

## Природа электронной составляющей термического фазового перехода в пленках VO<sub>2</sub>

© А.В. Ильинский\*, О.Е. Квашенкина<sup>†</sup>, Е.Б. Шадрин\*<sup>¶</sup>

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

<sup>†</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 21 февраля 2012 г. Принята к печати 7 марта 2012 г.)

Методом построения полной сетки частных петель гистерезиса и ступенчатого нагрева и охлаждения пленок диоксида ванадия установлено, что термический фазовый переход полупроводник–металл в диоксиде ванадия является многостадийным процессом. Показано, что переход состоит из двух различных по своей природе переходов: электронного и структурного. Оба перехода протекают одновременно и взаимно инициируют друг друга в широком температурном интервале. А именно в интервале 0–140°C совершается непрерывный электронный переход, тогда как в интервале 20–80°C совершается серия скачкообразных структурных фазовых превращений в нанокристаллитах пленки при различных фиксированных температурах. Температуры структурных превращений связаны с размерами нанокристаллитов. Сконструирована принципиально новая форма элементарной петли гистерезиса индивидуального нанокристаллита. Проанализированы свойства частных петель гистерезиса отражательной способности пленки VO<sub>2</sub>, и на основе анализа выявлена и исследована электронная составляющая фазового перехода полупроводник–металл.

### 1. Введение

Диоксид ванадия является модельным объектом для изучения межэлектронных корреляций в твердых телах, демонстрируя, благодаря наличию таких корреляций, ряд уникальных физических свойств. Понимание и описание электронных корреляций, вообще, является одним из интереснейших вопросов современной физики твердого тела и, в частности, такого ее раздела, как физика сильно коррелированных материалов [1].

Отметим, что для диоксида ванадия уже несколько десятилетий обсуждается вопрос о механизме фазового перехода (ФП) полупроводник–металл. Принципиальной здесь остается дилемма, наиболее кратко формулируемая как „Мотт или Пайерлс?“. Идет дискуссия [2–5] о том, какую роль в данном фазовом превращении играют электронный переход Мотта [6–8], структурный переход Пайерлса [6–8] и каково соотношение их вкладов в общую энергетику процесса фазового превращения. Проблема заключается в том, что в случае термического фазового превращения эти переходы настолько тесно связаны друг с другом, что без специальных экспериментов разделить их невозможно. В частности, в работах [9,10] экспериментально обоснована идея, согласно которой при повышении температуры кристаллического образца VO<sub>2</sub> в области температур от комнатной до критической температуры  $T_c = 67^\circ\text{C}$  (температуры равновесия моноклинной и тетрагональной фаз) совершается непрерывный по температуре электронный переход Мотта, инициирующий в макрокристалле VO<sub>2</sub> структурный ФП при  $T = T_c = 67^\circ\text{C}$ . При этой температуре в макроскопическом монокристалле скачком меняется симметрия кристаллической решетки от моноклинной (*M*-фазы) до тетрагональной, рутильной (*R*-фазы). Скачком увеличи-

вается на несколько порядков также и электропроводность материала, поскольку моноклинная фаза является полупроводниковой, а тетрагональная — металлической. Затем при дальнейшем росте температуры в области  $T > T_c$  наступает заключительная стадия совершения перехода Мотта. Однако эта стадия при повышении температуры в экспериментах на поликристаллических образцах, использованных как в работах [9,10], так и в настоящей работе, проявляется не в своем естественном неискаженном виде, а в виде весьма специфическом. Специфика связана с тем, что в пленочном образце VO<sub>2</sub> наряду с непрерывным переходом Мотта происходит серия скачкообразных структурных фазовых превращений, температуры  $T_i$  которых в каждом отдельном кристаллите (зерне) пленки отличаются друг от друга сдвигом от  $T_c$  на величину  $\Delta T_i$  ( $T_i = T_c + \Delta T_i$ ). Величина  $\Delta T_i$  обратно пропорциональна квадратному корню из среднего поперечника зерна [11]. Кроме того, переход Мотта затруднен для наблюдения возможным разбросом температур  $T_c$ . Будучи затенен указанными структурными превращениями, переход Мотта тем не менее все же проявляется в неискаженном виде в узких (2–3°C) температурных интервалах, соответствующих начальным участкам частных петель гистерезиса, стартующих от различных точек ветвей главной петли гистерезиса. Так, переход Мотта проявляет себя на начальных этапах охлаждения образца от любой температурной точки нагревной ветви главной петли гистерезиса в интервале, простирающемся вплоть до температуры  $T_i = T_c - \Delta T_i$ , т.е. до совершения обратного структурного ФП. То же можно сказать о начальном этапе нагрева от любой охлаждающей ветви главной петли гистерезиса.

В данной работе экспериментально изучены и математически смоделированы механизмы последовательных стадий совершения термического ФП полупроводник–металл в направлениях повышения и понижения тем-

<sup>¶</sup> E-mail: shadr@solid.ioffe.ru

пературы. При этом внимание акцентируется на том, что структурный ФП обладает термическим гистерезисом, тогда как электронный ФП им не обладает. На основе предложенной в [10] авторами настоящей работы схемы процессов ФП в данной работе реализованы специальные эксперименты, анализ результатов которых позволяет осуществить разделение этих процессов на ряд стадий, последовательно располагающихся на шкале температур. Каждая из этих стадий представляет собой либо чисто электронный ФП, либо включает в себя оба типа ФП, взаимно инициирующие друг друга. Экспериментально определены области температур, в которых протекают эти стадии.

## 2. Кристаллическая структура диоксида ванадия

Диоксид ванадия — кристаллический материал, испытывающий ФП первого рода полупроводник–металл [7,8]. При температуре выше критической  $T_c = 67^\circ\text{C}$  он представляет собой металл с тетрагональной симметрией решетки. Элементарная ячейка решетки содержит 2 атома ванадия и 4 атома кислорода. Тетрагональная рутильная  $R$ -фаза содержит множество параллельных рутильной оси  $C_R$  квазиодномерных цепочек ионов ванадия, каждый из которых расположен в центре кислородного октаэдра (рис. 1). На этом рисунке приведены 2 альтернированные цепочки, которые отличаются взаимно перпендикулярной ориентацией кислородных октаэдров.

При комнатной температуре ( $T < T_c$ ) кристаллическая решетка находится в моноклинной фазе. Она характеризуется тем, что соседние атомы ванадия, объединив в  $\sigma$ -связь свои локализованные на  $d$ -орбиталях электроны (единственные электроны, свободные от участия в формировании октаэдрического каркаса), образуют пары или димеры („спаривание“ ионов ванадия) и тем самым искажают кристаллическую решетку, понижая ее симметрию от тетрагональной до моноклинной, одновременно удваивая период решетки вдоль оси  $C_R$ .

