

Фазовый переход и корреляционные эффекты в диоксиде ванадия

© А.В. Ильинский*, О.Е. Квашенкина⁺, Е.Б. Шадрин*[¶]

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 сентября 2011 г. Принята к печати 3 октября 2011 г.)

Предложена комплексная концепция многостадийного процесса термического фазового перехода полупроводник–металл в диоксиде ванадия, согласно которой переход состоит из трех стадий: двух, имеющих место в системе сильно коррелированных электронов, и одной, сводящейся к трансформации симметрии кристаллической решетки. Эти стадии могут быть раздельно активированы с помощью гидрирования поликристаллической пленки VO₂, селективно воздействующего на различные стадии фазового перехода.

1. Введение

В последнее десятилетие возобновился интерес к исследованиям фазового перехода (ФП) полупроводник–металл в диоксиде ванадия, который является, с одной стороны, модельным объектом сильно коррелированных материалов, а с другой — перспективным материалом для различных технических приложений. Интерес обусловлен в первую очередь появлением необычных результатов [1–8], полученных с помощью современных оптических методов исследования: пико- и фемтосекундной спектроскопии [1–4], метода ближнего поля с применением техники атомно-силовой микроскопии [5], микро-рамановского рассеяния света [6] и др. При этом по-прежнему интенсивно дискутируется вопрос о природе ФП в диоксиде ванадия. Причиной непрекращающихся дискуссий является то, что, как показано в настоящей работе, ФП состоит из нескольких стадий, которые частично или полностью перекрываются либо на температурной шкале при термическом возбуждении ФП, либо во времени при фотоимпульсном инициировании ФП. В разных условиях эксперимента могут проявляться отдельные стадии ФП, что затрудняет создание целостной картины протекающих при этом процессов.

В настоящей работе использован новый метод избирательного зондирования разных стадий процесса ФП, основанный на управляемой степени гидрирования пленочных образцов VO₂. Его применение позволило как выявить факт существования упомянутых стадий, так и исследовать поведение материала на каждый из них в отдельности. В работе предлагается комплексная картина механизма превращения фаз в диоксиде ванадия, в рамках которой переход Мотта и переход Пайерлса выступают как отдельные элементы этой картины, последовательно проявляющие себя на различных стадиях процесса перехода материала из одной фазы в другую. Справедливость предлагаемой многостадийной схемы фазовых превращений в VO₂ мы обосновываем результатами, известными из литературы последнего

десятилетия, а также полученными нами оригинальными экспериментальными данными.

2. Основные сведения о физических свойствах VO₂

Диоксид ванадия в ряду оксидов металлов занимает особое место, поскольку ванадий является элементом с недостроенной *d*-оболочкой, и поэтому для диоксида ванадия характерно наличие сильных корреляционных эффектов. Благодаря присутствию электронных корреляций VO₂ обладает уникальными свойствами, определяемыми разнообразием типов химических связей между атомами кислорода и ванадия в данном соединении, включая связи, обусловленные *d*-электронами.

Диоксид ванадия — материал, испытывающий ФП первого рода из моноклинной фазы (*C*_{3*v*}) в тетрагональную (*D*_{4*h*}) (переход полупроводник–металл), который в монокристаллах наблюдается при температуре *T*_{*c*} = 67°C (340 К) [9]. При таком переходе испытывают скачок как оптические, так и электрические константы материала. Так, показатель преломления меняется от 2.5 в моноклинной фазе до 2.0 в тетрагональной фазе, а скачок электропроводности при ФП для монокристаллов составляет ~ 10⁵. При температуре, большей *T*_{*c*}, материал обладает металлической проводимостью с концентрацией носителей ~ 10²² см⁻³ и имеет тетрагональную симметрию решетки типа рутила.

3. Кристаллическая структура диоксида ванадия

Как известно из данных рентгеноструктурного анализа [9], элементарная ячейка решетки тетрагональной фазы VO₂ содержит в себе 2 атома ванадия и 4 атома кислорода (рис. 1). Теория валентных связей [10] утверждает, что в такой ячейке каждый атом ванадия в результате 3*d*²4*s*¹4*p*³-гибридизации образует 6 σ -связей с 6 атомами кислорода, каждый из которых имеет три *s**p*²-гибридные орбитали. Все атомы ванадия находятся в центрах кислородных октаэдров. Три остальные

[¶] E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

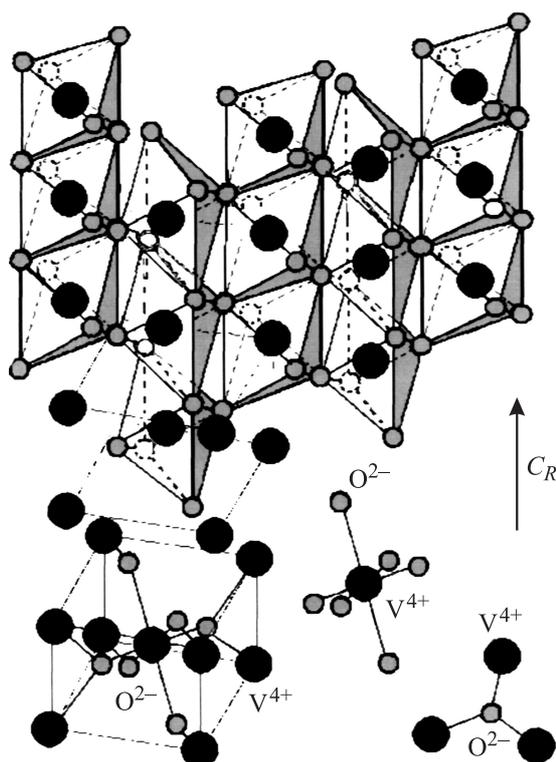


Рис. 1. Кристаллическая решетка VO_2 (тетрагональная фаза).

