08,04,16

Изменение при легировании хромом структуры диэлектрических спектров пленок диоксида ванадия

© А.В. Ильинский¹, Р.А. Кастро², В.А. Климов¹, А.А. Кононов², Е.Б. Шадрин¹

 ¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
² Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 7 марта 2025 г. В окончательной редакции 9 марта 2025 г. Принята к публикации 10 марта 2025 г.

Показано, что увеличение степени легирования хромом тонких пленок VO₂ приводит к понижению частот особенностей их диэлектрических спектров и к повышению температуры фазового перехода полупроводник-металл. На основании формулы Дебая выполнены расчеты параметров диэлектрических спектров с привлечением функции Гавриляка-Негами. Проведен макроскопический и микроскопический анализ механизма формирования особенностей экспериментальных диэлектрический спектров. Выявлена роль Cr-Cr-димеров повышенной прочности в формировании спектров сильно легированной пленки VO₂:Cr.

Ключевые слова: тонкие пленки VO₂, диэлектрические спектры.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60556.48-25

1. Введение

Настоящая работа посвящена изучению механизма диэлектрического отклика пленок VO_2 на воздействие в частотном диапазоне 1 Hz-10 MHz внешнего синусоидального электрического поля. Речь идет о применении методов диэлектрической спектроскопии к исследованию тонких пленок как чистого диоксида ванадия, так и пленок, легированных таким переходным металлом, как Cr.

Поскольку в диэлектрической спектроскопии экспериментально измеряемыми величинами являются частотные зависимости тока смещения I(f) и угла $\psi(f)$ между векторами напряжения и тока, то для идеального диэлектрика угол ψ не зависит от частоты и равен $\psi = \pi/2$ на всех используемых в диэлектрической спектроскопии частотах $(10^{-3}-10^8 \text{ Hz})$. Отсюда следует, что для каждой частоты колебаний зондирующего напряжения колебания тока смещения опережают по фазе колебания напряжения на 90°. В то же время для неидеального диэлектрика угол $\psi(f)$ зависит от частоты и оказывается меньшим 90° на величину $d(f) = \pi/2 - \psi(f)$. На практике при анализе экспериментальных диэлектрических спектров (ДС) используется безразмерная величина tg $\delta(f)$, равная отношению вектора тока дрейфа носителей заряда к вектору тока смещения. Так как ток дрейфа сопровождается потерями энергии, то величину tg $\delta(f)$ принято называть тангенсом угла диэлектрических потерь.

Современная диэлектрическая спектроскопия использует промышленные диэлектрические спектрометры с высокой чувствительностью, которые оснащены компьютерами с разнообразным программным обеспечением. На основе измеренных величин I(f) и tg $\delta(f)$ с помощью используемых в спектрометрах программ вычисляются: частотные зависимости комплексного импеданса $z^*(f)$, комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(f)$, электрической емкости ячейки с образцом и т.п. Полученные спектры допускают свое перестроение путем исключения частоты f как параметра, что позволяет получить, например, зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' от ее вещественной части ε' , т.е. функцию $\varepsilon''(\varepsilon')$, позиционируемой в литературе как диаграмма Коула-Коула. Такая функция хотя и не содержит новой информации, но делает более наглядными некоторые особенности регистрируемых ДС.

Диоксид ванадия обладает, как известно [1,2,3], фазовым переходом (ФП) полупроводник-металл при температуре 67 °C. При охлаждении ниже 67 °C в нем совершается структурный ФП, причем упругие напряжения, сопровождающие такой переход, приводят к разрушению макроскопических кристаллических образцов VO₂. В то же время тонкие пленки диоксида ванадия свободны от этого "недостатка", что делает пленки VO2 актуальными для конструирования на их основе различных прикладных устройств, а легирование изменяет характеристики ФП, позволяя подбирать параметры этого перехода под решение конкретных технических задач. Экспериментальные данные, получаемые с помощью метода диэлектрической спектроскопии, позволяют с высокой точностью предсказать поведение в составе прикладных устройств различного рода сенсоров физических величин [4], высокоскоростных систем запоминания и обработки информации [5], а также фемтосекундных



Рис. 1. Образец VO₂:Cr(1%). Представлены частотные зависимости мнимой $\varepsilon''(a)$ и действительной $\varepsilon'(b)$ частей диэлектрической проницаемости, а также диаграммы КК $\varepsilon''(\varepsilon')(c)$ для различных температур в интервале 60–100 °C. Также представлены частотные и температурные зависимости производной по частоте от особенностей мнимой части $\varepsilon''(f)$ диэлектрической проницаемости (d) и, кроме того, показаны температурные зависимости частотного положения основного максимума 1 и слабовыраженного максимума 2 (e). На рис. 1, f показана петля температурного гистерезиса частотного положения $f_{max1}(T)$ доминирующего в спектре максимума 1.

устройств защиты широкодиапазонных матриц приема оптических изображений [6].

