

## Физика конденсированного состояния

Научная статья

УДК 537.876.4

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15401>

### МОДИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ПУТЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ НИКЕЛЕМ И ВОЛЬФРАМОМ

**Е. Б. Шадрин**<sup>1✉</sup>, **А. В. Ильинский**<sup>1</sup>, **Р. А. Кастро**<sup>2</sup>,  
**В. М. Капралова**<sup>3</sup>, **А. А. Кононов**<sup>2</sup>, **М. Э. Пашкевич**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;

<sup>2</sup> Российский государственный педагогический университет  
им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия;

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

✉ [jenjasha@yandex.ru](mailto:jenjasha@yandex.ru)

**Аннотация.** Изучены особенности процесса модификации диэлектрического отклика нанокристаллических пленок диоксида ванадия при их легировании переходными металлами Ni и W. Интерпретация экспериментальных диэлектрических спектров проведена на основе теории релаксации Дебая и метода эквивалентных схем. Установлено, что изменения в диэлектрических спектрах легированных пленок VO<sub>2</sub> обусловлены селективным воздействием допантов на различные морфологические структуры поверхности пленок. Показано, что диэлектрическая спектроскопия позволяет получать детальную информацию о параметрах релаксационного отклика разноразмерных морфологических поверхностных структур, недоступную другим методам исследования.

**Ключевые слова:** диэлектрическая спектроскопия, пленка диоксида ванадия, фазовый переход полупроводник – металл, корреляционный эффект

**Финансирование:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-07-00730 «Диэлектрическая спектроскопия легированных переходными металлами нанокристаллических пленок оксидов ванадия – базовых элементов систем оптической памяти»).

**Для цитирования:** Шадрин Е. Б., Ильинский А. В., Кастро Р. А., Капралова В. М., Кононов А. А., Пашкевич М. Э. Модификация диэлектрического отклика нанокристаллических пленок диоксида ванадия путем легирования никелем и вольфрамом // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 7–31. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15401>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15401>

### THE DIELECTRIC RESPONSE MODIFICATION OF NANOCRYSTALLINE VANADIUM DIOXIDE FILMS BY DOPING WITH NICKEL AND TUNGSTEN

**E. B. Shadrin**<sup>1✉</sup>, **A. V. Ilinskiy**<sup>1</sup>, **R. A. Castro**<sup>2</sup>,  
**V. M. Kapralova**<sup>3</sup>, **A. A. Kononov**<sup>2</sup>, **M. E. Pashkevich**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia;

<sup>2</sup> Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, Russia;

<sup>3</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ jenjasha@yandex.ru

**Abstract.** The process and salient features of modifying the structure of dielectric nanocrystalline vanadium dioxide films by doping with Ni and W transition metals have been studied. The dielectric spectra obtained experimentally were interpreted in terms of Debye relaxation theory and the equivalent circuits method. The changes in the spectra of doped compounds were established to be due to the selective effect of the dopants on various morphological structures of the film surfaces. It was shown that dielectric spectroscopy made it possible to obtain detailed information about parameters of relaxation response of different-sized morphological structures of films, and such information could not be extracted by other research methods.

**Keywords:** dielectric spectroscopy, vanadium dioxide films, VO<sub>2</sub>, insulator-metal phase transition, correlation effect

**Funding:** The reported study was funded by Russian Foundation for Basic Research (grant No. 20-07-00730, “Dielectric spectroscopy of nanocrystalline vanadium oxide films doped with transition metals as basic elements of optical memory systems”).

**For citation:** Shadrin E. B., Ilinskiy A. V., Castro R. A., Kapralova V. M., Kononov A. A., Pashkevich M. E., The dielectric response modification of nanocrystalline vanadium dioxide films by doping with nickel and tungsten, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 7–31. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15401>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

## Введение

Диэлектрическая спектроскопия (ДС), представляя собой метод получения и анализа частотных характеристик электрического отклика физической системы на воздействие внешнего электрического поля, является частью импедансной спектроскопии в области низких и сверхнизких частот ( $10^{-3} - 10^6$  Гц) [1]. Наиболее информативной, получаемой методом ДС характеристикой является функция частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(f) = \epsilon''/\epsilon'$ , представляющая собой отношение компонент комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ .

При приложении внешнего переменного электрического поля колебания тока смещения, протекающего через идеальный диэлектрик, опережают по фазе колебания приложенного напряжения на угол  $\psi = \pi/2$ , а для случая неидеального диэлектрика – на угол  $\psi = \pi/2 - \delta$  (величина вычитаемого угла  $\delta$  характеризует необратимые потери энергии в процессе отклика). Чем меньше угол  $\delta$  (и больше  $\text{tg}\psi$ ), тем более высокое качество имеет диэлектрик в отношении его использования в прикладных целях.

Методы ДС, наряду с их прикладным применением, активно используются для получения научной фундаментальной информации о физических параметрах пленочных материалов и бурно развиваются в связи с созданием первоклассных диэлектрических спектрометров рекордной чувствительности.

Сказанное определило цель настоящей статьи, состоявшую в выявлении особенностей механизма отклика на воздействие внешнего электрического поля пленок оксидов такого сильно коррелированного металла, как ванадий. ДС позволяет селективно устанавливать численные значения физических параметров процесса фазового перехода (ФП) полупроводник – металл в резко различающихся своими размерами совокупностях нанокристаллитов пленок VO<sub>2</sub>, элементы которых случайным образом перемешаны на поверхности подложки. Никакой иной метод исследования не способен решить задачу подобного селективного зондирования.



Напомним, что термический ФП в пленках диоксида ванадия совершается при  $T = 340$  К, имеет комплексную природу [2, 3] и допускает эффективное управление своими характеристиками путем легирования пленок переходными элементами, в частности хромом, железом, никелем и вольфрамом. Эффективность управления характеристиками обусловлена модификацией при легировании не только численных значений параметров ФП, но и возможностью модификации самого комплексного характера его совершения.

В настоящей статье приводятся результаты исследования пленок  $\text{VO}_2$ , легированных Ni и W.

### 1. Методика эксперимента

Исследованные образцы представляли собой тонкие (100 нм) нанокристаллические пленки диоксида ванадия, синтезированные с помощью технологии лазерной абляции на изолирующих подложках различной толщины  $d$ . Особенность данного варианта технологии лазерной абляции состояла в использовании капельного режима нанесения металла на подложку. Струи капель расплавленных металлических частиц возбуждались в примененном варианте метода синтеза двумя синхронными лазерными импульсами, выбивавшими частицы металла из двух одинаковых ванадиевых мишеней. По пути к подложке формировалась система укрупненных капель жидкого металла, которые осаждалась на подложке, разогретой до  $500 - 700$  °С. Окисление капель происходило в потоке кислорода низкого давления ( $4 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.), продуваемого вдоль поверхности подложки.

Размеры капель в процессе их формирования распределялись по закону Гаусса. Параметры данных распределений (пространственное положение максимумов, значения полуширины) были управляемы и для обеих мишеней могли совпадать или не совпадать друг с другом, в зависимости от соотношения мощностей лазерных импульсов, бомбардирующих мишени. При необходимости введения легирующей добавки в нанокристаллиты пленки диоксида ванадия, одна из ванадиевых мишеней заменялась мишенью из металла, игравшего роль примеси (в нашем случае из переходных металлов – никеля или вольфрама).

Для контроля морфологии пленок использовался атомно-силовой (AF) микроскоп (AFM), позволявший получать изображения поверхности пленок с разрешением 10 нм, а также получать гистограммы распределения нанокристаллитов пленок по размерам.

С помощью диэлектрического спектрометра измерялась амплитуда колебаний напряжения на эталонном резисторе, соединенном последовательно с образцом, а также фазовый сдвиг между колебаниями синусоидального опорного напряжения и напряжения на эталонном резисторе. Конвертор преобразовывал параметры измеряемых напряжений в величину амплитуды переменного тока, протекавшего через образец, и в значение сдвига фаз между колебаниями подаваемого напряжения и колебаниями первой синусоидальной гармоники полного тока. Компьютер спектрометра формировал на базе этих данных диэлектрические спектры образца.

Пустая измерительная ячейка имела емкость  $C_0 = \epsilon_0 S/d$  ( $S$  – площадь электродов). К электродам прикладывалось переменное синусоидальное напряжение

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) = \text{Im} [U^* \exp(i\omega t)],$$

где  $U_0$ ,  $\omega$  – амплитуда и частота напряжения соответственно,  $t$  – время.

При наличии в ячейке исследуемого образца через нее протекал ток

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \psi) = \text{Im} [I^* \exp(i\omega t)] = \text{Im} [I_0 \exp(i\psi) \exp(i\omega t)],$$

где  $\psi$  – сдвиг по фазе колебаний тока относительно фазы колебаний приложенного напряжения.

Здесь  $U^* = U_0$ ,  $I^* = I_0 \exp(i\psi) = I_0 \cos\psi + iI_0 \sin\psi = I' + iI''$ .

Таким образом, в методе ДС измерялась величина  $U_0$  и определялись функции  $I_0(f)$  и  $\psi(f)$ , на базе которых компьютер, согласно стандартной процедуре, формировал диэлектрические спектры.

К диэлектрическим спектрам относятся следующие зависимости:

$$-\varepsilon'(f) = I_0[\operatorname{tg}\psi(f)][1 + \operatorname{tg}^2\psi(f)]^{-1/2}(\omega C_0 U_0)^{-1};$$

$$-\varepsilon''(f) = I_0[1 + \operatorname{tg}^2\psi(f)]^{-1/2}(\omega C_0 U_0)^{-1};$$

$$-\operatorname{tg} \delta(f) = \varepsilon''/\varepsilon';$$

$$-Z'(f), Z''(f)$$

(напомним, что  $Z^*$  – комплексный импеданс образца,  $Z^* = Z' + iZ''$ ).

## 2. Экспериментальные результаты и их интерпретация

**Предварительные замечания.** Температуру подложки при синтезе диоксида ванадия поддерживали в диапазоне 500 – 700 °С, что обеспечивало высокую скорость движения ионов ванадия и кислорода по поверхности подложки и высокую окислительную способность металла в потоке кислорода, продуваемого вдоль поверхности подложки. Автоматическое соблюдение условия минимума термодинамического потенциала при высокой подвижности ионов обеспечивало, во-первых, соблюдение правильной стехиометрии внутри объема кристаллитов диоксида ванадия, а во-вторых, приводило к насыщению поверхности нанокристаллитов металлическим ванадием. Металлизация поверхности оказывалась тем более эффективной, чем меньше радиус кривизны поверхности нанокристаллита, поскольку металлизация приводила к резкому уменьшению энергии поверхностного натяжения кристаллита. Общей физической причиной минимизации поверхностной энергии при металлизации является тот факт, что плотность энергии поверхностного натяжения нанокристаллита обратно пропорциональна квадрату радиуса кривизны его поверхности. Говоря конкретнее, металлы обладают тем свойством (в отличие от ковалентных и ионных соединений), что сравнительно небольшое число их электронов проводимости связывает в единую кристаллическую решетку гораздо большее число их ионов. Такая химическая связь с дефицитом электронов [4, 5] характеризуется энергией, в 5 – 10 раз меньшей, чем энергия стандартной двухэлектронной ионной или ковалентной связи.

Если с целью легирования одну из ванадиевых мишеней заменяют другой мишенью из переходного металла, например никелевой (но не вольфрамовой), то понижение поверхностной энергии оказывается еще более эффективным, поскольку в этом случае легирующий элемент более активно насыщает поверхность нанокристаллита. Это происходит по принципу, согласно которому в приповерхностном слое кристаллита преобладает та из компонент твердого раствора, обладающего двухэлектронными связями с матрицей (при наличии высокой подвижности ионов), которая сильнее понижает поверхностное натяжение кристаллита [6]. Дело в том, что, согласно механизму Полинга [7], более низкой энергией обладают химические связи тех примесей, у которых орбитали сильнее заэкранированы внутренними электронными оболочками (исключая многоэлектронные металлические связи, где ситуация обратная). Периодическая таблица химических элементов указывает на то, что степень экранирования внутренними электронными оболочками тем больше, чем выше порядковый номер элемента. Для вводимых в двуокись ванадия допантов порядковые номера располагаются в такой возрастающей последовательности (по степени экранирования):

V, Cr, Fe, Ni, W.