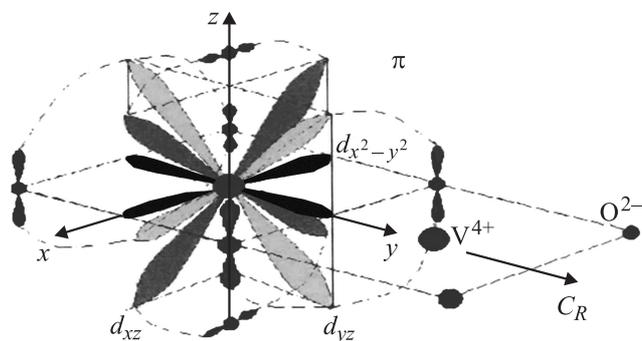


Рис. 2. Схема $3d$ -орбиталей иона V^{4+} в кислородном октаэдре.

несвязывающие $3d$ -орбитали (d_{xz} , d_{yz} и $d_{x^2-y^2}$) атома ванадия с одним принадлежащим им электроном (рис. 2) не участвуют в процессе образования каркаса σ -связей кислородного октаэдра.

Помимо σ -связей в кислородном октаэдре присутствуют также насыщенные π -связи, образуемые d_{xz} - и d_{yz} -орбиталями ионов V^{4+} с $2p_z$ -орбиталями ионов кислорода, которые формируют, согласно теории молекулярных орбиталей, π - и π^* -уровни энергии электронов. В кристалле эти уровни размываются в энергетические π - и π^* -зоны. Орбиталь $d_{x^2-y^2}$, имеющая нулевое перекрытие со всеми орбиталями лигандов, являясь несвязывающей и будучи наименьшей по энергии среди не участвующих в образовании октаэдра орбиталей иона V^{4+} , забирает единственный оставшийся на $3d$ -орбиталях

электрон. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [9], расположение кислородных октаэдров таково, что тетрагональная фаза имеет параллельные рутильной оси C_R квазиодномерные цепочки ионов ванадия, фиксированных в центрах кислородных октаэдров (рис. 1). Из сказанного следует, что содержащая один электрон $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь каждого иона, имея ветви, расположенные вдоль осей x и y (рис. 2), способна создавать ненулевой интеграл перекрытия лишь с аналогичной орбиталью ионов соседних октаэдров вдоль оси C_R .

Таким образом, в VO_2 имеет место тот уникальный случай, при котором одномерная цепочка водородоподобных атомов, несущих по одному электрону на d -орбитали, стабилизирована в пространстве в основном за счет σ -связей кислородного октаэдра. Однако, в отличие от атома водорода, единственный электрон расположен не на s -, а на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, имеющей крестообразные ветви в отличие от сферической симметрии s -орбитали, что позволяет образовываться одномерным связям типа металлических с орбиталями таких же атомов соседних октаэдров, расположенных вдоль C_R .

4. Общая концепция механизма фазового перехода в диоксиде ванадия

4.1. Начальный этап формирования предлагаемой комплексной модели механизма ФП базируется на факте наличия жестко стабилизированных в пространстве одномерных цепочек ионов ванадия, каждый из которых содержит на $3d$ -орбиталях один электрон, свободный от участия в $3d^24s^14p^3$ -гибридизации. Этот факт позволяет в первом приближении выполнить квантово-механическое описание свойств диоксида ванадия на базе простой модели жесткой квазиодномерной цепочки атомов с одним электроном на внешней орбитали. Уравнение Шредингера для цепочки одноэлектронных атомов с гамильтонианом, учитывающим воздействие лишь с ближайшими соседями, допускает точное решение и имеет вид [11]

$$[d^2\Psi(y)/dy^2] + (2m/\hbar^2)[E - V(y)]\Psi(y) = 0,$$

где $V(y)$ — потенциальная энергия, равная сумме потенциальных энергий электрона в поле отдельных ионов без учета малой добавки энергии взаимодействия электрона данного иона с соседним ионом (направление оси y совпадает с направлением рутильной оси C_R , рис. 2). Решение этого уравнения предсказывает существование разрешенных и запрещенных энергетических зон для свободных $3d^1$ -электронов, принадлежащих ионам ванадия — членам одномерной цепочки. Электроны $3d$ -орбиталей занимают наименьшие состояния разрешенной $3d_{\parallel}$ -зоны и, согласно принципу Паули, эта зона оказывается наполовину заполненной парами электронов с антипараллельными спинами, расположенными на каждом уровне нижней половины зоны, поскольку

