно описаны в предыдущих работах авторов [4–6].

В работах [2,3] была изучена в интервале 0.1–10⁶ Гц температурная трансформация частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$, а также диаграммы Коула–Коула для нелегированных пленок диоксида ванадия, причем измерения были проведены в температурном интервале $T = 273–373$ К. При интерпретации экспериментальных данных была использована комплексная эквивалентная электрическая схема образца, позволившая выявить в специально не легированных пленках VO_2 наличие двух типов зерен, различающихся электрическими свойствами. Было показано, что присутствие двух типов зерен определяет особенности механизма MSPT в пленках VO_2 . В настоящей статье внимание сосредоточено на получении ДС пленок диоксида ванадия, легированных изоэлектронными ванадием примесью (Ge) и донорными примесью (Mg), а также на изучении механизма их влияния на характеристики MSPT.

2. Образцы и методика эксперимента

При синтезе тонких пленок $\text{VO}_2:\text{Ge}$ и $\text{VO}_2:\text{Mg}$ был использован метод лазерной абляции, позволявший создавать на ситалловой (SiAl) подложке нанокристаллические пленки оксида ванадия толщиной 1000–2100 Å путем окисления паров металлического ванадия, магния и германия в потоке кислорода, продуваемого при давлении 10³ Па вблизи подложки площадью 1.2 см². Формирование плазменных факелов выполнялось воздействием на мишени из V, Ge и Mg лазерного импульса с длиной волны $\lambda = 1.06$ мкм и длительностью 25 нс. Поверхностная плотность лазерной энергии, приходящаяся в единицу времени на единицу площади, при фокусировке излучения в пятно размером 9 мм составляла 10⁸ Дж/(см² · с). Удельная проводимость в полупроводниковом состоянии пленочной структуры $\text{VO}_2:\text{Ge}$ составляла $0.143 \cdot 10^{-6}$ (Ом · м)⁻¹, а удельная проводимость пленочной структуры $\text{VO}_2:\text{Mg}$ составляла $0.21 \cdot 10^{-5}$ (Ом · м)⁻¹.

Исследования ДС и их температурных зависимостей выполнялись на диэлектрическом спектрометре марки „Alpha-Beta Impedance Analyzer“ фирмы Novocontrol Technologies. Образец исследуемой пленки, синтезированной на подложке, помещался между плоскими электродами диаметром 20 мм. Геометрическая емкость ячейки спектрометра — C_0 , ее величина определяется площадью электродов и толщиной образца. Измерялась амплитуда I_0 тока $I(t)$, протекавшего через образец перпендикулярно поверхности пленки при подаче эталонного синусоидального напряжения $U(t)$. Измерялась также разность фаз ϕ между колебаниями $U(t)$ и $I(t)$. С помощью конвертера эти данные с применением

разработанных фирмой Novocontrol Technologies компьютерных программ преобразовывались в данные о физических характеристиках образца ($\text{tg } \delta$, ϵ' , ϵ''). Измерения частотных зависимостей $\text{tg } \delta(f)$, $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ были выполнены в интервале от 0.1 Гц до 1 МГц, температура образца T изменялась в процессе измерений от –100 до +100 °С (от 173 до 373 К). Контроль элементного состава образцов и исследование профиля поверхности осуществлялись с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss EVO 40.

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены изображения пленок $\text{VO}_2:\text{Ge}$ и $\text{VO}_2:\text{Mg}$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Видна однородная мелкозернистая структура пленок без явно выраженного разделения зерен на отдельные совокупности, различающиеся по размерам зерен.

На рис. 2, *a* представлены частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ и диаграмма Коула–Коула для легированной германием пленки $\text{VO}_2:\text{Ge}$ при температуре 273 К: точки — результаты эксперимента, сплошные линии — результаты расчета (детали расчета см. далее). Рис. 2 показывает, что частотная зависимость $\text{tg } \delta(f)$, а также диаграмма Коула–Коула имеют, несмотря на однородность пленки по размерам зерен (рис. 1, *a*), три особенности: три максимума функции $\text{tg } \delta(f)$ на частотах $f_{0I} = 8 \cdot 10^4$ Гц, $f_{0II} = 2 \cdot 10^3$ Гц, $f_{0III} = 3$ Гц и соответственно три полуокружности на диаграмме Коула–Коула.

На рис. 2, *b* представлены частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ и диаграмма Коула–Коула для легированной магнием пленки $\text{VO}_2:\text{Mg}$ при температуре 273 К. Точки — результаты эксперимента, сплошные линии — результаты расчета (см. далее). На рисунке показано, что частотная зависимость $\text{tg } \delta(f)$ имеет один максимум на частоте $f_{0I} = 8 \cdot 10^3$ Гц, а также второй, высокочастотный, максимум, который выходит за пределы диапазона измерений диэлектрического спектрометра, поскольку частота второго максимума f_{0II} оказывается $> 10^6$ Гц. Диаграмма Коула–Коула также имеет одну полную полуокружность на низких частотах и часть второй полуокружности на высоких частотах.

На рис. 3 представлены температурные зависимости описанных ДС.

Легированная Ge пленка VO_2

Из рис. 3, *a* видно, что для пленки $\text{VO}_2:\text{Ge}$ все три максимума функции $\text{tg } \delta(f_0)$ ($f_{0I} = 80$ кГц, $f_{0II} = 2$ кГц и $f_{0III} = 3$ кГц) смещаются с повышением температуры в сторону высоких частот. Получены также петли температурного гистерезиса частотного положения максимумов $\text{tg } \delta(f_0)$, т.е. функции $f_{0I}(T)$ и $f_{0II}(T)$. Так

