

Релаксация диэлектрического отклика в нанокристаллических пленках диоксида ванадия легированных германием

Л. М. Смирнова
РГПУ им. А. И. Герцена
Lidasmirnova678@mail.ru

Р. А. Кастро
РГПУ им. А. И. Герцена
recastro@mail.ru

Е. Б. Шадрин
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
jenjasha@yandex.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования процессов диэлектрической релаксации в тонких нанокристаллических пленках диоксида ванадия. Выявлено существование релаксационных процессов недебавевского типа, что обусловлено наличием распределения релаксаторов по временам релаксации. Обнаруженные закономерности объясняются в рамках модели, согласно которой система представляет собой набор релаксаторов, различающихся численными значениями физических параметров благодаря гауссовому распределению по размерам нанокристаллитов пленки $\text{VO}_2\text{:Ge}$. Температурное изменение параметров процесса диэлектрической релаксации, обнаруженное при $T=360\text{K}$, свидетельствует о совершении при данной температуре в исследуемой системе фазового перехода полупроводник – металл.

Ключевые слова: диэлектрическая релаксация; нанокристаллические пленки; диоксид ванадия; распределение времен релаксации; фаза перехода

I. ВВЕДЕНИЕ

Диоксид ванадия (VO_2) в ряду оксидов металлов занимает особое место, поскольку ванадий является элементом с недостроенной d-оболочкой, и поэтому для него характерно наличие сильных корреляционных эффектов [1]. Релаксационные процессы в таких системах обладают рядом необычных свойств, физическая природа которых до конца неясна. Помимо этого, тонкопленочные оксидированные структуры на базе VO_2 находят широкое применение в электронике и оптоэлектронике [2]. Возможность управления температурой фазового перехода полупроводник-металл, например, путем легирования примесью переходных металлов, открывает возможность создания оптоэлектронных систем нового поколения. Целью данной работы явилось выявление особенностей процессов диэлектрической релаксации в области фазовых

переходов в тонких пленках диоксида ванадия легированных германием $\text{VO}_2\text{:Ge}$.

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика эксперимента. Пленки $\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ($x=0,03$) были синтезированы на ситалловой подложке методом Харриса–Зигеля, вариантом метода взрывной сублимации, с использованием смеси порошков VO_2 и GeO_2 [3]. Площадь поверхности пленочных образцов составляла $10 \times 10 \text{ mm}^2$, толщина легированных пленок составляла $1400 \text{ \AA}$. Удельное сопротивление: $7 \times 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$ при комнатной температуре. Морфология поверхности и химический состав пленок контролировались методом СЭМ на установке SEM EVO 40 (рис. 1).

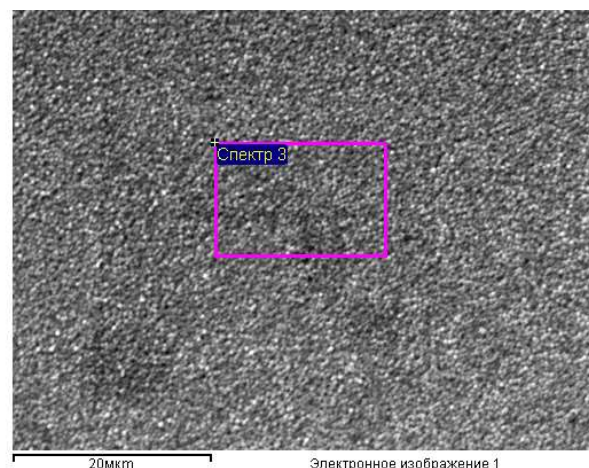


Рис. 1. СЭМ изображение пленок $\text{VO}_2\text{:Ge}$

Измерения диэлектрических спектров исследуемых слоев были выполнены на спектрометре «Concept-81» (Novocontrol Technologies GmbH), предназначенном для исследования диэлектрических и электропроводящих свойств широкого класса материалов. Измерения

проводились в диапазоне частот $f = 10^2 \text{ Гц} \dots 10^6 \text{ Гц}$ и температур $T = 273 \text{ К} \dots 373 \text{ К}$. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывались из спектров комплексного импеданса по формуле:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (1)$$

Для определения значения релаксационных параметров системы, полученные диэлектрические спектры аппроксимировались двухпараметрической эмпирической функцией Гавриляк–Негами [4] с использованием программного обеспечения Novocontrol Winfit. На основе этой аппроксимации выделялись положения максимумов диэлектрических потерь и определялись параметры Гавриляк–Негами (HN) для изученных релаксационных процессов:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} \quad (2)$$

где ε_∞ – высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости, $\Delta\varepsilon$ – диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами), $\omega = 2\pi f$, α_{HN} и β_{HN} – параметры формы, описывающие, соответственно, симметричное ($\beta = 1$ – распределение Коула–Коула) и асимметричное ($\alpha = 1$ – распределение Коула–Дэвидсона) расширение функции релаксации. По полученным значениям α_{HN} и β_{HN} расчет функции распределения релаксаторов по временам релаксации $G(\tau)$ осуществлялся с использованием программы WinFit.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Дисперсия диэлектрической проницаемости ε' и ее температурная зависимость указывают на существование в исследуемых слоях диоксида ванадия механизмов дипольно-релаксационной поляризации (рис. 2, 3).