На рис. 1 представлена также схема не участвующих в гибридизации  $d$ -орбиталей иона ванадия, центрированного в основании кислородного октаэдра тетрагональной фазы  $\text{VO}_2$ . Орбитали  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  атома ванадия оказываются практически пустыми, так как расположены по энергии выше  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали из-за воздействия орторомбической части кристаллического поля. Взаимодействие  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталей с  $p_z$ -орбиталями ионов кислорода ведет к образованию координационных (донорно-акцепторных)  $\pi$ -связей и соответственно образованию в макроскопическом кристалле  $\pi$ - и  $\pi^*$ -зон, формирующихся из связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей.  $\pi^*$ -зона, образованная из разрыхляющих  $\pi^*$ -орбиталей, является практически пустой в моноклинной фазе (при комнатной температуре), будучи отделена от ближайшей к ней заполненной зоны зазором 0.7 эВ [12]. Орбиталь  $d_{x^2-y^2}$  иона

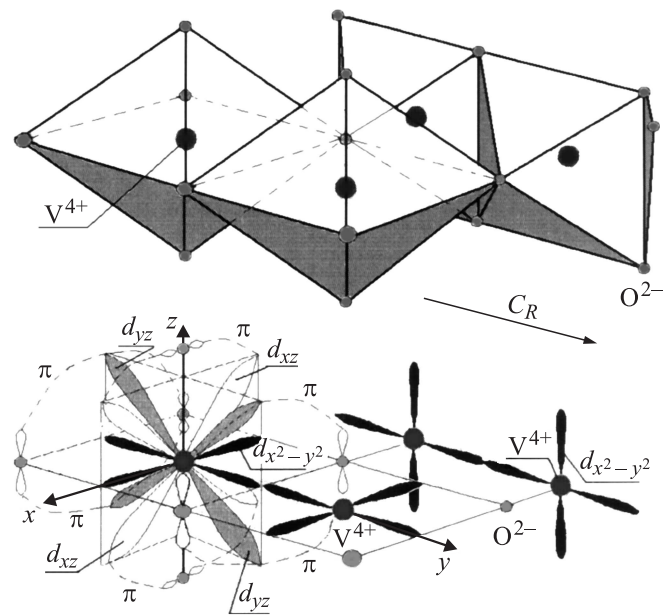
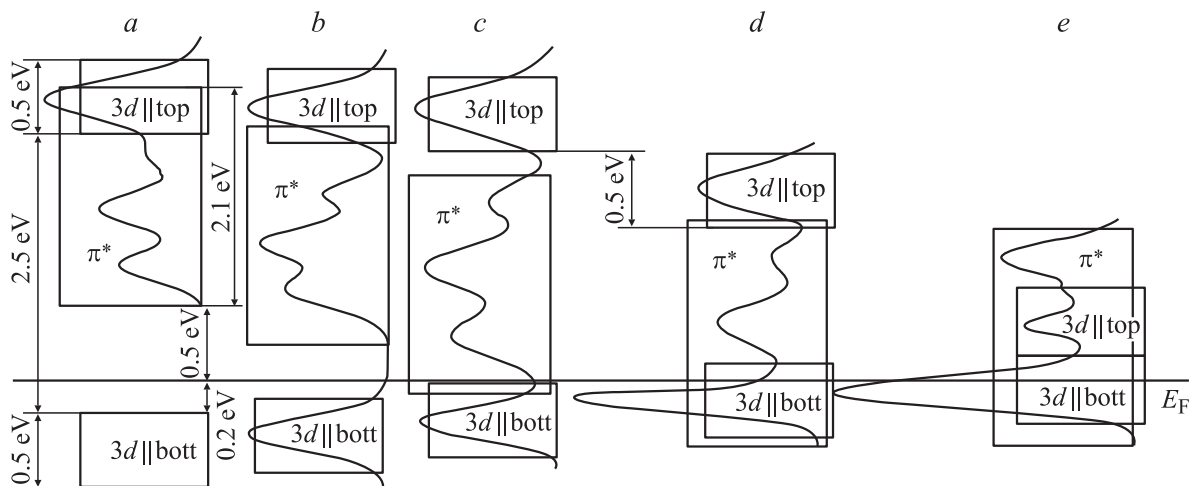


Рис. 1. Кристаллическая структура и схема  $d$ -орбиталей иона ванадия тетрагональной фазы диоксида ванадия. Ось  $y$  направлена вдоль цепочки атомов ванадия и рутильной оси  $C_R$ .

ванадия располагается в плоскости основания кислородного октаэдра и не образует связей с орбиталями ионов кислорода из-за нулевой величины интеграла перекрытия с ними [13]. Однако в результате перекрытия этой орбитали с подобной ей орбиталью атома ванадия, расположенного в центре основания соседнего октаэдра, в энергетическом спектре диоксида ванадия появляется дополнительная  $3d_{||}$ -зона, расщепленная в низкотемпературной (моноклинной) фазе на 2 подзоны. Нижняя из этих подзон почти полностью заполнена электронами, а верхняя, отделенная от нижней зазором 2.5 эВ, — практически пуста и находится, как показывает эксперимент [12,14], намного ( $\sim 2.3$  эВ) выше уровня Ферми.

На рис. 2 представлена схема электронных зон диоксида ванадия. Отметим, что в моноклинной фазе вдоль оси  $C_R$  (вдоль цепочки ионов ванадия) внутри пар соседних ионов ванадия возникают насыщенные  $\sigma$ -связи. Эти связи могут быть разрушены либо термически при достижении критической температуры, либо в результате надбарьерной (а возможно, и туннельной) перекачки электронов из  $\sigma$ -связей V–V-пары в другие резервуары, что будет подробнее обсуждаться далее. Возникновение сил, способствующих спариванию ионов ванадия вдоль оси  $C_R$  (рис. 1), несмотря на противодействие сил со стороны кислородного каркаса, является основным фактором, определяющим совершение структурного перехода диоксида ванадия из тетрагональной высокотемпературной фазы в моноклинную низкотемпературную фазу.

Согласно рентгеновским данным [7], расстояние между ионами ванадия внутри пары заметно меньше, чем



**Рис. 2.** Схема положения энергетических зон в диоксиде ванадия при различных температурах в области термического фазового перехода полупроводник–металл: *a* — комнатная температура  $T = 20^\circ\text{C}$ , *b* —  $T = T_c$ , *c* —  $T = T_c + \Delta T$ ; непосредственно перед структурным ФП, *d* —  $T = T_c + \Delta T$ , непосредственно после структурного ФП, *e* — высокая температура  $T = 200^\circ\text{C}$ .

