16

Роль легирования ионами серебра в трансформации механизма фазового перехода в пленках диоксида ванадия

© А.В. Ильинский[1], Я.О. Вениаминова[2], Р.А. Кастро[2], В.А. Климов[1], А.А. Кононов[2], Е.Б. Шадрин[1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 декабря 2024 г.
В окончательной редакции 30 декабря 2024 г.
Принята к публикации 31 декабря 2024 г.

Показано, что как в легированных, так и в нелегированных пленках VO_2 частотное положение, а также форма максимумов функции частотной зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$, определяются значениями физических параметров массива свободных электронов, для которых частота резонансного отклика на воздействие зондирующего поля обусловлена различием их времен максвелловской релаксации ($\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$). То же относится к частотному положению ступенек функции частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f)$, а также к положению полуокружности на диаграммах Коул-Коула. Установлено, что характеристики диэлектрических спектров указывают как на уменьшение концентрации электронов в зоне проводимости полупроводниковой фазы VO_2, вызываемое легированием этой фазы примесью серебра, так и на рост температуры равновесия моноклинной и тетрагональной фаз. Наряду с этим, данные характеристики указывают на появление при сильном легировании серебром двух типов кристаллических зерен, различающихся своими физическими свойствами. Установлено, что селективная модификация примесью серебра особенностей диэлектрических спектров пленок определяется различием степени проникновения ионов серебра в разноразмерные нанокристаллиты пленки VO_2, которое возникает в процессе их синтеза. Показано, что причина данного явления обусловлена зависимостью результирующей концентрации легирующей примеси от величины лапласовского давления поверхности нанокристаллита, определяемого кривизной его поверхности.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, диоксид ванадия, фазовый переход полупроводник-металл, пленки VO_2, легирование серебром.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59997.351

1. Введение

Диоксид ванадия (VO_2) является интересным и многообещающим материалом для получения новой научной информации материалом, причем как в прикладном, так и в фундаментальном отношениях. Это связано с тем, что в этом материале совершается фазовый переход (ФП) полупроводник-металл при температурах, близких к комнатной температуре ($T_c = 67\,^\circ$C) [1–4].

VO_2 может быть синтезирован на разнообразных подложках в виде тонких пленок, как свободных от легирования, так и легированных широким набором различных примесей. Такие пленки оказываются полезными при изготовлении целого ряда практических устройств: термодатчиков, управляемых оптических транспарантов, приборов для записи информации (в том числе и оптической) и т. п.

В научном отношении материал интересен тем, что в нем ФП полупроводник-металл имеет сложную комплексную природу: наряду с электронным переходом Мотта здесь совершается структурный переход Пайерлса [5]. Следует особо отметить, что в последнее время методами диэлектрической спектроскопии были получены принципиально новые научные результаты [6–10]. Эти методы наряду с их прикладным применением, активно используются для получения научной информации о физических параметрах именно пленочных материалов. Такое положение оказалось возможным в связи с разработкой и созданием первоклассных диэлектрических спектрометров рекордно высокой чувствительности. В частности, данными методами исследовано влияние на свойства тонких пленок VO_2 легирования их широким набором примесей. Установлено, что легирование пленок такими элементами, как W, увеличивает температуру ФП, а легирование примесью In эту температуру понижает [10]. Данные результаты важны для практических устройств на базе кристаллических пленок VO_2.

Настоящая работа продолжает цикл подобного рода исследований. А именно, в ней приведены результаты измерения параметров диэлектрических спектров (ДС) тонких пленок диоксида ванадии, легированных таким переходным металлом, как серебро. Результаты измерений и их обсуждение приведены в сравнении с резуль-

татами измерений специально нелегированных пленок VO_2. Заметим, что диэлектрическая спектроскопия селективно выявляет различие физических параметров ФП полупроводник-металл в резко различающихся своими размерами нанокристаллических зернах пленок VO_2, которые случайным образом перемешаны на поверхности подложки. Никакой иной метод исследования не способен решить задачу подобного селективного зондирования.

2. Методика эксперимента

Измерение ДС выполнялись на диэлектрическом спектрометре марки „Alpha-Beta Impedance Analyzer“ фирмы Novocontrol Technologies. Образец помещался в ячейку диэлектрического спектрометра между плоскими металлическими электродами, к которым прикладывалось эталонное синусоидальное напряжение $U(t)$ амплитудой 1 V. Измерялись амплитуда I_0 тока $'I(t)$ и разность фаз φ колебаний $U(t)$ и $'I(t)$. Эти данные с помощью конвертера спектрометра преобразовывались в ДС. К ним относятся:

– $\varepsilon^*(f) = \varepsilon' + i\varepsilon''$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, отражающая реакцию совокупности зерен кристаллической пленки на воздействие внешнего периодического электрического поля,

– $\varepsilon''(f)$ — частотная зависимость мнимой части $\varepsilon^*(f)$,

– $\varepsilon'(f)$ — частотная зависимость действительной части $\varepsilon^*(f)$,

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

– $\operatorname{tg}\delta(f) = \varepsilon''/\varepsilon'$ — тангенс угла диэлектрических потерь,

– $Z'(f)$ и $Z''(f)$ ($Z^* = Z' + iZ''$ представляют собой комплексный импеданс образца).