2. Методика эксперимента

Нанокристаллические пленки VO₂:Сг толщиной 80 nm были синтезированы на подложках из оптической слюды толщиной 40 μ . Процесс синтеза осуществлялся методом лазерной абляции [7]. Тонкие поликристаллические пленки диоксида ванадия V_{1- γ}Cr_{γ}O₂ были синтезированы методом одновременного лазерного напыления из мишеней металлического V (99.9%) и металлического Сг (99.9%) в атмосфере кислорода при температуре 750–900 К. О степени легирования (γ) судили по относительному времени испарения каждой из мишеней. В статье представлены результаты измерений, полученные, как для слабо легированных пленок VO₂, так и для пленок, сильно легированных хромом (1 at.%, 3 at.%).

Диэлектрические измерения были выполнены на спектрометре "Concept-81". Исследуемая пленка помещалась в ячейку спектрометра, изготовленную в виде плоского конденсатора. Емкость пустой ячейки $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ (S — площадь электродов, d — толщина слюды) была равна 27 pf. Измерения выполнялись в частотном диапазоне $f = 10^{-1} - 10^7$ Hz. ДС изучались в диапазоне 55–100 °C

при фиксированных температурах, изменявшихся с шагом 5 $^\circ\mathrm{C}.$

В настоящей статье раздельно представлены частотные зависимости действительной $\varepsilon'(f)$ и мнимой $\varepsilon''(f)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости ε^* образца. Для удобства анализа ДС результаты экспериментального определения $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$ были также перестроены в виде диаграмм Коула-Коула: $\varepsilon''(\varepsilon')$.

3. Результаты эксперимента

3.1. Образец VO₂:Cr(1%)

На рис. 1, *а* представлены полученные при различных температурах частотные зависимости мнимой $\varepsilon''(f)$ части диэлектрической проницаемости пленочного образца диоксида ванадия, слаболегированного хромом (VO₂:Cr(1%)). На этих зависимостях четко наблюдается один максимум (№ 1), расположенный в области частот $f = 10^2 - 10^6$ Hz. Значение функции $\varepsilon''(f)$ в максимуме составляет $\varepsilon''(f_{max}) = 0.85$. С ростом температуры максимум смещается в сторону высоких частот. При росте температуры в диапазоне от 60 до 75 °C частотное положение максимума функции $\varepsilon''(f)$ резко сдвигается в сторону высоких частот 5.3 kHz до 1 MHz, причем

численное значение его величины при изменении частоты практически не меняется.

На рис. 1, *b* представлены частотные зависимости вещественной $\varepsilon'(f)$ части диэлектрической проницаемости пленочного образца VO2:Cr(1%). Здесь четко наблюдается одна ступенька функциональной зависимости $\varepsilon'(f)$, которая при $T = 60 \,^{\circ}\text{C}$ располагается своей средней частью на частоте $f_{\text{max}} = 1.3 \text{ kHz}$. С ростом температуры в интервале 60-65 °С частота, на которой расположена ступенька функции $\varepsilon'(f)$, монотонно возрастает без резких изменений от 1.3 kHz до 10 kHz. Однако в интервале температур 65-80°С (кривые 4, 6 рис. 1, b) середина ступеньки ускоренно смещается в сторону высоких частот и при 100 °C располагается уже при 1 MHz. При понижении температуры приведенные на рис. 1, а и в особенности ДС возвращаются в свое исходное положение на частотной шкале, но с запаздыванием по температуре на 10°C по отношению к их положению при нагреве.

Более определенно и с большей точностью проследить за температурной трансформацией ДС образца VO₂:Cr(1%) удается путем дифференцирования по частоте f функции $\varepsilon''(f)$. Результат дифференцирования частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости представлен на рис. 1, d. Обращает на себя внимание выявление при T = 60 °C новой (No 2) довольно слабой особенности ДС, расположенной на частоте 15 kHz. С ростом температуры эта особенность "тонет" в набегающем на нее максимуме No 1.

На рис. 1, с приведены диаграммы Коула-Коула, то есть функции $\varepsilon''(\varepsilon')$, в области частот, соответствующих расположению особенности № 1. Они представляют собой искаженные полуокружности, вид которых слабо зависит от температуры во всем использованном температурном интервале. При этом "высота" полуокружности $\varepsilon'' = 0.85$ оказывается меньше ее "радиуса" $[\varepsilon'(f = 0) - \varepsilon''(f = \infty)]/2 = 1.2$.

Рис. 1, *е* демонстрирует ход нагревных ветвей двух особенностей ДС. На рис. 1, *f* построена петля температурного гистерезиса частотного положения $f_{\max 1}(T)$ максимума $\varepsilon''(f)$ (№ 1). Ее "центр тяжести" приходится на температуру $T_c = 75 \,^{\circ}$ С.

3.2. Образец VO₂:Cr(3%)

Для образца VO₂:Cr(3%) на эксперименте наблюдаются следующие особенности ДС. Для мнимой $\varepsilon''(f)$ части диэлектрической проницаемости наблюдаются два максимума No 1 и No 2 зависимости $\varepsilon''(f)$ (рис. 2, *a*). При $T = 55 \,^{\circ}$ C они располагаются вблизи друг от друга на частотах $f_{\text{max}} = 10^3 - 10^4$ Hz. C ростом температуры максимумы раздвигаются по частоте, причем в интервале 55–65 °C частота, на которой расположен максимум No 2, монотонно увеличивается от 10⁴ Hz до 0.9 MHz, причем в интервале температур 65–80 °C (кривые 4, 6 рис. 2, b) этот максимум резко смещается в

сторону высоких частот, так что при 80°С он располагается уже при 8 MHz. Частотное положение максимума № 1 практически не меняется с температурой.