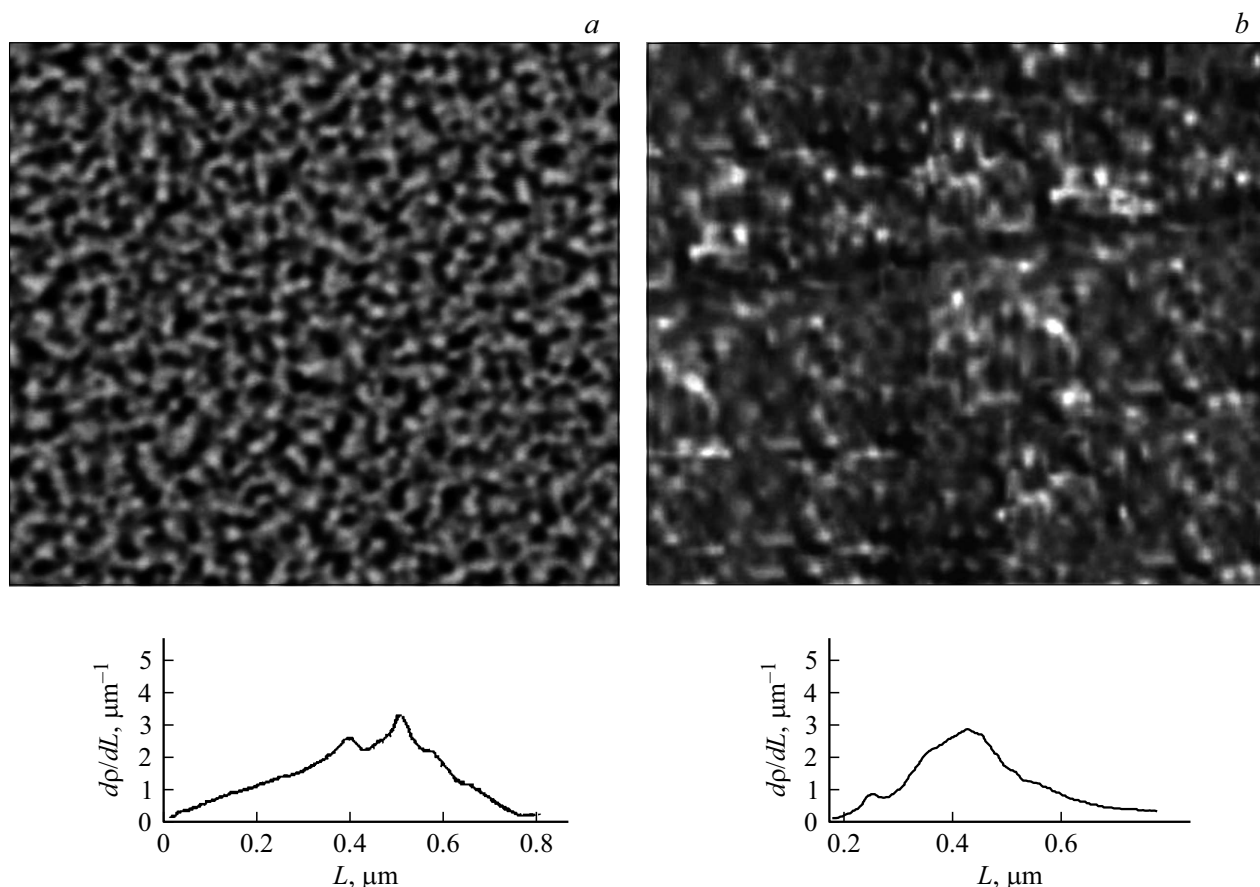


Рис. 1. Изображения пленок VO₂ легированной Ge (a) и легированной Mg (b), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, а также гистограммы распределения относительной доли ρ зерен в пленках по размерам L .

как положения максимумов функции $\text{tg } \delta(f)$ с ростом температуры выходят за пределы частотного диапазона диэлектрического спектрометра ($> 10^6$ Гц), высокотемпературные части петель регистрировались не путем слежения за частотой максимума, а путем регистрации температурной зависимости величины $\text{tg } \delta$ на фиксированной частоте. Для максимума I была выбрана частота $f = 10^5$ Гц, а для максимума II была выбрана частота $f = 10^4$ Гц. Петли гистерезиса строились в предположении линейной зависимости модуля $\text{tg } \delta$ от температуры, т. е. линейности функции $|\text{tg } \delta|(T)$. Оказалось, что петля температурного гистерезиса частотного положения максимума I функции $\text{tg } \delta(f)$ соответствует температуре фазового перехода $T_c = 340$ К, тогда как петля гистерезиса максимума II смещена в сторону высоких температур и для нее $T_c = 355$ К. При этом ширина петли гистерезиса для максимума с $T_c = 340$ К почти вдвое меньше ширины петли гистерезиса с $T_c = 355$ К. На вставке к рис. 3, a представлены петли температурного гистерезиса проводимостей $1/R_I$ и $1/R_{II}$, соответствующих частотным положениям максимумов I и II и связанных линейным образом с частотой максимумов (в предположении $C_a = \text{const}$ и $C_n = \text{const}$: $f_{0I} \propto (1/R_I)(C_a)^{-1}$ и $f_{0II} \propto (1/R_{II})(C_n)^{-1}$). Диаграмма Коула–Коула пленки

VO₂:Ge (рис. 3, a) содержит три полуокружности, параметры которых практически не меняются при изменении температуры в пределах 273–373 К. Следовательно, и электрические емкости зерен, определяющие вид диаграммы Коула–Коула, не зависят от температуры. Дело в том, что не зависящие от температуры радиусы окружностей диаграммы Коула–Коула определяются, как показывают расчеты, исключительно значениями емкостей зерен данной совокупности. Отсюда непосредственно следует, что температурный ход частотного положения максимумов функции $\text{tg } \delta(f)$ совпадает с температурным ходом проводимости $(1/R)$ совокупностей зерен.

Сравнивая вставки на рис. 3, a, можно сделать следующие предварительные заключения.