Измерения частотных зависимостей $\varepsilon'(f)$, $\varepsilon''(f)$ выполнены в интервале от 10^{-1} Hz до 10^7 Hz, температура образца T изменялась в процессе измерений ДС от 30 °C до 100 °C с шагом 5 °C.

Исследованные образцы представляют собой тонкие (80 nm) кристаллические пленки VO_2, синтезированные с помощью технологии лазерной абляции на изолирующих слюдяных подложках толщиной 40 μ. Особенностью метода является капельный режим нанесения металла на подложку. В этом методе пара синхронных лазерных импульсов возбуждает факелы металлических частиц, выбиваемых из двух одинаковых ванадиевых мишеней (чистота 99.9 %). На разогретую до 450–600 °C слюдяную подложку осаждаются капли жидкого металла. Окисление капель происходит в потоке кислорода низкого давления ($4 \cdot 10^{-2}$ mm · Hg), продуваемого вдоль поверхности подложки. При введении в VO_2 легирующей примеси одна из ванадиевых мишеней заменяется мишенью из легирующего металла: в нашем случае из серебра (Ag 99.9 %). О степени легирования судят по относительному времени испарения каждой из мишеней.

3. Экспериментальные результаты

ДС были исследованы для пленок диоксида ванадия, легированных серебром в средней (3 %) и большой (6 %) концентрации. Однако для сравнения на начальном этапе анализа рассмотрим ДС нелегированных пленок VO_2.

На рис. 1 приведены ДС нелегированных пленок в температурном интервале 50–70 °C. При $T = 50$ °C частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$ имеет четко выраженный резонансный максимум на частоте $10^{4.5}$ Hz (a), и на этой же частоте четко выражена ступенька в частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f)$ (c), причем диаграмма Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ представляет собой правильную полуокружность (d). С ростом температуры особенности ДС смещаются в сторону высоких частот. При этом высота максимума $\varepsilon''(f)$ уменьшается, его полуширина растет, частотный интервал, занимаемый ступенькой на графике $\varepsilon'(f)$, становится шире, а полуокружность $\varepsilon''(\varepsilon')$ приобретает неправильную форму. Однако при $T = 70$ °C все особенности ДС возвращаются к первоначальной форме, но располагаются уже на значительно более высоких частотах (сдвиг более двух порядков). При охлаждении ячейки спектрометра с образцом ДС возвращаются в исходное состояние, но с некоторым запаздыванием по температуре (имеет место температурный гистерезис). На рис. 1 a и 1 b для сравнения приведены частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$ как при нагревании образца, так и при его охлаждении. Рисунок показывает, что кривые очень схожи и в основном отличаются лишь температурами расположения особенностей ДС.

Анализ графиков, приведенных на рис. 1, позволяет построить петли температурного гистерезиса частотного положения максимума $\varepsilon''(f)$ (рис. 2 a).

На рис. 3 приведены ДС слабо легированных серебром пленок VO_2:Ag в температурном интервале 60–80 °C. При $T = 60$ °C частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$ имеет резонансный максимум на частоте $10^{4.8}$ Hz (a), и на этой же частоте ярко выражена ступенька в зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f)$ (b), причем диаграмма Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ представляет собой искаженную полуокружность (c). С ростом температуры особенности ДС смещаются в сторону высоких частот сначала медленно (65 °C), а затем скачком (70, 75, 80 °C). По сравнению с рис. 1 особенности ДС шире, а полуокружность диаграммы Коул-Коула искажена сильнее. При охлаждении образца спектральные особенности занимают прежнее частотное положение, но при более низкой температуре (что позволяет построить петлю температурного гистерезиса — рис. 2, b).

ДС сильно легированных серебром пленок VO_2:Ag, приведенные на рис. 4, имеют более сложную структуру в температурном интервале 60–80 °C по сравнению с ДС рис. 1, 3. А именно, в низкочастотной области