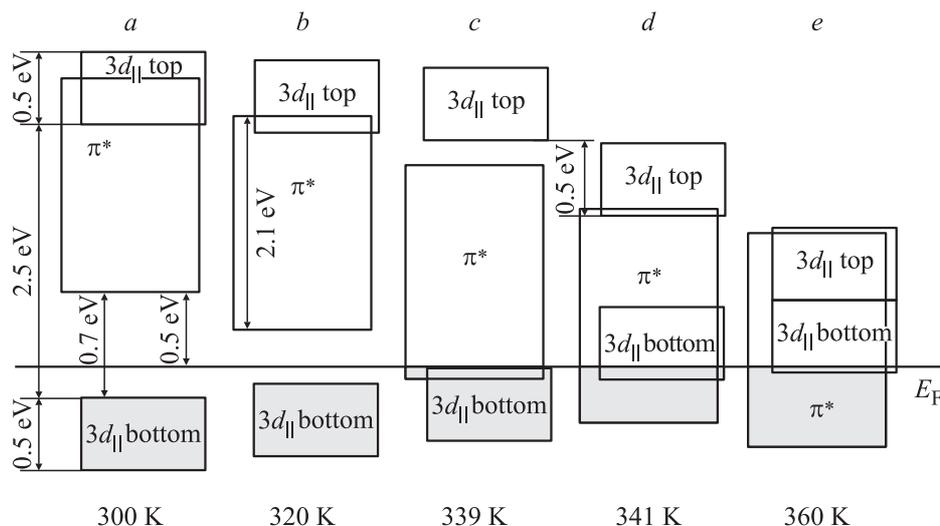


Рис. 3. Схема энергетических зон VO_2 : *a, b* — низкотемпературная (300, 320 К) моноклинная полупроводниковая фаза, *c* — моноклинная фаза вблизи температуры структурного перехода (339 К), *d* — тетрагональная металлическая фаза вблизи температуры структурного перехода (341 К), *e* — тетрагональная металлическая фаза при высокой температуре (360 К).

число уровней совпадает с числом членов цепочки. Вторая половина разрешенной зоны остается свободной так же, как это имеет место в типичном металле, т. е. несвязывающие $d_{x^2-y^2}$ -орбитали ионов ванадия, неся на себе один электрон, образуют со своими соседями по цепочке систему связей металлического типа, характеризующихся тем, что каждый атом поставляет в стандартную металлическую связь единственный электрон. В таком первом приближении металлоподобная проводимость вдоль одномерной цепочки, возникшая благодаря половинному заполнению разрешенной электронной зоны, должна сохраняться при всех, в том числе и низких, температурах, и система лишена возможности совершать фазовые превращения.

4.2. Как отмечено выше, при температуре $T < T_c = 67^\circ\text{C}$ диоксид ванадия является полупроводником, а не металлом, что заставляет перейти от начального к следующему этапу формирования комплексной концепции ФП, уточнив простую схему разд. 4.1, причем такое уточнение может быть выполнено двумя способами.

4.2.1. Отказ от идеи жесткой цепочки. Действительно, согласно данным рентгеноструктурного анализа [9], при $T < T_c$ симметрия решетки понижается от тетрагональной до моноклинной вследствие того, что соседние в цепочке атомы ванадия попарно сближаются, образуя устойчивые пары ионов (димеры). Поскольку в элементарной ячейке VO_2 находятся два атома ванадия, то число пар оказывается равным числу элементарных ячеек. Возникновение димеров приводит к искажению каждой элементарной ячейки и тем самым к искажению всей кристаллической решетки с упомянутым понижением ее симметрии. Спаривание ионов ванадия означает, что расстояние между ионами ванадия внутри пары (внутри димера) меньше, чем расстояние между

самими парами, поэтому период решетки вдоль цепочки удваивается по сравнению с первоначальным периодом. Вследствие такого структурного превращения — перехода Пайерлса — в электронном спектре образуется щель [11], и диоксид ванадия становится полупроводником Пайерлса с моноклинной симметрией решетки. Расчетное значение ширины запрещенной зоны такого полупроводника лежит в пределах 0.2–0.5 эВ. При этом $3d_{||}$ -зона распадается на две подзоны, каждая из которых содержит половину количества уровней исходной $3d_{||}$ -зоны. Согласно эксперименту [12], величина расщепления между подзонами оказалась равной 2.5 эВ, т. е. столь большой, что это вынуждает поместить π^* -зону между этими подзонами, причем на расстоянии 0.7 эВ от нижней $3d_{||}$ -подзоны. Утверждение об энергетическом положении зоны π^* экспериментально обосновано, в частности, расположением идентифицируемого с этой зоной пика 529.25 эВ в спектрах поглощения рентгеновского излучения [13], между пиками 528.8 и 531.1 эВ, идентифицируемыми с нижней и верхней $d_{||}$ -подзонами соответственно. Идентификация пиков, основанная на поляризационных измерениях и подкрепленная данными по фотоэмиссионным спектрам, сомнений не вызывает. При зазоре в 2.5 эВ нижняя $3d_{||}$ -подзона практически полностью заполнена электронами, тогда как верхняя практически пуста. Поэтому кристалл VO_2 в модели нежесткой цепочки оказывается полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.7 эВ между нижней $3d_{||}$ -подзоной и π^* -зоной (рис. 3), что надежно установлено экспериментом.