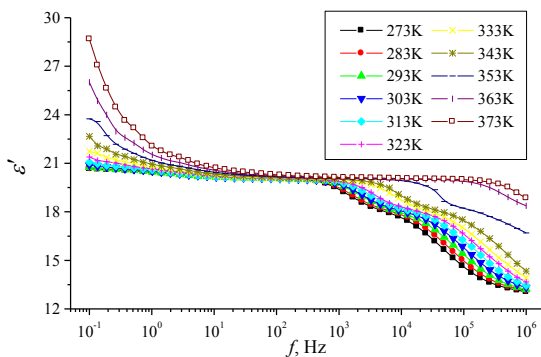


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости для пленок $\text{VO}_2\text{:Ge}$

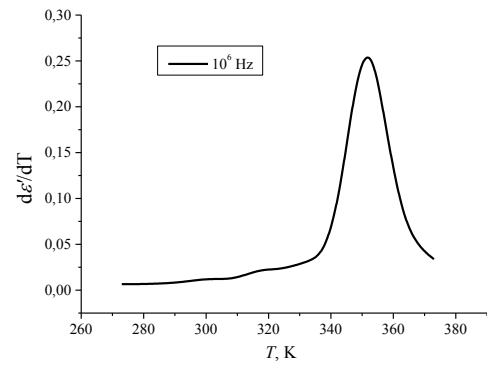


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для пленок $\text{VO}_2\text{:Ge}$

Измерение фактора диэлектрических потерь ε'' выявило существование максимумов потерь, которые смещаются в область более высоких частот с ростом температуры, что свидетельствует о существовании недебавеского релаксационного процесса в исследуемой области температур (рис. 4).

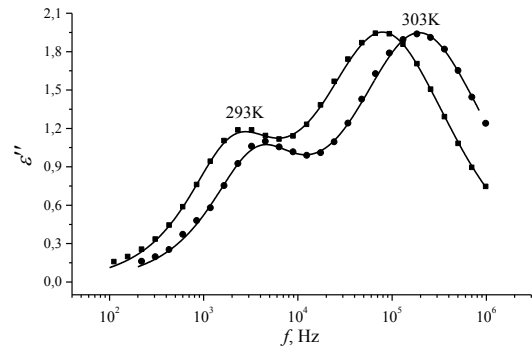


Рис. 4. Частотная зависимость диэлектрических потерь для пленок $\text{VO}_2\text{:Ge}$

Данные закономерности можно объяснить в рамках модели, согласно которой система представляет собой набор релаксаторов, различающихся численными значениями физических параметров благодаря гауссовому распределению по размерам нанокристаллитов пленки $\text{VO}_2\text{:Ge}$. О существовании распределения релаксаторов также свидетельствует температурная зависимость функции $G(\tau)$ (рис. 5).

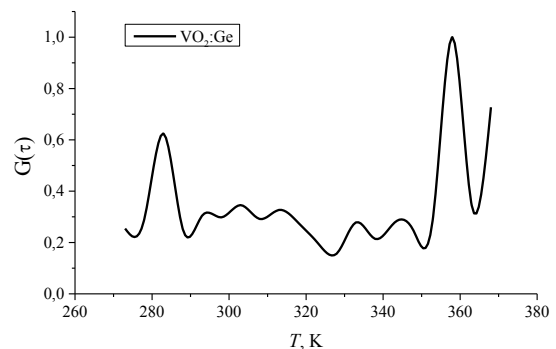


Рис. 5. Температурная зависимость максимума функция распределения релаксаторов $G(\tau)$

Смена характера дисперсии диэлектрической проницаемости в исследуемой области частот и температур, с существованием максимума ε' и функции $G(\tau)$ при температуре $T_k=360\text{K}$ (рис. 3), скорее всего, связана с фазовым переходом полупроводник – металл, который претерпевает система $\text{VO}_2:\text{Ge}$ при данной температуре.