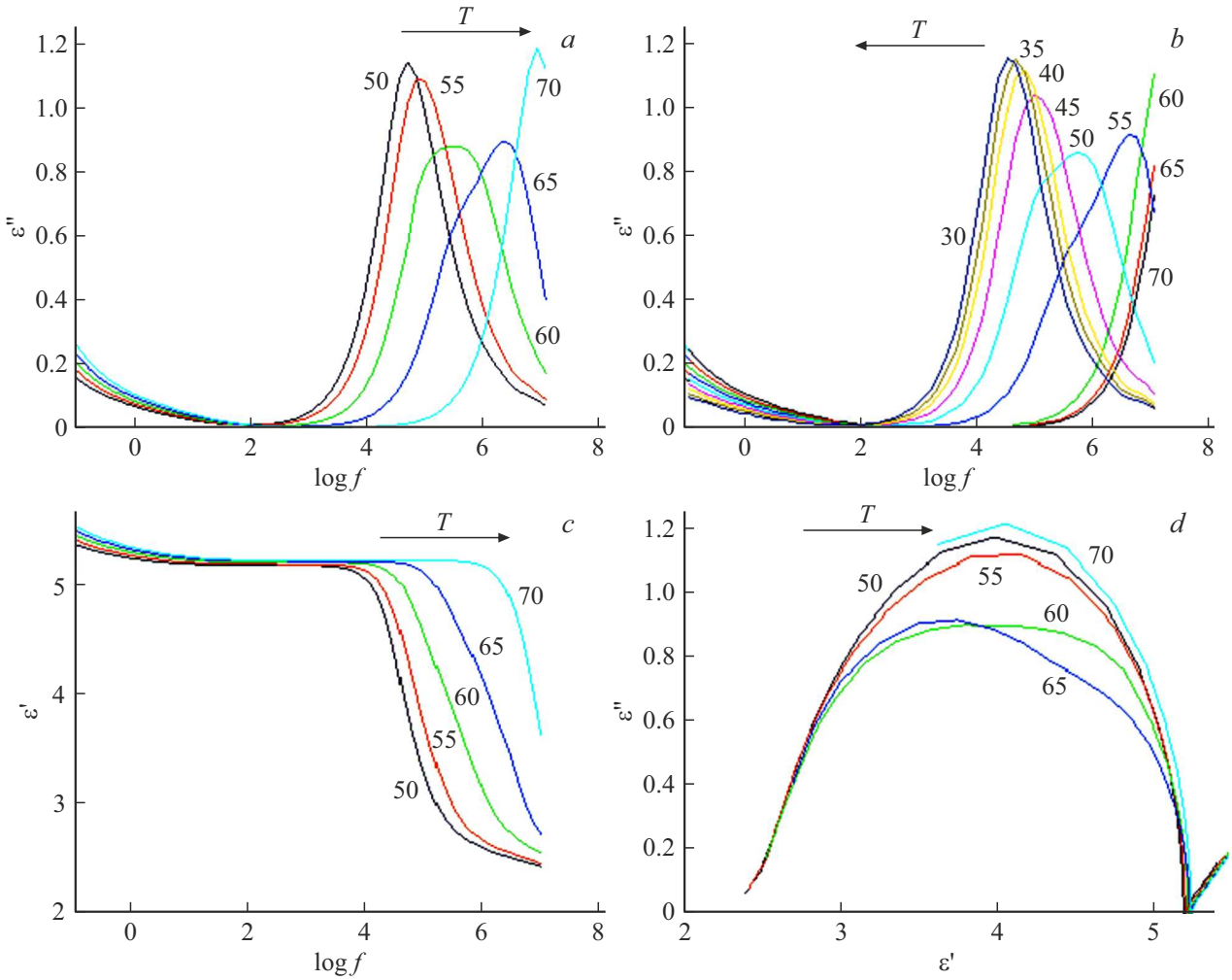


Рис. 1. Частотные зависимости мнимой части $\varepsilon''(f)$ комплексной диэлектрической проницаемости нелегированной тонкой пленки диоксида ванадия, синтезированной на изолирующей слюдяной подложке при нагревании и охлаждении пленки, — *a* и *b*, соответственно, действительной части $\varepsilon'(f)$ — *c*, и диаграммы Коул-Коула — *d* в температурном интервале 50–70 °C.

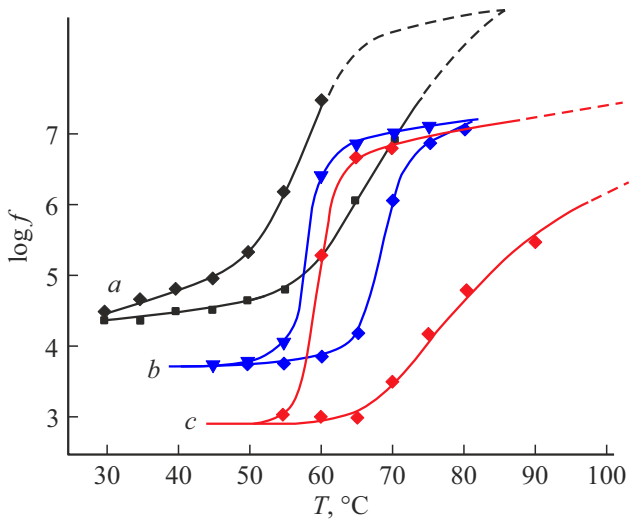


Рис. 2. Петли температурного гистерезиса частотного положения $\varepsilon''(f)$, построенные по данным рис. 1 — (*a*), по данным рис. 3 — (*b*) и по данным рис. 4 — (*c*).

$f \approx 10^2$–$10^{3.5}$ Hz появляется узкий максимум $\varepsilon''(f)$, частотное положение и высота которого не зависят от температуры. Этому максимуму соответствует на этих же частотах четкая ступенька и большая полуокружность на диаграмме Коул-Коула. В высокочастотной области $f \approx 10^4$–10^7 Hz сохраняются, хотя и в несколько измененном виде, частотные особенности $\varepsilon''(f)$ и $\varepsilon'(f)$, причем при высоких температурах четко проявляется вторая полуокружность диаграммы Коул-Коула. Эти особенности ДС смещаются в сторону высоких частот при увеличении температуры образца, а их частотное положение демонстрирует наличие температурного гистерезиса — рис. 2, *c*.