Подобным образом модифицированная схема допускает свое дальнейшее совершенствование в виде возможности термической ионизации димеров, что позволяет диоксиду ванадия не оставаться полупроводником

при температурах в области ФП. Действительно, при $T > 67^\circ\text{C}$ VO_2 является металлом, на что указывают многочисленные экспериментальные данные [9]. Все они свидетельствуют о факте повышения симметрии решетки от моноклинной до тетрагональной при $T > T_c$. В то же время повышение температуры до значения $T_c = 67^\circ\text{C}$ при зазоре 0.7 эВ между практически заполненной нижней $3d_{||}$ -подзоной и практически пустой π^* -зоной неспособно, как показывают простые оценки, привести к полному разрушению димеров путем термического переброса электронов в π^* -зону, что должно иметь место при повышении симметрии всей решетки в целом до тетрагональной. Кроме того, модель удвоения вдоль оси C_R периода одномерной цепочки — модель Пайерлса, допускающая для VO_2 точное решение, дает, как указывалось, для величины расщепления двух $3d_{||}$ -подзон значение не более 0.5 эВ вместо наблюдаемой в эксперименте величины 2.5 эВ [12,13]. Тем не менее сам факт удвоения периода решетки VO_2 вдоль оси C_R твердо обоснован многочисленными экспериментами [9] и потому является полноправной составной частью предлагаемой концепции.

На данном этапе анализа разумно приступить к формированию нового фрагмента комплексной картины фазовых превращений в диоксиде ванадия, базирующегося на учете эффектов корреляционного взаимодействия электронов.

4.2.2. Учет корреляционных эффектов. Дальнейшее развитие модели процессов при ФП основано на известной идее Мотта [14], заключающейся в том, что для решения задачи о поведении электрона в поле одномерной цепочки ионов ванадия недостаточно одночастичного приближения, но необходимо учитывать весьма сильное корреляционное взаимодействие между самими электронами, находящимися в периодическом поле решетки. Эффекты, обусловленные таким взаимодействием, приводят к зависимости энергетического положения зон от их заселенности [7,15], а также вызывают корреляционную поправку зазора между $3d_{||}$ -подзонами величиной ~ 2.0 эВ [12]. Действительно, даже в рамках простой модели, представляющей димер $V-V$ в виде молекулы водорода, учет корреляционного взаимодействия электронов в ней дает теоретическое значение $3d_{||}$ -расщепления ~ 2.5 эВ. Таким образом, мы получаем дополнительное увеличение расщепления $3d_{||}$ -зоны до величины ~ 2.5 эВ за счет корреляционных взаимодействий, т.е. возникает широкозонный полупроводник, запрещенная зона которого состоит из мотовской щели 2.0 эВ и пайерлсовской щели 0.5 эВ [13]. Этот результат завершает построение качественной, но экспериментально твердо обоснованной зонной структуры основного состояния материала.

Строгое теоретическое решение многочастичной задачи само по себе весьма сложно, однако выполненные в последнее время компьютерные расчеты в рамках $G_0W_0 + \text{CONSEX}$ -приближения [15] показывают, что вблизи уровня Ферми E_F в энергетическом спектре

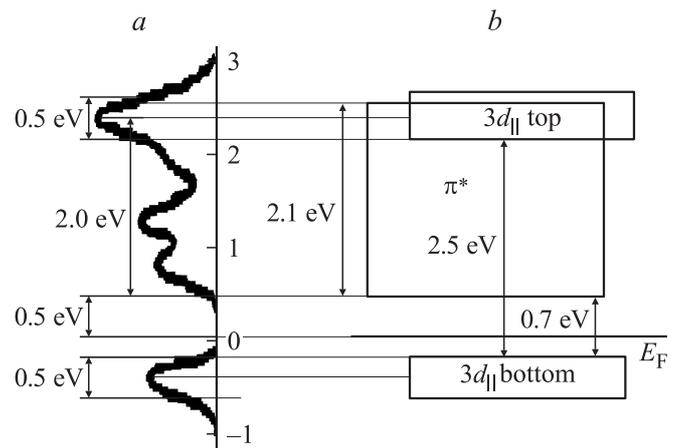


Рис. 4. Сопоставление результатов расчета [15] (а) со схемой энергетических зон для VO_2 в полупроводниковой моноклинной фазе при 300 К (b).

$3d$ -электронов VO_2 образуется щель в 0.7 эВ и что расщепление $3d_{||}$ -зоны составляет 2.5 эВ (см. рис. 4). На рис. 4 представлена рассчитанная в $G_0W_0 + \text{CONSEX}$ -приближении функция зависимости плотности электронных состояний от энергии [15] и приведенная выполненная нами идентификация пиков этой функции, позволявшая оценить энергетическую протяженность разрешенных и запрещенных зон вблизи уровня Ферми E_F . Эти же расчеты показывают, что энергетическое положение зон зависит от степени заполнения их электронами так, что при забросе электронов в свободные зоны уменьшается ширина энергетических щелей. Однако детального и последовательного механизма прохождения материала через область ФП в литературе до сих пор не приведено.

