

УДК 538.975; 539.23

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ВАНАДИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЭНДВИЧ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ VO<sub>2</sub> В СЕНСОРНОЙ ТЕХНИКЕ

Пергамент А.Л.<sup>1</sup>, Кулдин Н.А.<sup>1</sup>, Стефанович Г.Б.<sup>1</sup>, Величко А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет» (185910, Россия, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33), e-mail: kuldin@petrsu.ru.

---

Показана возможность использования в сенсорной технике переключаемых элементов с S-образной ВАХ на основе тонких пленок VO<sub>2</sub>. Представлены результаты исследования температурных и частотных зависимостей величины диэлектрической проницаемости диоксида ванадия, полученного методом анодного оксидирования. По данным измерений, среднее значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре на частоте 1 kHz составляет  $\epsilon = 220 \pm 20$ . В диапазоне частот 10 Hz – 100 kHz диэлектрическая проницаемость изменяется в пределах от 250–300 до ~100. Полученные значения хорошо коррелируют с литературными данными для монокристаллов VO<sub>2</sub>. С понижением температуры  $\epsilon$  уменьшается, что необходимо учитывать при разработке датчиков температуры на основе исследуемых структур, внося соответствующие коррективы в формулу для частоты релаксационных колебаний, где емкость формально предполагается постоянной величиной, не зависящей от температуры.

---

Ключевые слова: оксиды переходных металлов, оксиды ванадия, фазовый переход металл-изолятор, анодное оксидирование.

## DIELECTRIC PROPERTIES OF VANADIUM DIOXIDE AND PERSPECTIVES OF APPLICATIONS OF THE SANDWICH STRUCTURES ON THE BASIS OF VO<sub>2</sub> IN SENSOR MATERIEL

Pergament A.L.<sup>1</sup>, Kuldin N.A.<sup>1</sup>, Stefanovich G.B.<sup>1</sup>, Velichko A.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Petrozavodsk State University (185910, Russia, Petrozavodsk, Lenin av., 33), e-mail: kuldin@petrsu.ru.

---

The possibility of using of switching elements with S-shaped *I-V* characteristics based on VO<sub>2</sub> thin films in sensor materiel is shown. The results of study of the temperature and frequency dependences of dielectric constant values of vanadium dioxide produced by anodic oxidation are presented. According to the measurements, the mean value of the dielectric constant at room temperature and at  $f = 1$  kHz is  $\epsilon = 220 \pm 20$ . In the frequency range of 10 Hz to 100 kHz, the permittivity varies from 250-300 to about 100. The values obtained are in good agreement with the literature data for VO<sub>2</sub> single crystals. As the temperature decreases, the value  $\epsilon$  decreases too which should be taken into account when developing the temperature sensors on the basis of the structures under study, introducing appropriate adjustments into the formula for the frequency of the relaxation oscillations, where the capacity is formally assumed to be constant, independent of temperature.

---

Keywords: transition metal oxides, vanadium oxides, metal-insulator phase transition, anodic oxidation.

### Введение

Датчики являются ключевыми элементами при автоматизации производственных процессов и научных исследований, в области мониторинга состояния окружающей среды, в медицине, автомобильной и бытовой электронике и во многих других сферах, а в настоящее время широкое распространение получают также системы беспроводных сенсорных сетей (wireless sensor networks, WSN) [6]. Исследования, направленные на создание датчиков

нового типа опираются как на новые материалы и их свойства, так и на реализацию ранее не использовавшихся физических явлений [6, 4]. Одно из таких явлений – это фазовый переход металл-изолятор (ПМИ). В диоксиде ванадия  $\text{VO}_2$  такой переход происходит при температуре  $T_t = 340 \text{ K}$  [2], и он может быть инициирован не только нагревом, но и генерацией носителей заряда в сильном электрическом поле, а также при инжекции или фотогенерации [9].

Основными направлениями использования  $\text{VO}_2$  и других оксидов ванадия в сенсорной технике являются ИК-боллометры, чувствительные элементы приемников ТНz-излучения, химические и газовые сенсоры, датчики температуры и механических напряжений [4, 2, 5]. Кроме того, в работе [7] недавно показано, что диоксид ванадия может быть использован для создания высокоэффективных трансдюсеров и актюаторов в МЭМС (микроэлектромеханических системах).