4. Результаты расчета

Особенности диэлектрических спектров (ДС) в данном конкретном случае описываются формулами Дебая [11]. В нашем случае тонкая пленка диоксида вана-

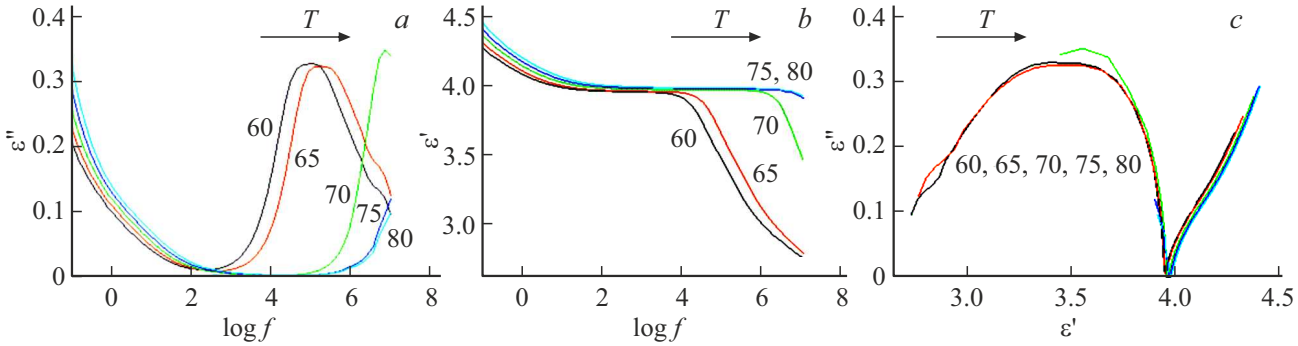


Рис. 3. Частотные зависимости мнимой части $\varepsilon''(f)$ комплексной диэлектрической проницаемости слабо легированной тонкой пленки диоксида ванадия, синтезированной на изолирующей слюдяной подложке, — *a*, действительной части $\varepsilon'(f)$ — *b*, и диаграммы Коул-Коула — *c* при нагревании пленки в температурном интервале 60–800 °C.

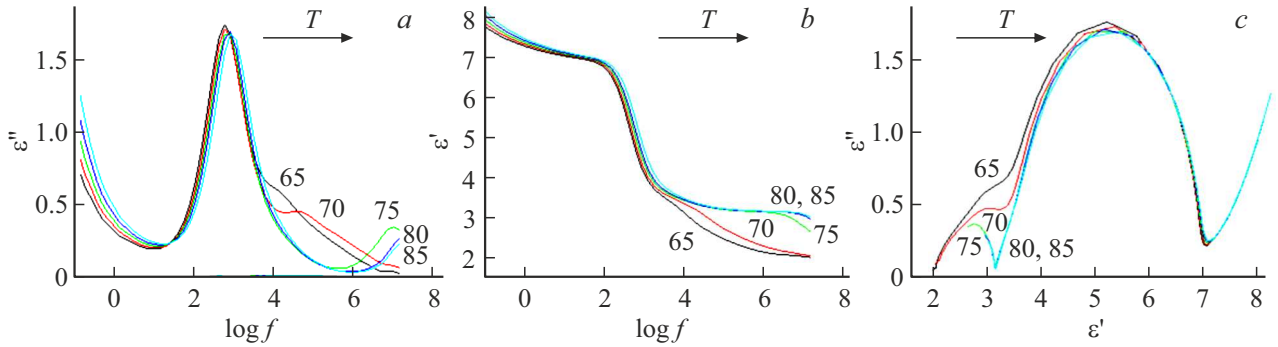


Рис. 4. Частотные зависимости мнимой части $\varepsilon''(f)$ комплексной диэлектрической проницаемости сильно легированной тонкой пленки диоксида ванадия, синтезированной на изолирующей слюдяной подложке, — *a*, действительной части $\varepsilon'(f)$ — *b*, и диаграммы Коул-Коула — *c* при нагревании пленки в температурном интервале 65–85 °C.

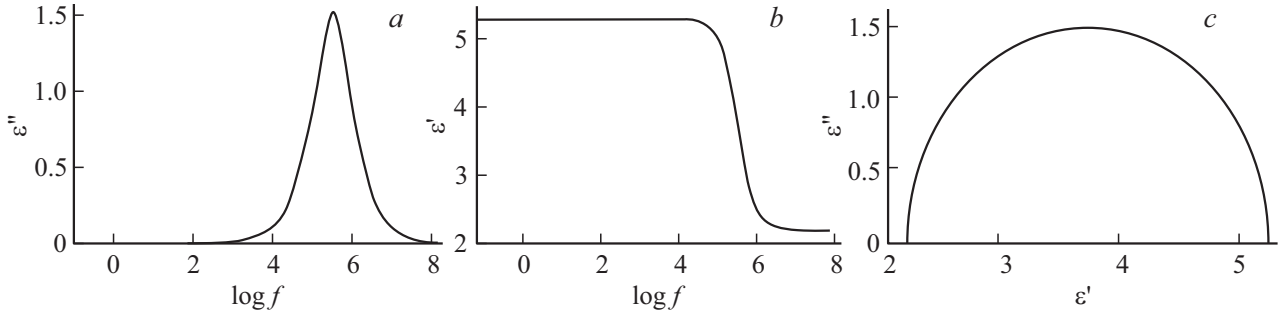


Рис. 5. ДС, построенные по формуле (1).

