07

Спектроскопический контроль энергетической щели легированных алюминием окисно-ванадиевых структур

© А.В. Ильинский[1], В.А. Климов[1], А.А. Кононов[2], П.С. Провоторов[2], Д.Л. Фёдоров[3], 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
[3] Балтийский государственный технический университет „Военмех“ им. Д.Ф. Устинова (БГТУ),
Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 3 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 10 ноября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Показано, что легирование примесью Al в количестве 5 ат.% таких сильно коррелированных соединений, как диоксид ванадия и пентоксид ванадия, приводит к сужению их запрещенной зоны и сокращению термической протяженности моттовской компоненты комплексного фазового перехода полупроводник-металл. Результатом этого является понижение с 67 °C до 62 °C температуры фазового перехода полупроводник-металл в VO_2. В то же время для предельного окисла V_2O_5 вызванное легированием Al уменьшение термической протяженности моттовской компоненты фазового перехода сопровождается лишь корреляционным сужением оптической ширины запрещенной зоны в виду отсутствия в данном предельном окисле пайерлсовской компоненты комплексного фазового перехода.

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

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62418.310-25

Введение

Управление параметрами электронного спектра материалов с фазовыми переходами (ФП) остается актуальной задачей как в научном, так и в прикладном отношении. С целью получения дополнительной информации, способствующей развитию данной научной тематики, в настоящей работе выполнено изучение влияния легирования алюминием на ширину E_g запрещенной зоны таких материалов с ФП полупроводник-металл, как диоксид ванадия и пентоксид ванадия.

Прежде всего, укажем, что для атома алюминия, замещающего при легировании базовый атом ванадия, необходимо формирование такого же, как у замещаемого атома, количества гибридных электронных орбиталей, обеспечивающих устойчивое положение замещающего атома в кристаллической решетке. При число сформированных при легировании молекулярных орбиталей в общем случае не совпадает с валентностью атома легирующей примеси [1], также, как это имеет место у замещаемого им базового атома. Оба формируют по 6 молекулярных орбиталей, делегируя 4 электрона на σ-связи кислородного октаэдра. По причине равенства числа молекулярных орбиталей и числа делегируемых электронов замещающий атом является изоэлектронной (изовалентной) примесью по отношению к базовому материалу. При этом, будучи изоэлектронной примесью, атом алюминия в большинстве случаев увеличивает ширину E_g запрещенной зоны того полупроводника, в кристаллическую решетку которого он внедрен [1]. Суть механизма увеличения E_g состоит в том, что атом алюминия в таблице химических элементом расположен как правило строкой выше замещаемого им химического элемента. По этой причине ионный радиус иона алюминия оказывается существенно меньшим, чем ионный радиус замещаемого элемента той же валентности (V). Например, для ионов V^{5+} и Al^{5+} соотношение ионных радиусов таково: $r = 0.5$ Å (V^{5+}) и $r = 0.3$ Å (Al^{5+}) соответственно (выбор численного значения валентности обсуждается ниже). Важно также то, что ионы алюминия в силу особенностей процесса синтеза располагаются в кристаллической решетке легируемого кристалла хаотически. Согласно идеологии, сформулированной Н. Моттом [2] и подтвержденной расчетами, основанными на первопринципах [3], изоэлектронные атомы примеси, будучи расположены в кристаллической решетке хаотически и формируя хаотические электрические поля, играют роль акцепторов, способных присоединять электроны валентной зоны.

Более широко данный принцип вслед за Н. Моттом развит в работе [4], согласно которой в случае, если изоэлектронные примеси обладают короткодействующим потенциалом, причем в общем случае необязательно связанным с различием ионных радиусов, их свойства становятся аналогичными электронным свойствам глубоких центров захвата носителей заряда, то есть они проявляют себя как акцепторы электронов, несмотря на то, что являются изовалентными по отношению к ба-

зовой решетке. В обеих формулировках [2–4] принципа формирования акцепторных свойств у изоэлектронной примеси присутствует важный пункт, требующий для формирования „акцепторности“ одновременного наличия в решетке донорных примесей, обеспечивающих возникновение донорно-акцепторной пары [3,4].

Наличие доноров электронов в оксидах металлов обеспечивается возникновением высокой концентрации кислородных вакансий при легировании оксидов металлов алюминием, что экспериментально доказано для большого числа оксидов [5,6].

Результатом внедрения в материалы с электронными фазовыми переходами изоэлектронных примесей, проявляющих акцепторные свойства, обычно является повышение температуры T_C ФП, что является следствием снижения общей концентрации электронов, вызванного воздействием примеси с акцепторными свойствами. Так, например, легирование кремнием диоксида титана приводит к повышению температуры ФП из фазы анатаза в фазу рутила [7].

Однако, вопреки распространенной ситуации, легирование алюминием таких материалов с ФП, как VO_2 и V_2O_5, сопровождается понижением, а не повышением T_c мотт-пайерлсовского ФП полупроводник-металл для VO_2 и корреляционным сужением термической протяженности моттовской части комплексного ФП для V_2O_5 (пайерлсовская часть ФП в V_2O_5 отсутствует, так как этот окисел является предельным в окислительном ряде ванадия [7]). Причина данного явления состоит в том, что как в диоксиде ванадия, так и пентоксиде ванадия примесь Al, будучи изоэлектронной по отношению к V в результате соответствующей гибридизации атомных орбиталей (представлена ниже), уменьшает, а не увеличивает ширину E_g запрещенной зоны в противоположность обычному поведению акцепторной примеси. Это обстоятельство укорачивает термическую протяженность моттовской части комплексного ФП, что снижает T_C термического ФП в VO_2. Для V_2O_5 это проявляется в уменьшении энергетической ширины E_g оптической запрещенной зоны, поскольку этот окисел является, как и VO_2, сильно коррелированным соединением. Поэтому протяженная по температуре моттовская часть процесса термического сужения энергетической щели (E_g) сохраняется и в V_2O_5. То есть при легировании кристалла V_2O_5 атомом Al запрещенная зона „сжимается“ по энергии подобно ее сужению в VO_2.