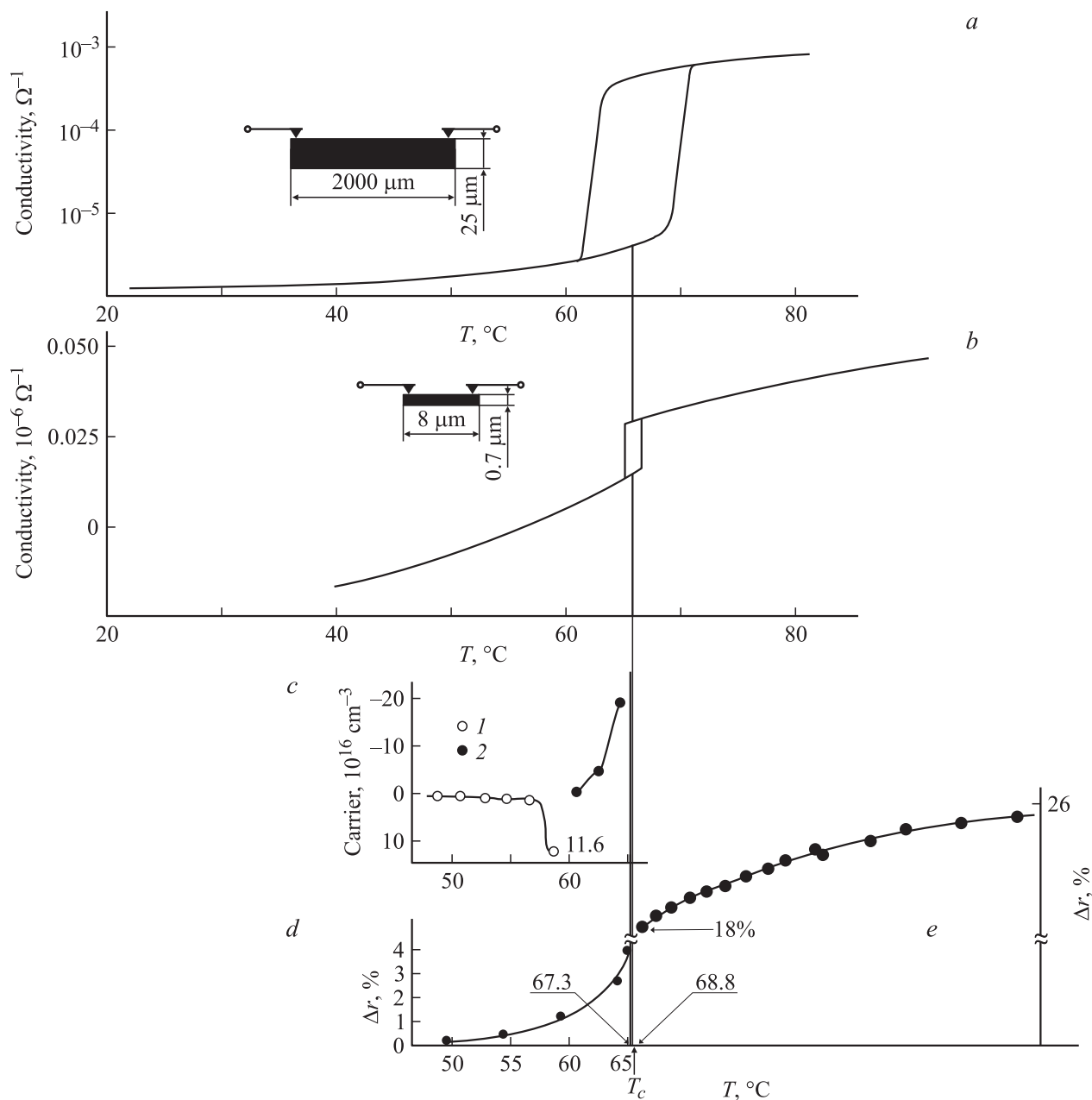
расстояние между парами. Кроме „спаривания“ (димеризации), имеет место также „твистование“ атомов ванадия в паре, т.е. их смещение в направлениях, перпендикулярных основаниям кислородных октаэдров. В соседних октаэдрах направления смещений противоположны. Сказанное означает, что твистование представляет собой поворот каждого димера вокруг оси, совпадающей с общим ребром оснований соседних октаэдров. Указанные факторы удваивают период решетки цепочки атомов ванадия моноклинной фазы вдоль оси  $C_R$  по сравнению с периодом решетки тетрагональной фазы.

Как было указано, для монокристалла диоксида ванадия структурный ФП из моноклинной фазы в тетрагональную происходит вблизи температуры  $T_c = 67^\circ\text{C}$ . Однако простые оценки показывают, что „хвосты“ фермиевского распределения электронов по уровням энергии (порядка 30 мэВ), определяющие уход носителей из нижней  $3d_{||}$ -подзоны путем заброса их в  $\pi^*$ -зону и тем самым разрушение  $\sigma$ -связей димеров, не способны при ширине энергетической щели в  $E_g = 0.7$  эВ вызвать разрушение критического числа  $\sigma$ -связей димеров, необходимого для возврата ионов V в центре оснований октаэдров, т.е. совершения структурного ФП в тетрагональную фазу. Тем не менее при  $T_c > 67^\circ\text{C}$  структурный ФП совершается, а необходимая для разрушения  $\sigma$ -связей димеров тепловая энергия составляет 4700 Дж/мол [7], т.е. всего лишь 50 мэВ на один димер, что близко к значению 30 мэВ.

Причина разрушения  $\sigma$ -связей, которая будет детально обсуждена далее, состоит в том, что энергетический зазор между  $\pi^*$ -зоной и нижней  $3d_{||}$ -подзоной в непосредственной близости от  $T_c$  равен не 0.7 эВ, как это имеет место при комнатной температуре, а равен нескольким десяткам мэВ или менее, что и обеспечивает эффективный переброс электронов между зонами. Так, по данным работы [15], вблизи  $T_c$  он равен 0.042 эВ,

как показывают прямые измерения спектра оптического отражения  $\text{VO}_2$ . Причина уменьшения зазора состоит в том, что при приближении температуры образца к  $T_c$  корреляционное взаимодействие между электронами приводит к опусканию  $\pi^*$ -зоны при ее заселении, уменьшая щель в электронном спектре вплоть до нулевого значения. В таком состоянии уже сколь угодно малые термические флуктуации способны привести к разрушению димеров. В рамках подобной схемы энергия в 30 мэВ, приходящаяся в среднем на один димер и требуемая для совершения структурного ФП, представляет собой энергию, необходимую для резонансной перекачки в  $\pi^*$ -зону электронов из  $\sigma$ -связей V-V-димеров (т.е. электронов из нижней  $3d_{||}$ -подзоны) лишь через „симметричный“ барьер между этой зоной и  $\pi^*$ -резервуаром, которые перекрываются на энергетической шкале.

Таким образом, детальный анализ показывает, что механизм перехода  $\text{VO}_2$  из моноклинной фазы в тетрагональную весьма специфичен, носит комплексный мотт–пайерлсовский характер и не может быть прояснен путем простого выбора одного из альтернативных вариантов „теория Мотта или теория Пайерлса“. Детальная картина ФП полупроводник–металл, реально отражающая, как мы полагаем, существо протекающих при ФП процессов, подробно изложена в нашей предыдущей работе [10]. Предложенная нами в этой работе принципиально новую методику построения элементарной петли гистерезиса отдельного нанокристаллита пленки  $\text{VO}_2$ . Это в свою очередь открыло возможность моделирования главной петли гистерезиса ансамбля нанокристаллитов на существенно иной основе, позволяющей единым образом объяснить не только наши данные, но и результаты экспериментов, полученных другими авторами. Кроме того, сравнение результатов подобного моделирования с результатами специальным образом проведенных нами экспериментов позволило



**Рис. 3.** Для диоксида ванадия температурные зависимости: *a* — проводимости микрокристаллита [16], *b* — проводимости нанокристаллита [17], *c* — концентрации основных носителей (дырок при  $T < 60^\circ\text{C}$  (1) и электронов (2) при  $T > 60^\circ\text{C}$ ) [18], *d* — изменений коэффициента отражения моноклинной фазы [19], *e* — изменений коэффициента отражения тетрагональной фазы [20].

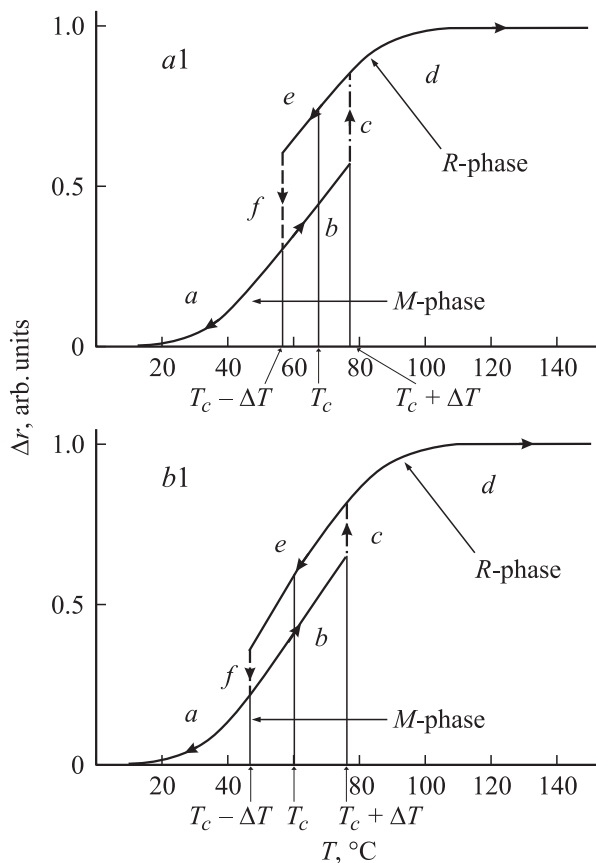
решить фундаментальную задачу, а именно выделить в неискаженном виде электронную составляющую ФП полупроводник–металл.