дия синтезирована на изолирующей слюдяной подложке, что исключает протекание сквозного тока через образец. Поэтому формула Дебая для описания ДС рис. 1 принимает простой вид:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + i\omega\tau_D]}, \qquad (1)$$

где ε_∞ — предел $\varepsilon'(\omega)$ при $\omega \to \infty$, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ ε_0 — предел $\varepsilon'(\omega)$ при $\omega \to 0$, i — мнимая единица, $\omega = 2\pi f$. Эта формула предполагает присутствие в исследуемом материале одного типа релаксаторов с единственным временем релаксации.

На рис. 5 приведены графики, построенные согласно формуле (1) для мнимой $(\varepsilon'' = \Delta\varepsilon \cdot \omega\tau D/[1 + (\omega\tau_D)^2])$ и вещественной $(\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon/[1 + (\omega\tau_D)^2])$ частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$. Также приведена диаграмма Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$. Параметры формулы Дебая — эмпирические: все константы частотных зависимостей извлечены из экспериментальных зависимостей. Формула Дебая хорошо описывает ДС (см. рис. 1) при низкой и высокой температурах, но

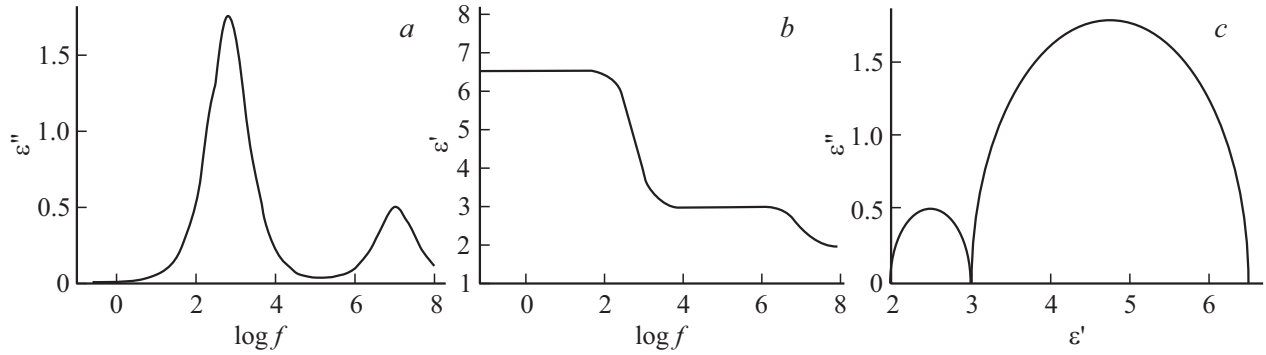


Рис. 6. ДС, построенные по формуле (3). $\varepsilon_\infty = 2$, $\Delta\varepsilon_1 = 3.5$, $\Delta\varepsilon_2 = 1$, $f_1 = 102.8$ Hz, $\tau_1 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ s, $f_2 = 10^7$ Hz, $\tau_1 = 1.6 \cdot 10^{-8}$ s.

не описывает уширения спектральных особенностей в области температур 60–65 °C, показанных на рис. 1 и не описывает широких частотных особенностей ДС, представленных на рис. 3.

Для описания этого уширения формула Дебая усложнена нами введением в рассмотрение функции $G(\tau)$ распределения релаксаторов по временам релаксации [12]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau}\, d\tau. \qquad (2)$$

Функция $G(\tau)$ представляет собой зависимость от времени дифференциальной функции распределения „временной“ плотности релаксаторов $dN/d\tau$, то есть числа релаксаторов, приходящихся на единичный временной интервал. Интеграл от такой функции с бесконечным верхним пределом равен полному числу релаксаторов. Соответствующим подбором параметров функции $G(\tau)$ можно добиться хорошего согласия результатов расчета с результатами измерений [13]. В качестве „поправочной“ функции разумно использовать функцию Гавриляка–Негами [12], которая содержит три варьируемых параметра: τ_{HN}, τ_{HN} и τ_{HN}. После достижения в процессе фитинга хорошего согласия результатов расчета с данными измерений можно по величинам этих параметров судить о ширине, асимметрии и положении максимума функции $G(\tau)$. Согласование результатов расчета по формуле (2) [13] с результатами измерений дает следующие параметры функции Гавриляка–Негами: $\tau_{\text{HN}} = 5.10^{-7}$ s, $\alpha_{\text{HN}} = 0.95$, $\beta_{\text{HN}} = 0.85$ для рис. 1, *a* и $T = 60$ °C; $\tau_{\text{HN}} = 1.6 \cdot 10^{-6}$ s, $\alpha_{\text{HN}} = 0.85$, $\beta_{\text{HN}} = 0.9$ для рис. 3, *a* и $T = 65$ °C.

Если ДС имеют резонансные особенности на двух разичных частотах f_1 и f_2 — рис. 4, то для их описания формула Дебая используется в виде, содержащем два слагаемых:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)}. \qquad (3)$$

На рис. 6 приведены графики, построенные по формуле (3) для мнимой $\varepsilon''(f)$ и вещественной $\varepsilon'(f)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$, а также приведена диаграмма Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$. Параметры формулы (3) подобраны под экспериментальные результаты рис. 4 при $T = 75$ °C.