Таким образом, несмотря на то, что ионы алюминия должны расширять E_g, сохраняя свои акцепторные свойства в таких материалах, как VO_2:Al и V_2O_5:Al, имеет место обратная ситуация, экспериментально подтвержденная результатами настоящей работы. Поэтому встает вопрос о выявлении механизма сужения E_g в указанных соединениях.

В настоящей работе показано, что механизм данного нетипичного явления может быть прояснен на базе развитой в последнее время новой теории, позиционируемой как теория антипересечения электронных зон [7–9].

1. Диоксид ванадия, легированный алюминием (VO_2:Al)

1.1. Методика и результаты эксперимента

Синтез образцов. Образцы нанокристаллических пленок диоксида ванадия, легированного Al в концентрации 5 ат.%, были синтезированы методом лазерной абляции [10,11]. на подложках из оптической слюды толщиной $40\,\mu$. В данном варианте метода тонкие поликристаллические пленки диоксида ванадия $V_{1-\gamma}Al_\gamma O_2$ создавались путем одновременного лазерного распыления мишеней металлического V (99.9 %) и металлического Al (99.9 %) в атмосфере кислорода при температуре 750–900 K. Заключение о степени легирования (γ) осуществлялось путем контроля численного значения отношения времен испарения каждой из металлических мишеней.

Диэлектрические измерения были выполнены на диэлектрическом спектрометре „Concept-81“. При этом исследуемая пленка помещалась в ячейку спектрометра, изготовленную в виде плоского конденсатора. Емкость C_0 ($C_0 = \varepsilon_0 S/d$, где S — площадь электродов, d — толщина слюды) пустой ячейки была равна 27 pF. Измерения выполнялись в частотном диапазоне $f = 10^{-1}$–10^7 Hz. Диэлектрические спектры изучались в термическом диапазоне 55–100 °C при фиксированных температурах, изменявшихся с шагом 5 °C.

Результаты измерений. На рис. 1 представлены снятые при различных температурах частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь пленочного образца VO_2 как при его нагреве, так и при его охлаждении в диапазоне 55–100 °C. Рис. 1 показывает, что с ростом температуры резонансная частота, соответствующая 0.75-высоты уровня максимума, наблюдаемого в частотном спектре функции $\mathrm{tg}\,\delta(f)$, увеличивается, а с понижением температуры — понижается, но с некоторым отставанием по температуре, указывающим на наличие температурного гистерезиса. Представленная на рис. 1, *c* петля температурного гистерезиса благодаря легированию Al смещена как целое в сторону низких температур на 5 °C по сравнению с температурой ФП $T_C = 67$ °C, характерной для нелегированного диоксида ванадия.

1.2. Обсуждение результатов эксперимента

Атом алюминия, замещая при легировании атом ванадия и будучи по этой причине изоэлектронной (изовалентной) примесью по отношению к ванадию, должен по описанным во введении причинам проявлять себя как акцептор и снижать концентрацию свободных электронов. Тем самым следует ожидать повышения температуры ФП за счет корреляционного увеличения энергетической ширины E_g запрещенной зоны [12]. Укажем для примера, что подобным образом проявляет себя примесь меди, которая, будучи внедрена в кристаллическую решетку йодида серебра AgI:Cu, повышает T_C ФП полупроводник-

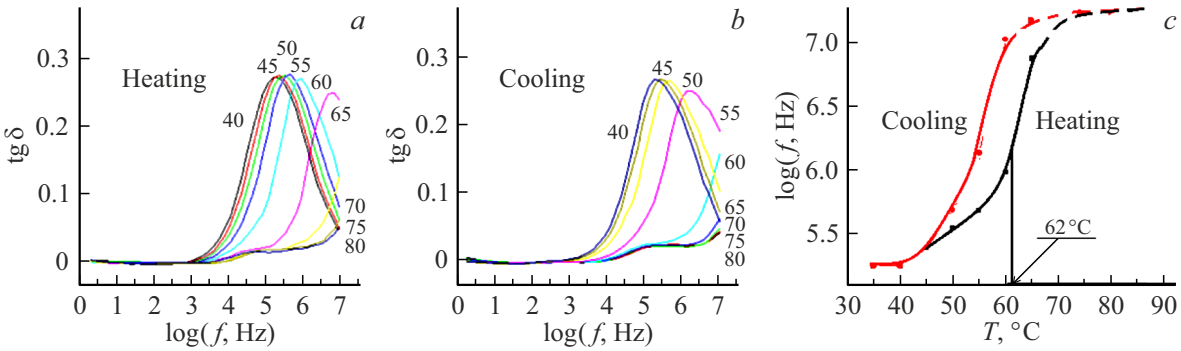


Рис. 1. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь образца VO_2:Al при его нагреве (a) и при его охлаждении (b). c — петля термического гистерезиса пленки VO_2:Al, построенная по данным диэлектрической спектроскопии; она представляет собой температурную зависимость частотного положения ординаты функции $\mathrm{tg}\,\delta(f)$ на уровне 0.75-высоты уровня максимума, наблюдаемого в частотном спектре $\mathrm{tg}\,\delta(f)$.

суперионик, поскольку Cu является акцептором [13]. Однако, согласно полученным в настоящей работе результатам, легирование алюминием нанокристаллической пленки диоксида ванадия вопреки ожиданиям понижает температуру T_C ФП полупроводник-металл на 5 °C, как это показано на рис. 1, *c*.

Для выявления причин возникновения данного явления нами рассмотрены детали образования гибридных электронных орбиталей, сопровождающие замещение в кислородном октаэдре ионом Al^{4+} иона V^{4+} в процессе легирования кристалла VO_2 атомами алюминия.

