

НЕЛИНЕЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ДВУОКИСИ ТИТАНА

И. И. Воротынцева¹, В. Л. Кашинцева²

¹ — *Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ),*

² — *Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)*

Поступила в редакцию 26.10.2016 г.

Аннотация. Показано, что в кристаллах восстановленной двуокиси титана может возникнуть сверхструктура, наличие которой приводит к изменению электрофизических характеристик материала. Приведены результаты экспериментальных измерений нелинейных вольтамперных характеристик в широком диапазоне частот. Установлено, что сверхлинейные вольтамперные характеристики возникают за счет инжекции свободных носителей из омических контактов, а также из обогащенных носителями заряда областей вблизи плоскостей кристаллографического сдвига. Экспериментально показана возможность детектирования СВЧ излучения в режиме токов, ограниченных пространственным зарядом, протекающим через объем кристаллов TiO₂.

Ключевые слова: восстановленная двуокись титана, плоскости кристаллографического сдвига, инжекция носителей заряда, пролетные эффекты.

NONLINEAR CHARACTERISTICS OF TITANIUM DIOXIDE CRYSTALS

I. I. Vorotyntseva, V. L. Kashintseva

Abstract. The paper reveals that a superstructure can emerge in the crystals of reduced titanium dioxide, and its existence leads to modified electro-physical properties of the material. The research provides experimental measurements of nonlinear volt-ampere characteristics completed on broad frequency spectrum. It is shown that ultra-linear volt-ampere characteristics appear after free charge carriers' injection from ohmic contacts, as well as from charge carrier enriched areas near shear crystal planes. Experiments demonstrate possibility of microwave radiation detection in the current mode, limited by space charge flowing through the TiO₂ crystals.

Keywords: reduced titanium dioxide, shear crystal planes, charge carriers injection, transit-time effects.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию физических свойств двуокиси титана связан с широкими возможностями применения этого материала в различных областях современной техники. В данной работе описываются некоторые способы восстановления двуокиси титана и приводятся результаты экспериментальных измерений детекторного тока в кристаллах восстановленной

двуокиси титана при протекании в них токов, ограниченных пространственным зарядом, создаваемых носителями, инжектированными из омических контактов. Разработана методика получения материала с квазидвумерной структурой в виде регулярно расположенных по объему кристалла плоскостей кристаллографического сдвига. Исследования проведены в широком диапазоне частот. Слабая зависимость детекторного тока от частоты позволяет надеяться на эффективное детектирование и на более высоких частотах без заметного влияния пролетных эффектов.

Двуокись титана TiO_2 (рутил) является материалом, который используется для создания МОП-структур, лазеров [1], а также находит применение для получения металл-оксидных полупроводников [2]. Если в таких кристаллах часть катионов заменить на ионы железа, то они остаются полупроводниками, проявляющими ферромагнитные свойства при комнатных температурах [3], что позволяет им найти широкое применение в магнитоэлектронике [4].

Монокристаллы стехиометрически чистого TiO_2 являются хорошим диэлектриком, но при нагревании до температур выше 1000°C в вакууме в присутствии примесей переходят в нестехиометрическую фазу TiO_{2-x} и становятся полупроводником, электрическое сопротивление которого может уменьшаться на несколько порядков в зависимости от степени восстановления [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовались нелинейные свойства кристаллов восстановленной двуокиси титана при протекании в них токов, ограниченных пространственным зарядом. При проведении экспериментов были выбраны детекторные характеристики, измеряемые в широком диапазоне частот от 100 Гц до 1 ГГц.

Монокристаллы стехиометрически чистого TiO_2 восстанавливались до нестехиометрической фазы путем нагрева при температуре 1050°C в вакууме 10^{-4} Па в течение 3 часов в присутствии ниобия. В результате восстановления был получен материал практически без точечных дефектов, проводимость которого зависела от температуры [6].

Кристалл вырезался вдоль оси С и на его торцы наносились омические контакты из серебряной пасты. Из омических контактов происходит инжекция свободных носителей в объем кристалла и протекают токи, ограниченные пространственным зарядом.

Восстановленные образцы имели слоистую структуру в виде плоскостей кристаллографического сдвига [7], что повлияло на изменение физических характеристик материала. На растровом электронном микроскопе были получены картины распределения плоскостей кристаллографического сдвига. На сколах кристаллов была обнаружена сверхструктура с характерными размерами порядка 10^{-7} м и с периодом 10^{-6} м [8].

Вольтамперная характеристика (ВАХ), полученная на кристаллах TiO_2 , представлена на рис. 1 пунктирной линией, причем приведена только одна ветвь, так как ВАХ симметрична относительно нуля.