На энергию металлической связи оказывает также влияние (хотя и небольшое) координационное число иона металла. В нашем случае это влияние не стоит считать значимым.

Представленный краткий анализ показывает, что при одной и той же концентрации легирующих добавок те из них, которые более эффективно минимизируют энергию поверхностного натяжения, окажутся на поверхности более мелких нанокристаллитов с большей ее кривизной.

Сравнение актуальных для нашего случая параметров приведено в табл. 1 (значения для ванадия выделены жирным шрифтом).

Таблица 1

## Значения физико-химических параметров рассматриваемых металлов

Металл	Температура плавления, °С	Энергия связи, кДж/моль	Электропроводность, МСм/м
Al	660	120	37
Cr	1907	380	9
Fe	1538	430	10
Ni	1455	430	14
<b>V</b>	<b>1910</b>	<b>520</b>	<b>5</b>
W	3422	850	19

Обращает на себя внимание атом вольфрама W, который стоит особняком, будучи донором в кристалле  $\text{VO}_2$  (Al является акцептором), имеет очень высокую энергию металлической связи и, соответственно, высокую температуру плавления. Легирование этим элементом хотя и понижает температуру ФП (это будет показано ниже, в разделе 2.4), но не понижает поверхностную энергию нанокристаллита, поскольку вольфрам не выходит на поверхность нанокристаллита, ввиду более высокой, чем у атома ванадия, энергии создаваемой им металлической связи. Дело в том, что прочность металлической связи тем выше, чем больше плотность свободного электронного газа (электронов проводимости), в которую погружены ионы кристаллического остова металла. Электропроводность вольфрама в несколько раз выше электропроводности ванадия, что и определяет высокую прочность металлической связи вольфрама.

Следует отметить, что мартенситный характер структурной (пайерлсовской) части комплексного ФП полупроводник – металл в нанокристаллитах пленки двуокиси ванадия дополнительно модифицирует те параметры петель термического гистерезиса частотного положения пиков ДС, которые обусловлены наличием примеси. Различные примеси по-разному понижают энергию поверхностного натяжения зерен пленки и тем самым по-разному металлизуют поверхность нанокристаллитов различных размеров, что отражается на значениях ширины соответствующих петель термического гистерезиса. Это имеет место потому, что ширина термической петли гистерезиса обратно пропорциональна квадратному корню из поперечника зерна в силу мартенситности перехода [8].

И, наконец, укажем, что метод ДС решает задачу построения в сверхтонких (50 нм) слоях двуокиси ванадия функции  $G(\tau)$  распределения времен релаксационного отклика нанокристаллитов по их значениям, причем даже при наличии чрезвычайно широкого диапазона времен релаксации.

Функция  $G(\tau)$  представляет собой зависимость от времени дифференциальной функции распределения «временной» плотности релаксаторов  $dN/d\tau$ , т. е. числа релаксаторов, приходящихся на единичный временной интервал. Интеграл от такой функции с бесконечным верхним пределом равен полному числу релаксаторов. В нашем случае доминирования процессов дрейфа электронов проводимости при экранировании поля оказывается, что после приложения внешнего электрического поля временем релаксации является время формирования стационарной концентрации свободных электронов в области пространственного заряда.

В настоящей статье представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании методом ДС тонких нанокристаллических пленок сильно коррелированного материала – диоксида ванадия. Объектами исследования служили как специально нелегированные пленки диоксида ванадия, так и пленки диоксида ванадия, легированные никелем и вольфрамом.

### 2.1. Нелегированная пленка $\text{VO}_2$ с унимодальным распределением нанокристаллитов по размерам

Диэлектрические спектры нелегированной пленки диоксида ванадия представлены на рис. 1, *a, b* в виде частотных зависимостей вещественной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей



диэлектрической проницаемости, измеренных при комнатной температуре  $T = 293$  К. Представлено сравнение экспериментальных и расчетных данных. Расчеты частотных зависимостей компонент диэлектрической проницаемости выполнены по формуле (1) (рис. 1, *a, b*). Они содержат одну ступеньку на графике функции  $\epsilon'(f)$  и один максимум на графике функции  $\epsilon''(f)$ . Ступенька и максимум расположены на частоте 0,1 МГц. Эти спектры представлены, кроме того, в виде частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(f)$  и диаграммы Коула – Коула (КК), т. е.  $\epsilon''(\epsilon')$  (рис. 1, *c, d*). Расчетные данные в этом случае получены по формулам (3) и (4). Частотная зависимость  $\text{tg}\delta(f)$  содержит, как и зависимость  $\epsilon''(f)$ , один максимум, а диаграмма – одну полуокружность «правильной» формы на КК-диаграмме, а также одного максимума на кривой распределения зерен пленки по размерам, которое получено при анализе атомно-силового изображения поверхности пленки, свидетельствуют о стандартном распределении нанокристаллитов пленки по их размерам, близким по форме к гауссовому распределению.

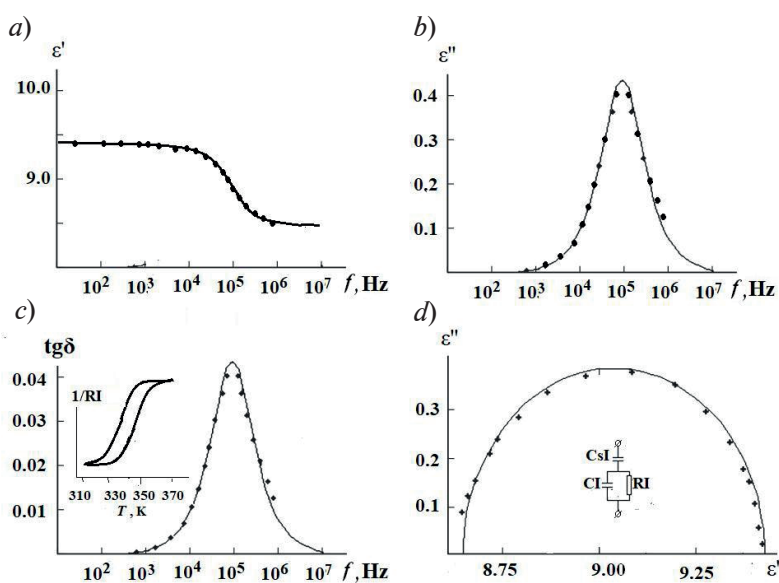


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) частотные зависимости вещественной (*a*) и мнимой (*b*) частей диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь (*c*), а также диаграмма Коула – Коула (*d*) для однородной нелегированной пленки  $\text{VO}_2$  при  $T = 293$  К.

На вставке к рис. 1, *c* представлены петля температурного гистерезиса частотного положения максимума  $\text{tg}\delta(f)$  и связанной с ним проводимости пленки  $1/RI$ .  
 На вставке к рис. 1, *d* приведена одноконтурная эквивалентная электрическая схема

### 2.1.1. Анализ экспериментальных результатов

Результаты измерений проанализированы нами с позиций теории Дебая и на основе расчетов параметров электрических эквивалентных схем совокупностей нанокристаллических зерен исследуемых образцов. Физический смысл элементов схем описан ниже в данном разделе.

**Анализ с позиций теории релаксации Дебая.** Эта классическая теория [9] предполагает присутствие в исследуемом материале одного типа релаксаторов с единственным временем релаксации  $\tau$ . Ситуация в этом случае имеет механический аналог в виде груза на пружине с единственной частотой собственных колебаний, помещенного в жидкую среду, обеспечивающую потери механической энергии за счет трения. В обоих случаях распределение релаксаторов по временам релаксации представляет собой дельта-функцию, тогда как параметры, отражающие частотную зависимость реакции системы на внешнее

периодическое воздействие (амплитуда колебаний груза, мнимая часть диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь) имеют протяженные по частоте пики ненулевой полуширины.

Для пленки диоксида ванадия комплексная диэлектрическая проницаемость, отражающая реакцию совокупности нанокристаллитов на воздействие внешнего периодического электрического поля, имеет вид

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'',$$

где

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon/[1 + (\omega\tau)^2], \quad \varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \cdot \omega\tau/[1 + (\omega\tau)^2].$$

Если записать это в более компактном виде, то получим следующее равенство:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - i\omega\tau}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_\infty$  – высокочастотный предел действительной части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*$ ,  $\Delta\varepsilon$  – диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами действительных частей диэлектрической проницаемости),  $\omega = 2\pi f$  – циклическая частота.

Согласно выражению (1), действительная часть  $\varepsilon'(f)$  имеет одну ступеньку, функция диэлектрических потерь  $\varepsilon''(f)$  и функция  $\operatorname{tg}\delta(f)$  имеют на частоте  $f = 1/(2\pi\tau)$  по одному максимуму. КК-диаграмма  $\varepsilon''(\varepsilon')$  при этом представляет собой правильную полуокружность, центр которой расположен на оси абсцисс. В нашем случае результаты расчета по формуле (1) хорошо аппроксимируют экспериментальные данные (см. рис. 1, *a, b*) для пленки  $\text{VO}_2$  с единственным максимумом на распределении кристаллитов по размерам (с униполярным распределением).

Однако во многих случаях хорошего согласия с экспериментом описанным способом достичь не удастся, в связи с тем, что один тип релаксаторов обладает целой совокупностью разных, но близких по значениям, времен релаксации. Распределение времен релаксации по их значениям проявляется в экспериментальных КК-диаграммах в виде искажения формы полуокружности и опускания ее центра ниже оси абсцисс. В статье [10] описан особый метод учета отличий экспериментально измеренных диэлектрических спектров от вида соответствующих спектров, даваемого теорией релаксации Дебая. Для этого в рассмотрение вводится функция  $G(\tau)$  плотности распределения релаксаторов по временам релаксации, в соответствии с выражением [11]:

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

В качестве такой «поправочной» функции можно использовать функцию Гавриляка – Негами [11], которая содержит три варьируемых параметра:  $\tau_{\text{HN}}$ ,  $\alpha_{\text{HN}}$  и  $\beta_{\text{HN}}$ . После достижения при фитинге хорошего согласия результатов расчета с данными диэлектрических измерений можно по величинам этих параметров судить о ширине, асимметрии и положении максимума функции  $G(\tau)$ . В предельном случае, когда все релаксаторы данного типа обладают одним и тем же временем релаксации  $\tau$ , функция  $G(\tau)$  переходит в  $\delta$ -функцию. Для анализируемого нами случая пленок с гауссовым распределением зерен по размерам реализуется вариант узкой и симметричной функции  $G(\tau)$ , о чем свидетельствует правильная форма окружности КК-диаграммы с центром, расположенным на оси абсцисс.

**Анализ на основе метода эквивалентных схем.** В случае анализа результатов для пленки  $\text{VO}_2$  с унимодальным распределением зерен по размерам (см. рис. 1, *c, d*) эквивалентная схема образца представлена на вставке на рис. 1, *d*. Физический смысл элементов схемы таков: емкость  $C_I$  – электрическая емкость изолирующей подложки,  $C_1$  – электрическая емкость пленки  $\text{VO}_2$ ,  $RI$  – омическое сопротивление пленки. Такая одноконтурная схема отвечает одному типу релаксаторов с единственным временем релаксации, т. е. она соответствует теории Дебая (см. формулу (1)).