Так в ячейке кристаллической решетки тетрагональной фазы VO_2 атом ванадия, будучи гибридизирован согласно схеме $3d^1_{xy}(1)d^1_{z2}(1)4s^2(1)4p^0(3)$, создает шесть σ-связей с шестью атомами кислорода, гибридизированными согласно схеме $s^2(1)p^1_x(1)p^1_y(1)$. Каждая гибридная орбиталь иона V^{4+}, расположенного в терагональной фазе в центре кислородного октэдра, поставляет на одну σ-связь 2/3 электронной плотности, а каждая πгибридная орбиталь иона O^{3-} поставляет на ту же σ-связь 4/3 электронной плотности. В итоге каждая из шести σ-связей октаэдра оккупирует по два электрона, обеспечивая целостность кристаллической решетки VO_2.

Две $3d$-орбитали $3d^0_{xz}(1)$, $3d^0_{yz}(1)$ атома V не участвуют в фиксации каркаса σ-связей кислородного октаэдра. Эти орбитали образуют донорно-акцепторные σ-связи с $2p_z$-орбиталями ионов кислорода (лигандов), которые расположены в углах кислородного октаэдра. Они создают в энергетическом пространстве уровни энергии связывающей π- и разрыхляющей π^*-орбиталей. При формировании объемной кристаллической решетки эти уровни расширяются в π и π^* энергетические зоны.

Орбиталь $3d^1_{x2-y2}(1)$ расположена в плоскости основания кислородного октаэдра. Она не перекрывается с орбиталями лигандов и не участвует в стабилизации кислородного октаэдра, в результате чего обладает самым низким уровнем энергии по сравнению с другими орбиталями, не привлеченными к образованию кислородного октаэдра. Поэтому $3d^1_{x2-y2}(1)$-орбиталь оккупирует единственный не использованный в стабилизации октаэдра электрон из трех электронов $3d$-оболочки атома V. Данная орбиталь, имея ветви вдоль осей OX и OY (C_R) [13], способна перекрываться лишь с такой же орбиталью ионов V соседних октаэдров, зафиксированных вдоль оси C_R. Поэтому она обеспечивает формирование параллельных оси C_R одномерных цепочек ионов ванадия, расположенных в высокотемпературной ($T > T_c = 67\,^\circ\mathrm{C}$) тетрагональной фазе в центрах кислородных октаэдров.

Укажем для определенности, что численное значение валентности атома внутри какого-либо соединения определяется числом электронов, делегируемых атомом на связи с другими химическими элементами соединения. Это число в общем случае не совпадает числом сформированных при гибридизации молекулярных орбиталей. Так атом V отдает в кислородном октаэдре 4 электрона на 6 гибридных орбиталей.

Отметим также, что электрон с $3d^1_{x2-y2}(1)$-орбитали отдается атомом V на динамические σ-связи одномерной цепочки лишь на короткое время. Он отдается на эти связи в момент остановки атомов V в процессе полносимметричных фононных колебаний, то есть дважды за период. Данное обстоятельство вынуждает приписать иону ванадия дробную валентность в тетрагональной (металлической) фазе. Например, валентность 4.5+. В полупроводниковой фазе при $T < T_c = 67\,^\circ\mathrm{C}$ валентность иона ванадия с определенностью равна 5+ ввиду делегирования им пятого $3d^1_{x2-y2}$-электрона при образовании в моноклинной (полупроводниковой) фазе устойчивых V-V-димеров вдоль оси C_R.

А именно, при уменьшении температуры образца ниже $T_C = 67\,^\circ\mathrm{C}$ кристаллическая решетка из тетрагональной превращается в моноклинную из-за попарного сближения соседних ионов V^{4+} в цепочке. Возникают устойчивые пары ионов ванадия, обозначаемые как V-V-димеры. При таком спаривании расстояние между ионами ванадия внутри V-V-димера оказывается меньшим, чем расстояние между парами, и период решетки вдоль цепочки при таком спаривании удваивается по сравнению с первоначальным периодом.

Из-за совершения подобного структурного перехода — ФП Пайерлса — в электронном спектре возникает энергетический зазор, в результате чего диоксид ванадия из металла превращается в полупроводник Пайерлса с моноклинной симметрией решетки. При этом $3d\,\|$-зона распадается на две хаббардовские подзоны ($3d\,\|_{\text{top}}$ и $3d\,\|_{\text{bott}}$) [14], каждая из которых содержит половину числа близко расположенных уровней исходной $3d\,\|$-зоны. Опыт показывает [15], что энергетический зазор между подзонами равен 2.5 eV, т.е. настолько велик, что разрыхляющая π^*-зона располагается по энергии внутри зазора между $3d\,\|_{\text{top}}$ и $3d\,\|_{\text{bott}}$ подзонами. При этом π^*-зона закрепляется на расстоянии 0.7 eV от нижней хаббардовской $3d\,\|_{\text{bott}}$-подзоны. Большая величина энергетической щели в 2.5 eV между хаббардовскими подзонами приводит к тому, что нижняя $3d\,\|_{\text{bott}}$-подзона становится полностью заполненной электронами, а верхняя $3d\,\|_{\text{top}}$ остается пустой. Поэтому кристалл VO_2 в схеме с одномерной цепочкой вдоль оси C_R является полупроводником с запрещенной зоной шириной 0.7 eV между нижней $3d\,\|_{\text{bot}}$-подзоной, играющей роль валентной зоны, и π^*-зоной, играющей роль зоны проводимости. Это твердо установлено на опыте [16].

Кристаллическую решетку диоксида ванадия имеет смысл сравнить с решеткой родственного ему материала — рутила (TiO_2), поскольку атом V непосредственно соседствует в Периодической системе элементов с атомом Ti.

Электронная структура атома Ti такова:

$$\text{Ar}3d^1_{z2}(1)3d^1_{xy}(1)3d^0_{xz}(1)3d^0_{yz}(1)3d^0_{x2-y2}(1)4s^2(1).$$

Кристаллическая решетка рутила обладает, как и у VO_2, тетрагональной симметрией кристаллической решетки, состоящей из октаэдров структуры TiO_6 в полном соответствии с тетрагональной симметрией решетки VO_2 [17].