Совокупность слабо легированных зерен, соответствующая максимуму I, совершает структурный переход Пайерлса при стандартной для нелегированного VO₂ температуре $T_c = 340$ К. Совокупность легированных германием зерен пленки VO₂:Ge, соответствующая максимуму II, совершает структурный переход Пайерлса при более высокой температуре, $T_c = 355$ К, имея ширину петли гистерезиса, почти вдвое большую ширины петли для $T_c = 340$ К. Это указывает на рост ширины запрещенной зоны полупроводниковой фазы VO₂ при

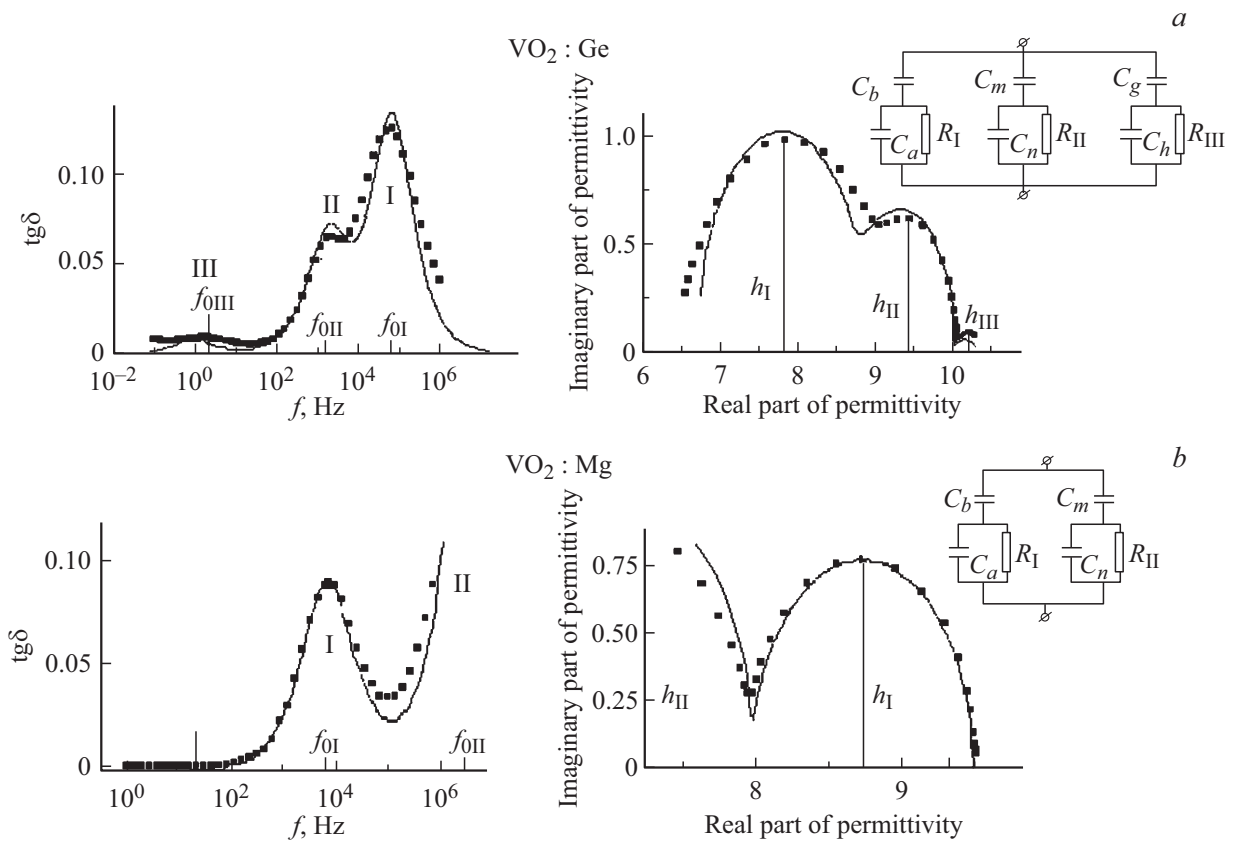


Рис. 2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ и характеристики Коула–Коула при температуре $T = 273$ К для пленок диоксида ванадия, легированных германием (а) и магнием (б). На вставках — эквивалентные электрические схемы, использованные для расчетов. Точки — результат эксперимента, сплошные линии — результат расчета. а: $\text{VO}_2:\text{Ge}$ — $C_b = 8.2$ пФ, $C_a = 16.8$ пФ, $R_1 = 142$ кОм, $C_m = 5.6$ пФ, $C_n = 13$ пФ, $R_2 = 5.7$ МОм, $C_h = 0.7$ пФ, $C_g = 0.6$ пФ, $R_3 = 200$ ГОм, $C_0 = 1.4$ пФ; б: $\text{VO}_2:\text{Mg}$ — $C_b = 8$ пФ, $C_a = 22$ пФ, $R_1 = 1$ МОм, $C_m = 5$ пФ, $C_n = 1.4$ пФ, $R_2 = 32$ кОм, $C_0 = 1.4$ пФ.

легировании и на присутствие размерных эффектов в самом процессе легирования (с учетом мартенситного характера MSPT в VO_2), что требует детального обсуждения (см. далее, разд. 5). Термическое поведение характеристик совокупности зерен пленки $\text{VO}_2:\text{Ge}$, соответствующей максимуму III (рис. 2, а), в настоящей работе не анализируется в связи с невозможностью получения достоверных экспериментальных данных относительно максимума III. Получению информации препятствует малая амплитуда максимума III, его большая ширина и слабая зависимость частотного положения от температуры.

Легированная Mg пленка VO_2

На рис. 3, б также представлены температурные зависимости ДС для пленки $\text{VO}_2:\text{Mg}$. Характерно, что, если при комнатной температуре второй дополнительный максимум $\text{tg}\delta(f)$ и вторая полуокружность отсутствуют в спектре (так как они расположены при высоких частотах, выходящих за пределы измерений спектрометра), то при понижении температуры пленки до значений $T = 233$ К эти особенности постепенно

проявляют себя. Петля температурного гистерезиса частотного положения основного максимума f_{0I} соответствует температуре фазового перехода $T_c = 340$ К и отвечает не легированным (или слабо легированным) зернам диоксида ванадия. Петля частотного положения второго дополнительного максимума f_{0II} не может быть измерена, так как его положение выходит за пределы частотного интервала спектрометра. Однако мы можем предположить, что данная петля должна быть расположена при температурах ниже $T_c = 340$ К. Предположение основано на том факте, что петля термического гистерезиса проводимости пленки $\text{VO}_2:\text{Mg}$, полученная на постоянном токе в планарной геометрии, соответствует пониженной температуре, $T_c = 320$ К. Здесь следует вновь подчеркнуть, что вид диаграммы Коула–Коула практически не зависит от температуры (рис. 3, б).