Что же касается непосредственно термодатчиков, то здесь следует отметить, прежде всего, следующее. Существует множество самых разнообразных методов измерения температуры. Каждый из этих методов специфичен и не обладает универсальностью, а выбор оптимального для данных условий метода определяется различными требованиями: необходимой точностью и длительностью измерений, диапазоном температур, условиями регистрации и регулирования температуры, а также возможностью представления результатов в виде, удобном для ввода в компьютер и дальнейшей обработки. Одним из перспективных направлений в данной области является разработка термодатчиков, основанных на зависимости частоты электрических колебаний от температуры. Основными достоинствами метода частотного преобразования [3] являются такие факторы, как высокая разрешающая способность, стабильность параметров, удобство обработки выходного сигнала, возможность дистанционного измерения и высокий уровень помехозащищенности при передаче информации, что особенно актуально в системах WSN.

В тонких пленках оксида ванадия, полученных методом анодного окисления, после предварительной электрической формовки, имеет место пороговое переключение с S-образной вольт-амперной характеристикой [4, 9, 5]. В работах [4, 5] исследована зависимость частоты  $f_T$  генерации релаксационных колебаний от температуры в схемах, содержащих переключаемые структуры на основе анодных оксидных пленок (АОП)  $\text{VO}_2$ . Показано, что с ростом  $T$  частота растет в пределах от  $\sim 10$  до  $450 \text{ kHz}$  в интервале температур  $10\text{--}300 \text{ K}$ . Полученные в [4, 5] результаты позволили сделать вывод о перспективности использования указанных структур в качестве эффективных датчиков температуры, т.е. о возможности реализации тонкопленочного миниатюрного (размер канала переключения составляет порядка  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ) температурного сенсора с частотным выходом, на

диапазон температур от 10 К до ~300 К (по крайней мере до  $T \leq T_1$ ) и с чувствительностью порядка  $10^3$  Hz/K [5].

Величина  $f_T$  определяется, в том числе, емкостью структуры, т.е. диэлектрической проницаемостью АОП  $VO_2$ . Таким образом, для детального анализа работы сенсора с частотным выходом на основе диоксида ванадия необходимы исследования температурных и частотных зависимостей величины  $\epsilon$  материала переключателя. Именно это и являлось целью данной работы.

### 1. Методики изготовления опытных образцов и проведения измерений

Анодное окисление ванадия осуществлялось в электролите, содержащем 22 г бензойной кислоты ( $C_6H_5COOH$ ) и 40 ml перенасыщенного водного раствора тетраборнокислого натрия ( $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ ) на литр ацетона [4, 5]. Толщина АОП составляла  $d = 100-250$  nm. МОМ структуры формировались посредством нанесения Al контактов диаметром 0,1–1 mm через маску на поверхность АОП методом термического вакуумного испарения. После электроформовки такие структуры демонстрируют пороговое переключение с S-образной ВАХ (рис.1, а).

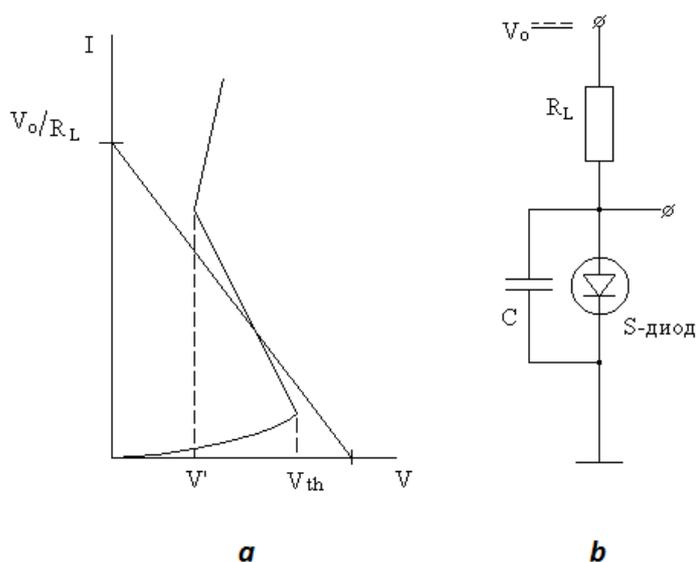


Рис.1. Генерации релаксационных колебаний: (а) – ВАХ МОМ структуры V- $VO_2$ -металл; показана также линия нагрузки, пересекающая участок отрицательного дифференциального сопротивления в одной точке. (б) – Электрическая схема генератора релаксационных колебаний. В нашем случае S-диод – это  $VO_2$ -переключатель, а параллельная ёмкость  $C$  – это собственная ёмкость МОМ структуры.