Расчет параметров эквивалентных схем выполнен символическим методом. Вычисленные комплексного импеданса  $Z^* = Z' + iZ''$  одноконтурной схемы дает выражения:

$$Z' = \frac{RI}{[\omega(CI) \cdot (RI)]^2 + 1}, \quad Z'' = \frac{\omega^2 (RI)^2 CI (CI + C_s I) + 1}{\omega(C_s I) [\omega^2 (CI)^2 (RI)^2 + 1]},$$

После соответствующих преобразований имеем выражения

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(RI)\omega(C_s I)}{1 + (RI)^2 \omega^2 (CI)(CI + C_s I)}, \quad (3)$$

$$\varepsilon'' = \sqrt{\frac{\varepsilon'(C_s I)[2(CI) + C_s I]}{(CI)(CI + C_s I)} (\varepsilon')^2 - \frac{CI(C_s I)^2}{(CI + C_s I)C_0^2}}. \quad (4)$$

В выражении (4) исключен параметр  $\omega$ , а сама функция  $\varepsilon''(\varepsilon')$  описывает полуокружность с двумя точками пересечения оси абсцисс (корнями) и является диаграммой

Коула – Коула. Первый (правый) корень  $\varepsilon' = \frac{C_s I}{C_0}$  соответствует пределу при  $\omega \rightarrow 0$  и представляет собой низкочастотный корень функции  $\varepsilon''(\varepsilon')$  на КК-диаграмме (правый корень на рис. 1, *b*). Вторым (левым) корнем  $\varepsilon' = \frac{(CI) \cdot (C_s I)}{(CI + C_s I)C_0}$  соответствует пределу при  $\omega \rightarrow \infty$  и представляет собой высокочастотный корень функции  $\varepsilon''(\varepsilon')$  на КК-диаграмме (левый корень на рис. 1, *d*). Радиус полуокружности  $h$  равен полуразности корней функции  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , т. е.

$$h = \frac{(C_s I)^2}{2(CI + C_s I)C_0}.$$

Аналитическое выражение функции  $\varepsilon''(\varepsilon')$  показывает, что параметры КК-диаграммы зависят только от электроемкостей  $C_s I$  и  $CI$  и не зависят от значения электрического сопротивления  $RI$ . В то же время функция  $\operatorname{tg} \delta(f)$  имеет максимум на частоте, определяемой как значениями  $C_s I$  и  $CI$ , так и значениями  $R$ :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(RI) \cdot (CI) \sqrt{\frac{C_s I}{CI} + 1}}. \quad (5)$$

Одноконтурная эквивалентная электрическая схема позволяет добиться хорошего согласия результатов расчета с экспериментом при следующих параметрах схемы:

$$RI = 1,2 \text{ кОм}, \quad C_s I = 200 \text{ пФ}, \quad CI = 1400 \text{ пФ}.$$

Из выражения (5) следует, что частота, на которой расположен максимум функции  $\operatorname{tg} \delta(f)$ , прямо пропорциональна электропроводности пленки  $1/RI$ , а характерное время релаксации зависит только от параметров  $RI$  и  $CI$  пленки:

$$\tau = RI \cdot CI \cdot [(C_s I/CI) + 1]^{1/2} \approx RI \cdot CI \cdot (C_s I/CI = \varepsilon_s IdI/\varepsilon IdI \ll 1).$$

Принятое приближение вполне правомочно из-за большой разницы между толщинами пленки и подложки, составляющей не менее четырех порядков величины.

При росте температуры, как показывает эксперимент, частота  $f_0$ , на которой расположен максимум  $\operatorname{tg} \delta(f)$ , смещается в сторону высоких частот, а при понижении температуры – в сторону низких. В соответствии с выражением  $f_0 \approx 1/(RI \cdot CI)$ , сдвиг по частоте обусловлен лишь термическим изменением проводимости  $1/RI$  пленки, поскольку электроемкость пленки, судя по температурному постоянству экспериментальной величины

$$h = \frac{(C_s I)^2}{2(CI + C_s I)C_0},$$

от температуры не зависит.





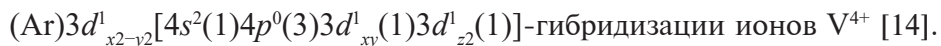
Эксперимент показывает, кроме того, что температурная зависимость проводимости  $1/RI$  демонстрирует термический гистерезис, нагревная ветвь петли которого (ширина петли 8 К) расположена при  $T_C = 340$  К (см. вставку на рис. 1,с).

### 2.1.2. Интерпретация полученных результатов

Мы полагаем, что параметры диэлектрических спектров (частотное положение ступеньки  $\epsilon'(f)$ , максимумов  $\epsilon''(f)$  и  $\text{tg}\delta(f)$ , а также форма полуокружности на КК-диаграмме) обусловлены свободными электронами проводимости, когда характерным временем отклика системы на внешнее электромагнитное воздействие является время максвелловской релаксации  $\tau_M = \epsilon\epsilon_0 / \sigma$  [12], что согласуется с простейшей численной оценкой. При температуре 293 К, т. е. вдали от температуры ФП ( $T_C = 340$  К), нанокристаллиты пленки  $\text{VO}_2$  находятся в полупроводниковой фазе с малой концентрацией свободных электронов и, соответственно, малой электрической проводимостью пленки. Максвелловское время при этом велико, а максимум функции  $\text{tg}\delta(f)$  располагается в области низких частот (см. рис. 1) (положение максимума определяется произведением  $RC = \tau_{\text{max}} = 1/2\pi f_{\text{max}}$ ). С ростом температуры концентрация свободных электронов полупроводниковой фазы и удельная проводимость  $\sigma$  нанокристаллитов растут, время  $\tau_M$  уменьшается, а максимум  $\text{tg}\delta(f)$  смещается в сторону высоких частот.

Наличие петли гистерезиса проводимости, а также ее положение на температурной шкале (см. вставку на рис. 1,с) свидетельствуют о совершении в нанокристаллах  $\text{VO}_2$  фазового перехода полупроводник – металл, который имеет комплексный характер и состоит из электронного перехода Мотта и структурного перехода Пайерлса [3]. Переход Мотта обусловлен сильными электрон-электронными корреляциями, что приводит к появлению зависимости энергетического положения зон от их заселенности электронами и к замене распределения Ферми с «хвостами» порядка 30 мэВ при  $T = 300$  К распределением Мигдала с «хвостами» порядка 250 мэВ [13].

При высоких температурах ( $T > T_C$ ) кристаллическая решетка  $\text{VO}_2$  имеет в металлической фазе тетрагональную симметрию, когда ионы ванадия расположены в центрах октаэдрических кислородных каркасов, образуемых за счет



При понижении температуры ниже критической  $T_C = 340$  К (67 °С) кристаллическая решетка понижает свою симметрию от тетрагональной до моноклинной за счет удвоения периода вдоль рутильной оси  $C_R$ , что приводит к образованию щели в энергетическом спектре с образованием верхней ( $3d_{\text{top}}$ ) и нижней ( $3d_{\text{bot}}$ ) хаббардовских подзон [3]. Нижняя подзона играет роль валентной зоны, а зона проводимости, отделенная от валентной зазором 0,7 эВ, образована  $\pi^*$ -зоной, возникшей благодаря  $\pi$ -связи  $V_{dxz} - O_{pz}$  в кислородном октаэдре [3]. С понижением температуры, вследствие образования вдоль оси  $C_R$  цепочки (V-V)-димеров [15], при  $T_C = 340$  К совершается ФП металл – полупроводник, обладающий термическим гистерезисом, который обусловлен мартенситным характером данного фазового превращения.

## 2.2. Нелегированная пленка $\text{VO}_2$ с бимодальным распределением нанокристаллитов по размерам

### 2.2.1. Экспериментальные результаты

Частотная зависимость мнимой части  $\epsilon''(f)$  комплексной диэлектрической проницаемости и КК-диаграмма  $\epsilon''(\epsilon')$  для такого распределения представлены на рис. 2 ( $T = 293$  К). В этом случае наблюдаются два максимума функции  $\epsilon''(f)$  и две полуокружности КК-диаграммы. Это говорит о наличии двух типов релаксаторов, участвующих в процессе отклика системы на переменное электрическое поле [14, 16].

Усложненный вид диэлектрических спектров и наличие двух типов релаксаторов мы связываем с бимодальным распределением по размерам нанокристаллитов синтезированной пленки  $\text{VO}_2$ .

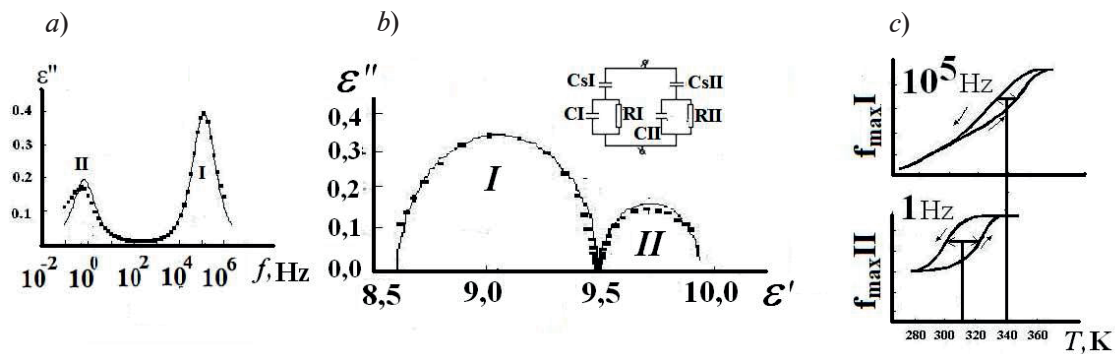


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (a), КК-диаграмма (b) и петли гистерезиса (c) частотного положения максимумов функции  $\epsilon''(f)$  для неоднородной нелегированной пленки  $\text{VO}_2$   $T = 293$  К. Расчет проведен по формуле (6)

### 2.2.2. Анализ экспериментальных результатов

Атомно-силовое изображение и гистограмма распределения нанокристаллитов по размерам демонстрируют наличие в пленке двух типов нанокристаллических зерен: условно мелких и условно крупных. Это обстоятельство послужило основанием для выбора при расчетах усложненной формулы Дебая (6) и двухконтурного варианта эквивалентной электрической схемы (вставка на рис. 2).

В этом случае формула Дебая имеет следующий вид:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + i\omega\tau_2}, \quad (6)$$

где  $\Delta\epsilon_1, \Delta\epsilon_2$  – диэлектрические инкременты,  $\Delta\epsilon_1 = \epsilon_s - \epsilon_p$ ,  $\Delta\epsilon_2 = \epsilon_i - \epsilon_\infty$ .

Формула (6) адекватно описывает экспериментальные спектры (рис. 2,a,b) с фиксированными значениями  $\tau_1 = 2 \cdot 10^{-6}$  с и  $\tau_2 = 5 \cdot 10^{-2}$  с.

Двухконтурная эквивалентная электрическая схема (вставка на рис. 2,b) применима для анализа диэлектрических спектров пленки с двумя типами релаксаторов, определяющих электрический отклик образца. Аналитические выражения комплексного импеданса схемы, полученные нами символическим методом, весьма громоздки, поэтому в данной статье не приводятся. Для стандартных компьютерных программ выполнение фитинга по результатам расчетов не представляет собой сложную задачу. При соответствующем подборе параметров эквивалентной схемы они хорошо согласуются с результатами измерений.

Температурные зависимости диэлектрических спектров, выполненные для пленки с бимодальным распределением нанокристаллитов по размерам, демонстрируют наличие петель гистерезиса для каждого максимума  $\epsilon''(f)$  (см. рис. 2,c). Эти петли различаются по ширине и своему положению на температурной шкале. Ширина петли для максимума I почти вдвое меньше, чем таковая для максимума II. Положение петли максимума II на температурной шкале ниже ( $T_C = 312$  К), чем максимума I ( $T_C = 342$  К).