На частотной зависимости вещественной $\varepsilon'(f)$ части диэлектрической проницаемости наблюдается две ступеньки (№ 1 и № 2), расположенные своей средней частью в области частот $f = 10^3 - 10^6$ Hz (рис. 2, b). При этом если при T = 55 °C ступенька № 2 едва "угадывается", то при $T = 80 \,^{\circ}\text{C}$ она уже видна весьма четко (рис. 2, b). С ростом температуры обе ступеньки смещаются в сторону высоких частот, однако ступенька № 1 смещается незначительно, тогда как ступенька № 2 смещается очень сильно. Так с увеличением ростом температуры от 60 до 80°С частота расположения ступеньки № 2 резко увеличивается от 10 kHz до 5 MHz. Более определенно проследить за температурной трансформацией ДС образца VO₂:Cr(3%) можно, как и в предыдущем случае, взяв производные от ДС по частоте. Результат дифференцирования частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости представлен на рис. 2, d. Здесь также обращает на себя внимание более четкое выявление достаточно слабых, но вполне различимых особенностей ДС, коррелирующих с максимумами 1, 2 (рис. 2, a).

Диаграммы Коула-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ представляют собой искаженные полуокружности (рис. 2, *c*). Хорошо видно, что при T = 60 °C появляется вторая полуокружность, которая при T = 80 °C становится ярко выраженной. Форма полуокружностей слабо зависит от температуры, причем "высоты" полуокружностей при любой температуре из использованного диапазона меньше их "радиусов".

На рис. 2, *е* приведены нагревные ветви петли гистерезиса частотного положения двух особенностей ДС. На рис. 2, *f* построена петля температурного гистерезиса частотного положения $f_{\max 2}(T)$ высокочастотного максимума $\varepsilon''(f)$. "Центр тяжести" данной петли приходится на температуру $T_c = 67 \,^{\circ}$ С.

4. Результаты расчетов ДС

Экспериментально измеренные кривые свидетельствуют о наличии в ДС двух особенностей (двух максимумов ε'' и двух ступенек ε'), как это показано на рис. 1, 2. Поэтому их описание выполнено на основе наличия в образце двух типов релаксаторов с характерными временами τ_1 и τ_2 . В этом случае комплексная диэлектрическая проницаемость ε^* имеет, вид [8]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta \varepsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)} + \frac{\Delta \varepsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)}, \qquad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$ — угловая частота.

В качестве примера на рис. З представлены результаты расчета ДС для образца VO₂:Cr(3%). Сплошные кривые графиков функций $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$, а также соответствующая им диаграмма Коул-Коула, построены по



Рис. 2. Образец VO₂:Cr(3%). Частотные зависимости мнимой $\varepsilon''(a)$ и действительной $\varepsilon'(b)$ частей диэлектрической проницаемости, а также диаграммы КК $\varepsilon''(\varepsilon')(c)$ для температур в интервале 55–80°С. Кроме того, представлены частотные и температурные зависимости производной по частоте особенностей мнимой части $\varepsilon''(f)$ диэлектрической проницаемости (d) и температурные зависимости частотного положения основного максимума № 1, а также слабо выраженного максимума № 2 (e). Петля температурного гистерезиса частотного положения $f_{max2}(T)$ максимума № 2 показана на рис. 2, f.

формуле (1). Параметры формулы Дебая (1) подобраны так, чтобы расчетные кривые соответствовали экспериментальным кривым, полученным при $T = 60 \,^{\circ}\text{C}$ (*a*) и $80 \,^{\circ}$ (*b*) (до и после ФП полупроводник-металл). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что описание Дебая качественно объясняет вид ДС. Детальное сравнение расчета с экспериментом показывает, однако, что максимумы и ступеньки на экспериментальных кривых шире, чем на расчетных кривых, а экспериментальные диаграммы КК не представляют собой правильных полуокружностей.

Определенное несоответствие между экспериментальными и расчетными данными естественным образом обусловлено, по нашему мнению, тем, что реальный образец содержит набор отдельных релаксаторов с различными, но близкими друг к другу временами релаксации с численными значениями, распределенными в узких пределах вблизи значения времени релаксации каждого типа релаксаторов. Другими словами, имеет место распределение численных значений времен релаксации в узком интервале вариации плотности распределения времен. В то же время несколько разных типов релаксаторов должны проявляться на эксперименте в виде нескольких максимумов функции $\varepsilon''(f)$, нескольких ступенек функции $\varepsilon'(f)$, а также нескольких полуокружностей на диаграмме КК, различной формы и ширины. То есть наличие набора отдельных релаксаторов с

близкими временами релаксации проявится для каждого типа релаксаторов как в виде искажения формы кривых $\varepsilon'(f)$, $\varepsilon''(f)$, так и вида полуокружностей на диаграмме КК. Для учета подобного рода искажений в литературе [10,11] представлен специально разработанный метод анализа, в котором в соответствии с выражением:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \qquad (2)$$

в рассмотрение вводится функция $G(\tau)$ распределения временной плотности релаксаторов по временами релаксации для каждого типа релаксаторов. В качестве такой уточняющей описание Дебая функции в расчетах используется, например, функция Гавриляка-Негами (ГН) [9]. Параметры функции ГН отражают, как известно, усредненное положение значений времен релаксаторов на временной шкале ($\tau_{\rm HN}$), а также степень разброса ($\alpha_{\rm HN}$) и неоднородность ($\beta_{\rm HN}$) распределения релаксаторов по временам релаксации.