### 3. Результаты и обсуждение

Для выделения электронной составляющей ФП в первую очередь необходимо построить температурную зависимость изменений  $\Delta r(T)$  коэффициента отражения отдельного нанокристаллита в широком интервале.

#### 3.1. Методика построения элементарной петли термического гистерезиса коэффициента отражения отдельного нанокристаллита VO<sub>2</sub>

Разработка серии экспериментов, направленных на выделение электронной составляющей ФП, осуществлена нами путем построения новой формы элементарной петли термического гистерезиса отдельного нанокристаллита VO<sub>2</sub>. Для этого мы выполнили интерпретацию литературных [16–20] и полученных нами [9]



**Рис. 4.** Элементарные петли гистерезиса отдельного нанокристаллита, ветви которых построены по формулам (1), (2).  $a1$  —  $T_c = 67^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 60^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 20^\circ\text{C}$ ,  $h = 0.4$ ;  $b1$  —  $T_c = 60^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 60^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 20^\circ\text{C}$ ,  $h = 0.2$ .

экспериментальных данных на основе схемы температурной трансформации энергетических зон диоксида ванадия при ФП, предложенной нами в предыдущей работе [10] (рис. 2). В данной работе схема зон дополнена применением к ней результатов теоретической работы [21], дающей описание температурной трансформации функции плотности состояний в зонах. Это применение было выполнено нами в предположении слабой зависимости вида функции распределения плотности состояний от заселенности зон. Обращает на себя внимание то, что предлагаемая нами в развитие результатов [21] простая схема температурной трансформации функции распределения плотности состояний дает резкий рост этой плотности вблизи уровня Ферми при приближении к  $T_c$  (рис. 2). Данный результат подтверждает ранние расчеты, выполненные кластерными методами [22], согласно которым  $\text{VO}_2$  является единственным окислом из ряда Магнели с чрезвычайно высокой плотностью электронных состояний на уровне Ферми в металлическом состоянии.

На рис. 3 приведены имеющиеся в литературе данные экспериментов по исследованию температурных зависимостей проводимости, концентрации носителей заряда и коэффициента отражения  $\text{VO}_2$  [16–20], анализ которых

позволяет обосновать предлагаемую новую форму элементарной петли гистерезиса коэффициента отражения отдельного нанокристаллита. На рис. 4 представлен результат проведенного анализа, а именно температурная зависимость изменения коэффициента отражения  $\Delta r(T)$  отдельного нанокристаллита (элементарная петля), построенная на основе предложенной нами в работе [10] концепции ФП. Детали процедуры построения отдельных участков функции  $\Delta r(T)$  изложены далее в пп. 3.1.1–3.1.4.

### 3.1.1. Температурный интервал $T < T_c$ (интервалы $a$ – $b$ на рис. 2).

В нашей концепции ФП мы исходим из того, что при комнатной температуре диоксид ванадия представляет собой „смешанный“ мотт-пайерлсовский изолятор с  $3d_{||}$ -зоной, расщепленной на две подзоны, зазор между которыми равен 2.5 эВ. Вследствие наличия многочастичных связанных электронных состояний, т. е. корреляционных эффектов,  $3d_{||}$ -зона расщеплена на 2 подзоны с энергетическим зазором между ними, равным 2.0 эВ. Реальная ширина зазора больше этой величины за счет дополнительного расщепления, вызванного удвоением периода решетки при димеризации ионов ванадия вдоль оси  $C_R$  в области температур  $T < T_c$  (моноклинная фаза). Описанная схема энергетических зон моноклинной фазы  $\text{VO}_2$  дополнительно усложнена тем, что  $\pi^*$ -зона разрешенных энергий попадает внутрь широкой зоны 2.5 эВ запрещенных энергий, частично перекрываясь при  $20^\circ\text{C}$  с верхней  $3d_{||}$ -подзоной (рис. 2,  $a$ ) [12,14]. Энергетическая щель между дном  $\pi^*$ -зоны и потолком нижней  $3d_{||}$ -подзоны составляет при комнатной температуре величину 0.7 эВ. При такой величине щели концентрация равновесных носителей заряда обоих знаков весьма мала.

С ростом температуры от комнатной до  $58^\circ\text{C}$  концентрация носителей заряда растет, по-прежнему оставаясь малой. Зарегистрировать этот рост можно лишь при помощи чувствительной экспериментальной методики, каковой является, например, прецизионное измерение электрической проводимости образца. Экспериментальные результаты [16,17], представленные на рис. 3,  $a$  и  $b$ , свидетельствуют о низкой проводимости монокристаллов  $\text{VO}_2$  и весьма слабом ее увеличении в указанном температурном интервале.

На рис. 3,  $c$  представлена экспериментально измеренная температурная зависимость концентрации основных носителей заряда — дырок ( $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) (символы  $I$ ), которая в температурном интервале  $20$ – $58^\circ\text{C}$  слабо увеличивается с ростом  $T$  [5,18]. Мы полагаем, что присутствие дырок в качестве основных носителей заряда в этом интервале обусловлено термической ионизацией акцепторных примесей, которые всегда неконтролируемо присутствуют в  $\text{VO}_2$ , поскольку диоксид ванадия синтезируется путем окисления промышленного металлического ванадия или проведением химических реакций на основе его соединений. Промышленный металлический

V содержит лишь 99.90% чистого V. В промышленных слитках V обнаруживаются такие примеси, как K, Na, Ca, Mn, Cr, Al, Fe, Ti [23], большинство из которых является акцепторами. Мелкие акцепторы при комнатной температуре практически полностью ионизованы, и потому концентрация дырок слабо зависит от температуры.

В точке  $T \approx 58^\circ\text{C}$  наблюдается резкое (десятикратное) возрастание концентрации дырок по сравнению с их концентрацией при комнатной температуре (рис. 3, *c*). Такое возрастание означает, что в данной температурной точке происходит резкое возрастание концентрации разрушенных  $\sigma$ -связей V–V-димеров, являющихся поставщиком электронов либо в  $\pi^*$ -зону, либо на уровни акцепторов, т.е. уход электронов из нижней  $3d_{||}$ -подзоны. Эксперимент показывает, что в  $\pi^*$ -зоне эти электроны не появляются, так как концентрация электронов в этой зоне, по данным работ [18] (см. рис. 3, *c*), при  $58^\circ\text{C}$  по-прежнему остается ниже порога регистрации, т.е. очень малой по сравнению с концентрацией дырок при комнатной температуре. Отсутствие электронов в  $\pi^*$ -зоне в этой температурной точке ( $58^\circ\text{C}$ ) означает, что электроны, выброшенные из нижней  $3d_{||}$ -подзоны, захватываются более глубокими акцепторами. Дальнейшее повышение температуры от  $60^\circ\text{C}$  до  $T_c$  сопровождается, во-первых, сменой знака основных носителей заряда и, во-вторых, многократным возрастанием концентрации электронов в  $\pi^*$ -зоне. Смена знака основных носителей обусловлена высокой подвижностью электронов и низкой подвижностью дырок в диоксиде ванадия [7], а резкий рост концентрации электронов в интервале  $60\text{--}67^\circ\text{C}$  свидетельствует, по нашему мнению, о взаимном сближении нижней  $3d_{||}$ -подзоны и  $\pi^*$ -зоны благодаря корреляционным эффектам, т.е. о приближении их с противоположных сторон к уровню Ферми и соответственно уменьшению щели до величины, меньшей 30 мэВ. Сказанное поясняется рис. 2, *b*.