**Интерпретация результатов.** Интерпретация основана на том, что различия параметров петель для различных максимумов связаны с мартенситным характером ФП в диоксиде ванадия [17] и особенностями синтеза пленок методом лазерной абляции [18], проведенной при температуре подложки 700 °С. При этом требует объяснения различие частотных позиций максимумов, ширин их петель гистерезиса, а также их положений на температурной шкале.

Объяснение различий основаны на следующих соображениях.

Во-первых, в нанокристаллитах малого размера доминирует вклад поверхности в общую энергетику ФП, в отличие от нанокристаллитов большого размера.

Во-вторых, условие минимизации термодинамического потенциала диктует необходимость металлизации поверхности нанокристаллитов, что обеспечивается металлическим ванадием материнского материала благодаря резко пониженной энергии металлической



связи в ванадии, по сравнению с энергиями ионной или ковалентной связи в неметаллах (см. Введение). Понижение энергии поверхности путем ее металлизации тем эффективнее, чем выше кривизна поверхности кристаллита, т. е. чем меньше его поперечный размер. Явление металлизации поверхности отдельных совокупностей кристаллитов пленок хорошо известно из литературы [19].

В-третьих, факел металлических частиц, выбиваемых лазерным импульсом при синтезе пленки, содержит в общем случае конгломераты частиц, размеры которых распределены по закону, близкому к распределению Максвелла молекул газа по энергиям: минимальные размеры ограничены значениями, близкими к нулю, тогда как максимальные размеры распределены в виде длинного «хвоста» со значениями, многократно превышающими их величину в максимуме распределения.

Условия синтеза нанокристаллитов в методе лазерной абляции были подобраны так, чтобы распределение синтезируемых нанокристаллитов по размерам имело два максимума, так что кристаллитов средних размеров практически не образовывалось. Это достигалось повышением температуры подложки до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  и постановкой экранов специальной формы на пути факела частиц металлического ванадия, выбиваемых лазерным импульсом. Каждое распределение со своим максимумом имело форму, близкую к гауссовой, но с различными параметрами гауссиана. Указанные меры приводили к тому, что в процессе окисления в потоке кислорода члены семейства мелких кристаллитов, активно покрываясь металлической оболочкой, почти сразу теряли доступ кислорода к своим центрам из-за металлизации поверхностей, тогда как металлизация снаружи атомами ванадия продолжалась беспрепятственно. Ввиду соблюдения условия электрической нейтральности кристалла, подповерхностный слой кристаллита, примыкающий изнутри к металлизированному слою, неизбежно насыщался ионами кислорода; при этом в глубине кристаллита возникал дефицит кислорода в виде вакансий [20], так как поток кислорода извне был закрыт. Миграция ионов кислорода, которая обеспечивала процесс соблюдения стехиометрии подповерхностного слоя, была весьма эффективной, поскольку подвижность ионов при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  очень высока. Кислородные вакансии в глубине кристаллита, играя роль доноров электронов, понижали температуру  $T_C$  внутри зерна вследствие образования на них поляронов малого радиуса с пониженной энергией ионизации [21], тогда как металлизация поверхности резко повышала электроемкость металлизированной совокупности кристаллитов малых размеров. По этим причинам низкочастотный максимум  $f_{\max} = (1/R)(1/C)$  на кривой распределения для зерен малых размеров имеет широкую петлю гистерезиса (мартенситность) с пониженным (вследствие влияния доноров) положением петли гистерезиса на температурной шкале.

Заметим, что эффективная электропроводность  $1/R$  металлизированных нанокристаллитов очень низка ввиду отсутствия канала стока заряда с поверхности металлизированных частиц. Стоку заряда препятствует фактор минимизации энергии поверхностного натяжения, обусловленный металлизацией поверхности. А именно, любое повышение проводимости, эквивалентное стоку заряда с поверхности металлического слоя, понижает прочность металлической связи в этом слое, нарушая тем самым его целостность, что с необходимостью должно приводить к уходу термодинамического потенциала из минимума энергии [12].

Таким образом, множители  $1/R$  и  $1/C$ , определяющие позицию  $f_{\max}$ , были чрезвычайно малы, откуда следует, что данный максимум должен располагаться на низких частотах, что и наблюдается на опыте.

В то же время внутренность металлизированных зерен, насыщенная кислородными вакансиями (донорами электронов), сохраняет способность совершать термический ФП полупроводник – металл, причем при пониженной температуре  $T_C$ , что также наблюдается на опыте.

После совершения ФП при нагреве образца, зерна, металлизированные лишь на поверхности, становятся целиком металлическими; при этом значение  $f_{\max}$  возрастает, что проявляется на опыте в виде формирования протяженной по температуре нагревной ветви петли гистерезиса. Охлаждение же формирует в обратном процессе охлаждающую ветвь.

Для совершения пайерлсовского скачкообразного ФП необходимо отступление от температуры  $T_C$ , связанное с необходимостью введения дополнительной тепловой энергии,

требуемой для смены симметрии кристаллической решетки. Условие введения дополнительной энергии определяется необходимостью преодоления избыточного лапласовского давления, порождаемого поверхностным натяжением кристаллита и пропорционального кривизне поверхности. Доза дополнительной энергии, согласно теореме Лапласа, пропорциональна квадратному корню из кривизны поверхности нанокристалла.

Чаще всего за величину  $T_C$  структурного перехода Пайерлса в первом приближении принимают температуру нагретой ветви петли гистерезиса. Однако, строго говоря, за это значение, т. е. за температуру  $T_C$  равновесия полупроводниковой и металлической фаз, необходимо принимать середину петли гистерезиса, если элементарные петли, слагающие главную петлю, симметричны относительно этой температурной точки  $T_C$ .

Таким образом, в результате доминирования вклада вакансий кислорода в энергетику ФП оказывается, что значение  $T_C$  сильно дефектных малых зерен понижено вследствие корреляционных эффектов, ширина же петли гистерезиса увеличена ввиду высокой кривизны поверхности (малого радиуса кривизны), а максимум  $\epsilon''$  располагается в области низких частот. Все это и наблюдается на опыте (см. рис. 2,а,с).

### 2.3. Пленки диоксида ванадия, легированные никелем

#### 2.3.1. Экспериментальные результаты

На рис. 3 представлены результаты диэлектрических измерений частотных зависимостей вещественной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  пленки диоксида ванадия, легированной никелем ( $\text{VO}_2 : \text{Ni}$ ). Результаты получены в температурном диапазоне 293 – 373 К (20 – 100 °С). Представлена также диаграмма Коула – Коула  $\epsilon''(\epsilon')$ .

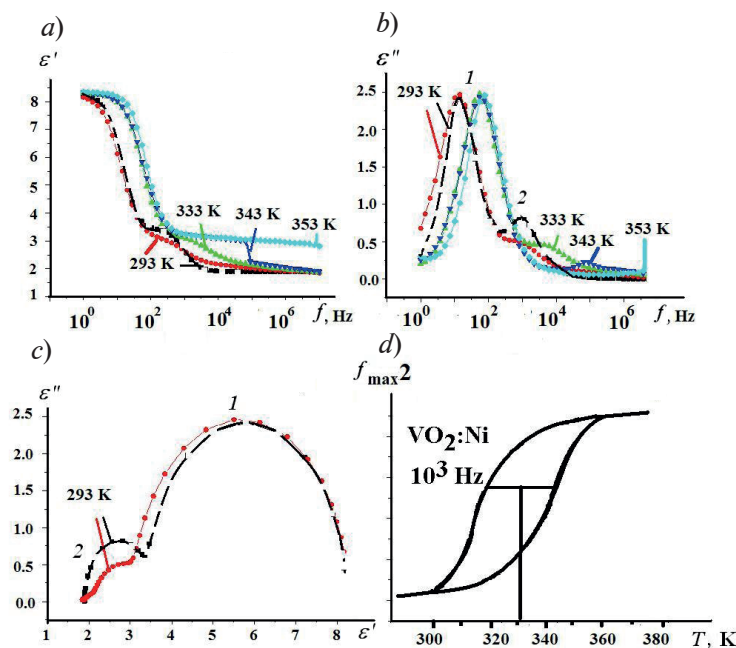


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) частотные зависимости вещественной (а) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости для пленки  $\text{VO}_2 : \text{Ni}$  при различных температурах, а также диаграмма Коула – Коула при  $T = 293$  К; Расчет выполнен по формуле (6).

Для максимума 2 (см. рис. 3,б) представлена петля гистерезиса его частотного положения – 1 кГц (d)

Сравнение спектров на рис. 3 со спектрами нелегированной пленки (см. рис. 2) показывает, что при легировании никелем в диэлектрических спектрах в области высоких частот (примерно 1 кГц) появляется дополнительный максимум 2, который мы идентифицировали как принадлежащий отдельной совокупности зерен, подвергшихся легиро-



ванию никелем. Отметим особо, что распределение нанокристаллитов по размерам имеет при этом только один максимум.

Температурная зависимость частотного положения наибольшего (основного) максимума  $I$  функции  $\varepsilon''(f)$  демонстрирует термический гистерезис, нагревная ветвь петли которого расположена при  $T_c = 340$  К ( $67^\circ\text{C}$ ). Петля имеет температурную ширину 12 К. Геометрический центр этой петли расположен при температуре 334 К ( $61^\circ\text{C}$ ). Эту температуру можно принять, в соответствии с мартенситным характером данного фазового превращения, за температуру равновесия полупроводниковой и металлической фаз в случае строго симметричных элементарных петель, слагающих главную петлю [17].

Петля гистерезиса второго, меньшего максимума 2, находящегося в более высокочастотной области спектра ( $f_2$ ), расположена при более низких температурах, чем петля более высокого максимума. А именно, ее геометрический центр, принимаемый за температуру равновесия фаз, расположен при температуре 331 К ( $58^\circ\text{C}$ ). Ширина петли меньшего максимума составляет 28 К (рис. 3, *d*).

Наличие петель температурного гистерезиса говорит о совершении кристаллическими зернами пленки диоксида ванадия фазового превращения в области  $T_c \approx 335 - 345$  К, которое для диоксида ванадия представляет собой ФП полупроводник – металл [3]. КК-диаграмма пленки  $\text{VO}_2 : \text{Ni}$  так же, как и диэлектрические спектры, приобретает после легирования дополнительную особенность и содержит вместо одной две полуокружности, параметры которых практически не зависят от температуры в области  $T \leq T_c$  (см. рис. 3, *c*).

### 2.3.2. Анализ экспериментальных результатов

Диэлектрические спектры и КК-диаграммы содержат две особенности. Поэтому для расчетов этих спектров следует пользоваться формулой (6), а при анализе результатов с применением метода эквивалентных электрических схем следует выбрать двухконтурный вариант эквивалентной схемы. При анализе экспериментальных результатов нами учитывались следующие обстоятельства.