Достичь лучшего согласия результатов расчета ДС с результатами их измерений можно, варьируя параметры функции ГН. На рис. 3 в качестве примера наряду с рассчитанными по формуле (1) ДС (сплошные кривые) приведены ДС, "корректированные" функцией ГН по формуле (2) с целью лучшего соответствия эксперименту (пунктирные кривые). Видно, что ступенька $\varepsilon'(f)$



Puc. 3. Результаты расчетов ДС для образца VO₂:Cr(3 %): *a* — при температуре *T* = 60 °C (ниже температуры ΦΠ полупроводникметалл), *b* — при температуре *T* = 80 °C (выше температуры ΦΠ полупроводник-металл). $\varepsilon_{\infty} = 2$, $\Delta \varepsilon_1 = 6.2$, $\Delta \varepsilon_2 = 2$. Сплошные кривые — расчеты по формуле (1), пунктирные кривые — расчеты по формуле (2). (*G* τ) — функция Гвриляка-Негами [9] с параметрами: $\tau_{\text{HN1}} = 10.6 \cdot 10^{-5}$ s, $\alpha_{\text{HN1}} = 0.9$, $\beta_{\text{HN1}} = 0.9$, $\tau_{\text{HN2}} = 4 \cdot 10^{-6}$ s, $\alpha_{\text{HN2}} = 0.9$, $\beta_{\text{HN2}} = 0.9$ (*a*) и $\tau_{\text{HN1}} = 10.6 \cdot 10^{-5}$ s, $\alpha_{\text{HN1}} = 0.9$, $\beta_{\text{HN2}} = 0.9$ (*b*).

"недебаевского" ДС шире, максимум $\varepsilon''(f)$ меньше, а форма полуокружности $\varepsilon''(\varepsilon')$ искажена. Таким образом, после достижения в результате подгонки хорошего согласия результатов расчета по формуле (2) с данными диэлектрических измерений можно по величинам этих параметров (см. подпись к рис. 3) судить о форме функции $G(\tau)$ распределения релаксаторов по временам релаксации.

Обсуждение полученных результатов

Мы считаем, что частотное положение максимумов $\varepsilon''(f)$, ступенек $\varepsilon'(f)$, а также форма полуокружностей на диаграммах Коула-Коула в наших образцах физически обусловлены характеристиками конкретного типа релаксаторов, а именно временем релаксации массива свободных электронов. Характерными временем релаксации в такой интерпретации является время максвелловской релаксации $\tau_{\rm M} = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma$ [12], где σ — удельная электропроводность кристаллического вещества. Т. е. частота f положения особенностей ДС прямо пропорциональна удельной электропроводности σ ввиду обратно пропор-

циональной зависимости частоты от максвелловского времени релаксации $f=1/\tau_{\rm M}.$

Непрерывное смещение особенностей ДС в высокочастотную область с ростом температуры в интервале T = 55-60 °C обусловлено в предлагаемой модели увеличением темпа термической генерации свободных электронов, т. е. связано с увеличением электропроводности полупроводника, и, как следствие, с уменьшением максвелловского времени релаксации. Ускоренное термическое смещение особенностей ДС в сторону высоких частот в области T = 60-70 °C обусловлено фазовым переходом (ФП) полупроводник-металл, в результате совершения которого появляется металлическая проводимость материала. Заметим, что удельная электропроводность σ увеличивается при этом примерно на три порядка.

Наличие двух ярких типов особенностей ДС связано с тем, что поликристаллическая пленка диоксида ванадия состоит из трех типов зерен: сильно и слабо легированных хромом, а также нелегированных зерен. Нанокристаллические зерна пленки совершают, как указывалось, фазовый переход (ФП) полупроводник-металл. Для слабо легированных (Cr 1%) зерен он происходит температуре $T_c = 75$ °C, при повышенной по сравне-

 $1.3 \cdot 10^3 (80 \,^{\circ}\text{C})$

Частота f_{\min} , Hz T_c , °C Интенсивность ε''_{max} N⁰ Частота f_{max} , Hz $\Delta[\operatorname{Log}(f)]$ $10^{6} (100 \,^{\circ}\mathrm{C})$ $1.3 \cdot 10^3 (60 \,^{\circ}\text{C})$ 75 VO₂:Cr(1%) 1 0.85 3 $1.5 \cdot 10^3 (60 \,^{\circ}\text{C})$ 2 0.2 67 3

 $10^3 (60 \,^{\circ}\text{C})$

 $10^4 (60 \,^{\circ}\mathrm{C})$

Таблица 1. Параметры особенностей производной по частоте функции $\varepsilon''(f)$ для образца пленки VO₂:Сг при увеличении степени легирования Сг

нию с температурой $\Phi\Pi$ нелегированных зерен VO₂ ($T_c = 67 \,^{\circ}$ C). Для сильнолегированных зерен (Cr 3 %) $\Phi\Pi$ вообще не регистрируется в доступных для данного эксперимента частотном и температурном интервалах изменения параметров диэлектрического спектрометра.