На рис. 3, *d* представлена экспериментальная зависимость коэффициента отражения нанокристалла VO<sub>2</sub> для температурного интервала  $60\text{--}67^\circ\text{C}$  [19]. Эти данные также свидетельствуют о резком росте концентрации электронов в  $\pi^*$ -зоне в указанном интервале. Исследования роста коэффициента отражения выполнены в ближней инфракрасной (ИК) области спектра ( $\lambda = 1.0\text{--}1.5$  мкм), т.е. вблизи края фундаментального поглощения монокристалла VO<sub>2</sub>, который соответствует длине волны 0.9 мкм. В связи с этим абсолютное значение коэффициента отражения, определяемое межзонными переходами, составляет значительную величину ( $r = 25\%$ ). Отметим, что на рис. 3, *d* приведены не абсолютные, а относительные изменения  $\Delta r$  коэффициента отражения, определяемые только ростом концентрации свободных электронов в  $\pi^*$ -зоне. О корреляционном сужении запрещенной зоны дополнительно свидетельствуют: сверхлинейность температурной зависимости концентрации  $\pi^*$ -электронов и данные по измерению

температурной зависимости спектров пропускания пленок VO<sub>2</sub> [15].

Заметим, что по мере роста температуры увеличивающийся термический заброс электронов в верхнюю  $3d_{||}$ -подзону постепенно уменьшает также и энергетический зазор 2.5 эВ между верхней и нижней  $3d_{||}$ -подзонами благодаря тем же „корреляционным“ причинам, хотя и делает это намного менее эффективно, чем для зазора 0.7 эВ [12].

Из сказанного вытекает, что изменение коэффициента отражения микрокристалла в области длин волн вблизи 1.5 мкм, следуя за ростом концентрации  $\pi^*$ -электронов, постепенно увеличивается с ростом температуры, что представлено для  $\Delta r$  на рис. 4 отрезком *a*. Изменение концентрации дырок в нижней  $3d_{||}$ -подзоне не вносит заметного вклада в изменение коэффициента отражения, так как эффективная масса дырок  $m_{3d_{||}} = 60m_0$ , тогда как эффективная масса электронов в  $\pi^*$ -зоне  $m_{\pi^*} = 3m_0$  [20].

Таким образом, растущая при нагреве концентрация свободных  $\pi^*$ -электронов постепенно все эффективнее экранирует корреляционное взаимодействие между электронами и одновременно постепенно сужает энергетическую щель вплоть до касания уровня Ферми дном  $\pi^*$ -зоны и вершиной нижней  $3d_{||}$ -подзоны (рис. 2, *b*). На начальном этапе этот процесс не сопровождается заметным увеличением числа разрушенных  $\sigma$ -связей V–V-димеров, так как перекачка электронов заторможена сложным ходом функции плотности состояний в нижней  $3d_{||}$ - и  $\pi^*$ -зонах (рис. 2) [21]. При дальнейшем нагреве усиление перекрытия зон, сопровождающее прохождение уровня Ферми опускающимся из-за упомянутых выше корреляционных эффектов дном  $\pi^*$ -зоны и поднимающейся ей навстречу вершиной нижней  $3d_{||}$ -подзоны, приводит к интенсификации переходов электронов из нижней  $3d_{||}$ -подзоны в  $\pi^*$ -зону и тем самым к более эффективному росту концентрации электронов в ней. При температуре, соответствующей сильному перекрытию нижней  $3d_{||}$ - и  $\pi^*$ -зон, т.е. в непосредственной близости от  $T_c$ , возникает высокопроводящее состояние кристаллита VO<sub>2</sub>, которое можно условно охарактеризовать как приближение к состоянию „ $\pi$ -металла“ (рис. 2, *b*).

Сказанное поясняется рис. 4 (отрезки *a* и *b*), где представлено изменение коэффициента отражения отдельного микрокристаллита VO<sub>2</sub> в температурном интервале, предшествующем  $T_c$ . Это изменение отображает чисто электронный переход Мотта в указанном интервале.

**3.1.2. Температурный интервал  $T_c < T < T_c + \Delta T$  (интервал *b–c* на рис. 2).** Ускоренное обеднение электронами нижней  $3d_{||}$ -подзоны приводит к соответствующему ускорению разрушения некоторой части  $\sigma$ -связей V–V-димеров и росту коэффициента отражения за счет повышения концентрации свободных носителей в  $\pi^*$ -зоне. При росте температуры число таких разрушенных  $\sigma$ -связей V–V-димеров увеличивается, приближая

систему в целом к структурному ФП за счет снижения доминирующей роли  $\sigma$ -связей димеров. Совершение структурного ФП в тетрагональную фазу соответствует переходу к состоянию, при котором все ионы V решетки располагаются в центрах оснований кислородных октаэдров, куда они перемещаются силами  $\sigma$ -связей V с ионами кислорода, доминирующими с момента совершения ФП. Эти силы формируют неискаженные октаэдры тетрагональной фазы, что следует из данных рентгеноструктурного анализа. Отметим, что разрушение того количества  $\sigma$ -связей V–V-димеров, которое достаточно для совершения во всей системе структурного перехода, произойдет лишь при резонансном перетекании в  $\pi^*$ -зону из нижней  $3d_{||}$ -подзоны, формирующей димеры, той части электронов, которая является критической для совершения структурного перехода. Последняя достигается при  $T = T_c + \Delta T$ .

На рис. 4 этому процессу ускоренного роста коэффициента отражения соответствует участок *b* зависимости  $\Delta r(T)$ . Прирост коэффициента отражения возникает за счет термического переброса электронов из нижней  $3d_{||}$ -подзоны в опускающуюся  $\pi^*$ -зону. По данным работы [19] участку *b* соответствует 4%-е увеличение коэффициента отражения (рис. 3, *d*). Из сказанного следует, что электронная составляющая ФП инициирует структурный ФП.

**3.1.3. Температура  $T = T_c + \Delta T$  (интервал *c–d* на рис. 2).** Отметим, что сам факт начала ускоренного разрушения  $\sigma$ -связей V–V-димеров (при  $T$  вблизи  $T_c$ ) не соответствует моменту совершения структурного ФП. Дело в том, что повышению симметрии решетки от моноклинной до тетрагональной дополнительно препятствуют упругие силы, порожденные поверхностным натяжением наружной границы кристаллита, а также силы взаимодействия кристаллита с подложкой, на которой он расположен. Поэтому для совершения структурного ФП требуется разрушение дополнительного к равновесному числа  $\sigma$ -связей димеров, тем большего, чем больше величина упругих сил. Это требует дополнительного нагрева кристалла на величину  $\Delta T$ , которая оказывается зависящей от размера кристаллита и степени его адгезии к подложке.

При достижении критической концентрации разрушенных димеров, сопровождающейся 4%-м ростом коэффициента отражения [19] за счет прироста концентрации свободных электронов в  $\pi^*$ -зоне, происходит структурный ФП, и щель между обеими  $3d_{||}$ -подзонами скачкообразно уменьшается вследствие перехода Пайерлса (на 0.5 эВ, что установлено экспериментально [12]), так что зазор между верхней и нижней  $3d$ -подзонами становится равным  $\sim 2.0$  эВ. Это влечет за собой скачкообразное перебрасывание дополнительной порции электронов из нижней  $3d_{||}$ -подзоны в  $\pi^*$ -зону, так что в кристалле  $\text{VO}_2$  непосредственно после совершения структурного превращения оказывается разрушенным значительно

большее число  $\sigma$ -связей димеров: по данным работы [20] оно составляет 18% (рис. 3, *e*). При этом  $\pi^*$ -зона дополнительно скачкообразно опускается благодаря корреляционным эффектам: ср. рис. 2, *c* и *d*. Другими словами, при  $T = T_c + \Delta T$  теперь уже наоборот структурный ФП инициирует дополнительное скачкообразное ускорение процесса электронного ФП. Одновременно с этим появляется небольшое дополнительное к пайерлсовскому корреляционное сужение широкого ( $\sim 2.0$  эВ) зазора между верхней и нижней  $3d_{||}$ -подзонами.

