

08.04.16

## Раздельное наблюдение электронного перехода мотта и структурного перехода пайерлса в диоксиде ванадия

© А.В. Ильинский<sup>1</sup>, А.А. Кононов<sup>2</sup>, Е.Б. Шадрин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 7 марта 2025 г.

В окончательной редакции 10 марта 2025 г.

Принята к публикации 10 марта 2025 г.

Показано, что температурные изменения вновь обнаруженной тонкой структуры диэлектрических спектров нанокристаллических пленок диоксида ванадия являются эксклюзивным экспериментальным подтверждением сложной Мотт-Пайерлсовской природы комплексного фазового перехода полупроводник-металл в пленках VO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** диэлектрическая спектроскопия, диоксид ванадия, фазовый переход полупроводник-металл, пленки VO<sub>2</sub>, удельная проводимость.

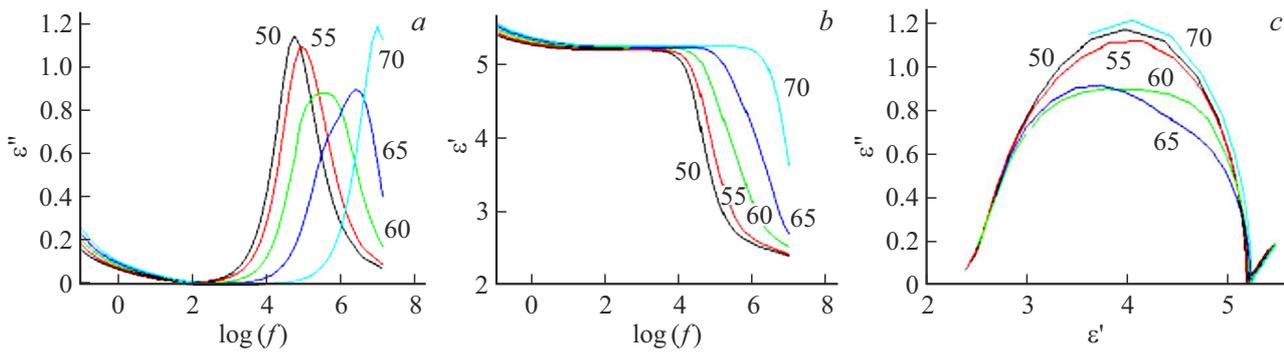
DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60553.71-25

### 1. Введение

Диоксид ванадия — сильно коррелированный материал [1–4], демонстрирующий протяженное по температуре сужение ширины запрещенной зоны  $E_g$  полупроводниковой фазы в результате термического увеличения концентрации свободных равновесных электронов в зоне проводимости. Данный процесс известен как фазовый переход (ФП) Мотта полупроводник-металл [2]. Квантово-механическое описание ФП Мотта основано на дополнительном учете, наряду с электронно-ядерным, межэлектронного взаимодействия, сводящееся, таким образом, к решению многочастичной задачи. Решение данной задачи осуществляется введением в гамильтониан дополнительного энергетического члена, описывающего межэлектронное взаимодействие. Численное значение подобного рода дополнительной энергии, называемой корреляционной энергией [3], подбирается путем согласования результатов расчетов с результатами измерений. Корреляционная энергия вводится также в функцию распределения электронов по энергиям, что приводит к замене распределения Ферми распределением Мигдала [4].

Сложная комплексная природа ФП в диоксиде ванадия проявляется в том, что вслед за электронным переходом Мотта в данном материале совершается структурный переход Пайерлса из низкосимметричной кристаллической фазы моноклинной симметрии в высокосимметричную кристаллическую фазу тетрагональной симметрии [5]. Исторически данный вывод был сделан еще в 2000 году, когда в работе [5] было показано, что (цитата) „ФП полупроводник-металл в диоксиде ванадия ведет себя как электронный ФП в том отношении, что его начальной стадией является перестройка электронной подси-

стемы материала, а неизбежно возникающие при этом изменения в кристаллической решетке носят вторичный характер и являются стадией процесса перехода образца из полупроводникового состояния в металлическое, непосредственно следующей за возбуждением электронной подсистемы материала“. За время, прошедшее с момента упомянутой публикации, был представлен ряд новых работ [6–10], в которых подобного рода идеи относительно комплексной природы были подтверждены, уточнены и расширены. Так, в [7] была экспериментально выделена электронная составляющая ФП. Такое выделение основывалось на том, что структурный ФП Пайерлса обладает гистерезисом, тогда как электронный переход Мотта его не имеет. В [9] установлено, что ФП Мотта в диоксиде ванадия совершается за время, исчисляемой фемтосекундами, а в [10] показано, что с помощью VO<sub>2</sub>, синтезированного в порах фотонного кристалла, возможно управление оптическими свойствами такой уникальной системой, как фотонный кристалл, причем подобное управление параметрами электронного ФП также совершается на фемтосекундном временном интервале [11]. В самое последнее время на пути расширения линейки исследуемых соединений ванадия методами диэлектрической спектроскопии были получены новые уникальные результаты [12–14]. В частности, был установлен комплексный мотт-пайерлсовский характер ФП в целой серии сильно коррелированных соединений таких, как VO, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, входящих в номенклатуру окислов ряд Магнели. При этом было показано, что по мере роста степени окисления атома V закономерно падает численное значение величины металлической проводимости высокотемпературной фазы



**Рис. 1.** Экспериментально измеренные частотные зависимости  $a$  —  $\varepsilon''(f)$ ,  $b$  —  $\varepsilon'(f)$  и  $c$  — диаграмма Коул-Коула в области температур 50–70 °С из работы [12].