*Обстоятельство первое.* Рассчитанные по формуле (6) диэлектрические спектры хотя и соответствуют качественно эксперименту, но реальность такова, что экспериментальные спектры имеют более сложный вид, чем расчетные. А именно, расчетные кривые  $\varepsilon'(f)$ , по сравнению с экспериментальными, имеют более крутые ступеньки, расчетные пики  $\varepsilon''(f)$  оказываются более узкими; экспериментальная КК-диаграмма не имеет вида правильной полуокружности, какой имеет диаграмма, рассчитанная по формуле (6), высоты ее полуокружностей меньше половины их диаметров. Дело в том, что образец  $\text{VO}_2 : \text{Ni}$  в результате легирования приобретает не менее двух различных типов релаксаторов, а каждый тип получает набор отдельных релаксаторов с близкими временами релаксации, т. е. с ненулевой шириной их распределения по временам. Разные типы релаксаторов дают несколько максимумов функции  $\varepsilon''(f)$  и несколько полуокружностей на КК-диаграмме. Кроме того, появляется искажение формы кривых  $\varepsilon''(f)$  и формы полуокружностей на КК-диаграмме. Для учета этих искажений формула (6) заменена нами формулой (2) для каждого типа зерен, причем в рассмотрение введена уточненная функция  $G(\tau)$  – функция распределения временной плотности релаксаторов по временам релаксации. В качестве такой функции в расчетах использована функция Гавриляка – Негами [11] вида (7). Эта функция для каждого типа зерен содержит три варьируемых параметра ( $\tau_{\text{HN}}$ ,  $\alpha_{\text{HN}}$  и  $\beta_{\text{HN}}$ ) и имеет следующий вид:

$$G(\tau) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{(\tau / \tau_{\text{HN}})^{\beta(1-\alpha)} \sin(\beta\varphi)}{\left[ (\tau / \tau_{\text{HN}})^{2(1-\alpha)} + 2(\tau / \tau_{\text{HN}})^{(1-\alpha)} \cos[\pi(1-\alpha)] + 1 \right]^{\beta/2}}, \quad (7)$$

где

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



Распределения релаксаторов по временам релаксации характеризуются параметрами функции Гавриляка – Негами (HN), которые отражают усредненное положение релаксаторов на временной шкале –  $\tau_{HN}$ , степень разброса –  $\alpha_{HN}$  и неоднородность (асимметрию) –  $\beta_{HN}$ . Программное обеспечение современных спектрометров позволяет получать на их выходе функцию HN с уже подобранными под результаты измерений значениями параметров  $\tau_{HN}$ ,  $\alpha_{HN}$  и  $\beta_{HN}$ . После достижения в результате подгонки хорошего согласия результатов расчета по формуле (2) с данными измерений диэлектрический спектрометр дал на выходе график функции распределения релаксаторов по временам релаксации в пленке  $VO_2: Ni$ , представленный рис. 4. Имеют место два узких ( $\alpha_{HN1} \approx \alpha_{HN2} = 0,05$ ) и практически симметричных ( $\beta_{HN1} \approx \beta_{HN2} = 0,97$ ) пика. Это говорит в нашем случае (для диэлектрических спектров полупроводниковых пленок) о близости найденных спектрометром функций HN к  $\delta$ -функциям с характерными временами  $\tau_{HN1} = 10^{-2}$  с и  $\tau_{HN2} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  с для нелегированных и легированных никелем зерен, соответственно.

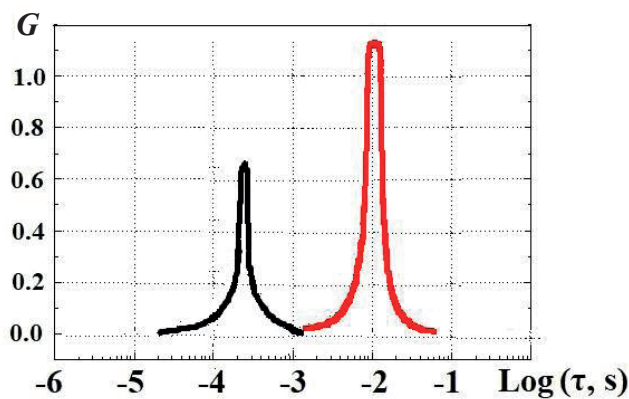


Рис. 4. Распределение релаксаторов по временам релаксации для легированной пленки  $VO_2: Ni$  (экспериментальные данные, обработанные спектрометром).  
Положения максимумов:  $1,6 \cdot 10^{-4}$  и  $1,0 \cdot 10^{-2}$  с

*Обстоятельство второе.* Расчет символическим методом двухконтурной эквивалентной схемы [14] показал, что вид рассчитанных диэлектрических спектров лишь качественно совпадает с экспериментально измеренными спектрами.

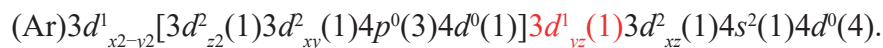
Добиться количественного согласия можно путем анализа гораздо более сложной эквивалентной схемы с распределенными электрическими параметрами, что резко усложняет расчеты, не внося качественной новизны. Поэтому мы исходили из того, что основные особенности диэлектрических спектров адекватно описываются двухконтурной электрической эквивалентной схемой. Так, согласно расчету символическим методом, форма особенностей КК-диаграммы не зависит от проводимости образца, а зависит только от его электроемкости. А поскольку форма КК-диаграммы, как показывает эксперимент, не зависит от температуры, изменения функции  $\text{tg}\delta(f)$  с температурой определяются для  $VO_2: Ni$  исключительно температурным ходом электрического сопротивления нанокристаллитов, но не ходом их электрической емкости (с учетом того, что  $f = 1/2\pi\tau = 1/2\pi RC$ ).

**Интерпретация экспериментальных результатов.** Она исходит из ряда соображений, приведенных далее.

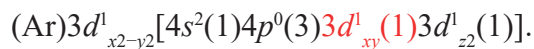
1. Максимум функции  $\epsilon''(f)$ , возникающий в результате легирования пленки с уни-modalным распределением кристаллитов по размерам, расположен для пленки  $VO_2: Ni$  с высокочастотной стороны от главного максимума, обусловленного нелегированными зернами материала. Это принципиально отличает данную ситуацию от варианта нелегированной пленки диоксида ванадия с бимодальным распределением, диэлектрические спектры которых также содержат два максимума, из которых меньший максимум расположен с низкочастотной стороны от основного.

2. Энергия металлической связи для никеля (430 кДж/моль) на 25 % меньше, чем энергия таковой для ванадия (520 кДж/моль) (см. табл. 1). Это означает, что, во-первых, условие минимизации термодинамического потенциала заставляет поверхность наиболее мелких нанокристаллитов насыщаться кластерами металлического никеля, а не ванадия, как в нелегированной пленке диоксида ванадия с бимодальным распределением нанокристаллитов по размерам. Во-вторых, это означает, что в случае легированной пленки  $\text{VO}_2:\text{Ni}$  отсутствует сплошная никелевая металлизация поверхности зерна, что обеспечивает при синтезе свободный доступ кислорода в глубь зерна, поскольку концентрация никеля составляет в молярном выражении лишь 1%. В-третьих, условие минимизации поверхностной энергии диктует необходимость образования на поверхности самых мелких кристаллитов (но не в их объеме) металлических никелевых кластеров с многоэлектронной металлической связью, энергия которой, как указывалось, существенно ниже, чем энергия двухэлектронных связей димеров Ni–Ni или связей Ni–O (детали механизма различия энергий связи рассматриваются далее). Отсюда следует, что петли термического гистерезиса особенностей, обусловленных легированием, должны быть, в силу мартенситности, существенно шире, чем для бимодального нелегированного случая.

3. Изложенные доводы позволяют утверждать, что по всей толще кристаллитов должна соблюдаться правильная стехиометрия и обеспечиваться повсеместное легирование объема кристаллитов диоксида ванадия ионами  $\text{Ni}^{4+}$ , которые замещают ионы  $\text{V}^{4+}$  в центрах кислородных октаэдров, создавая по шесть  $\sigma$ -связей с ионами кислорода. При этом каждый ион  $\text{Ni}^{4+}$ , замещающий  $\text{V}^{4+}$ , находится в следующем состоянии электронной гибридизации:



Для сравнения приведем электронную гибридизацию иона  $\text{V}^{4+}$ , близкого по строению системы электронных уровней:



4. Замещая ион  $\text{V}^{4+}$  в центре октаэдра, ион  $\text{Ni}^{4+}$  должен был бы образовывать димеры Ni–V ввиду образования  $\sigma$ -связей орбиталей  $3d^1_{x^2-y^2}$  ионов  $\text{Ni}^{4+}$  и таких же орбиталей ионов  $\text{V}^{4+}$  соседних октаэдров, содержащих по одному электрону. Однако не участвующая в образовании кристаллического каркаса орбиталь  $3d^1_{yz}$  (выделена в строке электронной конфигурации  $\text{Ni}^{4+}$ ) также содержит один электрон, который не может оставаться свободным внутри кристаллической решетки. Поэтому внутри решетки  $\text{VO}_2$  при легировании никелем возникают димеры Ni–Ni за счет двойных связей. А именно, за счет  $\sigma$ -связей орбиталей  $3d^1_{x^2-y^2}$  ионов  $\text{Ni}^{4+}$  соседних октаэдров и  $\pi$ -связей крестообразных орбиталей  $3d^1_{yz}$  тех же ионов  $\text{Ni}^{4+}$  в соседних октаэдрах.

5. Энергии связей таких димеров, согласно механизму Полинга [7], сильно занижены, по сравнению с энергией V–V-димеров. Дело в том, что при построении кристаллического каркаса три орбитали оказываются вне кислородного октаэдра с ионом  $\text{Ni}^{4+}$  в центре его основания (как следует из анализа электронной гибридизации  $\text{Ni}^{4+}$ ). Все эти орбитали заняты электронами в отличие от иона  $\text{V}^{4+}$  в каркасе диоксида ванадия, не легированного никелем. Важно, что ближайшей орбиталью, которая свободна от электронов и не участвует в гибридизации, оказывается орбиталь  $4d^0$ , принципиально необходимая для обеспечения формирования зоны проводимости  $\pi^*$ . Эта ситуация возникает ввиду отличия заселенности  $d$ -оболочки атома никеля от заселенности  $d$ -оболочки атома ванадия: недостроенная  $d$ -оболочка атома никеля не имеет орбиталей, свободных от электронов. Так, у никеля на пяти  $d$ -уровнях располагается 8 электронов, которые, согласно первому правилу Хунда, оккупируют все орбитали, причем на трех из них находится по 2 электрона. А донорно-акцепторные  $\pi$ -связи  $4d^0-2p^2_z$  с ионами кислорода, расположенными в углах оснований октаэдров, образуют пустые  $4d^0$ -орбитали (аналогично положению с ионами  $\text{V}^{4+}$ ). Эти связи в кристалле  $\text{VO}_2:\text{Ni}$  с необходимостью включаются в формирование энергетического положения  $\pi$ - и  $\pi^*$ -зон (аналогично  $\pi$ -связям  $3d^0-2p_z$  для ванадия). При этом  $\pi^*$ -энергетическая зона в обоих случаях играет роль зоны проводимости [3]. Энергетический зазор между связывающей ( $\pi$ ) и разрыхляющей ( $\pi^*$ ) зонами для  $\pi$ -связи  $4d^0-2p^2_z$  иона  $\text{Ni}^{4+}$  меньше, чем для  $\pi$ -связи  $3d^0-2p_z$  иона  $\text{V}^{4+}$ , согласно упомянутому выше

механизму Полинга [7]. Суть механизма сводится к утверждению о более низкой энергии тех химических связей, орбитали которых сильнее экранированы внутренними электронными оболочками. Отсюда следует, что легирование ионами никеля уменьшает ширину запрещенной зоны легированной пленки  $\text{VO}_2:\text{Ni}$  пропорционально концентрации ионов никеля, так как у этого иона большее, чем у  $\text{V}^{4+}$ , число электронов участвует в экранировании связей.

Орбитали  $3d^1_{x^2-y^2}$  и  $3d^1_{yz}$  участвуют в формировании димеров Ni–Ni аналогично ситуации с формированием димеров V–V в нелегированном диоксиде ванадия. Однако энергия связи димеров Ni–Ni, согласно тому же правилу Полинга, опять-таки гораздо ниже, чем димеров V–V, ввиду экранировки орбиталей связей Ni–Ni дополнительными (по отношению к атому ванадия) пятью электронами  $d$ -оболочки (у атома никеля  $3d$ -оболочка содержит восемь электронов вместо трех у атома ванадия). Орбиталь  $4s^2$ , как и орбиталь  $3d^2_{xz}$ , будучи полностью насыщенной, в первом приближении не участвует в забросе электронов в зону проводимости, аналогично полностью насыщенной орбитали  $2p^2_z$  атома кислорода, и образует внутри кристаллической решетки неподделенную электронную пару [22].