Как известно, при комнатной температуре кристаллическая решетка диоксида ванадия находится в моноклинной фазе [5]. Она характеризуется тем, что соседние атомы ванадия, объединив в σ -связь свои локализованные на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях электроны, (единственные электроны, свободные от участия в формировании октаэдрического кислородного каркаса, образуемого за счет $s^2p^2(3)d^0(2)$ -гибридизации иона V), образуют друг с другом пары или димеры (происходит «спаривание» ионов ванадия) и, тем самым, искажают кристаллическую решетку, понижая ее симметрию от тетрагональной до моноклинной и одновременно удваивая период решетки вдоль оси C_R [6].

При легировании диоксида ванадия германием ион Ge^{4+} замещает ион ванадия. Ион Ge^{4+} ведет себя в решетке VO_2 полностью аналогично иону V^{4+} за исключением того, что он не в состоянии образовывать Ge-Ge – димеры. А именно, ион Ge^{4+} в решетке VO_2 должен находиться в состоянии $4s^2(1)4p^2(3)4d^0(2)$ – гибридизации. Поэтому он не имеет на $d_{x^2-y^2}$ – орбитали одиночного электрона, необходимого для образования σ -связи с атомом Ge в соседнем октаэдре, требуемой для формирования Ge-Ge – димеров. При этом ионы Ge^{4+} занимают парные позиции в соседних октаэдрах, ликвидируя своим замещением ионов V наименьшее по сравнению с непарным число V-V – димеров. Попарное замещение соответствует минимуму термодинамического потенциала кристалла. Отсюда следует, что условие минимума термодинамического потенциала обеспечивает при легировании фиксацию ионов Ge^{4+} в соседних октаэдрах. Но, кроме того, оно способствует захвату из зоны проводимости на пустые $4d_{x^2-y^2}$ – орбитали ионов Ge^{4+} термически возбужденных электронов. Это способствует созданию σ -связей между ионами германия и формирует в низкотемпературной фазе диоксида ванадия Ge-Ge – пары аналогично V-V – парам, одновременно понижая концентрацию свободных носителей заряда в зоне проводимости. Из сказанного вытекает, что захват носителей заряда снижает

заселенность зоны проводимости электронами и, благодаря корреляционным эффектам [7], повышает ее энергетическое положение, то есть приводит к росту E_g . В результате увеличивается численное значение электрического сопротивления ρ легированных Ge пленок и растет температура фазового перехода T_k по сравнению с наблюдаемым значением для пленок чистого VO_2 (340K).

IV. ВЫВОДЫ

Таким образом, можно заключить, что в нанокристаллических пленках диоксида ванадия, легированных германием наблюдаются релаксационные процессы недебаевского типа, что обусловлено наличием распределения релаксаторов по временам релаксации. Обнаруженные закономерности, а именно смену характера дисперсии диэлектрической проницаемости, а также существование максимума ε' и функции $G(\tau)$ при температуре $T_k=360\text{K}$, можно объяснить в рамках модели, согласно которой система представляет собой набор релаксаторов, различающих численными значениями физических параметров благодаря гауссовому распределению по размерам нанокристаллитов пленки $\text{VO}_2:\text{Ge}$. Температурное изменение параметров процесса диэлектрической релаксации, обнаруженное при $T=360\text{K}$, свидетельствует о совершении при данной температуре в исследуемой системе фазового перехода полупроводник – металл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ильинский А.В., Квашенкина О.Е., Шадрин Е.Б. //ЖТФ. 2012. Т. 46. № 4. С. 439–445.
- [2] Олейник А.С. Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. д.т.н. Саратов, 2004. 34 с.
- [3] Пористые проницаемые материалы: Справ. / Под ред. С.В. Белова. М.: Металлургия, 1987. 180 с.
- [4] Зейгарник Ю.А., Ивочкин Ю.П., Григорьев В.С., Оксман А.А. // ТВТ, 2008. Т. 46, Вып. 5. С.797-800.
- [5] Kremer K., Schonhals A. Broadband Dielectric Spectroscopy (Berlin, Springer, 2003).
- [6] Il'inskii A. V., Kastro R. A., Kononov A. A., Pashkevich M. E., Popova I. O., Shadrin E. B. Dielectric Spectroscopy of $\text{VO}_2:\text{Ge}$ Films // Technical Physics Letters. 2019. V. 45. № 6. P. 573-575.
- [7] Ильинский А.В., Пашкевич М.Э., Шадрин Е.Б.// НТВ СПбГПУ. ФМН, 2017, Т.10, Вып.3, С. 9-17.
- [8] Gatti M., Bruneva F., Olevano V., Reining L. // PHYS. REV. LETT., 2007, PRL 99, 31 Dec. P. 266402-(1-4).