

Диэлектрическая спектроскопия тонких пленок сильнокоррелированной двуокиси ванадия

*Кастро Р.А.¹, Ильинский А.В.², Пашкевич М.Э.³, Климов В.А.²,
Шадрин Е.Б.².*

¹Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,

191186 Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт Петербург, Россия.

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

e-mail: ilinskiy@mail.ioffe.ru

А н н о т а ц и я

Методами диэлектрической спектроскопии удалось впервые наблюдать тонкие детали размерных зависимостей параметров фазовых превращений в нанокристаллических зернах пленок VO_2 и экспериментально разделить вклады «крупных» и «мелких» зерен в фазовый переход. Оказалось, что эти методы позволяют отдельно идентифицировать электрофизические параметры различных совокупностей нанокристаллитов пленки VO_2 , перемешанных на поверхности подложки в случайном порядке.

Введение.

Спектроскопия – область физики, посвященная исследованию распределения интенсивности отклика физической системы на воздействие внешнего электромагнитного излучения различных частот колебаний (в более широком смысле спектроскопия представляет собой исследование спектров пропускания, отражения, люминесценции или рассеяния излучения, воздействующего на физическую систему). Оптическая спектроскопия (ОС) и диэлектрическая спектроскопия (ДС) – частные случаи спектроскопии. При этом если ОС хорошо известна студентам со школьных лет, то ДС, как правило, неизвестна даже и студентам старших курсов.

ДС – раздел физики, появившийся в начале прошлого столетия после освоения переменного электрического тока в качестве исследовательского инструмента. ДС представляет собой процесс изучения параметров электрического отклика материала на воздействие приложенного электрического напряжения различной частоты. Типичной характеристикой в ДС является тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Дело в том, что для идеального диэлектрика, помещенного между обкладками конденсатора, ток смещения опережает по фазе переменное напряжение на угол $\psi=\pi/2$. Для неидеального диэлектрика этот угол меньше на некоторую величину δ , такую, что $\delta+\psi=\pi/2$. Отсюда следует, что чем угол меньше δ , тем меньше потери энергии на генерацию джоулева тепла и тем более высокого качества диэлектрик в отношении его применения для производства, например, конденсаторов заданной емкости. Исследование частотной зависимости $\text{tg}\delta(f)$ важно также при проектировании и создании высококачественных изоляторов для высоковольтных линий электропередачи.

Наряду с прикладным использованием методы ДС стали постепенно проникать и в научные исследования различных веществ (твердых тел, жидкостей, полимеров, биологических объектов и пр.). В последнее время ДС получила бурное развитие в связи с промышленной разработкой и созданием диэлектрических спектрометров, обладающих высокой чувствительностью и оснащенных компьютерами с соответствующим программным обеспечением. Из сказанного вытекает, что история ДС не такая древняя и богатая, как история ОС, но именно поэтому ДС открывает новые возможности для исследователей, поскольку новизна, наряду с актуальностью и достоверностью, представляет собой важнейшую характеристику научной работы.

Целью настоящего доклада

является демонстрация студентам ВУЗов возможности получения методами ДС новых знаний на конкретном примере выявления неизвестных ранее деталей механизма фазового перехода (ФП) в тонких пленках VO_2 . В этих пленках при повышении температуры вблизи $T=340\text{K}$ наблюдается ФП изолятор-металл, имеющий сложную комплексную природу, что представляет несомненный интерес как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения.

Методика эксперимента

Исследуемые методом ДС образцы представляют собой тонкие пленки (100 нм) диоксида ванадия, синтезированные на стеклянных изолирующих подложках толщиной $d=1$ мм. Образцы помещены в измерительную ячейку диэлектрического спектрометра, выполненную в виде цилиндра с двумя плоскими золочеными металлическими электродами. Емкость ячейки без образца составляет величину $C_0 = \epsilon_0 S/d$, где S – площадь взаимного перекрытия электродов. К электродам приложено синусоидальное электрическое напряжение U_0 фиксированной частоты f . При этом через образец протекает переменный ток I_0 той же частоты, но со сдвигом ψ по фазе по отношению к фазе колебаний приложенного напряжения. Таким образом, измеряемыми в методе ДС величинами являются: амплитуда U_0 приложенного напряжения, частотные зависимости амплитуды протекающего через образец тока $I_0(f)$ и частотные зависимости разности фаз $\psi(f)$. Тот факт, что ячейка спектрометра с образцом является плоским конденсатором, позволяет встроенному в спектрометр компьютеру, оснащенный пакетом вычислительных программ, получить на базе измеренных величин U_0 , $I_0(f)$ и $\psi(f)$ следующие характеристики диэлектрических спектров:

1) частотную зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ ($\delta=\pi/2-\psi$) и частотную зависимость амплитуды тока $I_0(f)$;

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

Экспериментальные результаты

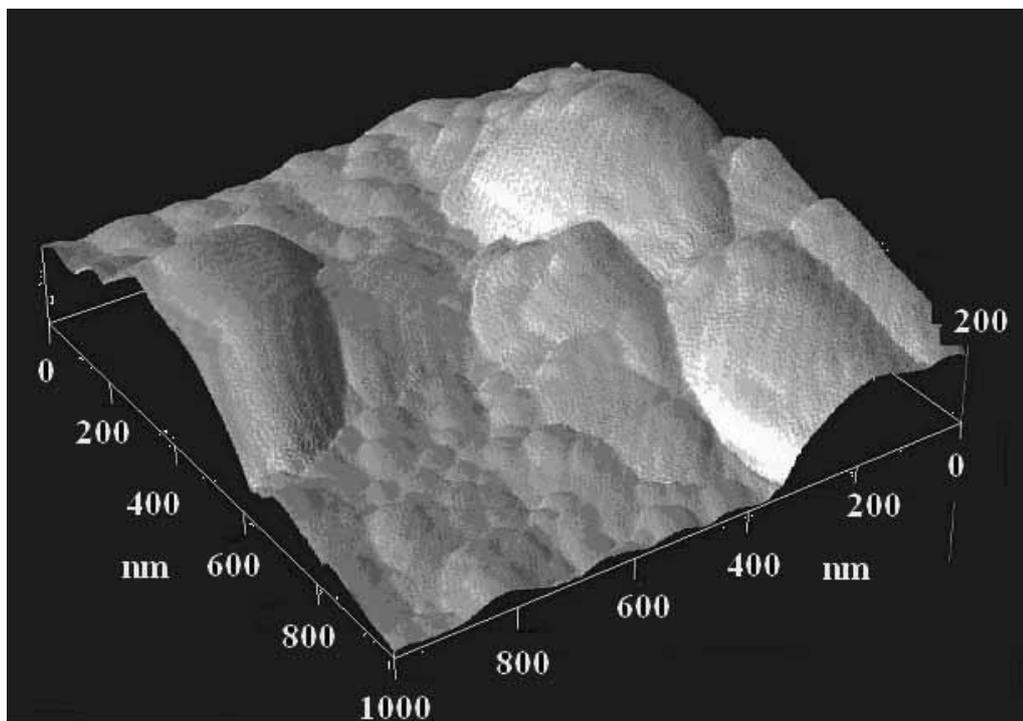


Рис.1.

Атомно-силовое изображение поверхности пленки диоксида ванадия.

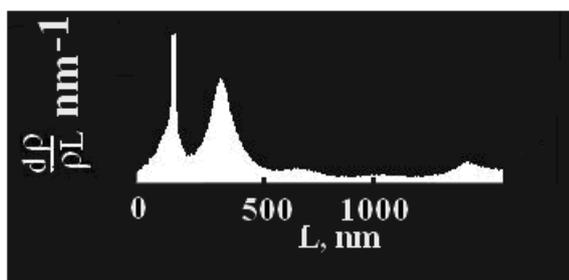


Рис.2.