Область линейной зависимости тока от напряжения ограничена напряжением 0,5 В, затем зависимость становится квадратичной, что связано с протеканием токов, ограниченных пространственным зарядом. Там же приведены зависимости детекторного тока $I_{\text{дет}}$ от напряжения смещения. Измерения проводились на частоте 20 кГц. Наличие детекторного тока при нулевом смещении и больших амплитудах переменного сигнала связано с несимметричностью вольт-амперной характеристики. При напряжениях смещения, соответствующих квадратичной зависимости тока от напряжения, детекторный ток перестает зависеть от напряжения смещения. Зависимость $I_{\text{дет}}$ от амплитуды переменного сигнала представлена на рис. 2.

При нулевом смещении детекторный ток появляется при амплитуде переменного сигнала большей 1 В. При смещении, соответствующем переходу на участок квадратичной ВАХ, $I_{\text{дет}}$ оказывается пропорциональным квадрату амплитуды переменного сигнала. Максимальная

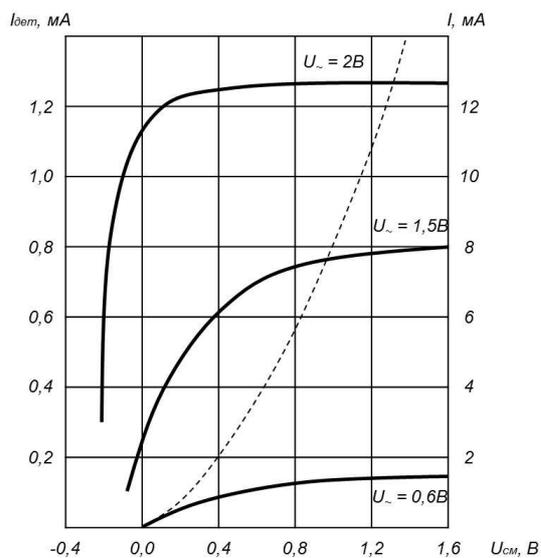


Рис. 1. Типичная ВАХ (пунктир) и зависимость детекторного тока $I_{дет}$ от напряжения смещения на кристалле $U_{см}$ (сплошные кривые).

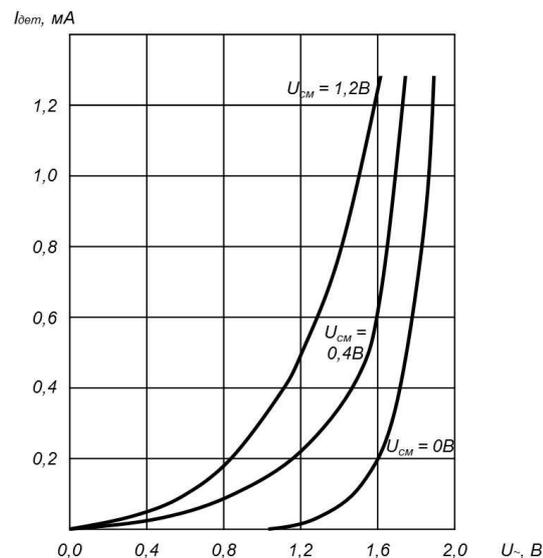


Рис. 2. Зависимость детекторного тока $I_{дет}$ от амплитуды переменного сигнала U_{\sim} .

токовая чувствительность образцов составляла $4 \cdot 10^{-2}$ А/Вт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проделанной работы позволяют заключить, что эффективность детектирования на кристаллах восстановленной двуокиси титана при протекании в них токов, ограниченных пространственным зарядом, не ухудшается до частот 1 ГГц. Пролетные эффекты, которые оцениваются величиной 10^{-8} с, не влияют заметно на эффективность детектирования. Кроме того при восстановлении кристаллов стехиометрической двуокиси титана при высокой температуре в вакууме в них происходят структурные изменения, связанные с превращением однородного материала в многослойную структуру с чередующимися слоями с разной проводимостью. В такой структуре пролетные времена будут определяться пролетом через тонкий слой, а не через весь объем образца, что приводит к существенному уменьшению времени пролета. Такие особенности структуры приводят к тому, что детекторный эффект без заметного спада наблюдается при достаточно высоких частотах, несмотря на малую подвижность носителей в данном материале. Можно надеяться, что такие особенности структуры позволят в дальнейшем продвинуться в более коротковолновый диапазон СВЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruebenbauer, K. Calculation of the recoilless γ -ray emission spectra from a substitutional cation impurity diffusing via the $\langle 001 \rangle$ channels in the rutile structure / K. Ruebenbauer, U. Wdowik, M. Kwater // Physical Review B. — 1996. — V. 54, № 6. — P. 406–409.
2. High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped $\text{SnO}_{2-\delta}$ / S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban et. al. // Physical Review Letters. — 2003. — V. 91, № 7. — P. 205–208.
3. Macdonald, A. H. Ferromagnetic semiconductors: moving beyond (Ga,Mn)As / A. H. Macdonald, P. Schiffer, N. Samarth // Nature Materials. — 2005. — V. 4. — P. 195–202.
4. Ait-Younes N. Isothermal transport in TiO_{2-x} . Part I. Electromigration in TiO_{2-x} / N. Ait-

Younes, F. Millot, P. Gerdanian // Solid State Ionics. — 1984. — V. 12. — P. 431–436.