4. Обработка результатов на базе электрических эквивалентных схем

В работе авторов [3] при обработке экспериментальных данных частотной зависимости $\text{tg}\delta(f)$ нелегиро-

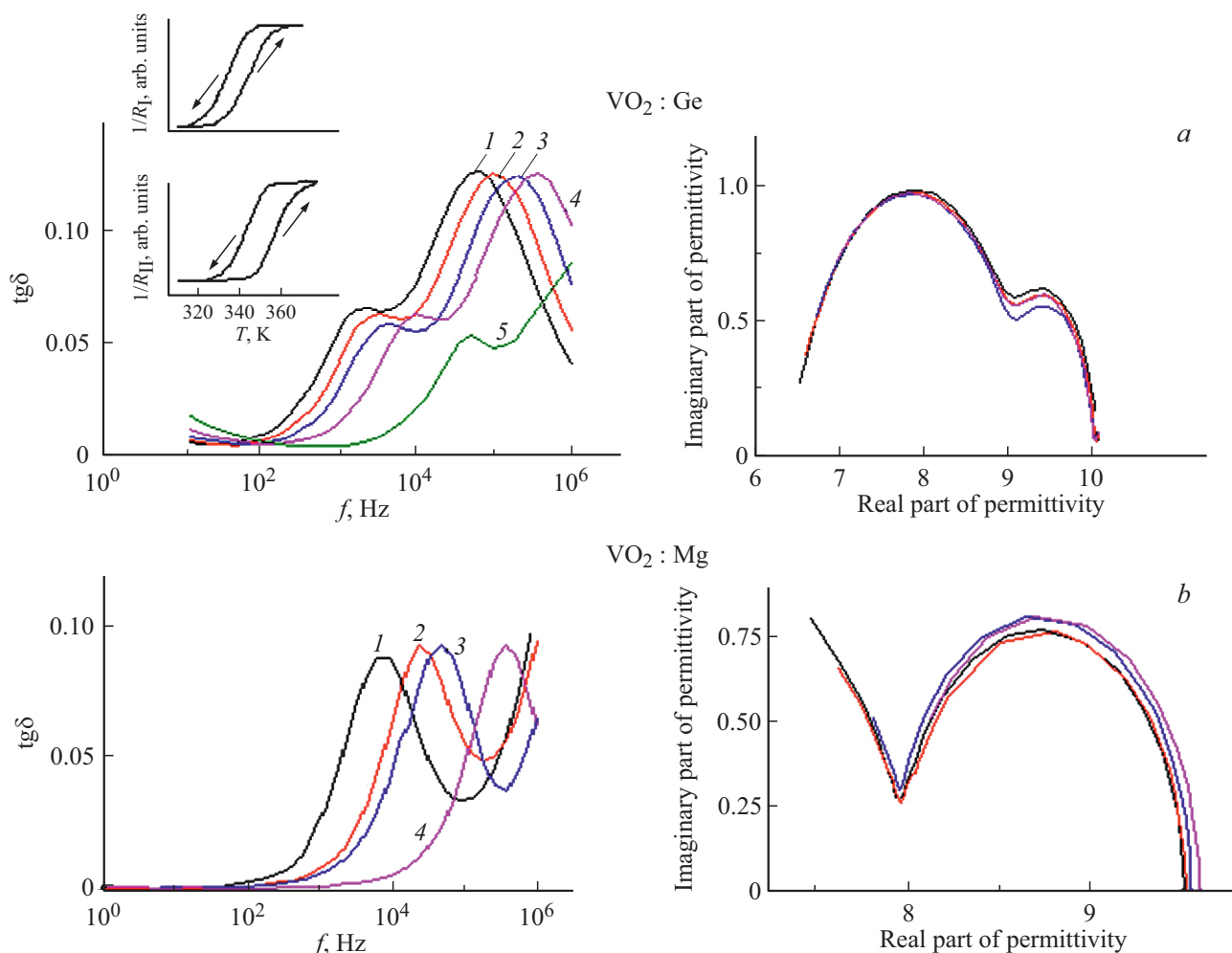


Рис. 3. Экспериментальные частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ и характеристики Коула–Коула для легированной германием ($\text{VO}_2:\text{Ge}$, *a*) и легированной магнием ($\text{VO}_2:\text{Mg}$, *b*) пленок при температурах: $T = 273$ (1), 293 (2), 313 (3), 333 (4), 353 К (5). *a*: на вставках — температурный гистерезис проводимостей $1/R_I$ и $1/R_{II}$.

ванной пленки VO_2 предполагалось, что эквивалентной схемой образца является сравнительно простая одноконтурная схема, включающая только три элемента (левая треть вставки к рис. 2, *a*). В ней $1/R$ (здесь $1/R$ вместо $1/R_I$) соответствует электрической проводимости пленки, C_a — электрической емкости пленки, C_b — электрической емкости подложки с бесконечно большим омическим сопротивлением. Расчеты частотных зависимостей, выполненные стандартным символическим методом на основе указанной одноконтурной схемы, позволяют получить [3] частотную зависимость $\text{tg}\delta(\omega)$, а также полуокружность на диаграмме Коула–Коула:

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

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

Выражения (1), (2) дают один максимум в частотной зависимости $\text{tg}\delta$ и одну полуокружность на диаграмме

Коула–Коула, параметры которой зависят только от емкостей C_a и C_b , но не зависят от проводимости $1/R$. Приравнивание нулю производной функции $\text{tg}\delta(f)$ по частоте показывает, что положение максимума f_0 на шкале частот прямо пропорционально проводимости пленки $1/R$. Анализ параметров схемы убеждает, что с уменьшением R максимум $\text{tg}\delta(f)$ сдвигается в сторону высоких частот практически без изменения его амплитудного значения.