Таким образом, можно утверждать, что решетки рутила и диоксида ванадия (в тетрагональной фазе) идентичны друг другу, причем их отличие состоит лишь в том, что атом титана, в отличие от атома V, не имеет электрона на $3d^0_{x2-y2}(1)$-орбитали, и потому в TiO_2 невозможно образование Ti-Ti-димеров, подобных V-V-димерам. По этой причине рутил является хорошим диэлектриком с широкой запрещенной зоной и сохраняет тетрагональную структуру решетки при любой температуре вплоть до температуры плавления. Ширина его запрещенной зоны составляет более 3 eV [18].

В Г-точке зоны Бриллюэна у рутила наблюдается вырождение энергетических зон, поскольку это точка является точкой максимальной симметрии в системе энергетических зон. Конкретная структура зон рутила, включая валентную зону и зону проводимости, определяется расчетами из первопринципов, которые показывают, что рутил имеет, как указано, широкую запрещенную зону более 3 eV [18].

Возвращаясь к диоксиду ванадия, укажем, что в исследованном в настоящей работе материале VO_2:Al при легировании нанокристаллической пленки VO_2 алюминием ион Al^{4+} замещает ион V^{4+} в центре основания кислородного октаэдра. Он формирует 6 гибридных орбиталей, являясь, таким образом, изовалентной (изоэлектронной) примесью по отношению к ионам ванадия. При этом необходимые 6 гибридных орбиталей с 4 электронами на них образуются за счет следующего варианта гибридизации орбиталей атома Al: $2p^2_z(1)3s^2(1)3p^0_x(1)3p^0_y(1)3d^0_{z2}(1)3d^0_{xy}(1)$. Не участвующая в гибридизации $3p^1_x(1)$-орбиталь атома Al с одним электроном на ней позволяет образовываться одномерным σ-связям металлического типа с соседними атомами V вдоль оси C_R аналогично механизму, реализующемуся для диоксида ванадия. При этом ввиду указанной выше хаотичности внедрения атомов легирующей примеси могут образовываться как связи Al-V, т.е. σ-связи типа $3p^1_x(1) - 3d^1_{x2-y2}(1)$, так и связи Al-Al, т.е. σ-связи типа $3p^1_x(1) - 3p^1_x(1)$.

Таким образом, легирование диоксида ванадия алюминием (изоэлектронной примесью) приводит к замене иона V^{4+} на ион Al^{4+} с теми же, что и в нелегированном материале, химическими связями с ионами кислорода, с теми же кристаллическими решетками тетрагональной и моноклинной симметрии в металлической и полупроводниковой фазах и с димерами типа V-V и V-Al. Но надо иметь в виду, что димеры V-Al являются более прочными, чем димеры V-V, поскольку радиус иона Al^{4+} существенно меньше радиуса иона V^{4+}, т.е. электрон на $3p^1_x(1)$-орбитали у иона Al^{4+} расположен значительно ближе к ядру, обеспечивая более сильное энергетической воздействие на решетку, чем V^{4+}. Поэтому легирование алюминием уменьшает концентрацию электронов в π^*-зоне по сравнению с нелегированным диоксидом ванадия ввиду появления у Al акцепторных свойств из-за более прочной связи $3p^1_x$-электрона с ядром алюминия по сравнению со связью $3d^1_{x2-y2}(1)$-электрона с ядром ванадия. То есть алюминий, согласно механизму, изложенному во введении, выступает в VO_2 в качестве примеси акцепторного типа [4].

Легирование же рутила алюминием также приводит к замене иона Ti^{4+} на ион Al^{4+} с теми же его химическими связями с ионами кислорода и с той же тетрагональной симметрией решетки, но без возможности образования димеров типа Ti-Ti и Ti-Al ввиду отсутствия электрона на $3d^0_{x2-y2}(1)$-орбитали атома Ti. По этой причине не задействованный в химических связях электрон, расположенный на $3p^1_x$-орбитали атома алюминия, термически забрасывается в почти свободную зону проводимости. То есть атом алюминия в случае рутила выступает в роли донора электронов. Напомним, что в сильно коррелированных соединениях, каковым, в том числе, является рутил, распределение Ферми заменяется распределением Мигдала [19]. В распределение Мигдала входит корреляционная энергия E_{corr}, которая у сильно коррелированных химических элементов весьма велика [20]. Замена распределения Ферми распределением Мигдала обеспечивает возможность переброски электрона с орбитали $3p^1_x$ атома Al в зону проводимости при

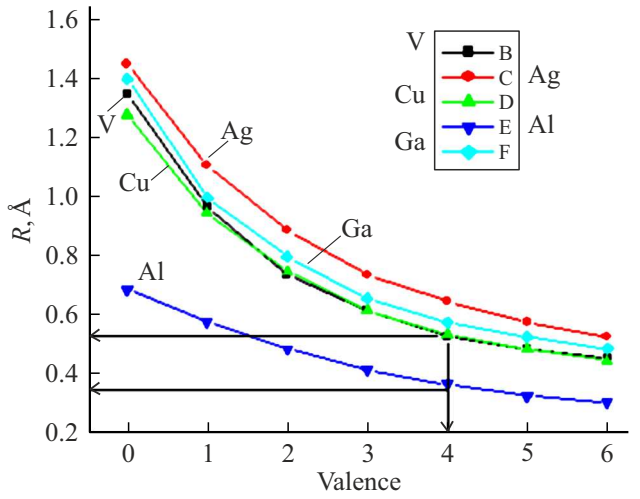


Рис. 2. Зависимости ионных радиусов ряда химических элементов, таких как V, Ag, Cu, Al, Ga, от их валентности [17].

более глубоком залегании донорного уровня в запрещенной зоне, чем это позволяет распределение Ферми. Данное обстоятельство снижает за счет корреляционных эффектов ширину запрещенной зоны рутила.