Этот существующий в данное время теоретический пробел мы намереваемся восполнить для VO_2 предлагаемой нами и описываемой ниже комплексной многостадийной концепцией ФП, которая базируется на разработке моделей основных состояний полупроводниковой и металлической фаз, приведенных в разд. 4.1 и 4.2.

4.3. Итак, конкретно для диоксида ванадия корреляционные эффекты, согласно многостадийной схеме ФП, приводят при нагреве образца к изменению энергетической щели между нижней $3d_{||}$ -подзоной и π^* -зоной от стартовой величины 0.7 эВ в сторону ее уменьшения за счет корреляционного движения зон из-за термического заброса электронов из нижней $3d_{||}$ -подзоны в π^* -зону (рис. 3, a, b). При этом возникает положительная обратная связь между шириной щели и заселенностью зон: уменьшающаяся щель способствует увеличению темпа термической генерации электронов в π^* -зону, которое в свою очередь уменьшает щель. Следует заметить, что по этой же причине верхняя $3d_{||}$ -подзона должна опускаться, хотя и более слабо. Простые оценки показывают, что термические „хвосты“ фермиевского распределения электронов по уровням энергии, являясь малыми (~ 0.030 эВ), неспособны, несмотря на уменьшение

щели, вызвать термическое разрушение димеров, необходимое для совершения структурного ФП. С учетом данного обстоятельства механизм ФП полупроводник–металл, согласно нашим представлениям, состоит в следующем.

Корреляционное взаимодействие между электронами, следуя за ростом температуры, вначале без заметного разрушения димеров постепенно сужает энергетическую щель вплоть до касания дном π^* -зоны и вершиной нижней $3d_{||}$ -подзоны уровня Ферми (рис. 3, с). При дальнейшем нагреве прохождение уровня Ферми опускающимся из-за корреляций дном π^* -зоны приводит к интенсификации переходов электронов из нижней $3d_{||}$ -подзоны в π^* -зону и тем самым к более эффективно разрушению димеров. Однако полное разрушение димеров, необходимое для совершения структурного перехода, произойдет лишь при перетекании подавляющей части электронов из $3d_{||}$ -подзоны, формирующей димеры, в π^* -зону. Это в свою очередь возможно лишь в том случае, если число состояний в π^* -зоне существенно больше, чем в нижней $3d_{||}$ -подзоне, что на практике действительно выполняется для VO_2 , так как число уровней в нижней $3d_{||}$ -подзоне равно $N/2$, а в π^* -зоне оно равно $2N$, где N — число атомов ванадия. Возникающая после касания интенсификация перетекания происходит в узком температурном интервале перед структурным ФП в металлическую фазу. Кроме понижения энергетического положения зон при их заселении электронами, корреляционное взаимодействие существенно расширяет „хвосты“ распределения электронов по уровням энергии, уменьшая величину скачка функции распределения на уровне Ферми (называемого скачком Мигдала [11]). Совместное действие интенсификации электронных процессов электронов и корреляционного расширения „хвостов“ резко облегчает разрушение димеров, эффективно выкачивая из них электроны σ -связей, принадлежащих нижней $3d_{||}$ -подзоне. При достижении критической концентрации разрушенных димеров структурный ФП в тетрагональную фазу происходит скачкообразно.

Таким образом, в данной комплексной модели ФП электронный переход Мотта, постепенно увеличивающий проводимость материала из-за корреляционного сужения запрещенной зоны, является первичным, инициируя при нагреве образца не только постепенное приближение материала к началу интервала ускоренного разрушения σ -связей димеров, но также обеспечивает и сам процесс этого ускоренного разрушения. Отметим, что сам факт начала ускоренного разрушения димеров не является моментом совершения структурного ФП. Только в момент достижения критической концентрации разрушенных димеров при температуре $T = T_c + \Delta T$ зародыш новой тетрагональной фазы в толще старой, отражая мартенситный характер ФП в VO_2 , распространяется со скоростью звука по всему нанокристаллу пленки диоксида ванадия (ΔT — температурное отступление от T_c , необходимое для формирования

жизнеспособного мартенситного зародыша новой фазы закритических размеров [16,17]). Таким образом, только в точке $T = T_c + \Delta T$ температурной шкалы происходит скачкообразный структурный ФП материала в новую тетрагональную металлическую фазу под действием сил, действующих со стороны σ -связей кислородного октаэдра и возвращающих ионы ванадия в центры этих октаэдров (рис. 3, d).