указанных окислов и одновременно растет температура ФП материала в металлическое состояние.

Целью настоящей статьи является демонстрация новых эксклюзивных возможностей диэлектрической спектроскопии как метода исследования природы фазовых превращений. Подобного рода возможности основаны на уникальном преимуществе данного метода, которое базируется на том факте, что параметры ФП, недоступные исследованию другими экспериментальными методами, непосредственно проявляются в диэлектрических спектрах (ДС). В частности, анализ ДС с помощью идеологии эквивалентных электрических схем позволяет определять величину удельной проводимости каждого конкретного типа нанокристаллических зерен путем выделения данного типа зерен из общего многообразия типов зерен пленочного образца. Он позволяет также выполнять количественные оценки соотношения концентраций различных типов зерен и вычислять соотношение площадей, занимаемых на поверхности подложки зернами пленки  $\text{VO}_2$  различного типа, случайным образом распределенных в общей совокупности зерен. И, наконец, данный метод предоставляет возможность экспериментально проследивать вариации параметров фазовых превращений в каждом конкретном типе зерен путем контроля температурного изменения резонансных особенностей их ДС.

## 2. Диэлектрические спектры и их описание

В работе [12] были приведены экспериментально измеренные ДС нелегированных тонких пленок диоксида ванадия — см. рис. 1. Фундаментальный интерес к данным спектрам обусловлен тем, что в области температуры ФП полупроводник-металл (50–70 °С) при изменении температуры образца наблюдается не только термический сдвиг резонансной частоты расположения максимумов особенностей ДС, но и изменение величины спектральных особенностей в максимуме, а также изменение формы этих особенностей. Т.е. проявляется не на-

блюдавшаяся ранее тонкая структура ДС. Действительно, при  $T = 50$  °С мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(f)$  имеет четко выраженный максимум на частоте  $10^{4.5}$  Hz ( $a$ ), и на этой же частоте четко выражена ступенька на графике функциональной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости от частоты  $\varepsilon'(f)$  ( $b$ ), а диаграмма Коул-Коула  $\varepsilon''(\varepsilon')$  представляет собой правильную полуокружность ( $c$ ). 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  $\varepsilon'(f)$ , увеличивается по ширине, а полуокружность  $\varepsilon''(\varepsilon')$  приобретает неправильную форму (рис. 1). При  $T = 65$  °С наблюдается расщепление широкого максимума  $\varepsilon''(f)$  в виде появления структуры в форме частотного дублета, а при  $T = 70$  °С максимум  $\varepsilon''(f)$  на частоте  $f = 10^7$  Hz вновь становится узким и высоким (рис. 1).

Изложенное выше хорошо иллюстрируется представленным на рис. 2 разложением особенности  $\varepsilon''(f)$  на две гауссовы составляющие, обозначенные буквами  $m$  и  $t$ .

Из сказанного следует, что для описания тонкой структуры спектра формулу Дебая необходимо усложнить введением функции  $G(\tau)$  распределения релаксаторов по временам релаксации:

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

Соответствующим подбором времен релаксации функции  $G(\tau)$ , представленной, например, в виде двух функций, подобных  $\delta$ -функции, или двух функций Гавриляка-Негами [15], можно добиться хорошего согласия результатов расчета с результатами измерений. Однако продвижение в этом направлении представляется малоперспективным ввиду отсутствия ясной связи между параметрами ячейки диэлектрического спектрометра и параметрами исследуемого образца.

Альтернативной и одновременно более определенно отражающей физическую картину явлений возможностью описания ДС является использование эквивалент-