5. Обсуждение результатов

Возникновение особенностей ДС тонких пленок диоксида ванадия в предлагаемой модели механизма их формирования связывается с наличием частотной зависимости параметров электрического отклика нанокристаллической системы на воздействие внешнего зондирующего электрического поля.

Полагая, что величина мнимой части диэлектрической проницаемости исследуемого материала обусловлена разностью фаз между смешанными вынужденно-свободными колебаниями электронной подсистемы кристаллического материала и протекающим через образец током, можно утверждать, что максимум фазового сдвига должен наблюдаться в условиях квазирезонанса.

Так при частотах, существенно меньших резонансной, „медленно“ меняющееся внешнее синусоидальное электрическое поле оказывается целиком вытесненным в слюдяную подложку массивом свободных электронов кристалла VO_2, поскольку как в полупроводниковой, так и в металлической его фазах концентрация свободных электронов на много порядков превышает концентрацию свободных электронов в слюде. Очевидно, что в процессе такого вытеснения указанный выше фазовый сдвиг минимален, поскольку максвелловское время релаксации настолько мало, что вытеснение происходит почти мгновенно практически без фазового сдвига.

При частотах, значительно превышающих обратное максвелловское время релаксации, процесс вытеснения внешнего зондирующего поля в слюдяную подложку успевает развиться лишь в зачаточном состоянии, поскольку начальная фаза вытеснения сталкивается с тем, что внешнее синусоидальное поле уже поменяло свой знак. Очевидно, что на начальной стадии упомянутый выше фазовый сдвиг также мал.

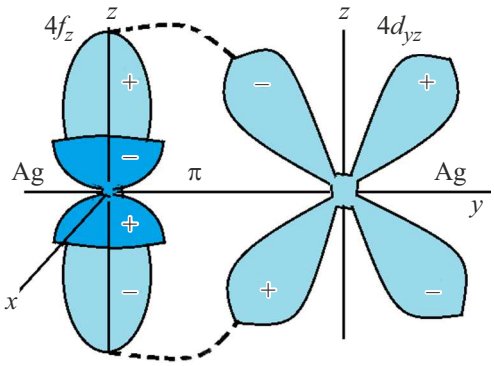


Рис. 7. Схема образования дополнительной π-связи в Ag-Ag-димерах.

Из сказанного следует, что максимального фазового сдвига следует ожидать на некоторой „резонансной“ частоте, обусловленной совпадением частоты колебаний внешнего поля и частоты максвелловской релаксации кристалла VO_2. Максимум возникает ввиду того, что процесс взаимодействия массива свободных электронов кристалла с внешним зондирующим полем успевает эффективно сформироваться, а вытеснения поля в подложку еще не происходит. В условиях такого резонанса потери электрической энергии, называемые диэлектрическими потерями, максимальны. Природа механизма энергетических потерь в подобного рода процессах является различной для легированного и нелегированного кристаллов.

Таким образом, предлагаемая модель связывает формирование особенностей ДС, в частности, максимумов функции $\varepsilon''(f)$, с наличием свободных электронов в кристаллических зернах пленки VO_2. При приложении к пленке внешнего зондирующего электрического поля электроны смещаются (дрейфуют) и вытесняют приложенное к пленке поле в диэлектрическую подложку. „Резонанс“ такого процесса происходит на частоте $f = 2\pi\omega = 2\pi/\tau_m$, где $\tau_m = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$ – максвелловское время релаксации, σ — удельная проводимость зерна пленки. Вдали от температуры ФП ($T_c = 67\,^\circ$C) при $T = 50\,^\circ$C зерна пленки VO_2 находятся в моноклинной фазе с малой концентрацией свободных электронов и, соответственно, малой удельной проводимостью зерен. Максвелловское время при этом сравнительно велико, а максимум функции $\varepsilon''(f)$ и ступенька $\varepsilon'(f)$ располагаются в области сравнительно низких частот $f = 10^{4.5}$ Hz (рис. 1). С ростом температуры концентрация свободных электронов моноклинной фазы и удельная проводимость σ кристаллических зерен растут, время τ_m уменьшается, и резонансные особенности ДС смещаются в сторону высоких частот, что и наблюдается на эксперименте.

Легирование пленок различными элементами (донорными или акцепторными примесями) изменяет электрические характеристики зерен пленки, влияя на величину σ и, тем самым, на параметры ДС.

Рассматриваемая в статье температурная область представляет собой область совершения термического ФП полупроводник-металл в VO_2. Как уже отмечалось во введении, ФП в диоксиде ванадия носит сложный комплексный характер, характеризующийся тем, что структурному ФП Пайерлса предшествует электронный переход Мотта, который совершается в широком температурном интервале и стимулирует структурный ФП Пайерлса. ФП Мотта представляет собой электронный ФП, обусловленный сужением запрещенной зоны при повышении температуры вследствие так называемых сильных электрон-электронных корреляций и, что изначально предполагается, не обладающий термическим гистерезисом. ФП Пайерлса — это перестроение структуры кристаллической решетки, сопровождаемое скачкообразным изменением симметрии кристаллической структуры каждого зерна пленки при вариации температуры в области ФП. С ростом температуры для зерен разного размера переход кристалла VO_2 из моноклинной фазы в тетрагональную фазу происходит при различных температурах, на разную величину превышающих температуру $T_c = 67\,^\circ$C, наблюдаемую экспериментально для ФП бесконечного монокристалла VO_2. С уменьшением температуры обратный переход происходит также при различных температурах, по-разному пониженных для зерен различного среднего размера. Это означает, что ФП полупроводник-металл характеризуется температурным гистерезисом. Сравнительный анализ формы и термического положения петель температурного гистерезиса для легированных и нелегированных пленок VO_2 позволяет сделать важные выводы о механизме воздействия легирующих примесей на процесс ФП.