Заметим, что верхняя $3d_{||}$ -подзона благодаря структурному ФП также скачком опускается по энергии лишь на „пайерлсовскую“ величину 0.5 эВ из-за исчезновения удвоения периода одномерной цепочки. Это означает, что материал перейдет в металлическую фазу с проводимостью, осуществляющейся лишь по π^* -зоне, а по отношению к $3d_{||}$ -зоне он останется изолятором Мотта с шириной щели в 2.0 эВ. На дублетную структуру $3d_{||}$ -зоны при этой температуре указывают эксперименты по исследованию фотоэмиссионных спектров VO_2 при их возбуждении синхротронным излучением с энергией 60 эВ [12]. Предложенная концепция предсказывает, что скачкообразное (пайерлсовское) опускание верхней $3d_{||}$ -подзоны в свою очередь способно благодаря скачкообразной возросшей скорости корреляционного сужения $3d_{||}$ -зазора ускорить электронный переход Мотта изолятор–металл теперь уже по $3d_{||}$ -зоне, а именно ускорить уменьшение зазора между верхней и нижней $3d_{||}$ -подзонами от 2.0 эВ до нуля в процессе последующего нагрева материала выше T_c . Это должно привести к дополнительной металлизации образца (рис. 3, e). Последнее утверждение нуждается в дополнительной экспериментальной проверке. Тем не менее многие экспериментальные данные о трансформации спектров ультрафиолетового отражения пленки VO_2 [12] и спектров комбинационного рассеяния [9] при нагреве образца выше температуры ФП указывают на такую возможность.

Описывая обратный процесс перехода материала из металлической фазы в полупроводниковую, укажем, что при охлаждении (в интервале от $T > T_c$ до T_c) металлической фазы образца происходит термический заброс теперь уже, наоборот, электронов из π^* -зоны в нижнюю $3d_{||}$ -подзону (рис. 3). Благодаря корреляционным эффектам π^* -зона „всплывает“ по энергии, а нижняя $3d_{||}$ -подзона опускается, и в момент прохождения уровня Ферми дном $3d_{||}$ -подзоны начинается ускоренная передача в нее электронов для образования димеров. При достижении некоторой критической концентрации димеров при $T = T_c - \Delta T$ происходит, аналогично нагреву, скачкообразный структурный ФП из тетрагональной фазы в моноклинную. Одновременно с этим скачком верхняя $3d_{||}$ -подзона поднимается на 0.5 эВ. Таким образом, и в обратном процессе перехода материала из металлической в полупроводниковую фазу электронный переход инициирует структурный ФП. Дальнейшее понижение температуры сопровождается постепенным повышением положения π^* -зоны по энергии, так что ширина запрещенной зоны полупроводниковой фазы вновь

становится при комнатной температуре равной 0.7 эВ. Из сказанного следует, что электронные ФП в VO_2 являются безгистерезисными, а структурный ФП в микрокристалле VO_2 обладает термическим гистерезисом шириной $2\Delta T$, которая зависит в первую очередь от размера микрокристалла [18].

Таким образом, предлагаемая нами комплексная многостадийная схема процессов, протекающих в VO_2 при ФП, основанная на многочисленных экспериментальных фактах и фундаментальных идеях (Мотта, Пайерлса, Мигдала), может рассматриваться как очередной шаг при построении детальной картины механизма явления термического ФП полупроводник–металл в данном соединении. Кроме того, эта комплексная схема объясняет ряд специфических особенностей процесса ФП, проявляющихся при дополнительных по отношению к нагреву воздействиях на материал, таких как всестороннее сжатие, одноосная деформация, воздействие электрического поля и др. В частности далее мы приводим и интерпретируем на основании предложенной схемы результаты наших экспериментов по влиянию гидрирования пленок диоксида ванадия на характеристики ФП, что мы рассматриваем как одно из экспериментальных подтверждений справедливости предлагаемой концепции.

5. Результаты эксперимента и их интерпретации

Утверждение о первичной роли электронных процессов по отношению к структурным превращениям обосновано нами методом раздельного воздействия на энергетическое положение π^* -зоны и нижней $3d_{||}$ -подзоны с помощью селективного заполнения π^* -зоны электронами доноров: легирование пленок VO_2 водородом сильно влияет на положение π^* -зоны и тем самым на температуру T_c термического ФП, понижая ее на 10–15°C.

Нами использовались тонкие (1000 Å) пленки диоксида ванадия, синтезированные на ситалловой подложке толщиной 0.5 мм и площадью $40 \times 60 \text{ мм}^2$ с буферным алюминиевым подслоем толщиной 400 Å. Температурная зависимость коэффициента отражения регистрировалась на длине волны 1.4 мкм. Гидрирование пленок осуществлялось выдержкой образцов в горячей глицерине при $T = 100^\circ\text{C}$ в течение 1–90 мин. Степень их гидрирования контролировалась по интенсивности первого интерференционного максимума на длине волны 4800 Å интерферометра Фабри–Перо, который представляла собой структура (пленка VO_2) + (Al-подслой) [19].