Однако в том случае, если легирование кристалла TiO_2 алюминием совершается при температурах, близких к температуре плавления кристаллического TiO_2 ($T_{плавл} = 1850\,^\circ C$), атомы Al образуют Al-Al пары, располагаясь в соседних кристаллических ячейках, что соответствует минимуму свободной энергии [21]. При этом электроны на орбитали $3p_x^1$ атома Al не уходят в зону проводимости. Было показано, что атомы металлов и, в частности, Al выступают здесь в качестве ловушек электронов, что расширяет запрещенную зону рутила и снижает квантовый выход фотопроводимости [22].

Таким образом, сравнение физических свойств VO_2:Al, демонстрирующего сужение E_g в сравнении с E_g нелегированного VO_2, с физическими свойствами TiO_2:Al, демонстрирующего расширение E_g в сравнении с E_g нелегированного TiO_2 показывает, что выявление механизма сужения E_g диоксида ванадия при его легировании акцепторноподобной примесью требует специального исследования. В отношении реализации нетривиального механизма уменьшения E_g диоксида ванадия под воздействием потенциала изоэлектронной примеси акцепторного типа следует подчеркнуть необходимость наличия резкой разницы степени энергетического воздействия на кристаллическую решетку замещающего элемента по сравнению с воздействием на эту решетку базового иона. Для ионов V^{4+} и Al^{4+} разница обеспечивается резким различием их ионных радиусов, как это показано на рис. 2.

Для реализации механизма уменьшения E_g при легировании алюминием важно также, чтобы в гибридизации орбиталей иона Al^{4+} участвали лишь s- и p-орбитали. Это, согласно теории BAC (Band Anti Crossing) [8], принципиально необходимо для реализации механизма сужения E_g в результате антипересечения электронных зон.

Мы привлекаем эту теорию для VO_2:Al и кратко приводим ее положения ниже. Заметим, что гибридизация орбиталей иона V^{4+}, в отличие от гибридизации орбиталей иона Al^{4+}, включает в себя использование s-, p- и d-орбиталей, а не только s- и p-орбиталей. Это важно, поскольку, согласно теории, либо замещаемый, либо замещающий ион обязаны, как указано выше, использовать при гибридизации только лишь s- и p-орбитали.

Еще в 80–90 годы было показано, что в кристаллах с sp^3 связями гибридизация между локализованными уровнями примеси и протяженными зонными состояниями дает новые локализованные уровни, сужающие запрещенную зону [8,23–25]. Теория BAC (Band Anti Crossing) утверждает, что изоэлектронная примесь создает вблизи дна зоны проводимости сильно локализованные акцепторноподобные уровни. Они резонансно взаимодействуют с зоной проводимости, снимая вырождение этой зоны и образуя новые гибридные состояния, которые формируют две подзоны с минимумами при $k = 0$ [9]. После снятия вырождения зона проводимости разделяется на верхнюю узкую подзону E^+, образованную сильно локализованными состояниями, и нижнюю более широкую подзону E^-, образованную делокализованными (протяженными) состояниями. Разумеется, для реализации данного механизма необходимо наличие изначального вырождения зоны проводимости в Г-точке, снимаемого воздействием потенциала изоэлектронной примеси.

Возвращаясь к VO_2:Al, можно утверждать, что запрещенная зона данного материала сужается при его легировании Al согласно описанной выше концепции антипересекающихся электронных зон.

Разумеется, для расщепления примесью Al зоны проводимости VO_2 на две подзоны необходимо наличие по крайней двукратного вырождения зоны проводимости в Г-точке, которое для VO_2 реально имеет место [14].

Таким образом, согласно BAC-теории, для обеспечения появления выраженного эффекта антипересечеия энергетических зон полупроводника при введении изоэлектронной примеси необходимо [9]:

– наличие sp^3-гибридизации либо у замещающего либо у замещаемого химического элемента;

– сильное искажение решетки за счет различия энергетики электронных спектров примеси и замещаемого элемента, которое может быть достигнуто, в частности, благодаря различию энергетики электронных оболочек, участвующих в создании гибридных орбиталей. Например, за счет разницы ионных радиусов примеси и замещаемого элемента (не менее, чем на 0.2 Å) из-за расположения примеси строкой выше в Периодической системе химических элементов. Положение локализованного уровня определяется разницей энергетических уровней валентных электронов атома примеси и замещаемого ею атома основы или же уменьшением длин химических связей примеси с матрице.

Приведенные соображения вскрывают механизм сужения запрещенной зоны кристалла VO_2, возникающего благодаря влиянию изовалентной примеси Al^{4+} на электронную подсистему данного кристалла. Подчеркнем, что многочисленными экспериментами [17] доказана возможность повышения степени окисления атома Al с широко распространенного значения 3+ до значения 4+ и даже до 5+. Последнее численное значение валентности реализуется, например, в соединении $NaAlH_4$.

Итак, сужение запрещенной зоны кристалла VO_2 уменьшает термическую протяженность моттовской части комплексного ФП, тогда как само сужение возникает благодаря снятию вырождения зоны проводимости в Г-точке за счет так называемого эффекта антипересечения энергетических зон.

Прояснение вопроса о причине возникновения вырождения зоны проводимости и деталях механизма снятия этого вырождения сводится к следующему.

Энергетическое вырождение зоны проводимости возникает из-за того, что зона проводимости представляет собой расширенную по энергии разрыхляющую π^*-орбиталь координационной связи орбиталей иона V с орбиталями ионов O, не задействованными в стабилизации кристаллического каркаса. А сама разрыхляющая орбиталь является, согласно теории молекулярных орбиталей, следствием образования координационных σ-связей между свободными от электронов $3d_{xz}$- и $3d_{yz}$-орбиталями иона V^{4+} и 2_{pz}-орбиталями ионов кислорода, фиксированных в углах кислородного октаэдра. Важно, что пустых орбиталей $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ имеется две, причем они фиксированы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях координатных осей (ZOX и ZOY) [13]. При этом данные орбитали с одинаковой вероятностью оккупируют пары электронов с $2p_z$-орбиталей ионов кислорода [13], что и обеспечивает энергетическое вырождение зоны проводимости $\square^*$. То есть имеет место геометрическое различие положения плоскостей $3d_{xz}$- и $3d_{yz}$-орбиталей при совпадении численных значений создаваемых ими энергетических зазоров между связывающей π и разрыхляющей π^* орбиталями.