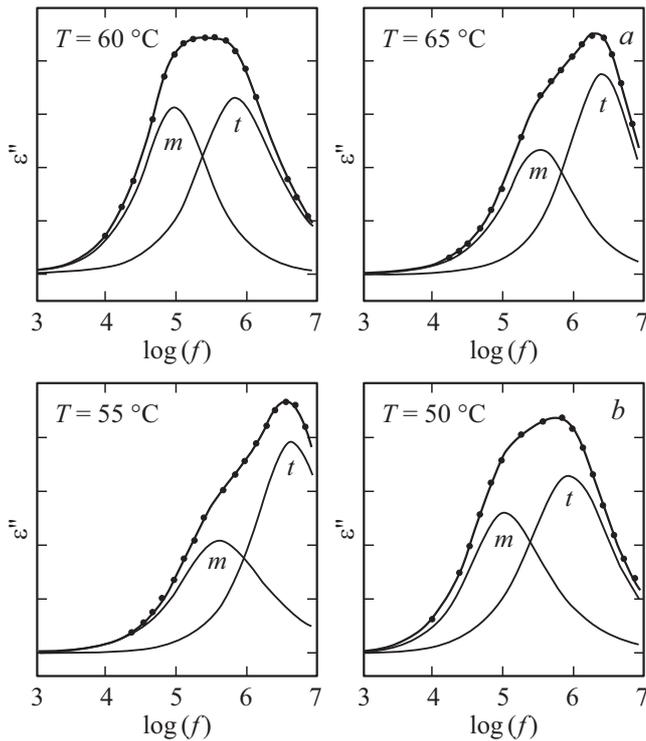


Рис. 2. Разложение тонкой структуры особенностей ДС на две составляющие *m* и *t*.

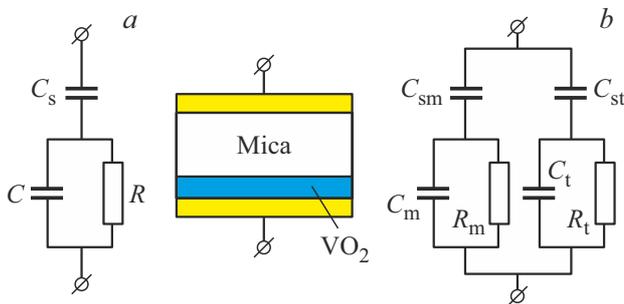


Рис. 3. Одноконтурная (а) и двухконтурная (б) эквивалентные схемы ячейки диэлектрического спектрометра с образцом в виде пленки VO<sub>2</sub>, синтезированной на поверхности слюдяной пластины.

ных электрических схем, адекватно соответствующих исследуемому образцу. Хороший результат дает сравнительно простая эквивалентная схема, представленная на рис. 3,а. Здесь *C<sub>s</sub>* — емкость изолирующей слюдяной подложки, на которой была синтезирована пленка VO<sub>2</sub>, характеризуемая емкостью *C* и сопротивлением *R*.

Расчеты [13], выполненные по данной схеме, дают графики функций  $\epsilon'(f)$ ,  $\epsilon''(f)$  и  $\epsilon''(\epsilon')$ , в пределах точности эксперимента совпадающие с графиками рис. 1, но не описывающие тонкую структуру ДС.

При этом символы формулы Дебая (1) имеют следующий физический смысл:

$G(\tau)$  —  $\delta$ -функция,  $\epsilon_o = \epsilon' = \frac{C_s I}{C_o}$  (соответствует пределу  $\epsilon'(f)$  при  $\omega \rightarrow 0$ ),  $C_s$  — емкость подложки,  $C_o$  —

емкость пустой ячейки диэлектрического спектрометра, т.е.  $\epsilon_o$  представляет собой диэлектрическую проницаемость только лишь изолирующей подложки, так как термически генерируемый приток свободных электронов ( $R = \text{const}$ ) полностью вытесняет постоянное (в пределе  $\omega \rightarrow 0$ ) зондирующее электрическое поле из полупроводниковой пленки в диэлектрическую подложку на низкочастотной границе применяемого для исследования частотного диапазона вариации зондирующего электрического поля.

В то же время на высокочастотной границе данного диапазона имеем выражение

$$\epsilon_\infty = \epsilon' = \frac{C I C_s I}{(C I + C_s I) C_o}$$

(соответствует пределу  $\epsilon'(f)$  при  $\omega \rightarrow \infty$ ). Таким образом, на высокочастотном пределе частотного диапазона действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости представляет собой комбинацию последовательно соединенных емкостей (*C* — емкость полупроводниковой пленки, *C<sub>s</sub>* — емкость подложки). То есть высокочастотный предел частотного диапазона соответствует тем условиям, при которых носители заряда в тонкой пленке полупроводника „не успевают пошевелиться“ при приложении высокочастотного зондирующего внешнего поля, не будучи способными его экранировать даже в малой степени.

Напомним, что  $\tau_D = \tau_m = \epsilon \epsilon_o / \sigma$  — максвелловское время релаксации,  $\sigma$  — удельная проводимость полупроводниковой пленки VO<sub>2</sub>. Действительно, резонанс в эквивалентной схеме достигается на частоте  $f_0$  [13]:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi R I C I \sqrt{\frac{C_s I}{C I} + 1}},$$

и после преобразования имеем:

$$\begin{aligned} 1/\omega_o &= 1/(2\pi f_o) = RC(C_s/C + 1)^{1/2} \\ &= \rho \epsilon \epsilon_o [\epsilon_s d / (\epsilon D) + 1]^{1/2} = \epsilon \epsilon_o / \sigma = \tau_m = \tau_D. \end{aligned}$$

