

- [1] McEwen K. A., Vettier C., Stirling W. G. J. Phys. Coll. C5, 1979, vol. 40, N 7, p. C5—26—C5—27.
 [2] Ott H. R. Sol. St. Commun., 1975, vol. 16, N 11, p. 1355—1358.
 [3] Булатов А. С., Долженко В. Ф. ПТЭ, 1985, № 5, с. 206—208.
 [4] Rainford B. D. AIP Conf. Proc. 1972, vol. 5, N 5, p. 591—610.

Харьковский физико-технический
институт АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
23 февраля 1987 г.
В окончательной редакции
12 октября 1987 г.

УДК 536.764 538.913

Физика твердого тела, том 30, в. 3, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 3, 1988

ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНОЙ ДВУОКСИ ВАНАДИЯ

Л. А. Алешина, В. П. Малиненко, Г. Б. Стефанович,
Ф. А. Чудновский

В [1] сообщалось о получении анодным окислением металлического ванадия тонких аморфных пленок VO_2 с фазовым переходом металл—полупроводник (ФПМП). В данной работе приведены результаты рентгенографического исследования ближнего порядка таких пленок.

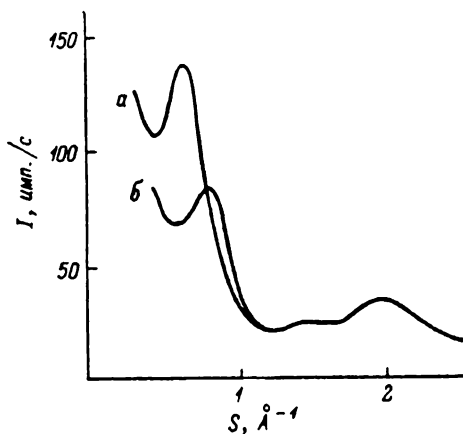


Рис. 1. Экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей аморфной пленкой VO_2 .

а — до перехода, б — после перехода.

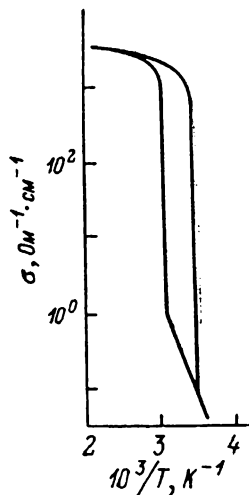


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости аморфной VO_2 .

Рентгенографирование производилось на установке ДРОН-3.0 с монохроматизацией рассеянного излучения. Методика эксперимента и обработка результатов детально представлена в [2, 3].

На экспериментальной кривой распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей пленкой VO_2 наблюдаются размытые диффузные максимумы, характерные для картины рассеяния рентгеновских лучей аморфными материалами (рис. 1). Максимум, положение которого характеризуется длиной дифракционного вектора $S=2 \text{ \AA}^{-1}$, совпадает по поло-

жению с наиболее интенсивной линией (110) кристаллической двуокиси ванадия. При малых углах рассеяния наблюдается еще один максимум ($S=0.5-0.6 \text{ \AA}^{-1}$). В литературе отсутствуют сведения о наличии такого отражения для известных кристаллических модификаций VO_2 . Возрастная интенсивности в области малых углов характерно для рассеяния скоплением независимых молекул или кластеров, имеющих определенную форму [4]. В этом случае линейный размер частиц можно оценить по формуле Эренфеста [5]: $2d \sin \theta = 1.23 \lambda$, где 2θ — положение соответствующего максимума на кривой рассеяния.

Теоретические расчеты картины дифракции были выполнены для частиц, имеющих форму параллелепипедов и сфер. Наилучшего согласия с экспериментом добивались путем вариации размеров параллелепипедов и радиусов сферических кластеров, а также радиусов и размытий координационных сфер, характеризующих внутреннюю структуру кластеров. Качественно ход экспериментальной кривой воспроизводился при моделировании структуры аморфной VO_2 хаотическим скоплением сферических кластеров радиусом 5 \AA .

Результаты расчета характеристик ближнего порядка методом, изложенным в [2, 3, 6], приведены в таблице в сопоставлении с соответствующими

Радиусы координационных сфер и координационные числа кристаллической (тетрагональная и моноклинная решетки) и аморфной VO_2

	V-O	V-V	V-O	V-V	V-O	V-V
Тетрагональная	1.925	2.87	3.45	3.51	4.45	4.58
r_{ij} моноклинная	1.937	2.89	3.40	3.57	4.50	4.54
N_{ij}	6	2	8	8	2	4
r_{ij} аморфная	2.17 ± 0.04	2.88 ± 0.12	3.50 ± 0.03	4.10 ± 0.01	4.70 ± 0.02	5.17 ± 0.03
N_{ij} аморфная	4.3 ± 0.3	1.8 ± 0.4	8.2 ± 1.1	10.7 ± 1.3	2.6 ± 1.2	9.0 ± 0.5

данными для кристаллических фаз VO_2 . Значения радиусов координационных сфер (r_{ij}) аморфной фазы существенно превышают соответствующие значения для кристаллических фаз VO_2 . Различаются и величины координационных сфер (N_{ij}), в частности, характерной особенностью является уменьшение первого координационного числа. Таким образом, ближний порядок аморфной двуокиси ванадия существенно отличается от известных структурных модификаций кристаллической VO_2 .