Гистограмма распределения зерен по размерам с двумя максимумами

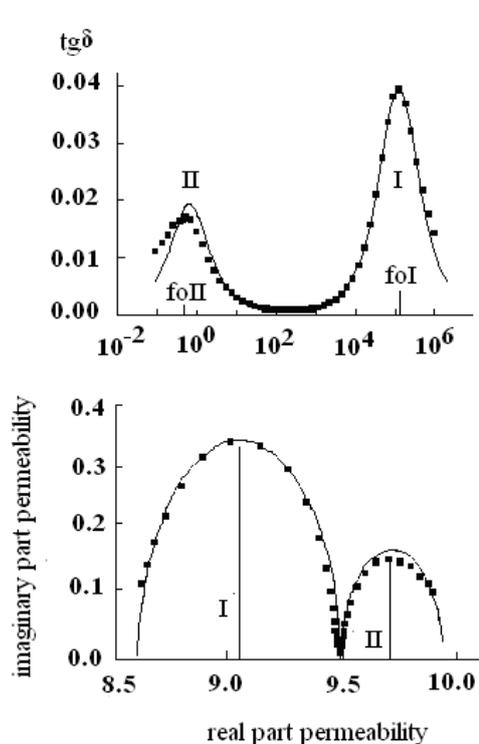


Рис. 3

Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ и Коул-Коул диаграмма для пленки VO_2 при температуре $T=303$ К.

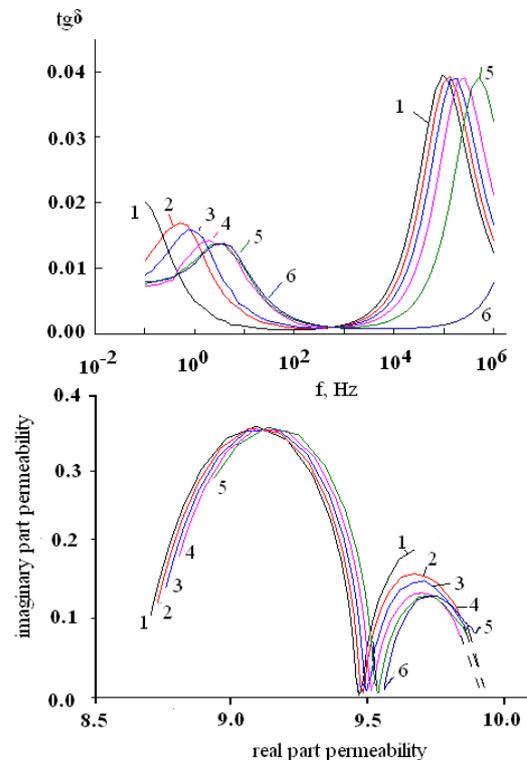


Рис.4

Частотные зависимости $\text{tg}\delta(f)$ и Коул-Коул диаграммы для нелегированной пленки VO_2 при различных температурах (эксперимент):

1-293 К, 2-303 К, 3-313 К, 4-323 К, 5- 333 К, 6-343 К.

Математическое моделирование

Так как в нашем случае на эксперименте наблюдается **два максимума** функции $\text{tg}\delta(f)$ и **две полуокружности** на Коул-Коул - диаграмме, то при моделировании электрического отклика должна быть применена достаточно сложная схема, представленная на рис. 5.

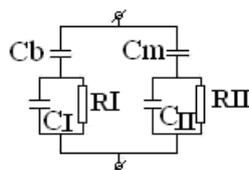


Рис.5. Эквивалентная схема образца

Как показывают расчеты, из того факта, что вид Коул-Коул-диаграмм слабо зависит от температуры (рис.4), следует, что температурное смещение обоих максимумов $\text{tg}\delta(f)$ определяется, в основном, величинами R_I и R_{II} , поскольку в аналитические выражения для Коул-Коул-диаграмм входят лишь емкости совокупностей зерен. Поэтому на рис.6 приведены полученные в результате расчета температурные зависимости проводимостей $1/R_I(T)$ и $1/R_{II}(T)$ для двух совокупностей зерен пленки.

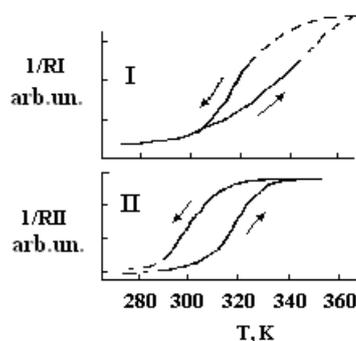


Рис.6.