На основании сформулированных положений можно сделать следующие выводы.

I. Позиции обоих максимумов функции  $\varepsilon''(f)$  на температурной шкале петель термического гистерезиса указывают на совершение пайерлсовского ФП полупроводник – металл по схеме, типичной для пленок диоксида ванадия: температура равновесия фаз у пленок (334 К (61 °С)) оказывается всегда на несколько градусов ниже температуры объемных монокристаллов диоксида ванадия (340 К (67 °С)), ввиду наличия небольшой дефектности нанокристаллитов в виде кислородных вакансий, неизбежно возникающей при синтезе [20]. Напомним, что петля гистерезиса объемных монокристаллов диоксида ванадия имеет ширину 1 К и строго вертикальные ветви.

II. Ширины петель гистерезиса обоих максимумов легированной пленки  $\text{VO}_2:\text{Ni}$  многократно больше, чем у объемных монокристаллов  $\text{VO}_2$ , а ветви петель имеют наклон, зависящий от полуширины распределения кристаллитов пленки по размерам, ввиду мартенситного характера ФП.

## 2.4. Пленка $\text{VO}_2$ , легированная вольфрамом

Важно отметить, что эпитаксиальные пленки  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  толщиной  $900 \pm 50 \text{ \AA}$  синтезированы на рутиловых подложках методом лазерной абляции металлических мишеней ванадия и вольфрама с окислением факела капель металла в потоке кислорода низкого давления [23, 24].

### 2.4.1. Результаты эксперимента

На рис. 5 представлены частотные зависимости  $\text{tg}\delta(f)$ , а также диаграммы Коула – Коула для нелегированной пленки диоксида ванадия и пленки, легированной вольфрамом  $\text{W}(\text{VO}_2:\text{W})$ . Сравнение диэлектрических спектров легированной пленки (рис. 5, *c, d*) со спектрами нелегированной (рис. 5, *a, b*) показывает, что для пленки  $\text{VO}_2:\text{W}$  на частотной зависимости  $\text{tg}\delta(f)$  при  $T = 293 \text{ K}$  наблюдаются три максимума вместо двух, и, кроме того, имеет место усложненная структура КК-диаграммы. Последняя имеет три полуокружности по числу максимумов функции  $\text{tg}\delta(f)$ , хотя полуокружность наибольшего диаметра представлена лишь частично ввиду ограниченности частотного диапазона спектрометра. Частота максимума III, порожденного легированием, оказалась на два порядка выше частоты основного максимума I спектра нелегированной пленки.

**Эквивалентные электрические схемы образцов.** Анализ экспериментальных кривых выполнен на базе двух- и трехконтурной эквивалентных электрических схем. На вставках к рис. 5, *a, c* представлены схемы, содержащие комплексы из двух либо трех контуров, включенных параллельно друг другу. Физический смысл элементов предлагаемых схем таков: емкости CI, CII представляют собой электрические емкости совокупностей нелегированных зерен  $\text{VO}_2$ , а CIII – емкость легированных зерен  $\text{VO}_2:\text{W}$  ( $C_0$  – емкость пустой ячейки,  $C_0 = 22 \text{ пФ}$ , она использована в расчетах, но на схемах не приведена); RI, RII и RIII – усредненные электрические сопротивления соответствующих совокупностей зерен. Емкости CsI, CsII и CsIII – суммарные электрические емкости тех трех частей

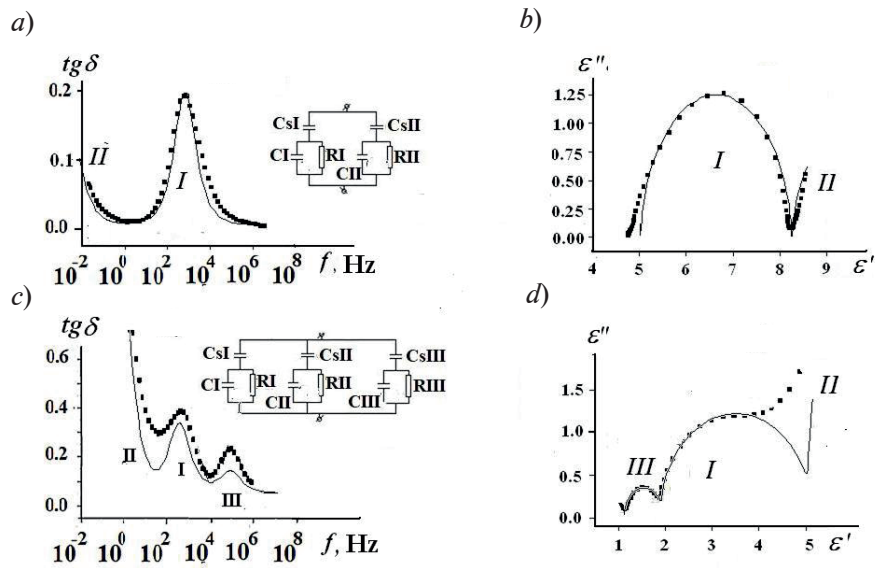


Рис. 5. Сравнение частотных зависимостей  $\text{tg}\delta(f)$  и КК-диаграмм для нелегированной пленки  $\text{VO}_2$  (a, b) и пленки, легированной вольфрамом  $\text{VO}_2:\text{W}$  (c, d), при  $T = 293$  К (точки – эксперимент, сплошные линии – результат расчета).

Значения параметров элементов эквивалентных схем представлены в табл. 2

подложки, на которых в случайном порядке располагаются зерна трех совокупностей с различными физическими свойствами.

Расчет трехконтурной схемы выполнен символическим методом с помощью стандартных компьютерных программ. Расчет позволяет получить численными методами решения как для зависимости  $\text{tg}\delta(f)$ , так и для диаграммы  $\varepsilon''(\varepsilon')$ . На рис. 5 результаты такого расчета приведены сплошными кривыми, причем они хорошо согласуются с результатами измерений (точки). Хорошее согласие служит подтверждением правомочности применения предложенных эквивалентных схем. Численные значения параметров эквивалентных схем приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Значения параметров эквивалентных схем для нелегированных и легированных пленок  $\text{VO}_2$  (см. рис. 5)**

Параметр	Обозначение на схемах	Значение параметра для пленки	
		$\text{VO}_2$	$\text{VO}_2:\text{Ni}$
Емкость конденсатора, пФ	CI	35	22
	СII	100	30
	СIII	–	500
	CsI	10	60
	CsII	35	25
	CsIII	–	70
Сопротивление резистора, МОм	RI	1,5	1500
	RII	$10^5$	0,07
	RIII	–	1500

**Температурные зависимости особенностей ДС.** Петля температурного гистерезиса частотного положения основного максимума  $f_0^I$  отвечает совокупности нелегированных зерен пленки и соответствует температуре совершения структурного ФП  $T_C = 340$  К ( $67^\circ\text{C}$ ). Петлю частотного положения второго максимума  $f_0^{II}$  можно измерить лишь частично, так как его положение выходит за пределы частотного интервала спектрометра. Петля частотного положения третьего максимума  $f_0^{III}$ , который связан в диэлектрических спектрах с легированием пленки  $\text{VO}_2$  вольфрамом, расположена при температуре  $T_C = 320$  К ( $47^\circ\text{C}$ ), что соответствует петле термического гистерезиса проводимости пленки  $\text{VO}_2:\text{W}$  (рис. 6), середина которой, соответствующая температуре равновесия фаз, также расположена при пониженной температуре, а именно  $T_C = 320$  К.

Укажем на ряд особенностей петель гистерезиса пленок  $\text{VO}_2:\text{W}$ .

- а) Легирование вольфрамом понижает температуру  $T_C$  на  $28^\circ\text{K}$ .
- б) Легирование сужает петлю с 10 до 7 К.
- в) Легирование вольфрамом порождает непараллельность нагревной и охлаждающей ветвей петли.
- г) В результате легирования петли имеют резко асимметричные высокотемпературные и низкотемпературные области.
- д) Легирование вольфрамом укорачивает протяженность высокотемпературной области петли.

Указанные особенности имеют значение при анализе диэлектрических спектров легированных пленок  $\text{VO}_2:\text{W}$ .

Во-первых, длинный и узкий высокотемпературный «клюв» петли нелегированной пленки говорит о взаимосвязи между температурами равновесия фаз  $T_C$  и ширинами элементарных петель для наиболее крупных кристаллитов с узкими петлями (что не редкость в поведении свойств диоксида ванадия [25]).

Во-вторых, причина возникновения подобной зависимости состоит в прочной связи нанокристаллитов диоксида ванадия с подложкой из рутила  $\text{TiO}_2$ , обеспечивающей запасание большой упругой энергии деформации при переходе решетки из моноклинной в тетрагональную фазу и возврат этой энергии в решетку при охлаждении.

В-третьих, процесс взаимодействия кристаллита с подложкой наиболее эффективен для немногочисленной совокупности самых крупных зерен, имеющих наибольшую площадь соприкосновения с подложкой. В этой совокупности фазовый переход формирует высокотемпературную вершину петли гистерезиса.

В-четвертых, легирование вольфрамом ослабляет связь кристаллитов с подложкой вследствие многократно большей, чем у ванадия, пространственной протяженности орбиталей вольфрама. Ослабление связи возникает ввиду насыщения области контакта с подложкой ионами вольфрама, а создаваемые им адгезионные связи обладают меньшей энергией, чем связи ванадия (согласно механизму Полинга (см. выше)).

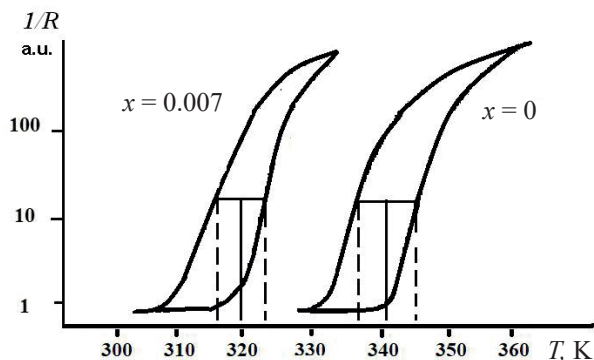


Рис. 6. Демонстрация изменения формы и положения петли термического гистерезиса проводимости пленок  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  при легировании вольфрамом:  $x = 0$  и  $x = 0,007$



В-пятых, указанное ослабление связи проявляется в уменьшении после легирования термической протяженности верхнего «клюва» петли и в возникновении непараллельности ветвей петли (см. рис. 5, *b*); кроме того, появляется фрагмент четвертой полуокружности КК-диаграммы в области, относящейся к высоким частотам (слева от центра большой полуокружности). Причина появления данного фрагмента состоит в опережающем росте концентрации электронов в слое контакта кристаллита с подложкой вследствие разрушения адгезионных связей, ослабленных экранированием вольфрамом.

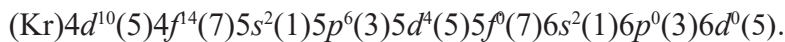
#### 2.4.2. Интерпретация результатов

При легировании диоксида ванадия вольфрамом ион  $W^{4+}$  замещает ион  $V^{4+}$ , отдавая на формирование шести гибридных орбиталей четыре электрона и приобретая валентность  $4+$ . Ион  $W^{4+}$  в этом случае ведет себя в решетке диоксида ванадия аналогично иону  $V^{4+}$ , причем в полупроводниковой фазе он в состоянии образовывать димеры  $W-W$  аналогично парам  $Ni-Ni$  и  $V-V$ . Однако в отличие от иона  $V^{4+}$ , ион  $W^{4+}$ , как и ион  $Ni^{4+}$ , имеет дополнительный электрон на одной из оставшихся  $d$ -орбиталей, не участвующих в гибридизации; этот электрон не может оставаться в решетке без взаимодействия. В результате этого образуются димеры  $W-W$ , скрепленные двойной связью.