2.2

0.5

5.1. Макроскопический анализ экспериментальных результатов

1

2

Прежде всего, отметим, что образцы пленок VO2:Cr(1%) и VO2:Cr(3%) представляют собой различные образцы, синтезированные независимо друг от друга. В процессе синтеза легированного образца частицы металлического Cr, попадая на нагретую до 750 К слюдяную подложку и мигрируя по подложке, образуют V-Cr и Cr-Cr пары, которые играют роль эффективных центров зародышеобразования. Поэтому необходимо иметь в виду, что при небольшой концентрации частиц Cr в процессе синтеза образуются кристаллические зерна с V-V и V-Cr-димерами, менее непрочными по сравнению Cr-Cr-димерами. V-V и V-Crдимеры определяют частотное положение и температурное поведение максимума № 2 (рис. 1, *a*). Более прочные Cr-Cr-димеры обеспечивают доминирование в ДС диэлектрического отклика зерен с низким значением резонансной частоты — максимум № 1 (рис. 1, а, 2, а) над откликом зерен со слабыми V-V-димерами и более высокой частотой отклика — максимум № 2 (рис. 2, *a*).

Итак, феноменологический анализ экспериментальных ДС и данных, приведенных в табл. 1, обнаруживает следующие закономерности. Увеличение степени легирования хромом $Cr(1\%) \rightarrow Cr(3\%)$:

– понижает частоты особенностей ДС: $f_{\max 1} = 1.3 \cdot 10^3 \text{ Hz} < f_{\max 2} = 10^3 \text{ Hz} \text{ и } f_{\max 1} = 10^3 \text{ Hz} < f_{\max 2} = 10^4 \text{ Hz}$ для пленок VO₂:Cr(1%) и VO₂:Cr(3%) соответственно.

- повышает температуру ФП: $T_{c1} = 75 \,^{\circ}\text{C}$ и $T_{c2} = 67 \,^{\circ}\text{C}$ для пленок VO₂:Cr (1%) и VO₂ соответственно.

Рассмотрим эти пункты подробнее.

1. При легировании зерен пленки ионами хрома с низкой концентрацией вместо обычных V-V-димеров появляются более прочные V-Cr, а при высокой концентрации ионов хрома еще более прочные Cr-Cr-димеры. Вследствие этого термодинамическое равновесие смещается в сторону понижения концентрации свободных электронов в зоне проводимости, и при этом уменьшается удельная проводимость легированного кристаллического зерна. Это приводит к тому, что частотные положения особенностей ДС, определяемые временем максвелловской релаксации, смещаются в низкочастотную область по сравнению с их частотным положением для нелегированных зерен (табл. 1).

67

3

2. Повышение температуры ФП особенностей ДС также определяется образованием высоко прочных Cr-Crдимеров при легировании зерен ионами хрома. Дело в том, что из-за смещенного термодинамического равновесия значения удельной проводимости зерен, соответствующие легированным пленкам, будут достигаться при более высокой температуре образца. Поэтому как нагревная, так и охладительная ветви петли термического гистерезиса частотного положения особенностей ДС сдвинуты в сторону больших температур. Так при отсутствии легирования температура равновесия полупроводниковой и металлической фаз (температура ФП полупроводник-металл) $t_c = 67 \,^{\circ}$ С. Слабое легирование хромом с образованием Cr-Cr-димеров увеличивает температуру равновесия фаз до 75°C, что соответствует новой температуре равновесия полупроводниковой и металлической фаз и совпадает с температурой середины петли термического гистерезиса при ширине петли 10 °C (рис. 1, f). Сильное легирование пленки VO₂ примесью Сг в концентрации 3% еще несколько смещает положение максимума № 1 в низкочастотную область (ср. рис. 1, a и рис. 2, a) и одновременно исключает возможность наблюдения ФП в использованном в эксперименте температурном интервале: с ростом температуры до 80 °С частотное положение максимума № 1 практически не меняется (рис. 2, a). Заметим, что приведенные результаты находятся в полном соответствии с работой [13]. В этой работе середина петли термического гистерезиса также смещается при легировании Cr в сторону высоких температур.

5.2. Микроскопический анализ экспериментальных результатов

Макроскопический анализ данных, приведенных в табл. 1, позволил выявить феноменологические закономерности, приведенные выше. Микроскопическое квантово-механическое объяснение наблюдаемых явлений также может быть дано на основании комплексного

VO₂:Cr(3%)

Таблица 2. Электронная конфигурация ионов V⁴⁺, Cr⁴⁺ и O²⁻

\mathbf{VO}_x	\mathbf{V}^{4+}	$[Ar] \ 3d_{yz}^0(1) \ 3d_{xz}^0(1) \ [3d_{z2}^1(1)3d_{xy}^1(1)4s^2(1)4p_x^0(1)4p_y^0(1)4p_z^0(1)] \ 3d_{x2-y2}^1(1)$
$\mathbf{X} = 2$	\mathbf{Cr}^{4+} \mathbf{O}^{2-}	[Ar] $4p_z^0(1)$ [$3d_{z2}^1(1)3d_{xy}^1(1)3d_{xz}^0(1)4s^2(1)4p_x^0(1)4p_y^0(1)$] $3d_{yz}^1(1)3d_{x2-y2}^1(1)$ $1s^2(1)$ $2p_z^2(1)$ [$2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)$]

анализа экспериментальных результатов с применением метода валентных связей и метода линейной комбинации атомных орбиталей.