Динамические ВАХ (на синусоидальном сигнале) получались осциллографическим методом, при котором напряжение, подаваемое в схему от генератора, распределяется между образцом и последовательно включенным сопротивлением нагрузки  $R_L$ .

Отклонение луча по оси X осциллографа, работающего в режиме характериографа, соответствует падению напряжения на образце ( $V \sim V_x$ , т.к.  $R_1 < R_0$ , где  $R_1 = 100 \Omega$  – токоизмерительный резистор, а  $R_0$  – сопротивления образца), а по оси Y – на резисторе  $R_1$  и, следовательно, току через образец:  $I = V_y/R_1$ .

Ёмкость и сопротивление на переменном токе исследуемых структур измерялась при помощи автоматического моста BM-559 на частоте 1 kHz и LCR-метра QuadTech 7600 Plus (а также, моста E7-11 с использованием внешнего генератора) в диапазоне частот 10–10<sup>5</sup> Hz. Значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и удельного сопротивления  $\rho$  рассчитывались из измеренных величин C и R по известным формулам, с учетом площади контакта S и толщины пленки для соответствующего образца. Температурные зависимости  $\epsilon$  исследовались с помощью криостата на основе жидкого азота, а температура при этом измерялась термопарой медь-константан.

## 2. Результаты и обсуждение

Как известно, в схеме, содержащей элемент с S-образной ВАХ, наблюдается генерация релаксационных колебаний, если линия нагрузки пересекает участок ОДС так, как показано на рис.1, а. В МОМ структурах на основе АОП VO<sub>2</sub> генерация наблюдается и без дополнительной параллельной ёмкости: её роль играет собственная ёмкость образца [4]. В структурах с прижимным (“точечным”) контактом частота генерации  $f_r$  может достигать величины ~10-20 MHz – именно из-за малой площади контакта и, как следствие, малой параллельной ёмкости.

Величина  $f_r$  зависит от свойств структуры (параметров ВАХ образца), параметров внешней схемы (C, R<sub>L</sub>, V<sub>0</sub> – см. обозначения на рис.1) и от температуры, т.к. при изменении T изменяется пороговое напряжение V<sub>th</sub> и другие характеристики [4]. Выражение для  $f_r$  можно получить из известной экспоненциальной зависимости напряжения от времени при зарядке конденсатора, и, как показано в [4],

$$(f_r)^{-1} = T_r = \tau \ln \frac{V_0 - xV'}{V_0 - xV_{th}}, \quad (1)$$

где  $T_r$  – это период колебаний, а  $x = ((R_L/R_0)+1)$  и время релаксации  $\tau = R_L C/x$ ;  $R_0 = V_{th}/I_{th}$  – сопротивление структуры в пороговой точке. Для исследуемых образцов типичные значения V<sub>th</sub> составляют порядка 1 V (для толщины пленки оксида ~ 100 nm).

Как видно из (1), величина  $f_r$  обратно пропорциональна емкости структуры, т.е., при данной толщине пленки и площади контакта, диэлектрической проницаемости оксидной пленки. Поэтому для анализа работы сенсора с частотным выходом на основе диоксида ванадия необходимы исследования температурных и частотных зависимостей величины  $\epsilon$  материала переключателя.

По данным измерений, среднее значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре на частоте 1 кГц составляет  $\epsilon = 220 \pm 20$  для различных образцов ( $d = 100\text{--}250$  нм,  $S = 0,05\text{--}0,5$  мм<sup>2</sup>). Причём, среди исследованных образцов были как исходные АОП, так и структуры после формовки. Оказалось, что образование в результате электроформовки канала переключения существенно не влияет на эффективную величину  $\epsilon$ , а приводит лишь к уменьшению сопротивления.