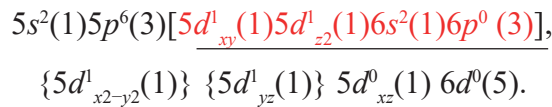
Донорные свойства иона вольфрама при отдаче электронов в зону проводимости  $\pi^*$  играют важную роль в процессе понижения температуры  $T_C$  фазового перехода, что обусловлено сильными корреляционными эффектами, приводящими к понижению энергии зоны проводимости  $\pi^*$  при ее заселении электронами.

Однако процесс снижения температуры  $T_C$  при легировании столь массивным атомом, как вольфрам, имеет свои особенности, требующие более детального анализа. Необходимо также объяснить появление третьего максимума в диэлектрическом спектре. Рассмотрим эти вопросы более подробно.

Электронная конфигурация нейтрального атома  $W$  такова:



Выделим конфигурации верхних электронных оболочек (5-ой и 6-ой):



Орбитали в квадратных скобках (выделены красным цветом и подчеркнуты) создают шесть гибридных орбиталей, обеспечивающих целостность кристаллического каркаса за счет  $\sigma$ -связей с кислородными ионами  $O^{2-}$  октаэдра. Обратим внимание читателя на то, что обе заключенные в фигурные скобки  $5d$ -орбитали содержат по одному электрону. При этом  $5d^1_{x^2-y^2}(1)$ -орбиталь могла бы создавать димеры  $W-V$ , подобные димерам  $V-V$  нелегированной пленки. Однако наличие другой орбитали, а именно  $5d^1_{yz}(1)$  с одним свободным электроном, определяет, как и в случае легирования никелем, создание димеров  $W-W$ , удерживаемых двойными связями:  $\sigma$ -связями орбиталей  $5d^1_{x^2-y^2}(1)$  и  $\pi$ -связями крестообразных орбиталей  $5d^1_{yz}(1)$ . Ситуация здесь подобна ситуации с димерами  $Ni-Ni$  в пленке  $VO_2 : Ni$ , однако с той существенной разницей, что в пленке  $VO_2 : W$  легирование приводит к появлению в диэлектрических спектрах дополнительного максимума на предельно низких частотах (см. рис. 5).

Данная картина подобна картине, складывающейся в диэлектрических спектрах нелегированной пленки диоксида ванадия с бимодальным распределением кристаллитов по размерам. Причина подобия состоит в том, что обеспечение необходимой подвижности чрезвычайно тяжелого атома вольфрама заставляет в процессе синтеза использовать повышенную температуру подложки, которая, как указывалось, равна  $650^\circ C$ . Это неизбежно порождает возникновение значительной по численности отдельной совокупности малоразмерных кристаллитов с металлизированной ванадием поверхностью, аналогично бимодальному варианту нелегированного диоксида ванадия. Более детально причины расположения максимума в спектрах металлизированных зерен на предельно низких частотах описаны в п. 3 раздела, описывающего бимодальное распределение кристаллитов по размерам. Отличие состоит лишь в том, что высота дополнительного максимума спектра

тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  (максимум обусловлен вольфрамом) весьма велика из-за больших потерь энергии, обусловленных большой массой атома вольфрама.

Прежде чем перейти к объяснению более эффективного понижения температуры  $T_C$  при легировании вольфрамом, по сравнению с подобным явлением при использовании легких допантов, отметим следующее.

Согласно механизму Полинга (см. выше раздел 2.4.2), вследствие экранирования внутренними оболочками, энергии связей димеров W–W сильно занижены, по сравнению с таковыми для димеров V–V. Это увеличивает эффективность их термического разрушения, причем кратно сильнее, чем связей V–V или Ni–Ni у соответствующих димеров. Кроме того, анализ электронной гибридизации вольфрама показывает, что в построении кристаллического каркаса не участвуют орбитали  $5d^{1_{x^2-y^2}}(1)$ ,  $5d^{1_{yz}}(1)$  и  $5d^{0_{xz}}(1)$ . Две из них заняты электронами, а третья свободна. Принципиально важную роль играет неучастие в гибридизации ближайших орбиталей  $5d^{0_{xz}}(1)$  и  $6d^0(5)$ , которые свободны от электронов. Эти незаполненные  $5d^0$ - и  $6d^0$ -орбитали образуют донорно-акцепторные  $\pi$ -связи  $5d^0-2p_z^2$  и  $6d^0-2p_z^2$  с ионами кислорода, расположенными в углах оснований октаэдров (аналогично соответствующим структурам с ионами  $V^{4+}$ ). Эти связи включаются в формирование энергетического положения зон  $\pi$  и  $\pi^*$  (аналогично  $\pi$ -связям  $3d^0-2p_z^2$  для октаэдров ванадия). При этом  $\pi^*$ -энергетическая зона в диоксиде ванадия играет роль зоны проводимости [3]. Энергетический зазор между связывающей ( $\pi$ ) и разрыхляющей ( $\pi^*$ ) зонами, ввиду экранирования внутренними оболочками, существенно ниже для  $\pi$ -связи  $5d^0-2p_z^2$ , чем для  $\pi$ -связи  $3d^0-2p_z^2$  иона  $V^{4+}$  (не говоря уже о  $\pi$ -связи  $6d^0-2p_z^2$ ), согласно тому же механизму Полинга [7]. В кристалле обе эти связи, участвуя в формировании зон  $\pi$  и  $\pi^*$ , приводят к тому, что легирование ионами вольфрама уменьшает ширину запрещенной зоны  $VO_2:W$  пропорционально концентрации ионов вольфрама, ввиду описанного выше экранирования внутренними оболочками донорно-акцепторных связей  $5d^0-2p_z^2 - \pi$  и  $6d^0-2p_z^2 - \pi$ .

И, наконец, несколько слов о функции распределения релаксаторов по временам релаксации.

В соответствии с наличием трех максимумов в диэлектрических спектрах, трех окружностей на КК-диаграмме и правомочности трехконтурной эквивалентной электрической схемы, можно заключить, что функция для комплексной диэлектрической проницаемости должна иметь вид

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1+i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1+i\omega\tau_2} + \frac{\Delta\varepsilon_3}{1+i\omega\tau_3}.$$

Подгонка результатов расчета к опытным данным дает следующие численные значения времен релаксации для трех типов релаксаторов:  $\tau_1 = 1$  с,  $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-4}$  с,  $\tau_3 = 1,6 \cdot 10^{-6}$  с.

### Заключение

Методом диэлектрической спектроскопии в работе исследованы тонкие нанокристаллические пленки сильно коррелированного материала – диоксида ванадия. Предварительно были изготовлены и проконтролированы как специально нелегированные пленки диоксида ванадия, так и пленки диоксида ванадия, легированные никелем и вольфрамом. Обработка, анализ и интерпретация полученных экспериментальных данных впервые привели авторов к следующим заключениям.

Показано, что как в легированных, так и в нелегированных нанокристаллических пленках диоксида ванадия значения параметров диэлектрических спектров (частотное положение ступенек  $\varepsilon'(f)$ , положение и форма максимумов  $\varepsilon''(f)$  и  $\text{tg}\delta(f)$ , форма и положение полуокружности на диаграмме Коула – Коула, особенности функции HN) обусловлены конкретным типом релаксаторов, а именно – свободными электронами, для которых скорость диэлектрического отклика определяется различными временами максвелловской релаксации  $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$ .

Установлено, что для совокупности нелегированных нанокристаллических зерен пленки время отклика в максимуме распределения релаксаторов по их временам при  $T = 293$  К составляет  $\tau_{M1} = 10^{-2}$  с, тогда как для совокупности легированных зерен никеля максвелловское время короче на два порядка:  $\tau_{M2} = \tau_2 = 1,6 \cdot 10^{-4}$  с.

Показано, что в полупроводниковой фазе при температуре 20 °С, далекой от температуры фазового перехода (ФП) Пайерлса ( $T_C = 67$  °С), максимумы функций  $\varepsilon''(f)$  и  $\text{tg}\delta(f)$  располагаются на низких частотах, ввиду малости удельной электрической проводимости нанокристаллитов пленки, что соответствует большому максвелловскому времени релаксации  $\tau = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$ .

Доказано, что вследствие реализации механизма Полинга концентрация электронов в группе легированных никелем зерен пленки диоксида ванадия при любой температуре выше, чем в нелегированных, что определяет расположение максимумов функций  $\varepsilon''(f)$  и  $\text{tg}\delta(f)$  для легированных никелем кристаллитов в более высокочастотной области диэлектрических спектров ( $f_{2dop} = 1000$  Гц), чем для совокупности нелегированных зерен ( $f_{1undop} = 14$  Гц).

Установлено, что параметры диэлектрического спектра однозначно указывают на рост концентрации электронов в зоне проводимости полупроводниковой фазы пленок  $\text{VO}_2:\text{Ni}$  и  $\text{VO}_2:\text{W}$  при термическом разрушении димеров Ni–Ni и W–W, в полном соответствии с процессом разрушения димеров V–V нелегированных пленок.

Обнаружено, что до совершения структурного фазового перехода Пайерлса, при подъеме температуры на 40 °С (от 20 до 60 °С), положения максимумов функций  $\varepsilon''(f)$  и  $\text{tg}\delta(f)$  на диэлектрических спектрах значительно смещаются в сторону высоких частот, а времена релаксации  $\tau_1 = 1/2\pi f_1$ ,  $\tau_2 = 1/2\pi f_2$  и  $\tau_3 = 1/2\pi f_3$  укорачиваются на порядки, что определяется ростом удельной проводимости  $\sigma$ .

Показано, что информация, полученная методом диэлектрической спектроскопии (ДС), свидетельствует о совершении в пленке  $\text{VO}_2:\text{Ni}$  комплексного мотт-пайерлсовского фазового перехода (ФП), когда структурному ФП Пайерлса предшествует протяженный по температуре электронный ФП Мотта. После него совершается ФП Пайерлса, а затем при дальнейшем росте температуры совершается второй фазовый переход Мотта, на что указывает метод ДС, демонстрируя укорочение времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  еще на два порядка.

На базе метода многоконтурных эквивалентных электрических схем продемонстрирована возможность адекватного математического описания как релаксационных процессов, так и многофакторных процессов переноса заряда в пленках соединений сильнокоррелированных металлов.

Показана возможность селективного исследования методом ДС особенностей протекания сквозного тока и деталей процессов накопления заряда в разноразмерных совокупностях нанокристаллитов, в процессе синтеза случайным образом перемешанных на подложке, несущей нанокристаллическую пленку.

Таким образом, на примере исследования диэлектрических спектров тонких пленок сильнокоррелированного материала – диоксида ванадия – показано, что высокая чувствительность метода ДС позволяет получать диэлектрические спектры предельно тонких (около 500 Å) пленок оксидов переходных металлов в границах широкого частотного диапазона ( $10^{-3} - 10^{11}$  Гц).

Это позволяет утверждать, что описанные результаты исследования диэлектрических спектров совместно с результатами изучения процессов транспорта заряда, оптических свойств пленок и параметров фазовых превращений в нанокристаллических сильнокоррелированных материалах образуют единый исследовательский комплекс. Этот комплекс способен доставлять уникальную научную информацию, недоступную для исследования иными методами и незаменимую при создании прикладных устройств, синтезируемых на базе сильнокоррелированных материалов.

Работа поддержана финансированием с гранта РФФИ № 20-07-00730.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальшев В. И. Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. 479 с.
2. Шадрин Е. Б., Ильинский А. В. О природе фазового перехода металл – полупроводник в диоксиде ванадия // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 6. С. 1092–1099.