Для исследованной в настоящей работе легированной германием пленки ($\text{VO}_2:\text{Ge}$) эксперименты, однако, показывают, что на частотной зависимости $\text{tg}\delta(f)$ наблюдаются три максимума и, кроме того, имеет место сложная структура диаграммы Коула–Коула в виде трех налагающихся друг на друга полуокружностей (рис. 2, *a*). В связи с этим анализ экспериментальных кривых в настоящей работе выполнялся на базе усложненной трехконтурной эквивалентной схемы. На вставке к рис. 2, *a* представлена схема, содержащая комплекс из трех описанных выше схем, включенных параллельно

друг другу. Физический смысл элементов предлагаемой усложненной схемы сводится к следующему: емкости C_a , C_n и C_h представляют собой электрические емкости совокупностей нелегированных и легированных зерен VO_2 , R_I , R_{II} и R_{III} — их усредненные по данной совокупности электрические сопротивления, а емкости C_b , C_m и C_g — суммарные электрические емкости трех частей подложки, на которых вперемешку располагаются зерна трех совокупностей с различными физическими свойствами.

Для легированной магнием пленки ($\text{VO}_2:\text{Mg}$) эксперименты показывают (рис. 2, *b*), что на частотной зависимости $\text{tg } \delta(f)$ наблюдается один максимум и, кроме того, в высокочастотной области наблюдается подъем как начальная часть второго дополнительного максимума. Диаграмма Коула–Коула также имеет две полуокружности. Расчет для этого случая проводился на базе двухконтурной схемы (см. вставку на рис. 2, *b*).

Обработка экспериментальных результатов на базе двухконтурной схемы и на базе усложненной трехконтурной схемы проводилась согласно алгоритму, подробно описанному для двухконтурной схемы в работе [3]. Разумеется, для трехконтурной схемы расчет дает более громоздкие, чем в [3], выражения, однако они также позволяют получить численными методами решения как для $\text{tg } \delta(f)$, так и для $\varepsilon''(\varepsilon')$. В настоящей работе нами получены расчетные максимумы на частотных зависимостях $\text{tg } \delta(f)$ и расчетные полуокружности для $\varepsilon''(\varepsilon')$ (сплошные линии на рис. 2). Хорошее согласие расчетных и экспериментальных кривых является, по нашему мнению, подтверждением правомочности применения предложенных эквивалентных схем для анализа экспериментальных результатов. Еще раз отметим, что форма и положение экспериментальных диаграмм Коула–Коула, как показывают опыты (см. рис. 3), не зависят от температуры, что говорит о неизменности емкостных параметров эквивалентных схем. Это означает, что максимумы функции $\text{tg } \delta(f)$ смещаются при повышении температуры в высокочастотную область (см. рис. 3) только благодаря росту $1/R$, т.е. частотное положение f_0 всех максимумов частотных зависимостей $\text{tg } \delta(f, T)$ прямо пропорционально проводимости $1/R$ соответствующих совокупностей зерен.

5. Обсуждение результатов

При высоких температурах ($T > T_c$) кристаллическая решетка диоксида ванадия находится в тетрагональной фазе (рис. 4). Она характеризуется тем, что все ионы ванадия расположены в центре октаэдрического кислородного каркаса, образуемого за счет $(\text{Ar})3d_{x^2-y^2}^1[4s^2(1)4p^0(3)3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^1(1)]$ -гибридизации иона V^{4+} . В круглых скобках указано число атомных орбиталей, верхние индексы означают числа электронов на них. В квадратные скобки заключены атомные

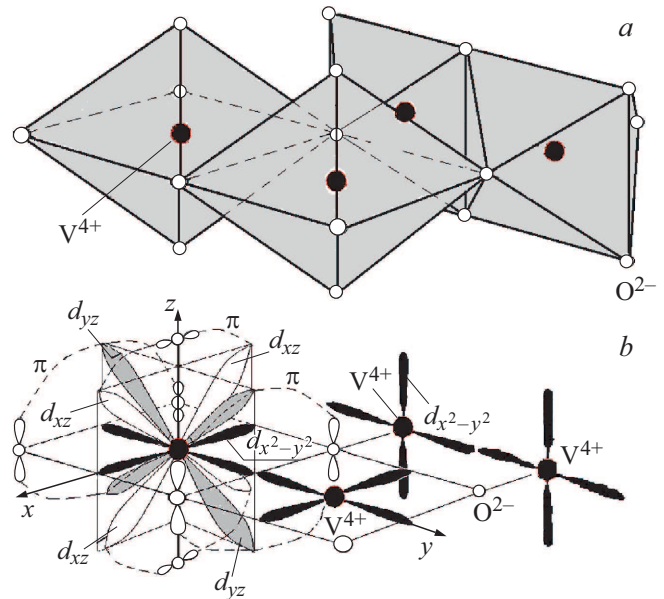


Рис. 4. Часть кристаллической решетки диоксида ванадия (координационное число ванадия — 6, кислорода — 3) и схема орбиталей, не участвующих в образовании каркаса решетки, но ответственных за формирование π - и d -зон.

орбитали, участвующие в гибридизации и создающие 6 гибридных орбиталей с 4 электронами на них. При этом ионы ванадия образуют вдоль тетрагональной оси линейные цепочки с периодом, равным длине ребра октаэдра. Вдоль этих цепочек в высокотемпературной тетрагональной фазе осуществляется электрическая проводимость. Проводимость осуществляется за счет единственного в каждом октаэдре электрона, расположенного на $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали. Электронный уровень, соответствующий данной орбитали, в бесконечной кристаллической решетке, энергетический спектр которой подчиняется циклическим условиям Борна–Кармана, расширяется в зону. Число уровней энергии в такой зоне совпадает с числом пиков одномерного потенциала, совпадающих с числом октаэдров вдоль цепочки и тем самым с числом электронов в зоне. Поскольку, согласно принципу Паули, электроны занимают уровни парами, половина уровней энергии зоны остается свободной. Поэтому имеет место металлоподобная проводимость материала вдоль тетрагональной оси, т.е. тетрагональная фаза VO_2 является металлической фазой. При понижении температуры ниже критической $T_c = 340 \text{ K}$ (67°C) кристаллическая решетка диоксида ванадия понижает симметрию от тетрагональной до моноклинной, причем одновременно вдвое увеличивается период решетки вдоль рутильной оси C_R . Это связано с тем, что соседние ионы ванадия, объединяя в σ -связь свои локализованные на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях электроны, (свободные от участия в формировании октаэдрического кислородного каркаса), образуют димеры. Удвоение периода одномерной цепочки приводит к образованию щели в энергетиче-

ском спектре [7] с образованием двух зон. Величина щели определяется численными значениями интегралов перекрытия орбиталей соседних октаэдров и интегралов переноса заряда между ними. Возникают верхняя ($3d_{\text{top}}$) и нижняя ($3d_{\text{bott}}$) хаббардовские подзоны, разделенные в VO_2 энергетически зазором в 2.5 эВ [7]. Таким образом, с понижением температуры вследствие образования димеров совершается MSPT при $T_c = 340$ К, обладающий термическим гистерезисом.