Что касается воздействия легирующей примеси Al на энергетику ФП, то она сводится к следующему.

Известно, что всестороннее механическое сжатие, уменьшающее объем кристаллических ячеек VO_2, повышает температуру T_C совершения структурного ФП Пайерлса [14]. Механизм повышения T_C сводится к затруднению термического разрушения V-V-димеров при механическом сжатии кристалла. Отсюда следует, что обратное воздействие, то есть механическое растяжение, увеличивающее объем кристаллических ячеек, способно облегчать термическое разрушение V-V-димеров, тем самым понижая T_C совершения ФП Пайерлса.

Учитывая то, что ионный радиус примеси Al, замещающего ион V в центре основания октаэдра, существенно меньше ионного радиуса базового элемента — V (рис. 2), можно сделать вывод о том, что σ-связи иона Al с ионами кислорода в октаэдре значительно короче σ-связей базового элемента. Это приводит к уменьшению объема кристаллической ячейки, содержащей Al, неизбежно приводя к механическому растяжению σ-связей в кристаллических ячейках VO_2, ее окружающих. Вспоминая, что каждый ион алюминия в такой ячейке окружен 6 ячейками с базовыми ионами V, можно констатировать, что 5-ти процентное легирование Al приводит к растяжению 30 % кристаллических ячеек!

И, наконец, учитывая то, что указанное растяжение связей d_{yz}-орбитали иона V, расположенной в той же плоскости, что и $d_{x2-y2} - d_{x2-y2}$-связь V-V-димера, не совпадает по величине с растяжением связей d_{xz}-орбитали иона V, перпендикулярной этой плоскости, можно констатировать снятие энергетического вырождения зоны проводимости π^*, обусловленного различием степени воздействия на указанные связи растягивающего возмущения вдоль оси OX и OY. Снятие вырождения приводит к расщеплению по энергии зоны проводимости на две компоненты, одна из которых оказывается выше, а другая — ниже энергии нерасщепленного состояния [15]. Это естественным образом приводит к сужению E_g.

Отсюда следует, что легирование изоэлектронной примесью модифицирует весь процесс совершения комплексного ФП полупроводник-металл, воздействуя на моттовскую, а через нее и на пайерлсовскую его составляющие!

Сказанное убеждает в том, что сужение энергетической ширины (E_g) запрещенной зоны в VO_2 при легировании Al находит свое непротиворечивое объяснение в рамках теории антипересечения энергетических зон, основанное на снятии алюминием энергетического вырождения зоны проводимости. На этой основе находит свое объяснение и факт снижения на 5 °C температуры ФП, определяемый сокращением термической протяженности моттовской составляющей перехода, что сопровождается облегчением термического разрушения V-V-димеров в пайерлсовской части комплексного ФП полупроводник-металл в VO_2.

2. Пентоксид ванадия, легированный алюминием V_2O_5:Al

2.1. Методика и результаты эксперимента

Синтез образцов. Нанокристаллические пленки толщиной 80 nm были синтезированы на подложках из оптической слюды толщиной 40 μ. Нелегированные пленки синтезировались методом катодного распыления мишени с последующим окислением паров металла в потоке кислорода вблизи подложки из слюды. Легированные пленки синтезировались методом одновременного лазерного испарения V и Al в кислородной атмосфере при температуре 750–900 K. Степень легирования пленки соответствовала отношению времен испарения каждой мишени.

Оптические спектры пропускания измерялись в диапазоне длин волн 200–1000 nm с помощью спектрофотометра СФ-2000 междисциплинарного ресурсного центра

коллективного использования РГПУ им. А.И. Герцена „Современные физико-химические методы формирования и исследования материалов для нужд промышленности, науки и образования“. Поскольку слюда имеет ширину запрещенной зоны (7 eV), значительно превышающую энергии, соответствующие оптическому диапазону видимого света (1.98 eV–3.26 eV [26]), в рамках которого проводилось настоящее исследование, можно с уверенностью утверждать, что измеренные спектры пропускания характеризуют именно тонкие пленки пентоксида ванадия. Сами же образцы визуально характеризуются как прозрачные пленки желтоватого оттенка, что соответствует ширине оптической запрещенной зоны $E_g \approx 2$ eV.

Расчеты электронного спектра V_2O_5 были выполнены согласно теории функционала плотности с применением обобщенного градиентного приближения [27]. Применялась, кроме того, параметризация Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [28], причем сверхмягкие псевдопотенциалы вводились в комплект программ Quantum ESPRESSO [29]. При представлении волновых функций в виде системы плоских волн отсечка производилась на энергетическом уровне 640 eV. Суммирование по зоне Бриллюэна выполнялось путем применения сетчатой ячеистой структуры k-точек объемом $4 \times 3 \times 2$ элементов. Необходимость учета того факта, что V_2O_5 является сильно коррелированным материалом, заставляла применять методику расчета DFT+U [30] с хаббардовским параметром $U = 5.7$ eV в $3d$-оболочке электронных состояний атома V [31]. Поправка DFT+D2 обеспечивала возможность учета дисперсионных взаимодействий [32]. Результаты расчетов представлены на рис. 4.

Результаты измерений. В пентоксиде ванадия также обнаружено сужение E_g при легировании акцепторной примесью Al, как это показано на рис. 3. А именно, на рис. 3 представлены зависимости ширины оптической запрещенной зоны для непрямых (верхний график) и прямых (нижний график) переходов в V_2O_5 от степени легирования пленок алюминием: V_2O_5+Al (0.5 %), V_2O_5+Al (0.8 %) и V_2O_5+Al (3.2 %).