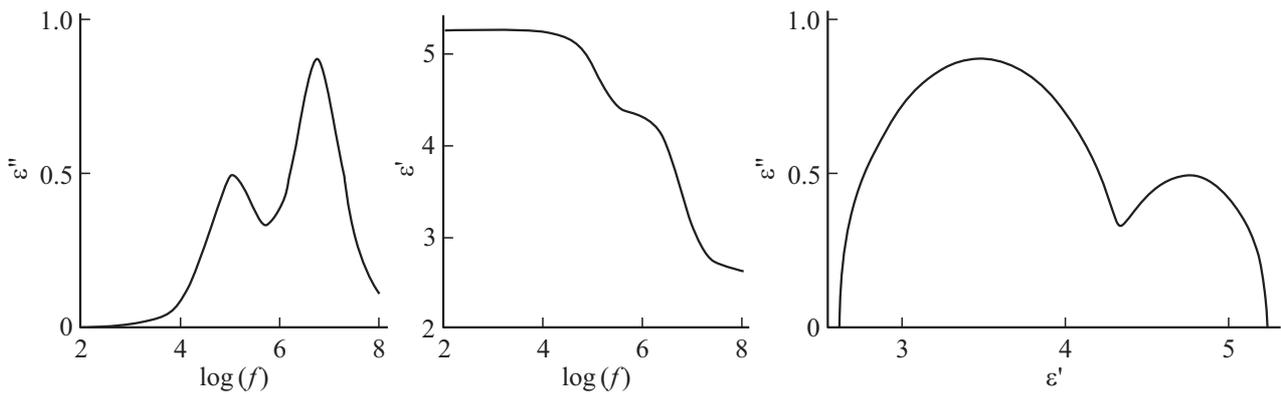
Наряду с этим, величина  $\epsilon''(\omega_o)$  на частоте резонанса ( $\omega_o \tau_D = 1$ ) имеет вид:

$$\epsilon'' = \Delta \epsilon / 2 \cdot (\epsilon_o - \epsilon_\infty) / 2$$

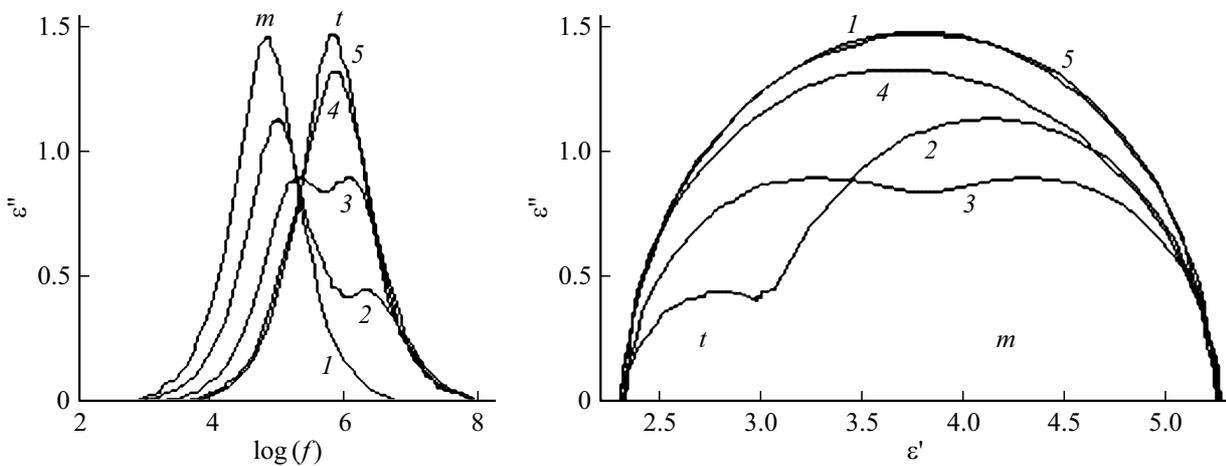
и не зависит от проводимости материала пленки. В нашем случае (рис. 2)  $\epsilon''(\omega_o) = 1.5$ . Естественным образом возникает вопрос от чего может зависеть величина  $\epsilon''(\omega_o)$  на частоте резонанса, если она определяется всего лишь двумя константами:  $\epsilon_o$  и  $\epsilon_\infty$ ? Для ответа на данный вопрос выразим величину  $\epsilon''(\omega_o)$  через элементы одноконтурной эквивалентной схемы (рис. 3,а):

$$\epsilon''(\omega_o) = (\epsilon_o - \epsilon_\infty) / 2 = C_s^2 / [2(C + C_s)C_o]. \quad (3)$$

Формула (3) показывает, что величина  $\epsilon''(\omega_o)$  определяется лишь только значениями емкостей и не зависит от проводимости пленки. Из того факта, что



**Рис. 4.** Результат расчетов ДС по двухконтурной схеме  $C_o = 38$  pF,  $\varepsilon_s = 5.25$ ,  $k = 1$ ,  $C_{sm} = 130$  pF,  $C_m = k \cdot C_{sm}$ ,  $R_m = 10^2 \Omega$ ,  $C_{st} = \varepsilon_s \cdot C_o - C_{sm}$ ,  $C_t = k \cdot C_{st}$ ,  $R_t = 10^4 \Omega$ .