Укажем, что корреляционное взаимодействие, кроме понижения энергетического положения зон при их заселении электронами, существенно расширяет „хвосты“ распределения электронов по уровням энергии, уменьшая величину скачка функции распределения на уровне Ферми (называемого скачком Мигдала [24]). Совместное действие интенсификации электронных процессов и корреляционного расширения „хвостов“ эффективно разрушает  $\sigma$ -связи V–V-димеров.

Таким образом, описанный комплекс скачкообразных изменений положения зон обуславливает при  $T = T_c + \Delta T$  скачкообразный рост („вертикально“ по температуре) концентрации электронов в  $\pi^*$ -зоне и соответственно коэффициента отражения образца, что обозначено на схеме рис. 4 отрезком *c*.

**3.1.4. Температурный интервал  $T > T_c + \Delta T$  (интервал *d–e* на рис. 2).** При дальнейшем росте температуры тетрагональной фазы после структурного ФП продолжается постепенное дополнительное к описанному „переливание“ электронов из нижней  $3d_{||}$ -подзоны в опускающуюся по корреляционным причинам  $\pi^*$ -зону и продолжается постепенный рост коэффициента отражения (отрезок *d* на рис. 4). Это подтверждается данными измерений в этой температурной области как проводимости, так и коэффициента отражения микростержня  $\text{VO}_2$  (рис. 3, *a, c, e*) [16,17,20]. Кроме того, эксперимент, представленный на рис. 1, *a* в работе [17], наглядно демонстрирует постепенный рост степени „металличности“ образца в широком интервале температур (60–125°C). По данным работы [20], концентрация электронов в зоне проводимости  $\text{VO}_2$  перестает расти лишь при 200°C, что говорит о температурном насыщении при данной температуре количества разрушенных  $\sigma$ -связей V–V-димеров, которое составляет приблизительно 30% от их общего количества.

Кроме того, обратим внимание на то, что в предлагаемой нами схеме структурный ФП облегчает благодаря корреляционным эффектам дальнейшее „нагревное“ сближение верхней и нижней  $3d_{||}$ -подзон, возможно, вплоть до полного исчезновения псевдощели между ними (под термином псевдощель мы понимаем щель в плотности состояний между  $3d_{||}$ -подзонами в изоляторе Мотта, расположенную на фоне широких максимумов плотности состояний  $\pi^*$ -зоны). Мы полагаем, таким образом, что на конечном этапе перехода Мотта нельзя

исключать образования единой  $3d_{||}$ -зоны, частично перекрывающейся с  $\pi^*$ -зоной (рис. 2, *e*). При этом плотность состояний вблизи уровня Ферми еще более возрастает по сравнению с той, что представлена на рис. 2, *d*. Это, как указывалось, совпадает с результатами расчетов плотности состояний металлической фазы VO<sub>2</sub> кластерными методами [22], а также говорит о появлении при  $T > T_c$  настолько мощного континуума свободных электронов, что он способен поглотить пики спектра комбинационного рассеяния света в металлической (тетрагональной) фазе VO<sub>2</sub>, причем температурная трансформация плотности континуума соответствует теоретическим предсказаниям свойств континуума в сильно коррелированных материалах [25].

При обратном процессе понижения температуры образца все описанные стадии процесса ФП зеркально повторяют друг друга. Уменьшение коэффициента отражения тетрагональной *R*-фазы описывается кривыми *d*, *e* на рис. 4, соответствующими падению концентрации электронов в  $\pi^*$ -зоне и соответственно росту концентрации  $\sigma$ -связей димеров за счет вновь восстановленных. При достижении критической концентрации  $\sigma$ -связей димеров при  $T = T_c - \Delta T$  происходит обратный скачкообразный структурный ФП из тетрагональной фазы в моноклинную — обратный пайерлсовский переход (рис. 2). Одновременно происходит и инициированный им скачок уменьшения концентрации электронов в  $\pi^*$ -зоне, а также скачкообразное падение коэффициента отражения (вертикальный отрезок *f* на рис. 4). И наконец, дальнейшее снижение температуры вызывает дальнейшее уменьшение коэффициента отражения кристалла в моноклинной фазе, что вновь описывается кривой *a* на рис. 4.

В рамках предлагаемой модели электронная составляющая ФП в VO<sub>2</sub> является безгистерезисной, а структурная составляющая в микрокристалле VO<sub>2</sub> обладает термическим гистерезисом с шириной элементарной петли  $2\Delta T$ , зависящей от величины внутренних или внешних механических напряжений.

В связи с этим обратим внимание на существенно разную ширину петель температурного гистерезиса электропроводности двух микрокристаллитов (рис. 3, *a* и *c*). Заметим, что ширина петли термического гистерезиса проводимости микрокристаллита размером  $2000 \times 25$  мкм составляет 9°C, а протяженность ветвей его петли составляет 3°C, тогда как для микрокристаллита размером  $8 \times 0.7$  мкм ширина составляет лишь 1.6°C, а температурная протяженность ветвей петли практически равна нулю. Причина этого заключена в мартенситном характере ФП полупроводник–металл в диоксиде ванадия. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Как хорошо известно [26], при структурном фазовом превращении в диоксиде ванадия новая фаза образуется в толще старой в виде зародышей, формирующихся на дефектах регулярной кристаллической структуры материала с пониженным энергетическим порогом образования зародыша. Дефектами являются точки соединения

дислокаций, кислородные вакансии, границы двойникования.

Для возникновения жизнеспособного зародыша требуется совершить такое отступление от температуры  $T_c$  равновесия фаз, термическая энергия которого оказывается достаточной для преодоления энергетического барьера, необходимого для образования межфазной границы. В протяженном монокристалле существует сеть точек зародышеобразования, расстояние между которыми распределено по гауссовому закону [26]. Упругое взаимодействие между зародышами останавливает рост их размеров, что требует для продолжения их непрерывного роста непрерывного повышения температуры. При каждой температуре имеет место термоупругое равновесие, которое формирует протяженные по температуре ветви суммарной петли гистерезиса объемного кристалла. А малое расстояние между зародышами определяет, ввиду наиболее сильного упругого взаимодействия между ними, необходимость большого термического отступления  $\Delta T$  от  $T_c$ , т.е. формирует широкие элементарные петли гистерезиса, которые, суммируясь, дают большую ширину главной петли (рис. 3, *a*).

Если же размеры микрокристаллита оказываются меньшими некоторой критической величины, где дефекты структуры в толще кристаллита отсутствуют [27], то образуется лишь один зародыш на единственном наиболее мощном дефекте — наружной границе кристаллита [28]. Это определяет единственную петлю гистерезиса, являющуюся одновременно и элементарной, и главной петлей гистерезиса (рис. 3, *b*). Ветви ее „вертикальны“ по температуре, а ширина пропорциональна квадратному корню из среднего поперечника кристаллита [11]. Данное свойство будет использовано нами для построения главной петли термического гистерезиса пленки VO<sub>2</sub>, состоящей из зерен, поперечники которых малы и распределены в широком интервале величин.

Таким образом, предлагаемая нами комплексная многостадийная схема процессов, протекающих при ФП в VO<sub>2</sub>, предсказывает сложную форму элементарной петли гистерезиса отдельного кристаллита с монотонным подъемом (опусканием) коэффициента отражения при нагреве (охлаждении) образца в широких температурных интервалах как до структурного ФП, так и после него. На это монотонное изменение налагаются скачкообразные изменения коэффициента отражения при структурном ФП, свершающемся при температурах, определяемых упругими свойствами нанокристаллита.