5. Девятков, М. Н. Свойства кристаллов / М. Н. Девятков, В. Л. Кашинцева, Г. И. Овчинникова // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. — 1988. — Вып. 8. — С. 32–36.

6. Кашинцева, В. Л. Аномальная зависимость проводимости восстановленной двуокиси титана / В. Л. Кашинцева // Естественные и технические науки. — 2015. — № 5. — С. 26–28.

7. Кашинцева, В. Л. Некоторые вопросы изготовления и исследования аморфных тонких пленок / В. Л. Кашинцева, М. И. Панфилова // Научно-технический вестник Поволжья. — 2013. — № 6. — С. 26–28.

8. Панфилова, М. И. Модифицированные композиционные системы / М. И. Панфилова, Н. И. Зубрев, М. В. Фомина // Интернет-вестник ВолгГАСУ. — 2014. — № 2 (33). — С. 9–10.

REFERENCES

1. Ruebenbauer K., Wdowik U., Kwatek M. Calculation of the recoilless γ -ray emission spectra from a substitutional cation impurity diffusing via the $\langle 001 \rangle$ channels in the rutile structure. Physical Review B, 1996, vol. 54, no. 6, pp. 406–409.

2. Ogale S.B., Choudhary R.J., Buvan J.P. et. al. High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped $\text{SnO}_{2-\delta}$. Physical Review Letters, 2003, vol. 91, no. 7, pp. 205–208.

3. Macdonald A.H., Schiffer P., Samarth N. Ferromagnetic semiconductors: moving beyond (Ga,Mn)As. Nature Materials, 2005, vol. 4, pp. 195–202.

4. Ait-Younes N., Millot F., Gerdanian P. Isothermal transport in TiO_{2-x} . Part I. Electromigration in TiO_{2-x} . Solid State Ionics, 1984, V. 12, pp. 431–436.

5. Devyatkov M.N., Kashintseva V.L., Ovchinnikova G.I. Properties of crystals. [Devyatkov M.N., Kashinceva V.L., Ovchinnikova G.I. Svoystva kristallov]. *Elektronnaja tehnika. Ser. Elektronika SVCh — Electronics technology. Ser. Electronics of UHF*, 1988, iss. 8, pp. 32–36.

6. Kashintseva V.L. Irregular dependence of reduced titanium dioxide conductivity. [Kashinceva V.L. Anomal'naya zavisimost' provodimosti vosstanovlennoy dvookisi titana]. *Estestvennye i tehnicheckie nauki — Natural and engineering sciences*, 2015, no. 5, pp. 26–28.

7. Kashintseva V.L., Panfilova M.I. Some issues of amorphous thin films production and research. [Kashinceva V.L., Panfilova M.I. Nekotorye voprosy izgotovlenija i issledovanija amorfnih tonkih pljonok]. *Nauchno-tehnicheckij vestnik Povolzhja — Scientific and technical journal of Volga Region*, 2013, no. 6, pp. 26–28.

8. Panfilova M.I., Zubrev N.I., Fomina M.V. Modified composite systems. [Panfilova M.I., Zubrev N.I., Fomina M.V. Modificirovannye kompozitnye sistemy]. *Internet-vestnik VolgGASU — Internet journal of VolgACESU*, 2014, no. 2 (33), pp. 9–10.

Воротынцева Ирина Ивановна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ), Москва, Российская Федерация

E-mail: tyncher@inbox.ru

Тел.: +7(499)155-03-90, +7(916)650-02-56

Vorotyntseva Irina Ivanovna, Candidate of physical and mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics at Moscow Automobile and Road Construction State Technical University (MADI), Moscow, Russian Federation

E-mail: tyncher@inbox.ru

Tel.: +7(499)155-03-90, +7(916)650-02-56

*Кашинцева Валентина Львовна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Национального исследовательского Московского государственного строительного университета (НИУ МГСУ), Москва, Российская Федерация
E-mail: kashintseva_v@mail.ru
Тел.: +7(499)183-37-29, +7(916)634-77-15*

*Kashintseva Valentina Lvovna, Candidate of physical and mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics at National Research University – Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGSU), Moscow, Russian Federation
E-mail: kashintseva_v@mail.ru
Tel.: +7(499)183-37-29, +7(916)634-77-15*