**Рис. 5.** Результаты расчета по двухконтурной схеме частотных зависимостей  $\varepsilon''(f)$  и диаграмм Коул-Коула при изменении соотношения между площадями, занимаемые нанокристаллитами двух различных **m** и **t**-типов:  $S_m$  и  $S_t$  — 1 и 0 (1), 0.75 и 0.25 (2), 0.5 и 0.5 (3), 0.25 и 0.75 (4), 0 и 1 (5). ( $C_o = 38$  pF,  $\varepsilon_s = 5.25$ ,  $R_m = 5 \cdot 10^2 \Omega$ ,  $R_t = 5 \cdot 10^3 \Omega$ ,  $k = 1$ ,  $C_m = k \cdot C_{sm}$ ,  $C_{st} = \varepsilon_s \cdot C_o - C_{sm}$ ,  $C_t = k \cdot C_{st}$ , где  $C_{sm} = 200$  (1), 150 (2), 100 (3), 50 (4) и 0 pF (5)).

численные значения емкостей определяются степенью перекрытия эффективной площади исследуемой пленки с электродами ячейки диэлектрического спектрометра, следует, что если на изолирующей подложке синтезировано, например, только одно нанокристаллическое зерно  $\text{VO}_2$  (гипотетически) с удельной проводимостью  $\delta$ , то резонанс на частоте  $\omega_o = 1/\tau_m$  будет иметь место, но величина  $\varepsilon''(\omega_o)$  окажется исчезающе малой. Очевидно, что с ростом числа одинаковых по площади зерен величина  $\varepsilon''(\omega_o)$  будет возрастать по мере увеличения эффективной площади перекрытия полупроводниковой пленки с электродами.

Если полупроводниковая пленка состоит из двух типов зерен с удельными проводимостями  $\delta_m$  и  $\delta_t$ , то ДС будут иметь резонансные особенности на двух частотах  $\omega_m$  и  $\omega_t$ . Причем величины  $\varepsilon''(\omega_m)$  и  $\varepsilon''(\omega_t)$  будут определяться суммарными площадями всех зерен каждого типа независимо от степени их перемешивания между собой на поверхности подложки. Количественно этот

случай рассмотрен в [14] с привлечением двухконтурной эквивалентной схемы (рис. 3, б).

На рис. 4 представлены ДС, рассчитанные по описанной схеме. Константы  $\varepsilon_o$  и  $\varepsilon_\infty$ , выраженные через параметры эквивалентной схемы рис. 3, б, подобраны путем подгонки под результаты эксперимента. При этом резонансные частоты  $\omega_m$  и  $\omega_t$  для большей наглядности сильно разнесены по величине, что приводит к сильному разнесению по горизонтальной оси особенностей функций  $\varepsilon''(\omega_m)$  и  $\varepsilon''(\omega_t)$ .

Сближая численные значения резонансных частот, характеризующих положение особенностей ДС, можно получить результат численного расчета, хорошо согласующийся с результатами измерений (рис. 5).

### 3. Обсуждение результатов

Рассматриваемая в настоящей статье температурная область вариации ДС представляет собой область со-

вершения термического ФП полупроводник-металл в  $\text{VO}_2$ . 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 вплоть до соприкосновения на шкале энергий дна зоны проводимости  $\pi^*$  с потолком валентной зоны  $d_{\text{bott}}$ . Это обстоятельство инициирует структурный ФП Пайерлса из моноклинной в тетрагональную кристаллическую фазу. Особо отметим, что все нанокристаллические зерна пленки диоксида ванадия имеют при температуре ниже ФП одинаковую удельную проводимость независимо от их размера. Данное утверждение находится в хорошем согласии с экспериментом, так как в ДС наблюдается только одна резонансная особенность в виде острого максимума  $\varepsilon''(f)$  (острый максимум функции  $\text{tg } \delta(f)$ ), четко выраженная ступенька  $\varepsilon'(f)$ , а правильная форма полуокружности диаграммы Коул-Коула также подчеркивает индивидуальную уникальность данной особенности  $\varepsilon''(f)$ .

С целью демонстрации конкретного проявления в ДС самого факта совершения ФП, рассмотрим модельный вариант анализа, на начальных этапах которого проанализируем два предельных случая, после чего выполним их объединение.

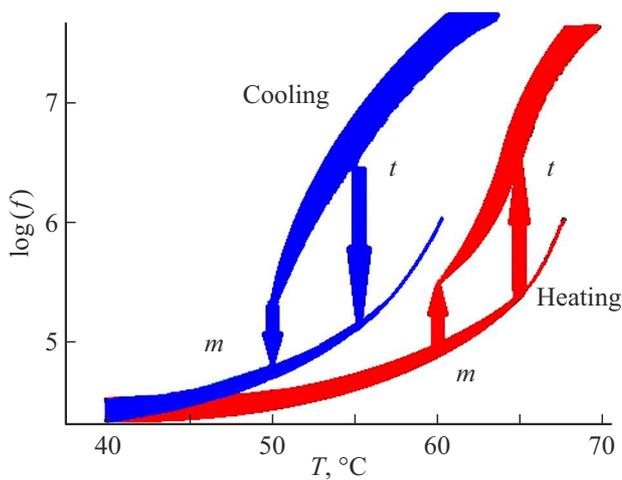
На первом начальном этапе анализа предположим условно, что структурный ФП Пайерлса в нанокристаллитах отсутствует, то есть совершается лишь электронный ФП Мотта.