В табл. 2 приведена электронная конфигурация химических элементов, использованных при синтезе пленки VO₂:Cr. Отметим, что легирующий элемент при легировании Cr замещает ион V⁴⁺ в центре кислородного октаэдра и потому имеет валентность +4 в отличие от типичной валентности ионов хрома в большинстве молекулярных соединений, равной +3.

В табл. 2 в квадратных скобках приведены орбитали, участвующие в формировании кислородного октаэдра кристаллической решетки. За пределами квадратных скобок приведены не участвующие в таком формировании орбитали, которые обеспечивают как целостность V-V, V-Cr и Cr-Cr-димеров полупроводниковой фазы, так и формирование $3d_{bott} - \pi^*$ энергетической щели в электронном спектре, играющей роль запрещенной зоны полупроводника.

Ниже на рис. 4 приведены схемы атомных орбиталей, обеспечивающих образование трех типов димеров полупроводниковой фазы VO₂ и VO₂:Cr: V-V-димеров, V-Crдимеров и Cr-Cr-димеров.

Микроскопический анализ приведенных схем позволяет сделать следующие заключения.

В полупроводниковой фазе нелегированного образца пленки VO2 образование V-V-димеров происходит согласно единому принципу за счет перекрытия не участвующих в гибридизации $3d_{x2-y2}$ орбиталей ионов V⁴⁺, расположенных в центрах оснований соседних кислородных октаэдров (рис. 4, *a*). Однако степень перекрытия $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ орбиталей с $2p_z$ -орбиталями ионов кислорода в вершинах кислородных октаэдров (что обеспечивает зазор между энергиями л-и разрыхляющих π^* -орбиталей и, соответственно, энергетическую щель $d_{\text{bott}} - \pi^*$, т.е. ширину запрещенной зоны [14]) должна зависеть как от внешнего лапласовского давления поверхности нанокристаллита, так и от адгезионного механического напряжения при взаимодействии нанокристаллита с подложкой. Оба эти фактора определяют температуру T_c равновесия фаз, равную 67 °C [2].

В полупроводниковой фазе легированного Cr с концентрацией 1-3% образца пленки VO₂ ситуация несколько сложнее: пленка, синтезированная на поверхности подложки, состоит из зерен с различным содержанием всех трех типов димеров.

Слабое легирование (менее 0.5%) возникает в некоторой доле общего числа нанокристаллитов, кривизна



Рис. 4. *a* — V-V-димеры нелегированной пленки VO₂; *b* — V-Cr-димеры; *c* — Cr-Cr-димеры слабо и сильно легированной пленки VO₂.

поверхности которых ограничивает доступ в толщу кристаллита легирующей примеси. Слабое легирование в принципе понижает температуру $\Phi\Pi$, хотя и незначительно [15,16]. Причина понижения температуры T_c состоит в том, что при слабом легировании примесью Сг

наряду с V-V-димерами образуются димеры типа V-Cr, свойства которых радикально отличаются от свойств V-V и Cr-Cr-димеров. Ситуацию проясняет рис. 4, b. На нем показано, что один из двух дополнительных по сравнению с атомом V электронов Cr вынужденно уходит в π^* -зону, которая в этом случае также модифицирована по сравнению с типичной и создается перекрытием орбиталей $4d_{xz}$ и $4d_{yz}$ с p_z -орбиталью иона кислорода, а не перекрытием $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ с *p*_z-орбиталью кислорода. Такое перекрытие оказывается значительно меньшим ввиду гораздо большей разницы геометрических размеров перекрывающихся орбиталей при каплевидной форме их ветвей. Это приводит, согласно теории линейной комбинации атомных орбиталей, к сужению энергетической щели $d_{\text{bott}} - \pi^*$, что совместно с дополнительным заселением π^* -зоны проводимости электроном с $4s^1$ -орбитали понижает T_c .

Нанокристаллиты VO₂, поперечник которых превышает критическое значение, препятствующее за счет действия лапласовского давления внедрению при синтезе ионов хрома в нанокристаллит, т.е. те, которые допускают полноценное легирование Cr, имеют в своем составе, наряду с V-V и V-Сг-димерами, также и Сг-Сг-димеры повышенной прочности (рис. 4, с). Высокая прочность Cr-Cr-димеров обусловлена наличием у них двойной химической связи: *о*-связи между $3d_{x2-y2}$ -орбиталями и одновременно σ -связи между $3d_{yz}$ -орбиталями соседних октаэдров, которые у атома Cr имеют обеспечивающий *п*-связь дополнительный электрон в отличие от V-Vдимеров. Именно Cr-Cr-димеры в небольшой концентрации обуславливают повышение критической температуры $\Phi\Pi$ до 75 °C для слабо легированных зерен (1%) и отсутствие возможности регистрации совершения ФП в области температур (60-80) °С для образцов с высоким содержанием легирующей примеси хрома (3%).