В данной работе выделение электронной составляющей ФП осуществлено путем сравнения отражательной способности  $\Delta r(T)$  тонкопленочного VO<sub>2</sub>-интерферометра, рабочая зона которого представляет собой статистический ансамбль VO<sub>2</sub>-нанокристаллитов, с результатами математического моделирования функции  $\Delta r(T)$ . Поэтому нам потребовалось предварительно построить математическую модель формирования температурной зависимости коэффициента отражения  $\Delta r(T)$  отдельного



микроструктура пленки VO<sub>2</sub>, а затем также математическую модель формирования главной петли  $\Delta r(T)$ .

### 3.2. Математическое моделирование элементарной петли гистерезиса коэффициента отражения для отдельного кристаллита пленки

Как показано на рис. 4, элементарная петля гистерезиса изменений  $\Delta r(T)$  коэффициента отражения отдельного зерна пленки состоит из нагревной ветви  $\Delta r_{\text{heating}}(T)$  (участки *a, b, c, d* на рис. 4 при увеличении  $T$ ) и охлаждающей ветви  $\Delta r_{\text{cooling}}(T)$  (участки *d, e, f, a* на рис. 4 при уменьшении  $T$ ). Для математического описания изменяющейся с температурой части коэффициента отражения  $\Delta r$  отдельного зерна мы используем следующие функции:

$$\Delta r(T) = \begin{cases} \Delta r_{\text{heating}}(T) = \frac{g(T) + h\Theta[T - (T_c + \Delta T)]}{B_1}, \\ \Delta r_{\text{cooling}}(T) = \frac{g(T) + h\Theta[T - (T_c - \Delta T)]}{B_2}, \end{cases} \quad (1)$$

где первое слагаемое

$$g(T) = \frac{1}{A} \int_{-\infty}^T \left\{ \exp \left[ -\frac{0.5(T - T_m)^2}{\sigma^2} \right] \right\} dT \quad (2)$$

описывает „чисто“ электронный ФП, а второе слагаемое  $h\Theta[T - (T_c \pm \Delta T)]$  представляет собой скачок  $\Delta r(T)$ , инициированной структурным ФП. Выбор функции  $g(T)$  в виде интеграла с переменным верхним пределом от гауссовой функции (в виде функции Лапласа) обусловлен удобными пределами ее изменения (0,1), а также удобством использования этой функции в пакетах компьютерных программ.

Постоянные

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\frac{0.5(T - T_m)^2}{\sigma^2} \right] \right\} dT,$$

$$B_{1,2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \{g(T) + h\Theta[T - (T_c \pm \Delta T)]\}$$

представляют собой константы нормировки;  $\Theta(T = \text{const})$  — ступенька Хевисайда ( $\Theta = 0$  при  $T < \text{const}$  и  $\Theta = 1$  при  $T \geq \text{const}$ ). Свободные параметры суть:  $h$  — высота ступеньки тем меньше, чем меньше нанокристаллит;  $\Delta T$  — отступление по температуре от  $T_c$ , необходимое для совершения структурного ФП, тем большее, чем меньше нанокристаллит (ср. рис. 4, *a1* и *b1*);  $T_m$  — положение максимума производной по  $T$  функции  $g(T)$ ,  $\sigma$  — полуширина гауссова распределения. Значения свободных параметров приведены в подписи к рис. 4, на котором представлены кривые  $\Delta r(T)$ , построенные по формулам (1) для двух нанокристаллитов разных размеров. Кривые рис. 4, *a* отличаются от кривых рис. 4, *c* не только разными значениями  $\Delta T$ , но и разными значениями  $T_c$ .

Строго говоря, *a priori* у нас нет информации ни о виде функции  $g(T)$ , ни о ее положении на температурной шкале ( $T_m$ ), ни о величине температурного интервала ее протяженности ( $\sigma$ ). Поэтому при выборе первого приближения для функции  $g(T)$  мы руководствовались результатами анализа экспериментальных данных, что привело нас к выражению (2).

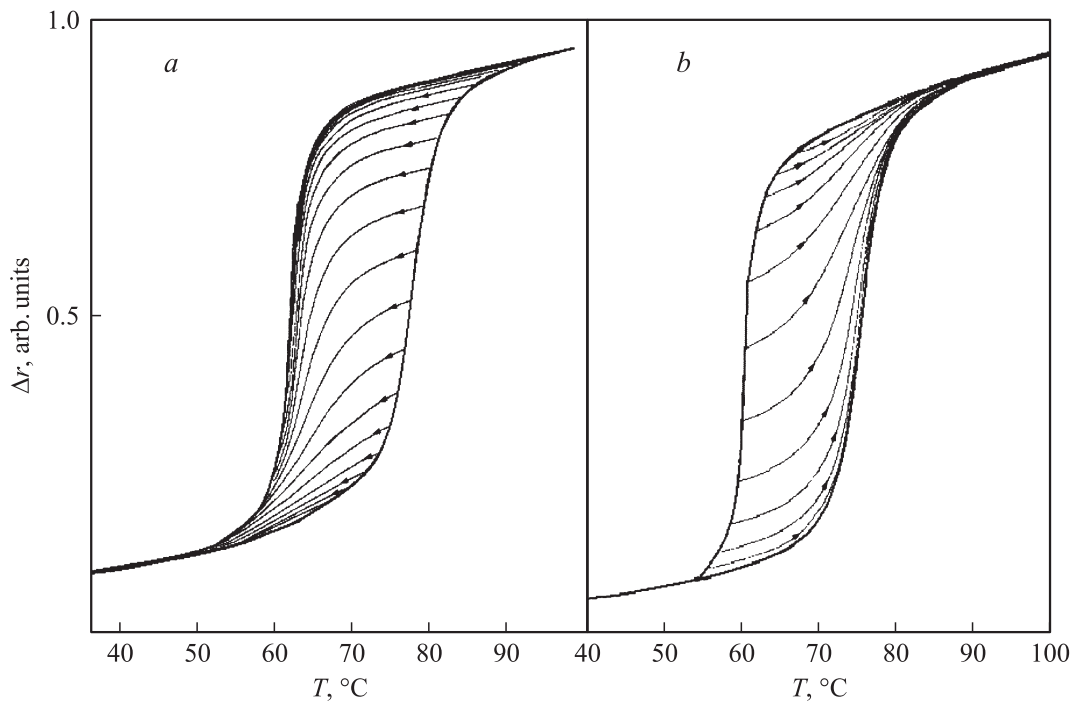
### 3.3. Экспериментальная методика и результаты эксперимента

В данной работе использовались образцы тонких ( $\sim 100$  нм) пленок VO<sub>2</sub>, синтезированных методом вакуумного напыления на алюминиевое зеркало слоя частиц диоксида ванадия, окисленного до VO<sub>2</sub> в потоке кислорода. Алюминиевое зеркало было предварительно нанесено на ситалловую подложку. В экспериментах по регистрации термических петель гистерезиса коэффициента отражения для пленок VO<sub>2</sub> диапазон изменений температуры образца составлял 0–140°C. Измерения коэффициента отражения проводились в ближней ИК области спектра (длина волны 1.5 мкм) по стандартной методике с помощью фоточувствительного диода в качестве фотоприемника. Поскольку пленка VO<sub>2</sub>, расположенная на зеркальном подслое, представляет собой тонкопленочный интерферометр Фабри–Перо, то при работе в нулевом порядке интерференции изменение температуры образца сопровождалось значительным изменением его отражательной способности за счет интерференционных эффектов даже при малом изменении оптической длины пути луча, прошедшего толщу пленки.