3. **Ilinskiy A. V., Kvashenkina O. E., Shadrin E. B.** Correlation nature of phase transformations in nanocomposites on the basis of  $\text{VO}_2$  // *Smart Nanocomposites*. 2013. Vol. 4. No. 2. Pp. 65–74.
4. **Адашкин А. М., Седов Ю. Е., Онегина А. К., Климов В. Н.** *Материаловедение в машиностроении*. В 2 ч. 2-е изд. Часть 1. М.: Издательство «Юрайт», 2019. 258 с.
5. **Ахметов Н. С.** *Общая и неорганическая химия*. 12-е издание. СПб.: Издательство «Лань», 2021. 744 с.
6. **Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лунин В. Е.** *Основы физической химии. Теория и задачи*. М.: Издательство «Экзамен», 2005. 480 с.
7. **Полинг Л.** *Природа химической связи*. Москва-Ленинград: Госхимиздат, 1963. 440 с.
8. **Лободюк В. А., Эстрин Э. И.** Изотермическое мартенситное превращение // *Успехи физических наук*. 2005. Т. 175. № 7. С. 745–765.
9. Диэлектрические измерения // *Физическая энциклопедия*. В 5 тт. 1988 – 1998. Гл. ред. А. М. Прохоров Т. 1. А – Д. М.: Советская энциклопедия, 1988. 704 с. (С. 700).
10. **Волков А. С., Копосов Г. Д., Перфильев Р. О., Тягунин А. В.** Анализ экспериментальных результатов по модели Гавриляка – Негами в диэлектрической спектроскопии // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 124. № 2. С. 206–209.
11. **Волков А. С., Копосов Г. Д., Перфильев Р. О.** О физическом смысле дисперсионных параметров частотной зависимости диэлектрической проницаемости в модели Гавриляка – Негами // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125. № 3. С. 364–367.
12. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** *Теоретическая физика: в 10 тт. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория*. М.: Наука, 1989. 766 с.
13. **Gatti M., Bruneval F., Olevano V., Reining L.** Understanding correlations in vanadium dioxide from first principles // *Physical Review Letters*. 2007. Vol. 99. No. 26. P. 266402.
14. **Ильинский А. В., Кастро Р. А., Пашкевич М. Э., Шадрин Е. Б.** Диэлектрическая спектроскопия и особенности механизма фазового перехода полупроводник – металл в пленках  $\text{VO}_2$  // *Физика и техника полупроводников*. 2020. Т. 54. № 2. С. 153–159.
15. **Ильинский А. В., Пашкевич М. Э., Шадрин Е. Б.** Поэтапное моделирование механизма фазового перехода полупроводник – металл в диоксиде ванадия // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2017. Т. 10. № 3. С. 9–17.
16. **Ильинский А. В., Кастро Р. А., Пашкевич М. Э., Шадрин Е. Б.** Диэлектрическая спектроскопия как метод исследования тонких пленок диоксида ванадия // *Журнал технической физики*. 2019. Т. 89. № 12. С. 1885–1890.
17. **Хахаев И. А., Чудновский Ф. А., Шадрин Е. Б.** Мартенситные эффекты при фазовом переходе металл – диэлектрик в пленке диоксида ванадия // *Физика твердого тела*. 1994. Т. 36. № 6. С. 1643–1649.
18. **Анисимов С. И., Лукъянчук Б. С.** Избранные задачи теории лазерной абляции // *Успехи физических наук*. 2002. Т. 172. № 3. С. 301–333.
19. **Подсвилов О. А., Сидоров А. И., Цехомский В. А., Востоков А. В.** Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении и термообработке // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. № 9. С. 1776–1779.
20. **Алиев Р. А., Климов В. А.** Влияние условий синтеза на фазовый переход металл – полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. № 3. С. 515–519.
21. **Асабина Е. А.** *Дефекты в твердых телах и их влияние на свойства функциональных материалов*. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 65 с.
22. *Справочник химика*. Под общ. ред. Б. П. Никольского. Т. 3. Ленинград: Химия, 1965. 1008 с.
23. **Гурвич М. А., Климов В. А., Хахаев И. А., Чудновский Ф. А.** Лазерное осаждение пленок диоксида ванадия // *Письма в Журнал технической физики*. 1993. Т. 19. № 9. С. 63–65.
24. **Андреев В. Н., Климов В. А., Чудновский Ф. А.** Температурная зависимость удельного сопротивления металлической фазы  $\text{VO}_2$  // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1994. Т. 60. № 9. С. 637–638.
25. **Виноградова О. П., Обыкновенная И. Е., Сидоров А. И., Климов В. А., Шадрин Е. Б., Ханин С. Д., Хрущева Т. А.** Синтез и свойства нанокристаллов диоксида ванадия в силикатных пористых стеклах // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. № 4. С. 734–740.



REFERENCES

1. **Malyshev V. I.**, Introduction to experimental spectroscopy, Nauka, Moscow, 1979 (in Russian).
2. **Shadrin E. B., Ilinskii A. V.**, On the nature of metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide, *Physics of the Solid State*. 42 (6) (2000) 1126–1133.
3. **Ilinskiy A. V., Kvashenkina O. E., Shadrin E. B.**, Correlation nature of phase transformations in nanocomposites on the basis of VO<sub>2</sub>, *Smart Nanocomposites*. 4 (2) (2013) 65–74.
4. **Adaskin A. M., Sedov Yu. E., Onegina A. K., Klimov V. N.**, *Materialovedeniye v mashinostroyenii* [Materials technology in machine-building], in 2 Vols., 2nd ed., Part 1, Yurait Publishing, Moscow, 2019 (in Russian).
5. **Akhmetov N. S.**, General and inorganic chemistry, 2nd Ed., Mir Publishers, Moscow, 1983.
6. **Eremin V. V., Kargov S. I., Uspenskaya I. A., et al.**, *Osnovy fizicheskoy khimii. Teoriya i zadachi* [Fundamentals of physical chemistry. Theory and examples], "Exam" Publishing, Moscow, 2005 (in Russian).
7. **Pauling L.**, The nature of the chemical bond, 3rd Ed. Cornell Univ. Publishing, New York, 1960.
8. **Lobodyuk V. A., Estrin E. I.**, Isothermal martensitic transformations, *Physics–Uspekhi*. 48 (7) (2005) 713–732.
9. Dielectric measurements. In book: *Fizicheskaya entsiklopediya v 5 tt, 1988 – 1998*, Gl. redaktor A. M. Prokhorov, T. 1 (A – Д) [Physical Encyclopaedia, in 5 Vols., 1988–1998, Chief Editor A. M. Prokhorov, Vol. 1 (A – Д), Soviet Encyclopaedia, Moscow (1988) P. 700 (in Russian).
10. **Volkov A. S., Koposov G. D., Perfilyev R. O., Tyagunin A. V.**, Analysis of experimental results by the Havriliak – Negami model in dielectric spectroscopy, *Opt. Spectrosc.* 124 (2) (2018) 202–205.
11. **Volkov A. S., Koposov G. D., Perfilyev R. O.**, On the physical meaning of disperse parameters of frequency dependence of dielectric permittivity in the Havriliak – Negami model, *Opt. Spectrosc.* 125 (3) (2018) 379–382.
12. **Landau L. D., Lifshits E. M.**, Course of theoretical physics, Vol. 3. Quantum mechanics (Non-relativistic theory), 3rd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1981.
13. **Gatti M., Bruneval F., Olevano V., Reining L.**, Understanding correlations in vanadium dioxide from first principles, *Phys. Rev. Lett.* 99 (26) (2007) 266402.
14. **Ilinskiy A. V., Shadrin E. B., Kastro R. A., Pashkevich M. E.**, Dielectric spectroscopy and features of the mechanism of semiconductor – metal phase transition in VO<sub>2</sub> films, *Semiconductors*. 54 (2) (2020) 205–211.
15. **Ilinskiy A. V., Pashkevich M. E., Shadrin E. B.**, Step-by-step modeling of the semiconductor-metal phase transition mechanism in vanadium dioxide, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. 10 (3) (2017) 9–17.
16. **Ilinskii A. V., Kastro R. A., Pashkevich M. E., Shadrin E. B.**, Dielectric spectroscopy as a method for testing thin vanadium dioxide films, *Techn. Phys.* 64 (12) (2019) 1790–1795.
17. **Khakhaev I. A., Chudnovskii F. A., Shadrin E. B.**, Martensitic effects in the metal-insulator phase transition in a vanadium dioxide film, *Physics of the Solid State*. 36 (6) (1994) 898–901.
18. **Anisimov S. I., Lukyanchuk B. S.**, Selected problems of laser ablation theory, *Physics–Uspekhi*. 45 (3) (2002) 293–324.
19. **Podsvirov O. A., Vostokov A. V., Sidorov A. I., Tsekhomskii V. A.**, Formation of copper nanocrystals in photochromic glasses under electron irradiation and heat treatment, *Physics of the Solid State*. 52 (9) (2010) 1906–1909.
20. **Aliyev R. A., Klimov V. A.**, Effect of synthesis conditions on the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide thin films, *Physics of the Solid State*. 46 (3) (2004) 532–536.
21. **Asabina E. A.**, *Defekty v tverdykh telakh i ikh vliyaniye na svoystva funktsionalnykh materialov* [Defects in solids and their influence on the properties of functional materials], The University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 2012 (in Russian).
22. **Nikolsky B. P.** (Editor), *Chemist's handbook*, Vol. 3, Khimiya, Leningrad, 1965 (in Russian).
23. **Andreev V. T., Gurvitch M. A., Klimov V. A., et al.**, Laser deposition of vanadium dioxide films, *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*. 19 (9) (1993) 63–65 (in Russian).
24. **Andreev V. T., Chudnovskii F. A., Klimov V. A.**, Resistivity of the metallic phase of epitaxial VO<sub>2</sub> films, *Pis'ma v ZhETF*. 60 (9) (1994) 637–638 (in Russian).
25. **Vinogradova O. P., Obyknovennaya I. E., Sidorov A. I., et al.**, Synthesis and the properties of vanadium dioxide nanocrystals in porous silicate glasses, *Physics of the Solid State*. 50 (4) (2008) 768–774.



## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ШАДРИН Евгений Борисович** – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физики фазовых переходов в твердых телах Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

jenjasha@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-1423-2852

**ИЛЬИНСКИЙ Александр Валентинович** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики фазовых переходов в твердых телах Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

ilinskiy@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0002-1548-1180

**КАСТРО АРАТА Рене Алехандро** – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, профессор кафедры физической электроники Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

recastro@mail.ru

ORCID: 0000-0002-1902-5801

**КАПРАЛОВА Виктория Маратовна** – кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

kapralova2006@yandex.ru

ORCID: 0000-0001-9050-4453

**КОНОНОВ Алексей Андреевич** – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры физической электроники Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

kononov\_aa@icloud.com

ORCID: 0000-0002-5553-3782

**ПАШКЕВИЧ Марина Эрнстовна** – старший преподаватель кафедры высшей математики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

marpash@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-3373-4129

## THE AUTHORS

**SHADRIN Evgeny B.**

*Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences*

26, Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

jenjasha@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-1423-2852

**ILINSKIY Alexandr V.**

*Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences*

26, Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

ilinskiy@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0002-1548-1180

**CASTRO ARATA Rene Alehandro**

*Herzen State Pedagogical University of Russia*  
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia  
recastro@mail.ru  
ORCID: 0000-0002-1902-5801

**KAPRALOVA Viktoria M.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia  
kapralova2006@yandex.ru  
ORCID: 0000-0001-9050-4453

**KONONOV Aleksey A.**

*Herzen State Pedagogical University of Russia*  
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia  
kononov\_aa@icloud.com  
ORCID: 0000-0002-5553-3782

**PASHKEVICH Marina E.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia  
marpash@yandex.ru  
ORCID: 0000-0002-3373-4129

*Статья поступила в редакцию 22.08.2022. Одобрена после рецензирования 23.08.2022.  
Принята 23.08.2022.*

*Received 22.08.2022. Approved after reviewing 23.08.2022. Accepted 23.08.2022.*