Уровни энергии в  $\pi^*$ -зоне проводимости ввиду ее узости по энергии расположены близко друг к другу. Поэтому при медленном росте температуры, обеспечивающем установление термодинамического равновесия, постепенное повышение концентрации электронов в  $\pi^*$ -зоне проводимости (образованной расширением в зону  $\pi^*$ -уровня разрыхляющей молекулярной орбитали (МО) связи  $\text{V}^{4+}-\text{O}^{4-}$ ) приводит, согласно выводам теории молекулярных орбиталей, к сужению энергетического зазора между связывающей  $\pi$ -МО и разрыхляющей  $\pi^*$ -МО, одновременно приближая их к уровню энергии вакуума. В случае  $\text{VO}_2$  это приводит к сужению запрещенной зоны ( $E_g = 0.7 \text{ eV}$ ), роль которой играет энергетический зазор между пустой разрыхляющей  $\pi^*$ -зоной и заполненной нижней хаббардовской подзоной  $d_{\text{bott}}$  [5]. Механизм сужения определяется забросом электронов в  $\pi^*$ -зону из нижней хаббардовской подзоны  $3d_{\text{bott}}$ , поскольку роль связывающей МО в  $\text{VO}_2$  играет  $d_{\text{bott}}$ , и, согласно методу МО, заброс носителей сильно сдвигает как связывающую, так и разрыхляющую зоны в направлении уровня энергии вакуума, но сдвигает с резко различной скоростью, как это и должно быть в сильно коррелированных соединениях. Такое различие уменьшает изначально равный в  $\text{VO}_2$   $0.7 \text{ eV}$  [5] энергетический зазор между  $\pi^*$  и  $d_{\text{bott}}$  ввиду большой разности скоростей движения зон по энергии по мере их заселенности [16].

Высокая эффективность самого заброса электронов через зазор  $0.7 \text{ eV}$  при  $T = 67^\circ \text{C}$  ( $340 \text{ K}$ ) определяется тем, что распределение электронов по энергии в сильно-коррелированных материалах осуществляется по закону, называемому, как указывалось выше, распределением Мигдала, заменяющим в сильно коррелированных материалах распределение Ферми, и отличается введением корреляционной энергии в математическое выражение для функции распределения электронов по энергии. В результате такого заброса концентрация свободных электронов в  $\pi^*$ -зоне сильно возрастает с ростом температуры. Это приводит к тому, что во всех зернах с ростом температуры многократно (на порядки) увеличивается удельная проводимость кристаллического материала. В результате такого роста в данном гипотетическом случае отсутствия скачкообразного ФП Пайерлса следует ожидать непрерывного частотного смещения в сторону высоких частот единственной особенности ДС без изменения ее величины и формы, поскольку смещение определяется уменьшением максвелловского времени релаксации с ростом проводимости. В абсолютно беспримесном нелегированном материале термический гистерезис физических параметров нанокристаллитов  $\text{VO}_2$  практически отсутствует. Но в реальности вопрос о температурном гистерезисе для чисто электронного перехода Мотта на данном этапе анализа остается открытым.

На следующем этапе анализа рассмотрим второй предельный случай: ФП Мотта отсутствует, но имеет место структурный ФП из моноклинной в тетрагональную фазу, который совершается в различных типах нанокристаллитов пленки при различных температурах, определяемых, согласно мартенситной идеологии, их средними размерами [17]. В этом случае при повышении температуры фазовый переход (ФП) из моноклинной (полупроводниковой) фазы в тетрагональную (металлическую) фазу совершается скачком (как по температуре, так и во времени, поскольку граница соприкосновения моноклинной и тетрагональной фаз перемещается по нанокристаллиту со скоростью звука). При этом удельная проводимость также скачком увеличивается на несколько порядков величины. Численное значение роста удельной проводимости одинаково для всех зерен независимо от их размера. В этом случае следует ожидать монотонного уменьшения с ростом температуры значения  $\varepsilon''(f)$  в низкочастотной области ( $m$ ) и постепенного увеличения значения  $\varepsilon''(f)$  в высокочастотной области ( $t$ ), то есть перекачки интенсивности между спектральными компонентами ДС. Эта перекачка связана с тем, что с ростом температуры постепенно увеличивается число тетрагональных металлических зерен и уменьшается число моноклинных полупроводниковых зерен.

Рис. 5 демонстрирует результаты расчета  $\varepsilon''(\omega)$  и  $\varepsilon''(\varepsilon')$  по формуле (3). В расчетах принималось во внимание то, что уменьшение числа моноклинных зерен и одновременное увеличение числа тетрагональных зерен



**Рис. 6.** Петля температурного гистерезиса частотного положения  $\varepsilon''(f)$ , построенная по данным рис. 1 и рис. 2. Вертикальными стрелками отмечены структурные ФП части зерен из моноклинной фазы в тетрагональную фазу со скачкообразным увеличением удельной проводимости зерен при нагреве пленки; отмечены также структурные ФП части зерен из тетрагональной фазы в моноклинную при охлаждении пленки.