В диапазоне частот 10 Гц – 100 кГц диэлектрическая проницаемость изменяется в пределах от 250–300 до  $\sim 100$  (рис.2, а), а в области  $f \sim 10^3$  Гц  $\epsilon \approx 220$  (среднее значение, как указано выше; для образца на рис.2, а – несколько больше) и слабо зависит от частоты. Полученные значения хорошо коррелируют с данными для монокристаллов VO<sub>2</sub> [8] (кривая 3 на рис.2, а).

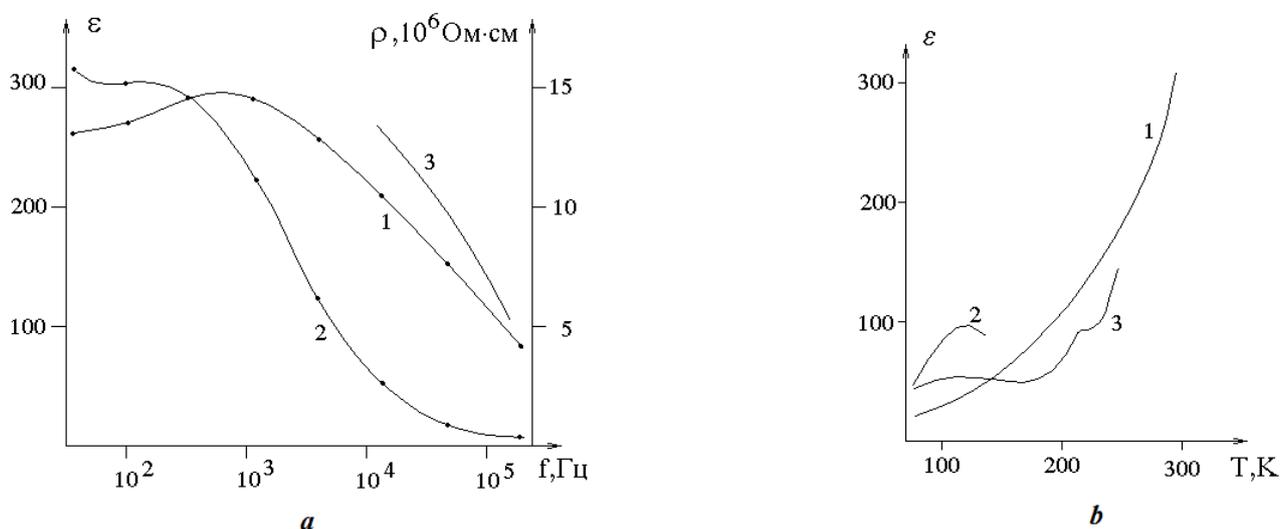


Рис.2. (а) – Частотные зависимости  $\epsilon$  (1) и  $\rho$  (2) MOM структуры V-VO<sub>2</sub>-металл ( $d = 220$  нм,  $S = 0,29$  мм<sup>2</sup>) и данные по  $\epsilon$  VO<sub>2</sub> из [8] (3). (б) – Температурные зависимости  $\epsilon$  VO<sub>2</sub>; 1 - экспериментальная кривая ( $f = 1$  кГц) для АОП; 2 и 3 - по данным работы [8] ( $f = 1$  кГц (2) и 100 кГц (3)).

Удельное сопротивление неформованных образцов в области низких частот составляет порядка  $10^7$  Ом·см (рис.2(а), кривая 2), что превышает статическое удельное сопротивление кристаллического диоксида ванадия при комнатной температуре ( $\rho \sim 10^2$  Ом·см [2]). Это, по-видимому, можно объяснить наличием достаточно толстого переходного слоя диэлектрического пентаоксида ванадия на поверхности исходной АОП [4, 5]. С ростом частоты  $\rho$  падает, уменьшаясь в несколько десятков раз на частотах свыше 100 кГц по сравнению с низкочастотной величиной (т.е. с, фактически, сопротивлением на постоянном токе). После формовки сопротивление структуры, определенное из измерений на

переменном токе, становится равным величине сопротивления канала переключения, определенной из ВАХ:  $R \approx R_0$ .

С понижением температуры  $\epsilon$  уменьшается (рис. 2, б), что также хорошо соотносится с данными, полученными ранее для кристаллического диоксида ванадия [8] (кривые 2 и 3 на рис.2, б). Данное обстоятельство необходимо учитывать при разработке датчиков температуры на основе исследуемых структур, внося соответствующие коррективы в формулу (1), где емкость формально предполагается постоянной величиной, не зависящей от температуры.