Так эксперимент показывает, что слабое легирование (менее 3 %) пленок VO_2 серебром уширяет по занимаемому частотному интервалу особенности ДС и повышает температуру ФП на 10 °C (сдвигает петлю температурного гистерезиса в сторону высоких температур на 10 °C). Сильное легирование серебром (порядка 6 %) приводит к появлению на низких частотах (10^2–$10^{3.5}$ Hz) дополнительного максимума $\varepsilon''(f)$ и дополнительной ступеньки $\varepsilon'(f)$, форма и частотное положение которых не зависит от температуры. Петля же температурного гистерезиса „старого“ максимума дополнительно сдвигается в сторону высоких температур только лишь на 5 °C.

Таким образом, легирование пленки VO_2 ионами серебра повышает температуру ФП материала из полупроводниковой в тетрагональную фазу, что является, согласно предлагаемой модели протекающих процессов, результатом образования Ag-Ag-димеров, более прочных по сравнению с V-V-димерами нелегированного кристалла VO_2. А именно, между ионами серебра в соседних кислородных октаэдрах возникает двойная связь с σ и π — компонентами. Рассмотрим механизм образования связи подробнее.

Синтез легированной ионами серебра нанокристаллической пленки VO_2 осуществляется при температуре 700–900 K. Данное обстоятельство создает возможность миграции по поверхности подложки ионов серебра в пленке, что обеспечивает минимизацию свободной энергии Гиббса при формировании кристаллической решетки. Минимизация энергии способствует образованию в легированном материале примесных пар, понижающих энергию, а именно, Ag–Ag-димеров.

В процессе легирования ионы Ag^{4+} замещают ионы V^{4+} в центре основания кислородного октаэдра. Электронная конфигурация атома Ag такова: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$ [14]. Ион Ag^{4+} делегирует для создания σ-связей с угловыми ионами O^{2-} следующие 6 атомных орбиталей: $4d_{z2}^2 4d_{xy}^2 4f^0_{x(x2-y2)} 4f^0_{z(x2-y2)} 4f^0_{xz2} 4^0 f_{yz2}$. Они содержат 4 электрона для формирования 6 гибридных орбиталей. При этом на каждую гибридную орбиталь иона Ag^{4+}, находящегося в центре основания кислородного октаэдра, как и для иона V^{4+}, приходится в среднем 2/3 электронной плотности, что совместно с 4/3 электронной плотности углового иона O_2- создает полноценные σ-связи, обеспечивающие стабильность кристаллической решетки.

Атом Ag является сильно коррелированным элементом, энергетическое положение уровней которого сильно зависит от их заселенности электронами. По этой причине 4*d*-оболочка атома серебра, имея 9 электронов, способна принять один электрон для своего завершающего заполнения, а 5*s*-оболочка сохраняет на себе только один электрон.

Содержащая один электрон $5s^1$ — орбиталь, не участвующая в гибридизации, способна в полупроводниковой фазе VO_2 образовать стандартную σ-связь с аналогичной орбиталью иона Ag^{4+}, расположенного в центре соседнего кислородного октаэдра. Из сказанного следует, что предлагаемая модель предполагает, как указано выше, формирование Ag^{4+}–Ag^{4+}-димеров. Однако эта связь менее прочна, чем $3d_{x2-y2} - 3d_{x2-y2}$ — σ-связь в V-V-димерах нелегированного кристалла, что обусловлено повышенной экранировкой электронами внутренних оболочек иона Ag^{4+}. Поэтому она не способна обеспечить наблюдаемое экспериментально увеличение температуры ФП при легировании пленок VO_2 ионами серебра. Для объяснения этого явления предлагаемая модель указывает на возможность увеличения прочности Ag-Ag-димеров за счет образования дополнительной координационной π-связи между ионами серебра соседних октаэдров.

То есть проблема недостаточной для повышения T_c прочности 5*s*-5*s*-σ-связи разрешается следующим образом. Дополнительная π-связь, повышающая, прочность Ag-Ag-димеров по сравнению с V-V-димерами, обеспечивается тем, что одна из орбиталей 4*d*-оболочки иона серебра создает донорно-акцепторную π-связь с одной из свободных орбиталей 4*f*-оболочки соседнего иона Ag^{4+}: например, π-связь типа $4d_{yz}^2 - 4f^0_{z3}$ (рис. 7).

Обратим внимание на тот факт, что эти орбитали принадлежат одному и тому же 4-го слою. Данное обстоятельство важно, так как метод МО запрещает образование σ-связей между различными оболочками верхних электронных слоев ввиду их неустойчивости по причине малого перекрытия лепестков разноразмерных орбиталей.

6. Заключение

Механизм влияния легирования пленок атомами серебра на их электрические свойства и на процессы ФП, происходящие в нанокристаллитах, сводится к следующему.