На рис. 5 представлены петли термического гистерезиса коэффициента отражения R пленки при различной степени гидрирования. Напомним, что петля термического гистерезиса при совершении ФП полупроводник–металл в пленке VO_2 формируется из элементарных петель большого числа нанокристаллитов, различающихся по размерам, стехиометрии и степени адгезии к подложке. Из-за малых размеров кристаллитов (30–100 нм)

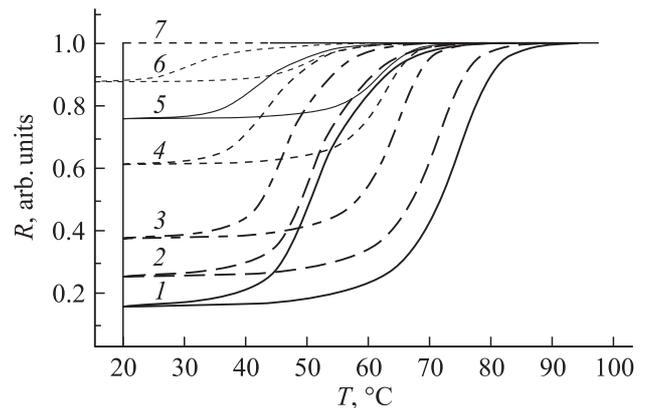


Рис. 5. Эволюция петель термического гистерезиса коэффициента отражения пленки VO_2 при увеличении (1 → 7) степени ее гидрирования (1 — негидрированная пленка, 7 — максимальная степень гидрирования).

ширины элементарных петель составляют 10–15°C. По указанным причинам суммарная петля термического гистерезиса пленки имеет большую ширину (10–15°C), ветви имеют большую протяженность, а сама петля имеет сложную форму. С учетом сказанного можно с достаточной степенью определенности судить о T_c и амплитуде скачка коэффициента отражения R .

Как следует из рис. 5, с увеличением степени гидрирования (кривые 1 → 7) скачок коэффициента отражения R при ФП уменьшается, максимальное значение коэффициента отражения, соответствующее металлической фазе, остается неизменным, а петля термического гистерезиса сдвигается в сторону низких температур. Кроме того, заметим, что при максимальной степени гидрирования величина коэффициента отражения достигает своего предельного значения, равного коэффициенту отражения пленки VO_2 в термически металлизированном состоянии, а петля гистерезиса коэффициента отражения при этом отсутствует. Дадим интерпретацию описанных экспериментов на основе изложенной выше концепции механизма ФП.

Заполнение π^* -зоны электронами доноров — ионов водорода, внедренных в кристаллическую решетку, приводят к уменьшению энергетической щели за счет корреляционного опускания по энергии только лишь π^* -зоны, оставляя неизменным энергетическое положение нижней $3d_{||}$ -подзоны из-за ее практически максимального заполнения электронами (рис. 6, а). Это опускание приводит уже при комнатной температуре к увеличению оптического коэффициента отражения пленки. Поэтому петля термического гистерезиса коэффициента отражения стартует при 20°C с нового более высокого исходного уровня. При повышении температуры образца в процессе исследования петли гистерезиса начинается термический заброс электронов в π^* -зону, которая при своем опускании по энергии инициирует, согласно предложенной схеме, структурный ФП (рис. 6, б). Однако

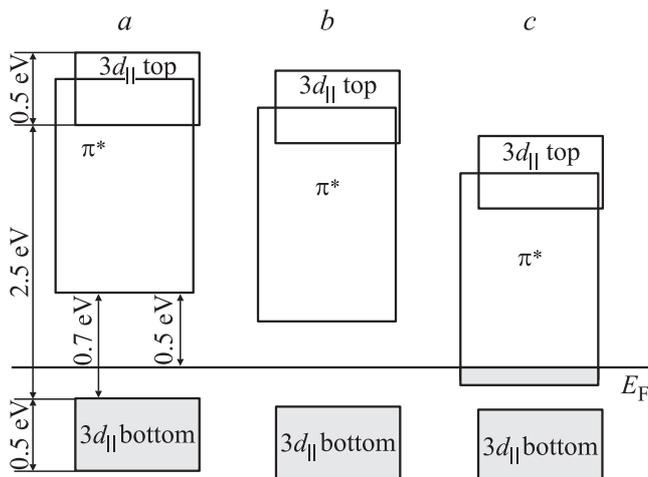


Рис. 6. Схема энергетических зон VO_2 : *a* — негидрированная пленка, *b* — слабая степень гидрирования, *c* — сильная степень гидрирования.

температура этой инициализации оказывается меньшей, чем в негидрированном образце, из-за влияния на положение π^* -зоны заброшенных в нее электронов доноров. Вследствие этого нагревная ветвь петли гистерезиса смещается в низкотемпературную область. Подобным же образом мы можем интерпретировать смещение (также в низкотемпературную область) охлаждающей ветви петли при обратном переходе материала из металлической в полупроводниковую фазу. Очевидно, что увеличение степени гидрирования приводит к дальнейшему смещению положения петли в область низких температур, т.е. к уменьшению критической температуры ФП и приближению стартового уровня петли гистерезиса коэффициента отражения к его значению, совпадающему со значением для металлической фазы. Особый интерес вызывает предельный случай (линия 7), соответствующий максимальной степени гидрирования, когда при комнатной температуре коэффициент отражения совпадает с его значением для металлической фазы. Этот случай (рис. 6, *c*) интерпретируется нами как образование при комнатной температуре с помощью гидрирования стабильной металлической фазы моноклинной симметрии. Факт наличия моноклинной симметрии был подтвержден анализом спектров комбинационного рассеяния света [19].