6. Заключение

Показано, что диэлектрическая спектроскопия позволяет эффективно контролировать особенности диэлектрического отклика тонкопленочной нанокристаллической системы, включая параметры протекающих в ней релаксационных процессов. При этом диэлектрическая спектроскопия обеспечивает селективный контроль численных значений физических параметров разноразмерных групп нанокристаллов, случайным образом перемешанных на поверхности подложки в процессе синтеза.

Установлено, что в ДС нелегированных и легированных различной концентрацией Сг нанокристаллических пленках VO_2 наблюдаются две особенности, интенсивности которых сильно различаются между собой для различных степеней легирования (табл. 1). Показано, что при переходе от слабой к сильной степени легирования происходит смена лидирующей по интенсивности особенности спектра ДС. Для VO_2 :Cr(1%) лидирующей примесью является первая с низкочастотной стороны

спектра особенность с максимумом № 1 на частоте 1.3 при 60 °C kHz и сдвигом положения данного максимума до 1 MHz при нагреве образца до 100 °C; при высокой концентрации ионов Cr(3%) лидирующей особенностью является особенность спектра с более интенсивным максимумом № 1, расположенным на частоте 1 kHz при 60 °C, термический сдвиг частоты которого отсутствует вплоть температуры до 100 °C.

Показано, что, несмотря на высокую степень легирования VO₂:Cr(3%), сильный термический сдвиг частоты обнаружен не у сильного по интенсивности, а у слабого по интенсивности максимума № 2 (от значения частоты 10 kHz при 60 °C до значения 8 MHz при 80 °C). Этот факт говорит о наличии в сильно легированной ионами Cr пленке VO₂ небольшого количества нелегированных VO₂-зерен.

Установлено, что увеличение степени легирования хромом от Cr(1%) до Cr(3%) сопровождается:

а) понижением частоты особенностей ДС: $f_{\max 1} = 103 \text{ Hz} < f_{\max 2} = 1.3 \cdot 10^3 \text{ Hz}$, что имеет место для пленок VO₂, а также $f_{\max 1} = 10^3 \text{ Hz} < f_{\max 2} = 10^4 \text{ Hz}$, что имеет место для пленок VO₂:Cr (1%) и VO₂:Cr (3%), соответственно;

b) повышением температуры $\Phi\Pi$: $T_{c1} = 75 \,^{\circ}\text{C}$ по сравнению с $T_{c2} = 67 \,^{\circ}\text{C}$ для пленок VO₂:Cr(1%) и нелегированных пленок VO₂, соответственно;

с) сменой доминирующей по интенсивности особенности ДС (сменой максимума № 1, частотное положение которого зависит от температуры для слабо легированной пленки, на более интенсивный максимум № 1, частотное положение которого не зависит от температуры для сильно легированной пленки).

Установлено, что выполненные по Дебаю расчеты ДС тонкопленочного образца VO₂:Сг качественно совпадают с результатами эксперимента. Более точное согласие результатов расчета и измерений получено привлечением в качестве функции распределения релаксаторов по временам релаксации функции Гавриляка-Негами.

Выявлен конкретный тип релаксаторов, определяющий процесс релаксации диэлектрического отклика и показано, что время релаксации отклика определяется временем релаксации массива свободных электронов. Характерными временами релаксации являются времена максвелловской релаксации $\tau_{\rm M} = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma$ [12], где σ — удельная электропроводность кристаллического вещества.

Установлено, что непрерывное смещение особенностей ДС в высокочастотную область с ростом температуры в интервале T = 20-60 °C связано с увеличением темпа термической генерации свободных электронов, т. е. с увеличением электропроводности полупроводника, и, как следствие, с уменьшением максвелловского времени релаксации. Ускоренное температурное смещение особенностей ДС в сторону высоких частот обусловлено ФП полупроводник-металл, при котором появляется металлическая проводимость материала, значительно уменьшающая максвелловское время релаксации. Показано, что наличие нескольких типов особенностей ДС связано с тем, что поликристаллическая пленка диоксида ванадия состоит из нескольких типов зерен: сильно легированных, слабо легированных хромом и нелегированных. Для сильно легированных зерен ФП в рабочем интервале частот и температур диэлектрического спектрометра не регистрируется, выходя за измерительные пределы, тогда как для слабо легированных зерен ФП совершается при повышенной температуре ($T_c = 75 \,^{\circ}$ C) по сравнению с температурой ФП в пленке с нелегированными зернами VO₂ ($T_c = 67 \,^{\circ}$ C).

Объяснено понижение частот всех особенностей ДС по мере увеличения степени легирования хромом, которое в рамках предлагаемой модели обусловлено следующим. А именно, центральным моментом модели является соответствие наиболее низкочастотных максимумов ДС (№ 1) наивысшей температуре ФП (T_c). В то же время оказывается, что легирование пленки VO₂ примесью Cr не только понижает частное положение этих максимумов ДС по причине снижения электропроводности материала, но и одновременно повышает T_c фазового перехода.