при повышении  $T$  в области ФП приводит к изменению соотношения площадей  $S_m$  и  $S_t$  ( $S_m + S_t = \text{const}$ ), т.е. к изменению величин  $C_m$ ,  $C_t$  и  $C_{sm}$ ,  $C_{st}$ . График показывает, что при  $S_m \gg S_t$  доминирует низкочастотная („полупроводниковая“) компонента  $m$  — кривая 1. При повышении температуры площадь  $S_m$  постепенно уменьшается и эта компонента также уменьшается по интенсивности, а в высокочастотной области появляется и постепенно разрастается высокочастотная („металлическая“) компонента  $t$  — кривые 2–4. При  $T > T_c$  она доминирует на графике по интенсивности — кривая 5. В расчетах предполагалось, что частота, соответствующая максимуму компоненты  $t$ , на порядок больше частоты компоненты  $m$  и предполагалось, что она одинакова для всех зерен, поскольку частотное положение особенностей ДС отражает величину удельной проводимости нанокристаллита, а не абсолютное значение его проводимости. Наличие двух спектральных компонент и перераспределение интенсивностей между ними ярко проявляется также в термической эволюции диаграмм Коул-Коула. И, разумеется, для структурного ФП естественно ожидать появления температурного гистерезиса частотного положения особенностей ДС [14].

На заключительном этапе анализа представляется естественным объединение двух описанных выше случаев. Действительно, эксперимент показывает, что с ростом температуры реально происходит смещение вверх по шкале частот особенностей ДС (примерно на три порядка частоты), причем величина  $\varepsilon''(f)$  вначале уменьшается, а затем возвращается к своему прежнему значению. Меняется также ее форма: при промежуточ-

ных температурах 55–65 °С обнаруживается дублетная тонкая структура этой особенности. Особенность ДС-спектра  $\varepsilon''(f)$  уменьшается по высоте, а ее форма при температурах 55–65 °С может быть представлена как суперпозиция двух компонент, примерно на порядок отличающихся по частоте. С ростом температуры форма особенности изменяется вследствие „перекачки“ интенсивности из низкочастотной  $m$ -компоненты в высокочастотную  $t$ -компоненту. С понижением температуры, наоборот, происходит „перекачка“ интенсивности из высокочастотной  $t$ -компоненты в низкочастотную  $m$ -компоненту. Все процессы повторяются, но в обратном порядке с запаздыванием на 10 °С. На основании этих данных нами построена петля температурного гистерезиса пленки  $\text{VO}_2$  (рис. 6). Данный рисунок ясно демонстрирует то, что нагревная ветвь петли состоит из двух компонент:  $m$ -моноклинной при низких температурах, которая исчезает с ростом температуры, и  $t$ -тетрагональной при высоких температурах, которая с ростом температуры постепенно разрастается. Охлажденная ветвь петли также состоит из  $m$ - и  $t$ -компонент, расположенных при низких и высоких температурах, соответственно. Вертикальными стрелками отмечены структурные ФП части зерен из одной кристаллической фазы в другую.

#### 4. Заключение

Подводя итог сказанному, отметим, что диэлектрическая спектроскопия позволяет экспериментально качественно и количественно проследить детали фазовых превращений, имеющих сложную комплексную природу. Суть полученных в настоящей статье результатов состоит в следующем.

При низких по сравнению с  $T_c$  ФП температурах в области  $30 < T < 50$  °С у всех зерен пленки кристаллическая решетка имеет моноклинную симметрию, все зерна независимо от их размера имеют низкую удельную проводимость  $\sigma \approx 10^{-6}$  S/m, а соответствующий им резонансный максимум функции  $\varepsilon''(f)$  представляет собой высокий по амплитуде и узкий по частоте пик, т.е. все зерна пленки  $\text{VO}_2$  характеризуются лишь одной „моноклинной“, т.е. полупроводниковой, структурной компонентой с низкой частотой резонанса ( $< 10^4$  Hz).

С повышением температуры от 30 до 50 °С во всех зернах пленки возрастает концентрация свободных электронов, повышается их удельная проводимость, а резонансный максимум  $\varepsilon''(f)$ , оставаясь высоким по амплитуде и узким по частоте, смещается в сторону высоких частот. При дальнейшем повышении температуры ускоряется генерация свободных электронов в зону проводимости полупроводниковой фазы  $\text{VO}_2$  (имеет место протяженный по температуре электронный ФП Мотта), и температурная дестабилизация  $V-V$ -димеров в кристаллической решетке [8]. В начале данного процесса электронный переход при  $T > T_c + \Delta T$  стимули-