Легированная Ge пленка VO_2

При легировании диоксида ванадия германием ион Ge^{4+} , будучи изоэлектронным иону V^{4+} , замещает его в кристаллической решетке. Поэтому ион Ge^{4+} , занимая положение, как и V^{4+} , в центре основания кислородного октаэдра, ведет себя в решетке VO_2 аналогично иону V^{4+} , за исключением того, что он не в состоянии образовывать Ge–Ge-димеры. Дело в том, что, внедряясь в кристаллическую решетку, ион Ge^{4+} находится в состоянии $(\text{Ar})3d^{10}(5)[4s^2(1)4p^2(3)4d_{z^2}^0(1)4d_{xy}^0(1)]4d^0(3)$ -гибридизации. В квадратные скобки заключены атомные орбитали, участвующие в гибридизации и создающие 6 гибридных орбиталей с 4 электронами на них аналогично иону V^{4+} . Однако ион Ge^{4+} не имеет необходимого для образования димеров Ge–Ge одиночного электрона на $4d_{x^2-y^2}^0$ -орбитали (не участвующей в гибридизации, как и в случае иона V^{4+}). При этом ионы Ge^{4+} , внедряясь в решетку VO_2 , занимают парные позиции в соседних октаэдрах, уничтожая при легировании наименьшее по сравнению с непарным замещением число димеров V–V. Это обусловлено требованием минимума термодинамического потенциала. Основываясь на данных работы [8], замечаем, что ионный радиус Ge^{4+} равен 0.52 Å, что почти на 11% больше ионного радиуса V^{4+} , образующего димеры. Такое положение неизбежно приводит к значительным внутренним напряжениям кристаллической решетки. Например, при 3%-м легировании Ge каждая тридцатая кристаллическая ячейка находится в состоянии большого внутреннего напряжения сжатия.

Из сказанного вытекает первый возможный механизм наблюдавшегося роста T_c для совокупности зерен пленки $\text{VO}_2:\text{Ge}$, соответствующих максимуму II, а именно при легировании Ge рост внутренних напряжений сжатия вдоль рутильной оси C_R затрудняет термическое разрушение димеров V–V. Таким образом, рост напряжений увеличивает критическую температуру T_c , необходимую для достижения критического числа (18%) разрушенных димеров V–V, обеспечивающих структурный пайерлсовский переход из моноклинной в тетрагональную фазу [9]. Отметим, что рост T_c при наличии механических напряжений — хорошо известный для VO_2 эффект [10].

Обратим внимание на то, что из сказанного выше вытекает также существование второго, встречного, механизма влияния примеси на T_c , а именно: часть димеров благодаря легированию Ge оказывается отсутствующей,

что приводит к общему разрыхлению кристаллической решетки и тем самым к снижению T_c . Говоря более конкретно, заметим, что 1.5%-ое уменьшение числа пар V–V в решетке уменьшает усредненный интеграл перекрытия орбиталей и усредненный интеграл переноса электрона внутри пары V–V, фигурирующие в квантово-механическом решении задачи об энергетическом спектре одномерной цепочки ионов V^{4+} вдоль оси C_R кристалла VO_2 [7]. Уменьшение численных значений указанных интегралов приводит к подъему по энергии нижней хаббардовской подзоны ($3d_{\text{bott}}$), играющей роль валентной зоны кристалла [11]. Заметим, что положение π^* -зоны проводимости при этом практически не меняется, так как пустые $4d_{xz}^0(1)$ - и $4d_{yz}^0$ -орбитали иона Ge^{4+} продолжают, как и в случае иона V^{4+} , образовывать π -связи с $2p_z^2(1)$ -орбиталями ионов O^{2-} , не участвующими в формировании каркаса кислородного октаэдра. Из сказанного следует, что благодаря подъему по энергии нижней хаббардовской подзоны ($3d_{\text{bott}}$) имеет место уменьшение ширины запрещенной зоны и соответственно снижение T_c . Подчеркнем, что такое сужение E_g не связано с корреляционными эффектами, играющими важную роль в процессе уменьшения E_g . Два описанных выше механизма, будучи конкурирующими, практически полностью компенсируют результаты действия друг друга.

Имеется также третий возможный механизм роста T_c в $\text{VO}_2:\text{Ge}$, обусловленный отсутствием электронов на $4d_{x^2-y^2}^0$ -орбитали иона Ge^{4+} , а именно: в моноклинной фазе кристалла $\text{VO}_2:\text{Ge}$ открывается возможность захвата электронов из π^* -зоны проводимости на пустые $4d_{x^2-y^2}^0$ -орбитали ионов Ge^{4+} с одновременным формированием при этом пар Ge–Ge в низкотемпературной тетрагональной фазе. Такой захват уменьшает заселенность π^* -зоны проводимости и благодаря корреляционным эффектам приводит к повышению ее энергетического положения, т. е. к росту E_g и тем самым росту T_c . Одновременно из-за корреляционных эффектов при заселении $4d_{x^2-y^2}^0$ -орбитали ионов Ge^{4+} электронами понижается энергетическое положение валентной зоны, образованной теперь совместно из $3d_{x^2-y^2}^1$ -орбиталей иона V^{4+} и $4d_{x^2-y^2}^1$ -орбиталей иона Ge^{4+} . Кроме того, образование димеров Ge–Ge увеличивает среднее значение интегралов перекрытия орбиталей и интегралов переноса заряда [7] вдоль оси C_R , что дополнительно раздвигает по энергии верхнюю и нижнюю хаббардовские подзоны и способствует росту T_c . Другими словами, в основе данного механизма лежат „акцепторные“ свойства иона Ge^{4+} , обусловленные наличием у него свободной $d_{x^2-y^2}^0$ -орбитали, хотя этот ион и является изоэлектронным по отношению к иону V^{4+} . Налицо принципиальное отличие от ситуации с $3d_{x^2-y^2}^1$ -орбиталью иона V^{4+} , где изначально располагается один электрон, обеспечивающий σ -связь с аналогичным ионом в соседнем октаэдре при формировании димеров V–V.