О наличии фазового перехода в аморфной пленке свидетельствовало резкое и значительное обратимое изменение проводимости и цвета пленки при достижении температуры $T_i \approx 50^\circ \text{C}$ (рис. 2). При этом наблюдались изменения в картине распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Нагревание до температуры T_i приводило к уменьшению интенсивности первого пика ($S=0.5-0.6 \text{ \AA}^{-1}$) и его смещению в область больших значений угла рассеяния (рис. 1, б).

Смещение пика соответствует уменьшению размера области упорядочения примерно на 1 \AA . Охлаждение образца до комнатной температуры возвращает дифракционную картину к исходной.

Моделирование кривой распределения интенсивности показало, что изменение внутренней кристаллической структуры кластера (в частности, переход от низкотемпературной моноклинной решетки к высокотемпературной рутиловой элементарной ячейке) не меняет положения и интенсивности первого пика на дифракционной кривой. Данный эффект имеет место только при изменении размера области упорядочения.

Обобщая представленные результаты, необходимо отметить следующее: размер области упорядоченного расположения атомов в аморфной VO_2 не превышает 10 \AA . Расположение атомов в аморфной пленке сильно искажено по сравнению с таковым для кристаллических модификаций.

При ФПМП в аморфной VO_2 наблюдаются структурные изменения, не адекватные, однако, известным для кристаллической двуокиси ванадия кристаллографическим перестройкам. В частности, отсутствует спаривание атомов V в полупроводниковой фазе, наблюдаемое при переходе от рутила к решетке моноклинной симметрии в кристаллической VO_2 .

Известно, что спаривание атомов V при переходе в низкотемпературную фазу часто рассматривается как удвоение периода решетки и образование сверхструктуры, сопровождающееся перестройкой энергетического спектра такой, что в окрестности уровня Ферми появляется диэлектрическая щель ϵ_g (переход Пайерлса) [7, 8]. Отсутствие спаривания атомов V в аморфной VO_2 является аргументом против теорий ФПМП, основанных на переходе Пайерлса.

Детально влияние структурного беспорядка на переход Пайерлса рассмотрено в [9, 10]. Можно считать, что полное подавление пайерлсовской неустойчивости наступает при $\epsilon_g < \hbar/\tau_{\text{imp}}$, где τ_{imp} — время рассеяния электрона на дефекте. Принимая длину свободного пробега электрона в разупорядоченной VO_2 $l \approx 10^{-7}$ см, скорость электрона $v = v_F \approx 10^8$ см/с, тогда $\tau_{\text{imp}} \approx l/v_F \approx 10^{-15}$ с. Для VO_2 $\epsilon_g \approx 1$ эВ, поэтому $\epsilon_g < \hbar/\tau_{\text{imp}}$. Это является еще одним аргументом против неустойчивости Пайерлса. Однако, учитывая грубость сделанных оценок, этот аргумент нельзя считать окончательным. Необходимо отметить, что достигнутое нами разупорядочение является в некотором смысле предельным (область упорядочения не превышает 1—2 межатомных расстояний) и, следовательно, ничего принципиально нового в смысле влияния беспорядка на переход установить невозможно.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Малиненко В. П., Стефанович Г. Б., Чудновский Ф. А.* Письма в ЖТФ, 1983, т. 9, № 12, с. 754—757.
- [2] *Aleshina L. A., Malinenko V. P., Phouphanov A. D., Jakovleva N. M.* J. Non-Crystal. Sol., 1986, vol. 87, с. 350—366.
- [3] *Алешина Л. А., Малиненко В. П., Фирова Н. М., Фофанов А. Д.* Деп. в ВИНТИ № 1557—77, 1977.
- [4] *Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1950, 283 с.
- [5] *Гинье Д.* Рентгенография кристаллов. М.: ИЛ, 1956, 353 с.
- [6] *Алешина Л. А., Фофанов А. Д., Шверин О. Н.* ДАН СССР, 1982, т. 267, № 3, с. 596—598.
- [7] *Копаев Ю. В., Мокеров В. Г.* ДАН СССР, 1982, т. 267, № 6, с. 1370—1374.
- [8] *Зайцев Р. О., Кузьмин Е. В., Овчинников С. Г.* УФН, 1986, т. 148, № 4, с. 603—636.
- [9] *Булаевский Л. Н., Садовский М. В.* ФТТ, 1984, т. 16, № 4, с. 1159—1164.
- [10] *Лосева Г. В., Овчинников С. Г., Петраковский Г. А.* Переход металл—диэлектрик в сульфидах 3 металлов. Новосибирск: Наука, 1983. 208 с.

Петрозаводский государственный университет им. О. В. Куусинена
Петрозаводск

Поступило в Редакцию
15 октября 1987 г.

УДК 548.571.548.4

Физика твердого тела, том 30, в. 3, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 3, 1988

U-ЦЕНТРЫ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ LiF—ОН

Л. И. Брюквина, В. М. Хулугуров

Из ряда работ [1, 2] известно, что U-центры (ионы водорода в узлах замещения) в LiF создаются при радиационном разложении примеси гидроксила. Однако не во всех подвергнутых радиационной обработке кристаллах LiF—ОН существуют U-центры. Так, в [1] отмечается, что