рует структурный переход из моноклинной фазы в тетрагональную (структурный ФП Пайерлса), причем лишь в нескольких процентах от числа общей совокупности зерен пленки  $\text{VO}_2$ . Напомним, что  $\Delta T$  (отступление от  $T_c$  согласно мартенситной идеологии) обратно пропорционально квадратному корню из среднего поперечника зерна. Для этой части зерен приблизительно на порядок скачком повышается удельная проводимость материала: от значения  $\sigma \approx 10^{-5} \text{ S/m}$  до  $\sigma \approx 10^{-4} \text{ S/m}$ . Это проявляется в том, что в ДС, наряду с „моноклинной“ компонентой ДС дополнительно появляется на более высокой частоте ( $f \sim 10^6 \text{ Hz}$ ) „тетрагональная“ компонента спектра. Соответствующие обем компонентам два резонансных максимума функции  $\varepsilon''(f)$  ДС оказываются пониженными по амплитуде и уширенными по занимаемому им интервалу частот, что в спектрах проявляется в виде возникновения тонкой дублетной структуры, впервые наблюдавшейся в данной работе в процессе детального исследования процесса ФП с минимально возможным по температуре шагом. В области температур  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  происходит увеличение числа зерен с тетрагональной симметрией кристаллической решетки, что сопровождается „перекачкой“ интенсивности особенностей ДС из их моноклинной компоненты в тетрагональную. При  $70^\circ\text{C}$  в ДС остается лишь вторая „тетрагональная“ компонента (с частотой максимума  $10^7 \text{ Hz}$ ), причем соответствующий ей единственный резонансный максимум  $\varepsilon''(f)$  вновь становится высоким по амплитуде и узким по занимаемому интервалу частот, теряя свою тонкую структуру. При этом соответствующая ему резонансная частота, начиная с  $T > 70^\circ\text{C}$ , продолжает увеличиваться вплоть до  $100^\circ\text{C}$ .

Таким образом, при температурах, более высоких, чем температура совершения ФП в наименьших по поперечнику нанокристаллитах пленки  $\text{VO}_2$ , то есть в интервале  $80 < T < 100^\circ\text{C}$ , кристаллическая решетка всех зерен пленки приобретает тетрагональную симметрию, причем все зерна, независимо от их размера, приобретают высокую удельную проводимость  $\sigma > 2 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$ , резонансный максимум функции  $\varepsilon''(f)$  вновь, как и в случае моноклинной симметрии решетки полупроводниковой фазы, представляется в виде высокого и узкого пика, лишённого тонкой структуры, т.е. характеризуются лишь одной исключительно „тетрагональной“ компонентой с высокой частотой резонанса ( $> 10^7 \text{ Hz}$ ).

При понижении температуры движение по охлаждающей ветви петли термического гистерезиса во всех зернах пленки уменьшается концентрация свободных электронов, уменьшается их удельная проводимость, а резонансные особенности, оставаясь высокими по амплитуде и узкими по частоте, смещаются в сторону низких частот. Все процессы при таком движении повторяются в обратном порядке, причем тонкая структура ДС также наблюдается, но при пониженных, по сравнению с движением по нагревной ветви петли гистерезиса, температурах. Дело в том, что электронный переход

стимулирует структурный ФП при  $T < T_c - \Delta T$ , поэтому охлаждающая ветвь петли гистерезиса оказывается сдвинутой в сторону низких температур на величину  $2 \cdot \Delta T$  (в нашем случае  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, в настоящей работе реализовано, благодаря уникальным возможностям метода диэлектрической спектроскопии, отдельное наблюдение процессов совершения электронного перехода Мотта и структурного перехода Пайерлса в нанокристаллитах пленки  $\text{VO}_2$ , причем выполнены численные оценки величины изменения удельной проводимости пленки при совершении ФП Мотта (более 3 порядков) и ФП Пайерлса (около 1 порядка).

### 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. Akademie-Verlag, Berlin (1983). 252 p.
- [2] Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. Наука, М. (1979).
- [3] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматлит, М. (2013). 288 с.
- [4] А.Б. Мигдал. УФН **147**, 10, 210 (1985).
- [5] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский. ФТТ **42**, 6, 1092 (2000).
- [6] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **45**, 9 (2011).
- [7] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, 9 (2012).
- [8] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, 4 (2012).
- [9] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer. Phys. Rev. Lett. **87**, 237401–1 (2001).
- [10] V.G. Golubev, V.Y. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. Appl. Phys. Lett. **79** (14), 2127 (2001).
- [11] А.В. Акимов, А.В. Вирченко, В.Г. Голубев, А.А. Каплинский, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Щербаков. ФТТ **45**, 2, 231 (2003).
- [12] А.В. Ильинский, Я.О. Вениаминова, Р.А. Кастро, В.А. Климов, А.А. Кононов, Е.Б. Шадрин. ФТТ **67**, 2, 391 (2025).
- [13] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ЖТФ **89**, 12, 1885 (2019).
- [14] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ФТП **54**, 4, 331 (2020).
- [15] S. Havriliak, S. Negami. J. Polym. Sci. C **14**, 99 (1966).
- [16] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. Phys. Rev. Lett. **99**, 266402 (2007).
- [17] А.Л. Ройтбурд. УФН **113**, 69, 104 (1974).

Редактор Ю.Э. Кутяев