Проведен микроскопический анализ экспериментальных результатов, который показал, что в полупроводниковой фазе нелегированного образца пленки VO2 образование V-V-димеров происходит согласно единому принципу за счет перекрытия не участвующих в гибридизации $3d_{x2-y2}^1$ -орбиталей ионов V⁴⁺, расположенных в центрах оснований соседних кислородных октаэдров (табл. 2). В полупроводниковой фазе слабо легированного Cr образца с концентрацией хрома около 1% происходит образование V-Cr-димеров также за счет перекрытия $3d^1_{x2-y2}$ -орбиталей ионов ванадия и хрома, несущих по одному электрону. В то же время незадействованная в гибридизации орбиталь 3d¹_{vz} иона хрома, хотя и содержит один электрон, не может создать л-связи с аналогичной орбиталью иона ванадия, поскольку у иона ванадия орбиталь $3d_{vz}^0$ является пустой. Поэтому электрон с орбитали $3d_{yz}^1$ иона хрома уходит в зону проводимости, понижая Т_c. В то же время образования Cr-Cr-димеров с двойной связью, которая могла бы образоваться при перекрытии $3d_{x2-y2}^1$ и $3d_{yz}^1$ соседних ионов хрома, практически не происходит ввиду высокой пространственной удаленности ионов хрома друг от друга при низкой степени легирования. Очевидно, что при низкой степени легирования практически каждый ион Cr⁴⁺ соседствует лишь с ионом V⁴⁺. Слабое легирование формируется в некоторой доле общего числа нанокристаллитов, высокая кривизна поверхности которых ограничивает доступ в толщу кристаллита легирующей примеси. Таким образом, слабое легирование при образовании V-Cr-димеров в принципе понижает температуру ФП, хотя и незначительно. В случае более сильнолегированного Cr образца пленки с концентрацией хрома несколько более 0.5% в его полупроводниковой фазе VO₂ присутствуют не только димеры,

присущие нелегированному материалу V-V-димеры, но и димеры, соответствующие как слабо легированному, так и сильно легированному материалу: V-Cr-димеры и Cr-Cr-димеры. Показано, что нанокристаллиты VO₂ настолько больших размеров и, соответственно, настолько малой кривизны поверхности, что допускают свое полноценное легирование Cr ввиду незначительного лапласовского давления поверхности, имеют в своем составе Cr-Cr-димеры повышенной прочности. Повышенная прочность димеров обусловлена наличием у Сг-Сг-димеров двойной связи: π -связи между $3d^1_{x^2-y^2}$ орбиталями ионов Cr соседних октаэдров и, кроме того, π -связи между крестообразными $3d_{yz}^1$ -орбиталями ионов Сг соседних октаэдров. Эти орбитали у атома Сг имеют, в отличие от аналогичных орбиталей V-V-димеров, дополнительный электрон, обеспечивающий образование π-связи. Результатом наличия двойной связи является значительное повышение критической температуры (T_c) ФП с 67 до 75°C для слабо легированных зерен (1%) и отсутствие ФП в области температур (60-80) °С для зерен с высоким содержанием легирующей примеси хрома (3%), поскольку T_c сильно легированных образцов выходит за пределы использованного в работе температурного диапазона.

Финансирование работы

Исследование частично выполнено за счет внутреннего гранта РГПУ им. А.И. Герцена (проект № 43-ВГ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- N.F. Mott. Metal–Insulator Transitions. Nauka, M. (1979). Taylor & Francis Ltd, London (1974). 342 p.
- [2] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, 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] Современные датчики. Справочник / Дж. Фрайден; пер. с англ. Ю.А. Заболотной; под ред. Е.Л. Свинцова. Техносфера, М. (2005). 588 с.
- [5] Е. Павлюкович. Микросистемы высокоскоростной памяти. Вестник электроники (2017). № 3-4. С. 38-41.
- [6] Б.Е.А. Салех, М.К. Тейх. Оптика и фотоника. Принципы и применения. Пер. с англ.: Учебное пособие. В 2 т. Интеллект, Долгопрудный (2012). 1544 с.
- [7] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ФТП 54, 4, 331 (2020).
- [8] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. ФТТ 66, 5, 708, (2024).
- [9] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев, А.В. Тягунин. Оптика и спектроскопия **124**, *2*, 206 (2018).
- [10] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев. Оптика и спектроскопия 125, 3, 364 (2018).

- [11] S. Havriliak, S. Negami. J. Polym. Sci. 14, 99 (1966).
- [12] Физическая энциклопедия. Большая Российская энциклопедия, М. (1992). С. 602.
- [13] В.Н. Андреев В.А. Климов, М.Е. Компан, Б. Мелех. ФТТ 56, 9, 1795 (2014).
- [14] J.B. Goodenough. Czech. J. Phys. B 17, 304 (1967).
- [15] J.B. Goodenough. In: Progress in Inorganic Chemistry / Ed. H. Reiss. Pergamon Press, Oxford 5, 145 (1971).
- [16] X. Wang, E. Suhr, L. Banko, S. Salomon, A. Ludwig. Applied Electronic Materials 4, p. A-G (2020).

Редактор В.В. Емцев