### 3. Заключение

Представленные результаты показывают, что низкочастотная диэлектрическая проницаемость диоксида ванадия в полупроводниковой фазе ( $T < T_t$ ) составляет величину порядка 100, что вполне согласуется с данными других авторов [8, 10]. Небольшие расхождения могут быть связаны с наличием в составе АОП других фаз оксидов ванадия (помимо  $VO_2$ ) и с её структурной разупорядоченностью [5]. Необходимо отметить, что, в целом, данные по диэлектрическим свойствам  $VO_2$  (статическая и ВЧ  $\epsilon$ , её действительная и мнимая части, их поведение при изменении температуры и т.д.) имеют большое значение для понимания как свойств этого сильно коррелированного материала, так и микроскопического физического механизма ПМИ [2, 8, 10]. С практической точки зрения, измеренные в данной работе зависимости диэлектрической проницаемости АОП оксида ванадия от частоты и температуры (в диапазонах, соответственно 10 Hz–100 kHz и 77–300 K) важны также для разработки датчика температуры с частотным выходом.

Подчеркнем еще раз, что, использование переключательных элементов на основе АОП  $VO_2$  в сенсорной технике, может оказаться достаточно эффективным направлением в области приложений материалов с ПМИ. Определенные сложности здесь возникают в связи с тем, что необходимый для создания канала переключения процесс электроформовки неизбежно приводит к достаточно широкому разбросу параметров ( $V_{th}$  и др.) для разных образцов [4, 5]. Однако, как нами было показано ранее [1], легирование диоксида ванадия вольфрамом стабилизирует параметры переключения, т.е. минимизирует их статистический разброс.

В заключение, отметим, что сочетание таких качеств, как малые размеры и практически полная безинерционность (высокое быстродействие  $\sim 1/f_r$ ), а также широкий диапазон измеряемых температур, наряду с вполне удовлетворительными показателями по точности измерений, является достаточно редким в сенсорной технике и МЭМС устройствах [6, 7, 3]. Поэтому предлагаемый вариант датчика температуры на основе ПМИ в диоксиде

ванадия может, на наш взгляд, найти широкое применение при решении множества весьма разнообразных задач, связанных с измерением, регулированием и контролем температуры.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012 - 2016 годы, Минобрнауки РФ, ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009-2013)”, государственные контракты № 16.740.11.0562, № 14.В37.21.0747, № 14.В37.21.1066, №14.В37.21.0755, а также в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России и заказами Департамента научных и научно-педагогических кадров университету на оказание услуг № 2.3282.2011 и №. 2.2774.2011.

#### Список литературы

1. Березина О.Я., Величко А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 13. С. 24-31.
2. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183с.
3. Гордов А. Н., Жагулло О. М., Иванова А. Г. Основы температурных измерений, М.: Энергоатомиздат, 1992. - 303 с.
4. Пергамент А. Л., Казакова Е. Л., Артюхин Д. В., и др. // Ученые записки ПетрГУ, 2009, № 7(101), С. 101-105.
5. Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б., Чудновский Ф.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 20. С. 69-73.
6. Byrne R., Benito-Lopez F., Diamond D. // Materials Today 2010 V. 13 N 7-8. P. 16-23
7. Kai Liu, Chun Cheng et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 6302-6308.
8. Mansingh A., Singh R., Sayer M. // Phys. Status Solidi (a) 1978. V. 49. P. 773-779.
9. Pergament A., Boriskov P., Velichko A., Kuldin N. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2010. V. 71. P. 874-879.
10. Zheng Yang, Changhyun Ko et al // Phys. Rev. 2010. B. 82. P. 205101

Рецензенты:

1) Сысун Валерий Иванович

Профессор, д.ф.-м.н., заведующий кафедрой электроники и электроэнергетики.

Петрозаводский государственный университет,

185014, г. Петрозаводск, ул. Университетская 10а, корпус 6.

Телефоны: (8142) 71-96-81.

2) Мольков Сергей Иванович

Профессор, д.ф.-м.н., кафедра электроники и электроэнергетики.

Петрозаводский государственный университет,

185014, г. Петрозаводск, ул. Университетская 10а, корпус 6.

Тел. (8142) 71-96-81.