Петли термического гистерезиса электропроводности двух совокупностей зерен пленки VO_2 .

Видно, что с ростом T величины R уменьшаются, т.е. изолятор превращается в металл. Функции $1/R_I(T)$ и $1/R_{II}(T)$, будучи построены отдельно для нагрева и охлаждения, представляют собой соответственно нагревные и охладительные ветви петель температурного гистерезиса упомянутых совокупностей. Наличие петель свидетельствует о совершении в обеих совокупностях зерен ФП изолятор-металл с различающимися численными значениями их параметров. Заметим, что совокупность зерен I характеризуется сопротивлением $R_I = 56 \text{ кОм}$, и зерна этой совокупности совершают структурный ФП Пайерлса при обычной температуре $T_{cI} = 340 \text{ К}$. Совокупность зерен II имеет сопротивление $R_{II} = 2 \text{ ГОм}$, и ее зерна совершают структурный ФП Пайерлса при значительно более низкой температуре $T_{cII} = 320 \text{ К}$. **Это говорит о разном поведении совокупностей зерен I и II типа.**

Обсуждение

Из того факта, что функция $\text{tg}\delta(f)$ имеет **два максимума**, а Коул-Коул-диаграмма – **две полуокружности**, следует, что в пленке VO_2 содержится **два типа релаксаторов** (II и I): один тип с постоянной времени порядка 1 s и другой тип – с постоянной времени порядка 10^{-5} s. Эти типы релаксаторов соответствуют **двум совокупностям зерен** с резко различающимися электрофизическими свойствами. Кроме того, из анализа параметров петель термического гистерезиса следует, что критические температуры мотт-пайерлсовского ФП изолятор-металл для обеих совокупностей зерен различны. Так оказалось, что для низкочастотного максимума $T_{cII} = 320$ K, **заметно ниже, чем $T_{cI} = 340$ K** для высокочастотного. Это означает, что у совокупности зерен II типа корреляционные эффекты сужают E_g нанокристаллитов VO_2 и тем самым понижают T_c ФП, заметно сильнее, чем у совокупности зерен I типа. Оказалось также, что **ширина петли гистерезиса для низкочастотного максимума (20 K) почти вдвое больше ширины петли (11 K) высокочастотного максимума**. Согласно мартенситной модели комплексного мотт-пайерлсовского ФП в VO_2 [6], это говорит о наличии в пленке VO_2 двух резко различающихся по своему поперечнику совокупностей нанокристаллитов. Низкочастотный максимум II функции $\text{tg}\delta(f)$ соответствует зернам с «малым» поперечником (широкая петля гистерезиса), тогда как высокочастотный максимум I соответствует зернам с «большим» поперечником (узкая петля гистерезиса). О наличии **двух типов зерен** также говорит гистограмма распределения зерен по размерам (рис.1).

Выводы

Таким образом, можно констатировать, что описанные особенности механизма ФП изолятор-металл в пленках VO_2 обусловлены разделением зерен пленки при ее синтезе на две совокупности: «крупных» и «мелких» зерен. Причем «мелкие» зерна имеют большую концентрацию свободных электронов из-за возникающих в процессе синтеза пленки вакансий кислорода. Вследствие этого благодаря корреляционным эффектам они имеют меньшую ширину запрещенной зоны и, следовательно, меньшее значение $T_{\text{сп}}$. Идея о роли зерен разных размеров в механизме ФП в пленках VO_2 высказывалась неоднократно. Однако в настоящей работе методами ДС удалось впервые экспериментально разделить вклады «крупных» и «мелких» зерен в ФП и показать, что эти вклады действительно разнесены по величинам критических температур. Оказалось, что метод ДС имеет в рассмотренном случае то преимущество, что позволяет отдельно идентифицировать электрофизические параметры различных совокупностей нанокристаллитов, перемешанных на поверхности пленки VO_2 в случайном порядке.