При слабом легировании (порядка 3 %) небольшое количество прочных Ag-Ag-димеров, замещающих V-V-димеры, уменьшает концентрацию свободных равновесных электронов и тем самым уменьшает удельную проводимость зерен. Повышение суммарной прочности связей внутри димеров, стабилизирующих эти димеры, согласно выводам теории молекулярных орбиталей, увеличивает энергетический зазор между d_{bott} и d_{top} электронными зонами. То есть d_{bott} понижается по энергии, а d_{top} повышается по энергии. Одновременно с этим энергетический зазор между d_{bott} и π^*-зонами (то есть запрещенная зона кристалла) возрастает не только потому, что нижняя хаббардовская зона d_{bott} понижается, как указано, по энергии. Но и потому, что орбиталь $4d_{\text{yz}}$ занята и используется теперь для упрочнения Ag-Ag-димеров. А это означает, что для формирования π^*-зоны остается (в отличие от V–O — π-связей) лишь $4d_{\text{xz}}$ — орбиталь, образующая π-связь с $2p_z$-орбиталью углового иона кислорода и обеспечивающая энергетический зазор между π и π^*-зонами. Этот процесс несколько перемещает обе данные зоны вверх по энергии ближе к уровню вакуума, заставляя связывающую π-зону приближаться снизу к d_{bott}-зоне, а π^*-зону удаляться от нее. Движение d_{bott} зоны и π^*-зоны в противоположные по энергии стороны увеличивает запрещенную зону материала, обедняя зону проводимости электронами. Вследствие этого особенности ДС становятся шире по частоте, ширина запрещенной зоны становится еще больше из-за корреляционных эффектов, инициирование структурного ФП происходит при более высокой температуре, а петля температурного гистерезиса смещается в сторону высоких температур на 10 °C (согласно эксперименту).

При сильном легировании серебром (порядка 6 %) образуются два типа зерен с существенно отличающимися значениями удельной проводимости зерен: большая часть зерен оказывается легирована сильной, вторая, как и в предыдущем случае, легирована слабо. В сильно легированных зернах образуется большое количество прочных Ag-Ag-димеров, которые удерживают в себе

электроны и тем самым дополнительно уменьшают концентрацию свободных электронов в зоне проводимости. Поэтому удельная проводимость таких зерен мала, соответствующие им частотные особенности расположены на низких частотах, с ростом температуры эти димеры не дестабилизируются, структурный ФП при $T_c = 67\,^{\circ}\mathrm{C}$ не происходит, а удельная проводимость практически не меняется с температурой. Что касается второй части зерен, то изменение их свойств и температурное поведение особенностей ДС остается подобным описанному выше случаю слаболегированных пленок, но петля температурного гистерезиса σ все же дополнительно сдвигается в сторону высоких температур еще на $5\,^{\circ}\mathrm{C}$ и приобретает ассиметричную форму. Асимметрия связана, как это уже наблюдалось при легировании другими примесями, с систематическим сдвигом T_c в легированных зернах в сторону высоких температур, причем такая системность характерна для зерен с широкими петлями гистерезиса. Причина заключена в акцепторных свойствах ионов примеси, обедняющих, как указано выше, зону проводимости из-за соответствующих энергетических сдвигов зон, что повышает T_c и наиболее выражено в сильно дефектных зернах, каковыми являются зерна с малыми размерами. То есть в таких зернах имеет место корреляционная связь между систематическим ростом температуры T_c равновесия фаз и растущей с падением размеров зерен шириной элементарных петель гистерезиса. Это создает асимметрию общей петли гистерезиса, наблюдаемой экспериментально.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnovskii. Vanadiumdioxide. Berlin, Akamemie-Verlag, (1983).
[2] Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. М., Наука (1979).
[3] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л., Наука (1979).
[4] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi. Phys. Rev. B, **41**, 4993 (1990).
[5] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский. ФТТ **42**, *6*, 1092 (2000).
[6] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ФТП, **54**, *2*, 153 (2020)
[7] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, В.А. Климов, А.А. Кононов, Е.Б. Шадрин, Оптика и спектроскопия, **130**, *10*, 1491 (2022),
[8] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, В.М. Капралова, А.А. Кононов, М.Э. Пашкевич, НТВ СПбГПУ. Физико-математические науки, **15**, *4*, 7, (2022)
[9] A.R.A. Castro, A.V. Ilinskiy, V.A. Klimov, M.E. Pashkevish, E.B. Shadrin, Phys. Complex Systems, **3**, *1*, 43 (2022)
[10] Р.А. Кастро, А.В. Ильинский, М.Э. Пашкевич, А.А. Кононов, В.А. Климов, Е.Б. Шадрин, Диэлектрическая спектроскопия тонких пленок оксидов ванадия, легированных примесью металлов. Монография. 167 стр. (2023) Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Институт физиологии им. П.П. Павлова РАН, Санкт-Петербург ISBN: 978-5-9031-8781-2
[11] А.М. Прохоров. Диэлектрические измерения. М. (1988). Т. 1. С. 700.
[12] S. Havriliak, S. Negami J. Polym. Sci. C. **14**. 99 (1966).
[13] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин, ФТТ, **66**, *5*, 708 (2024).
[14] Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Изд. „Высшая школа“, М. 658 стр. (1973).

Редактор К.В. Емцев