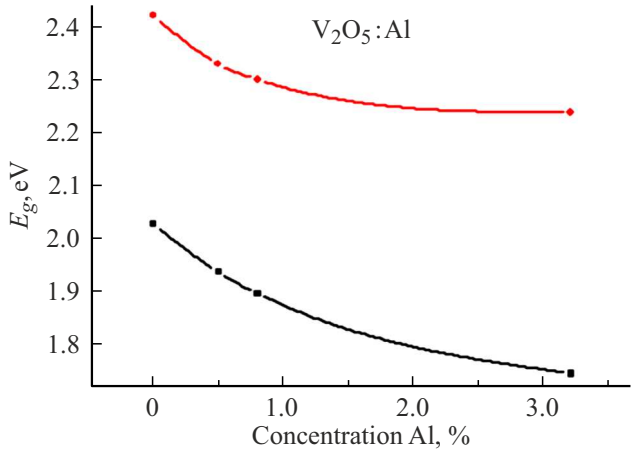


Рис. 3. Зависимость ширины оптической запрещенной зоны для непрямых (верхний график) и прямых (нижний график) переходов в V_2O_5, V_2O_5+Al (0.5 %), V_2O_5+Al (0.8 %) и V_2O_5+Al (3.2 %).

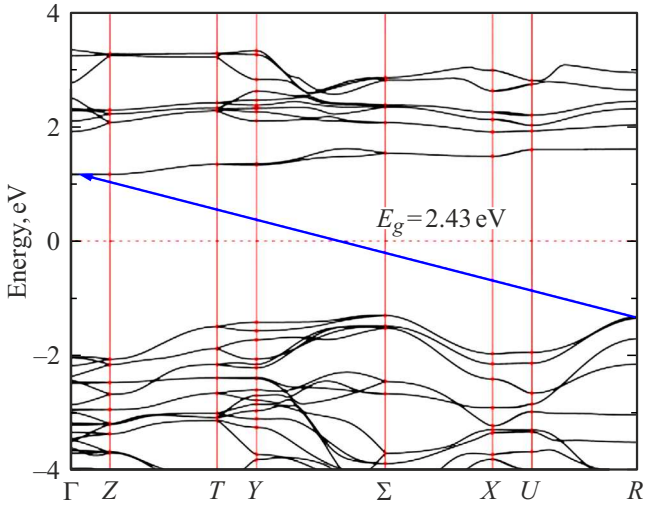


Рис. 4. Структура энергетических зон V_2O_5 в K-пространстве согласно расчету в рамках теории функционала плотности (DFT), выполненному в настоящей статье с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA).

2.2. Обсуждение результатов эксперимента

Рис. 4 показывает, что в Г-точке зона проводимости V_2O_5 двукратно вырождена, и это вырождение снимается в присутствии изоэлектронной примеси, вызывая сужение запрещенной зоны аналогично тому, как это происходит в VO_2.

Наличие вырождения позволяет применить теорию антипересечения электронных зон (Band Anti Crossing Theory) для объяснения факта сужения E_g кристалла V_2O_5 при введении в него примеси Al.

Рассмотрим подробнее структуру кристаллической решетки V_2O_5 с целью выяснения других условий, необходимых для применения теории антипересечения электронных зон.

Согласно [33] в кристаллической решетке V_2O_5, ион ванадия V^{5+} формирует пять гибридных орбиталей, каждая из которых связана с одной из трех гибридных орбиталей иона кислорода.

В целом для V_2O_5 ситуация со структурой кристаллической решетки сложная: для нее характерны 2 типа ионов ванадия (V^{5+} и V^{4+}) и 3 типа ионов кислорода [34]. У иона V^{5+} три орбитали $4p^0(3)$ в гибридизации не участвуют. Этот ион ванадия, будучи 5-ти валентным, имеет шесть связей с ионами кислорода. Конкретный вариант гибридизации для этого случая представлен в таблице 2 работы [35]. Для иона V^{4+} четыре орбитали $4s^2(1)4p^0(3)$ в гибридизации не участвуют. Этот ион ванадия имеет пять связей с ионами кислорода. Для иона V^{5+} на пять гибридных орбиталей, участвующих

в формировании каркаса кристаллической решетки, приходится три электрона, и остается две пустые орбитали. Одна из них принимает одну из двух неподеленных пар электронов от иона кислорода. Вторая пустая орбиталь иона V^{5+} принимает другую неподеленную пару иона кислорода, который имеет 3 гибридные орбитали с одним электроном каждая и одну орбиталь с незанятой в построении каркаса неподеленной парой электронов.

Гибридизация иона O такова: $[2s^2(1)2p^4(3)]$, то есть он имеет 4 гибридные орбитали. Этот ион способен образовывать 4σ-связи с ионами V^{4+}. При этом ион кислорода с 4 орбиталями образует две донорно-акцепторные связи: одну — с 6-координированным ионом V^{5+} и другую — с 5-координированным ионом V^{4+}.

Что касается легирующей примеси Al, то она является изовалентной (изоэлектронной) примесью по отношению к ионам ванадия. В процессе легирования кристалла V_2O_5 ион алюминия замещает 5-ти валентный 6-ти координированный ион V^{5+}. При этом необходимые 6 гибридных орбиталей с 4 электронами на них образуются, как и в случае VO_2, за счет следующего варианта гибридизации орбиталей атома Al: $2p_z^2(1)3s^2(1)3p^0(2)3d^0(2)$. Особо отметим, что выше приведена такая гибридизация иона кислорода, что он способен, в отличие от случая VO_2:Al, делегировать не 4, а 6 электронов 5-ти валентному, но 6-ти координированному, иону V^{5+}, вводя одну из своих неподеленных пар в одну из пустых орбиталей 6-координированного иона V^{5+}.