6. Заключение

В настоящей работе последовательно изложена комплексная концепция ФП полупроводник–металл в VO_2 , включающая в себя в виде составных элементов переходы Пайерлса и Мотта. Она основана, во-первых, на относительно простом, но должным образом модифицированном представлении о диоксиде ванадия как о наборе одномерных водородоподобных цепочек ионов и,

во-вторых, дополнена учетом эффекта корреляционного взаимодействия электронов, требующего многочастичного описания. Таким образом, несмотря на сравнительную простоту главных посылок, заложенных в основу предлагаемой концепции, детальная картина протекающих при ФП процессов в совокупности оказывается весьма сложной. Так, даже при комнатной температуре исходное состояние материала представляет собой одновременно как „корреляционный изолятор Мотта“ по $3d_{\parallel}$ -зоне со щелью 2.0 эВ, так и полупроводник Пайерлса по $3d_{\parallel}$ -зоне со щелью 0.5 эВ, существование которого определяется наличием димеризации в одномерной цепочке. Описанная картина структуры основного состояния материала усложняется наличием π^* -зоны, по энергии располагающейся между $3d_{\parallel}$ -подзонами на расстоянии 0.7 эВ от нижней заполненной $3d_{\parallel}$ -подзоны. Картина еще более усложняется при рассмотрении ее трансформации в процессе нагрева: электронный ФП, определяемый опусканием π^* -зоны, инициирует структурный ФП, определяемый распадом димеров, который в свою очередь может быть стартовой позицией для последующего электронного ФП, определяемого опусканием верхней $3d_{\parallel}$ -подзоны. Поэтому неудивительно, что в процессе изучения ФП полупроводник–металл в VO_2 с момента его открытия Морином [20] ведутся непрекращающиеся дискуссии о его природе: Мотт или Пайерлс? [21].

Список литературы

- [1] C. Kübler, H. Ehrke, R. Huber, R. Lopez, A. Halabica, R.E. Haglung, jr., A. Leitenstorfer. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 116 401 (2007).
- [2] Hyun-Tak Kim, Yong-Wook Lee, Bong-Jun Kim, Byung-Gyu Chae, Sun Jin Yun, Kwang-Yong Kang, Kang-Jeon Han, Ki-Ju Yee, Yong-Sik Lim. *arXiv: cond-mat/0608085v1 [cond-mat.str-el]* № 3, 1 (2006).
- [3] F. Cilento, C. Giannetti, G. Ferrini, S.D. Conte, T. Sala, G. Coslovich, M. Rini, A. Cavalleri, F. Parmigiani. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 021 102 (2010).
- [4] D.A. Mazurenko, R. Kerst, J.I. Dijkhuis, A.V. Akimov, V.G. Colubev, A.A. Kaplyanskiy, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 041 114 (2005).
- [5] A.C. Jones, S. Berweger, J. Wei, D. Cobden, M.B. Raschke. *Nano Lett.*, **10**, 1574 (2010).
- [6] J. Wei, Z. Wang, W. Chen, D.H. Cobden. *Nature. Nanotechnology*, **4**, 420 (2009).
- [7] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 266 402 (2007); I.-B. Sohrab. *Cond-mat.mtrl-sci*, *arXiv: 1002.2589*, v. 2, 23 Mar (2010).
- [8] А.В. Ильинский, В.М. Капралова, Е.Б. Шадрин. *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ*, **6**, 103 (2008).
- [9] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, G. Wolf, F.A. Chudnovsky, E.I. Terukov. *Vanadium dioxide* (Berlin, Academy-Verlag, 1983).
- [10] Д. Марел, Д.С. Кеттл, Д. Тендер. *Теория валентности* (М., Мир, 1968).
- [11] С.В. Вонсовский, М.И. Кацнельсон. *Квантовая физика твердого тела* (М., Наука, 1983).

- [12] 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).
- [13] C. Koethe, Z. Hu, M.W. Haverkort, C. Schüßler-Langeheine, F. Venturini, N.B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 116402 (2006).
- [14] Н.Ф. Мотт. *Переходы металл-изолятор* (М., Наука, 1979).
- [15] H. Jiang, R.I. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, **82**, 045108 (2010).
- [16] А.Л. Ройтбурд. *УФН*, **113**, 69 (1974).
- [17] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Щедрин. *ФТТ*, **48** (5), 874 (2006).
- [18] А.В. Ильинский, Ф. Сильва-Андрате, С.Д. Ханин, В.А. Климов, И.О. Тимофеева, Е.Б. Шадрин. *ЖТФ*, **72** (9), 67 (2002).
- [19] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. *ФТП*, **45** (9), 1197 (2011).
- [20] F.J. Morin. *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 34 (1959).
- [21] R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, Ph.B. Allen. *Phys. Rev. Lett.*, **72** (21), 3389 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

Phase transition and correlation effects in vanadium dioxide

A.V. Ilinskiy, O.E. Kvashenkina, E.B. Shadrin

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The complex concept of multistage process of thermal semiconductor–metal phase transition in vanadium dioxide is offered. According to this mechanism, the phase transition consists of three stages: two stages occurring in system of strong correlated electrons and one stage according to transformation of lattice symmetry. These stages can be separately initiated with help of hydrogenisation of polycrystalline VO₂-film which selectively influences on the various stages of transition process.