Таким образом, в случае легирования пленки диоксида ванадия Ge основным механизмом влияния примеси Ge на T_c является третий из описанных выше механизмов, обусловленный акцепторными свойствами иона Ge^{4+} .

Легированная Mg пленка VO_2

При легировании диоксида ванадия магнием возможны, строго говоря, два варианта внедрения иона Mg^{2+} в решетку VO_2 .

В первом варианте ион магния замещает ион ванадия. Ион магния в таком варианте ведет себя в решетке VO_2 аналогично иону V^{4+} , за исключением того, что он не в состоянии образовывать димеры Mg–Mg. Дело в том, что, внедряясь в кристаллическую решетку на место иона ванадия, ион магния обязан находиться в состоянии $1s^2(1)2s^2(1)2p_z^2(1)2p_y^2(1)[2p_x^2(1)3s^2(1)3p^0(3)3d_{z^2}^0(1)]3d^0(4)$ -гибридизации. В квадратные скобки заключены атомные орбитали, участвующие в гибридизации и создающие 6 гибридных орбиталей с 4 электронами на них аналогично иону V^{4+} . Нулевые индексы у орбиталей, стоящих справа от квадратных скобок, показывают, что, в отличие от иона V^{4+} , ион Mg^{4+} не имеет электронов на атомных $3d^0$ -орбиталях поэтому орбиталь $d_{x^2-y^2}$ не имеет одиночного электрона, необходимого для образования димеров Mg–Mg. При этом ионы магния, так же как и ионы германия, замещая V^{4+} , должны занимать парные позиции в соседних октаэдрах, уничтожая меньшее по сравнению с непарным расположением число димеров V–V, что диктуется условием минимума термодинамического потенциала. В соответствии с работой [8] укажем, что ионный радиус иона V^{+4} равен 0.5 Å, что превышает радиус иона Mg^{+2} (0.4 Å), вынужденного, находясь в центре основания октаэдра, отдавать при указанном замещении 4 электрона на создание 6 гибридных орбиталей для формирования кристаллического каркаса.

Из сказанного вытекает первый возможный механизм, объясняющий уменьшение T_c (а не рост, как в $VO_2:Ge$) для совокупности зерен, соответствующих максимуму II ДС пленки $VO_2:Mg$. Он обусловлен наличием напряжений растяжения (а не сжатия, как в случае пленки $VO_2:Ge$), что приводит для пленки $VO_2:Mg$ к противоположному по сравнению с $VO_2:Ge$ результату в виде уменьшения T_c , так как радиус иона Mg^{+2} (0.4 Å) меньше радиуса иона V^{+4} (0.5 Å). Сказанное подтверждает простейший опыт по изгибу металлической подложки с нанесенными на обе ее стороны пленками VO_2 : в пленке, расположенной со стороны малого радиуса кривизны, возникают напряжения сжатия, тогда как с противоположной стороны — напряжения растяжения. В результате оказывается, что для меньшего радиуса кривизны T_c выше, чем T_c ненапряженной пленки, тогда как со стороны большего радиуса кривизны T_c ниже, чем T_c ненапряженной пленки.

Существует также второй механизм влияния примеси Mg на T_c : часть димеров благодаря легированию Mg оказывается, как и в $VO_2:Ge$, отсутствующей, что приводит к уменьшению средних значений интегралов перекрытия внутри димеров и интегралов переноса заряда вдоль оси C_R , в результате снижается T_c , так как уменьшение значений интегралов приводит к подъему по энергии нижней хаббардовской подзоны. Положение π^* -зоны практически не меняется, так как пустые $3d_{xz}^0(1)$ - и $3d_{yz}^0$ -орбитали иона магния продолжают, как и в случае V^{4+} , образовывать π -связи с $2p_{pz}^2(1)$ -орбиталями ионов O^{2-} , не участвующими в формировании кислородного каркаса. Таким образом, имеет место уменьшение ширины запрещенной зоны и соответственно снижение T_c .

Относительно третьего механизма изменения T_c , обусловленного отсутствием электронов на $3d_{x^2-y^2}^0$ -орбитали иона магния, можно сказать, что захват на эти орбитали электронов из зоны проводимости благодаря возможности формирования в тетрагональной фазе димеров Mg–Mg не исключен. Возникающий при этом дефицит электронов в π^* -зоне компенсируется отдачей в нее пары электронов с $2p_z^2(1)$ - или с $2p_{y^2}(1)$ -орбитали иона магния, не участвующей в гибридизации и играющей, таким образом, роль донора электронов. Донорные свойства иона магния при отдаче электронов в π^* -зону проводимости играют главенствующую роль в процессе понижения T_c , что обусловлено сильными корреляционными эффектами, приводящими к понижению энергии π^* -зоны при ее заселении электронами.

Во втором варианте внедрения иона магния в решетку VO_2 ион Mg^{+2} замещает ион кислорода, создавая в решетке структуру, подобную ортованадату магния: $Mg_3(VO_4)_2$ [12]. При этом ион Mg^{2+} , занимая позицию в одном из узлов основания октаэдра с координационным числом 3, должен создавать три гибридные орбитали, содержащие 4 электрона. При этом он отдает 4/3 электронной плотности на каждую гибридную орбиталь и совместно с 2/3 электронной плотности на каждой гибридной орбитали иона V^{4+} создает устойчивые σ -связи решеточного каркаса. Для этого ион Mg должен находиться в состоянии $1s^2(1)2s^2(1)2p^4(2)[2p_x^2(1)3p^2(1)3p^0(1)]3p^0(2)3d^0(5)$ -гибридизации. Сравнение ионного радиуса иона кислорода (0.15 Å), отдающего 4 электрона на создание валентных σ -связей кристаллического каркаса, с ионным радиусом иона магния (0.5 Å), играющего при замещении аналогичную роль [8], указывает на возможность возникновения напряжения сжатия, приводящего к росту T_c . Однако, как и в первом варианте, этот возможный рост T_c компенсируется донорными свойствами иона магния благодаря его способности отдавать электроны в π^* -зону проводимости с орбиталей $2p_y^2(1)$ или $2p_z^2(1)$ и понижению ее энергетического положения за счет сильных корреляционных эффектов. Что касается других

механизмов роста T_c , они при замещении ионом магния иона кислорода отсутствуют.