Таким образом, в случае V_2O_5:Al выполняются все условия формирования антипересечения электронных зон: наличие энергетического вырождения зоны проводимости в Г-точке, наличие акцепторных свойств легирующей примеси, как изовалентной по отношению к V^{5+}, а также резкое различие ионных радиусов примеси и замещаемого ею элемента, показанное выше на рис. 2 в разделе, посвященном VO_2:Al. Сказанное определяет применимость теории антипересечения электронных зон к такому материалу, как V_2O_5:Al, и объясняет в рамках теории антипересечения зон, как и в случае VO_2:Al, сужение запрещенной зоны пентоксида ванадия при его легировании примесью алюминия. Данное сужение ясно прослеживается на полученных в настоящей работе графиках зависимости ширин оптической запрещенной зоны от концентрации легирующей примеси Al как для непрямых, так и прямых электронных переходов.

Заключение

Резюмируя, укажем, что в настоящей работе:

1) Исследованы диэлектрические спектры нанокристаллических пленок VO_2:Al, позволившие получить новый экспериментальный материал об уменьшении T_C ФП с ростом степени легирования Al, что свидетельствует о сужении E_g под воздействием изоэлектронной легирующей примеси.

2) Исследованы оптические спектры пропускания нанокристаллических пленок V_2O_5:Al, показавшие смещение с ростом степени легирования Al края собственного оптического поглощения в длинноволновую сторону спектра, то есть сужение E_g как для непрямых так и для прямых переходов.

3) Произведены расчеты электронного спектра V_2O_5, показавшие наличие двукратного вырождения зоны проводимости в Г-точке зоны Бриллюэна.

4) Установлен факт укорочения с ростом степени легирования Al энергетической протяженности моттовской части ФП в соединениях VO_2:Al и V_2O_5:Al.

5) На основании анализа полной совокупности экспериментальных данных сделан вывод о реализации механизма антипересечения электронных зон, определяющего сужение запрещенной зоны как VO_2:Al, так и V_2O_5:Al под воздействием потенциала изовалентной легирующей примеси Al.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] В.К. Кязимова, З.М. Захрабекова, М. Зейналова, Г.Х. Аждаров. Рост кристаллов **51**, 192 (2007).
[2] N.F. Mott, E.A. Devis. Electron processis in noncristalline materials. Oxford (1971). 472 p.
[3] E.M. Conwell. Phys. Rev. **103**, 51 (1956).
[4] S. Iizuka, T. Nakayama. Jap. J. Appl. Phys. **55**, 101301, (2016).
[5] П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. Мир, М. (1975). 396 с.
[6] A. Markose, D.D.P. Ravindran. Mater. Adv. **4**, 3399 (2023).
[7] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller. Phys. Rev. Lett. **82**, *6*, 1221 (1999).
[8] W. Shan, K.M. Yu, W. Walukiewicz. Appl. Phys. Lett. **75**, *10*, 1410 (1999).
[9] Н.К. Морозова. Изоэлектронные примеси в полупроводниках в свете теории антипересекающихся зон. Уч. пос. (2019). 202 с.
[10] M.H.P. Eshfold, F. Claisens, G.M. Fuedj. Chem. Soc. Rev. **33**, 23 (2004).
[11] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **67**, *6*. 998 (2025).
[12] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, В.А. Климов, А.А. Кононов, И.О. Попова, Е.Б. Шадрин. ФТТ **66**, *12*, 2092 (2024).
[13] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, *4*, 439 (2012).
[14] W. Bruckner, H. Operman, W. Reichelt, E.I. Terukow, A.F. Tschudnovskii, E. Wolf. Vanadiumoxide. A-V, Berlin (1983). 252 s.
[15] C. Parker, W. Geiser. J. Am. Cerom. Soc., **73**, [II], 3206 (1990).
[16] J.B. Goodenough. Solid State Chemistry **3**, *4*, 490 (1971).
[17] Химическая энциклопедия в 5 т. Изд-во „Большая российская энциклопедия“, М. (1998). Т. 5, 783 с.
[18] A. G.Thomas, W.R. Flavell, A.K. Mallick. Phys. Rev. B **75**, 035105 (2007).

[19] В.В. Вальков, Д.М. Дзебисашвили. ФТТ **51**, *5*, 833 (2009).
[20] R. Sakuma, T. Miyake, F. Aryasetiawan. Phys. Rev. B **78**, *8*, 075106 (2008).
[21] А.А. Миннеханов. Фотоэлектронные процессы в наноструктурированных материалах на основе диоксида титана с парамагнитными центрами. Автореф. дисс. канд. ф.-м.н. МГУ им. М.В. Ломоносова, М. (2018). 134 с.
[22] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffann. J. Phys. Chemistry **98**, *51*, 13669 (1994).
[23] H.P. Hjalmarson, P. Vogl, D.J. Wolford, J.D. Dow. Phys. Rev. Lett. **44**, *12*, 810 (1980).
[24] M. Weyers, M. Sato, H. Ando. Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L853 (1992).
[25] J. Wu, W. Shan, W. Walukiewicz. Semicond. Sci. Technol. **17**, 860 (2002).
[26] J.L. Bishop, M.D. Lane, M.D. Dyar, A.J. Brown. Clay Minerals **43**, 35 (2008).
[27] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. Phys. Rev. B **46**, *11*, 6671 (1992).
[28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, *18*, 3865 (1996).
[29] Б.М. Глинский. Проблемы информатики 3, 72 (2013).
[30] M. Cococcioni. The LDA+U approach: A simple hubbard correction for correlated ground states. In E. Pavarini, E. Koch, F. Anders, M. Jarrell. Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation **2**, *4*, 1 (2012).
[31] A. Jovanović, A. Dobrota, L. Rafailovic, S. Mentus, I. Pasti, B. Johansson, N. Skorodumova. Physical Chemistry / Chemical Physics **20**, **109**, 858 (2018).
[32] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. Journal of Computational Chemistry **32**, *7*, 1456 (2011).
[33] M. Giorgetti, S. Passerini, W.H. Smyrl, M. Berrettoni. Inorg. Chem. **39**, *7*, 1514 (2000).
[34] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **64**, *6*, 702 (2022).
[35] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **65**, *3*, 460 (2023).

Редактор В.В. Емцев