6. Заключение

Резюмируя, сформулируем основные результаты настоящей работы.

Выявлены механизмы воздействия примесей Ge и Mg на процесс MSPT в тонких пленках такого сильно-коррелированного материала, как диоксид ванадия. Суть выявленных механизмов влияния примесей Ge и Mg на параметры мотт-пайерлсовского фазового перехода в пленках VO_2 состоит в следующем. Примесные ионы Ge захватывают электроны из π^* -зоны и уменьшают в ней концентрацию носителей заряда. Благодаря корреляционным эффектам, определяющим процесс протяженного по температуре перехода Мотта, при опустошении π^* -зоны происходит ее подъем по шкале энергий, что сопровождается увеличением ширины запрещенной зоны E_g и, как следствие, ростом критической температуры T_c структурного перехода Пайерлса. Примесные ионы Mg, наоборот, будучи донорами, поставляют электроны в π^* -зону проводимости и увеличивают в ней концентрацию носителей заряда. Благодаря корреляционным эффектам происходит опускание π^* -зоны по шкале энергий, что сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны E_g и, как следствие, понижением критической температуры T_c совершения структурного перехода Пайерлса.

Вскрыты новые уникальные возможности, создаваемые методом диэлектрической спектроскопии для исследования тонких пленок соединений сильно-коррелированных материалов. Методы диэлектрической спектроскопии позволяют экспериментально разделить изучение свойств „перемешанных“ в процессе синтеза зерен легированных пленок диоксида ванадия по группам кристаллитов, сильно и слабо легированных примесями. Такое разделение осуществляется путем изучения возникающих при легировании дополнительных максимумов частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ и дополнительных полуокружностей на диаграммах Коула–Коула. В случае легирования германием в ДС появляются дополнительные низкочастотные максимум и полуокружность, а в случае легирования магнием — дополнительные высокочастотные максимум и полуокружность. Методы диэлектрической спектроскопии позволяют также проводить экспресс-анализ электрофизических свойств легированных пленок, зерна которых обладают фазовым переходом. Для выполнения такого анализа необходимо убедиться в отсутствии температурной зависимости параметров диаграмм Коула–Коула, после чего следует построить петли температурного гистерезиса частотного положения максимумов функции $\text{tg } \delta(f)$ и по характеристикам петель определить критические температуры MSPT для каждого типа зерен. Сравнение ширины петель

гистерезиса позволяет, помимо этого, сделать заключение о наличии мартенситного характера фазового перехода, т.е. о селективном легировании зерен разного размера. Сравнение температурной протяженности ветвей петель различных максимумов позволяет судить о полуширине функции распределения по размерам групп легированных и нелегированных кристаллитов, а анализ асимметрии петель дает возможность судить о степени связи между ширинами элементарных петель и температурами равновесия фаз для легированных и нелегированных совокупностей зерен.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Kremer, A. Schonhals. *Broadband dielectric spectroscopy* (Springer, Berlin–Heidelberg, 2003).
- [2] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, А.А. Кононов, М.Э. Пашкевич, И.О. Попова, Е.Б. Шадрин. Письма ЖТФ, **45** (11), 44 (2019).
- [3] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ЖТФ, **89** (12), 1884 (2019).
- [4] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП, **46** (4), 439 (2012).
- [5] И.Н. Гончарук, А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТТ, **55** (1), 147 (2013).
- [6] A.V. Il'inskiy, V.Y. Davydov, R.A. Castro, O.E. Kvashenkina, M.E. Pashkevich, E.B. Shadrin. Tech. Phys. Lett., **39** (8), 705 (2013).
- [7] А.В. Ильинский, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. НТВ СПбГПУ, ФМН, **10** (3), 9 (2017).
- [8] Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко. Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, **46** (6), 363 (2008).
- [9] W.W. Li, Q. Yu, J.R. Liang, K. Jiang, Z.G. Hu, J. Liu, H.D. Chen, J.H. Chu. Appl. Phys. Lett., **99**, 241903 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3665626>
- [10] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Фазовый переход металл–полупроводник и его применение* (Л., Наука, 1979).
- [11] A.V. Ilinskiy, O.E. Kvashenkina, E.B. Shadrin. Smart Nanocomposites, **7** (1), 69 (2016).
- [12] А.И. Волков, И.М. Жарский. *Большой химический справочник* (Современная шк., 2005). ISBN 985-6751-04-7

Редактор Л.В. Шаронова

Dielectric spectroscopy and mechanism of the semiconductor-metal phase transition in VO₂:Ge and VO₂:Mg films

A.V. Ilinskiy¹, R.A. Castro², M.E. Pashkevich³,
E.B. Shadrin¹

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² Herzen State Pedagogical University of Russia,

191186 St. Petersburg, Russia

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

195251 St. Petersburg, Russia

Abstract In the range 0.1–06 Hz, the frequency dependences of the dielectric loss tangent $\tan\delta(f)$ are obtained, as well as the Cole–Cole diagrams for germanium and magnesium doped vanadium dioxide films. The measurements were carried out at different temperatures in the range 173–373 K. At room temperature for VO₂:Ge films in frequency dependence $\tan\delta(f)$ an additional (compared with undoped films) maximum at low frequencies was found. Also an additional semicircle in the Cole–Cole diagram was detected. For VO₂:Mg films, similar additional features of the dielectric spectra appeared at high frequencies. It is shown that the form of the Cole–Cole diagrams for all films is practically independent of temperature in the indicated temperature range, while the frequencies corresponding to the maxima $\tan\delta(f)$ increase with increasing temperature. To interpret the data of dielectric spectroscopy, a combined equivalent electrical circuit of a film sample is discussed. The mechanisms of the influence of Ge and Mg impurities on the characteristics of the complex Mott–Peierls semiconductor–metal phase transition are established.