В этой работе мы исходим из того, что отражательная способность ансамбля нанокристаллитов представляет собой простую сумму коэффициентов отражения отдельных элементов ансамбля с учетом интерференционных эффектов, объема элементов, а также их распределения по температурам равновесия фаз и ширинам элементарных петель гистерезиса. Это позволяет выполнить математическое моделирование температурной зависимости отражательной способности всего ансамбля VO<sub>2</sub>-нанокристаллитов на основе построенной в разд. 3.2 функции  $\Delta r(T)$  отдельного нанокристаллита.

Как будет показано далее, из такого моделирования явствует, что имеется возможность экспериментального получения дополнительной информации о параметрах ФП при совместном исследовании, наряду с главной петлей гистерезиса, сетки частных петель гистерезиса отражательной способности одного и того же образца.

Для экспериментальной реализации описанной процедуры нами, после контрольной регистрации главной петли в широком интервале температур 0–140°C, производился последовательный частичный нагрев одного и того же образца от 0°C до различных температурных точек  $T_k > T_c = 67^\circ\text{C}$ . После нагрева последовательно до температур  $T_k = 68, 72, \dots^\circ\text{C}$  образец каждый раз охлаждался до 0°C. На рис. 5, *a* представлены главная петля



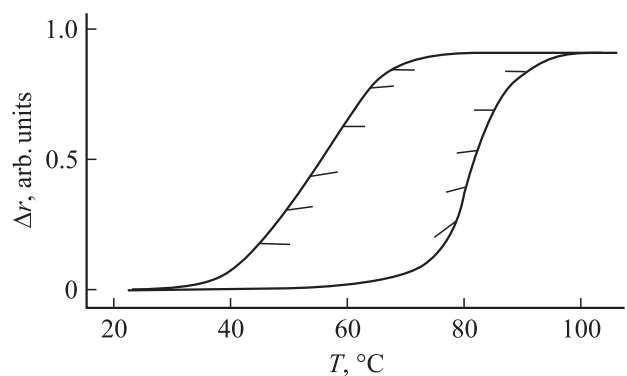
**Рис. 5.** Серия частных нагревных (a) и охладительных (b) петель термического гистерезиса коэффициента отражения Δr для пленки VO<sub>2</sub>.

и семейство нагревных частных петель термического гистерезиса изменений отражательной способности тонкой поликристаллической пленки VO<sub>2</sub>. На рис. 5, b вместе с главной петлей представлено семейство охладительных частных петель, которые формировались аналогичным образом. Для их получения после нагрева до 140°C производилось частичное охлаждение образца последовательно до температур  $T_k = 59, 54, \dots$ °C, после чего образец каждый раз вновь нагревался до 140°C.

Процедура экспериментального выделения в чистом виде электронной составляющей термического ФП основана на том, что при достижении некоторого промежуточного значения коэффициента отражения при движении по нагревной ветви главной петли до температуры  $T_k$  переход к охлаждению образца пленки в интервале  $T_c < T < T_k$  сопровождается уменьшением коэффициента отражения согласно ходу чисто электронного перехода Мотта без вмешательства структурного перехода. Дело в том, что структурный переход в процессе охлаждения возможен для всех зерен пленки не ранее достижения температуры  $T \leq T_c - \Delta T$ . При этом в указанном узком интервале крупные зерна, перешедшие в тетрагональную фазу при  $T_k$ , определяют температурный ход коэффициента отражения охладительными ветвями своих элементарных петель (отрезки e, d на рис. 4). Мелкие же зерна с широкими элементарными петлями, оставшиеся при  $T_k$  в моноклинной фазе, дают вклад в коэффициенты отражения нагревными ветвями своих петель (отрезки a, b рис. 4). Сумма всех этих отрезков „чисто“ электронного изменения коэффициен-

та отражения всей совокупности кристаллитов пленки и представляет собой электронную безгистерезисную составляющую ФП полупроводник–металл.

Во втором цикле экспериментов изменение температуры образца производилось иным по отношению к получению частных петель способом, а именно согласно предлагаемой здесь схеме выявления безгистерезисной электронной составляющей ФП. Так, для нагревной ветви главной петли осуществлялся монотонный нагрев на 5–6°C, производилась „остановка“ нагрева при  $T = T_k$ , после чего следовал реверс температуры с последующим охлаждением на 2–3°C, а затем вновь нагрев на 5–6°C с повторением всего цикла. Для охладительной



**Рис. 6.** Безгистерезисные изменения коэффициента отражения пленки VO<sub>2</sub> (короткие отрезки), полученные в результате небольшого отступления по температуре от нагревной и охладительной ветвей главной петли термического гистерезиса.

ветви главной петли осуществлялось плавное уменьшение температуры на 5–6°C, „остановка“ при  $T = T_k$ , реверс температуры теперь уже в виде нагрева на 2–3°C и затем вновь охлаждение на 5–6°C с повторением цикла. В результате такой „ступенчатой“ процедуры удалось получить главную петлю температурного гистерезиса  $\Delta r(T)$ , содержащую на нагревной и охлаждающей ветвях ряд коротких безгистерезисных отрезков (рис. 6).

Для интерпретации полученных экспериментальных данных мы построили математическую модель формирования не только температурной зависимости коэффициента отражения отдельного микрокристалла пленки, но и совокупности VO<sub>2</sub>-кристаллитов, которая определяет экспериментально наблюдаемый суммарный коэффициент отражения пленки VO<sub>2</sub>.

### 3.4. Математическое моделирование главной петли гистерезиса термических изменений коэффициента отражения полной совокупности кристаллитов пленки, распределенных по $\Delta T_i$ в широком интервале температур

При построении главной петли гистерезиса пленки мы считаем, что общее изменение коэффициента отражения  $\Delta r(T)$  пленки определяется арифметической суммой вкладов в это изменение температурных изменений коэффициентов отражения  $\Delta r_i$  отдельных нанокристаллитов пленки. При суммировании по индексу  $i$  учтены: различие вкладов в коэффициент отражения зерен разных размеров, распределение чисел зерен по размерам и связанное с этим распределение чисел элементарных петель по их ширинам и высотам. Приведенные далее формулы представляют сказанное:

$$\Delta R(T) = \begin{cases} \Delta r_{\text{heating}}(T) = \left\{ \sum_{i=1}^n [p(i)\Delta r_{i \text{ heating}}(T)(i/n)^2] \right\} / D_1 \\ \Delta r_{\text{cooling}}(T) = \left\{ \sum_{i=1}^n [p(i)\Delta r_{i \text{ cooling}}(T)(i/n)^2] \right\} / D_2, \end{cases} \quad (3)$$

где  $p(i) = \exp[-0.5(i-i_m)^2/\beta^2]$  — функция Гаусса с максимумом при  $i = i_m$  и полушириной  $\beta$ . Она описывает распределение чисел зерен по размерам. С введением этой функции под  $i$  следует понимать номер группы зерен одинакового размера, причем число зерен в группе пропорционально  $p(i)$ ;  $n$  — общее число групп кристаллических зерен одинаковых размеров. Зерна разного размера отличаются как величинами температурных отступлений  $\Delta T_i$  от  $T_c$ , необходимых для совершения структурного ФП, так и величинами скачков  $h_i$  в точке совершения структурного ФП. Тогда выражения

$$\Delta r_{i \text{ heating}}(T) = \frac{g(T) + h_i \Theta[T - (T_c + \Delta T_i)]}{B_3},$$

$$\Delta r_{i \text{ cooling}}(T) = \frac{g(T) + h_i \Theta[T - (T_c - \Delta T_i)]}{B_4} \quad (4)$$

описывают нагревную и охлаждающую ветви элементарной петли  $i$ -й группы зерен с учетом распределения внутри групп чисел элементарных петель по их высотам  $h_i$  и ширинам  $2\Delta T_i$ :  $h_i = h_i/n$ ,  $\Delta T_i = \Delta T(1 - i/n)$ .

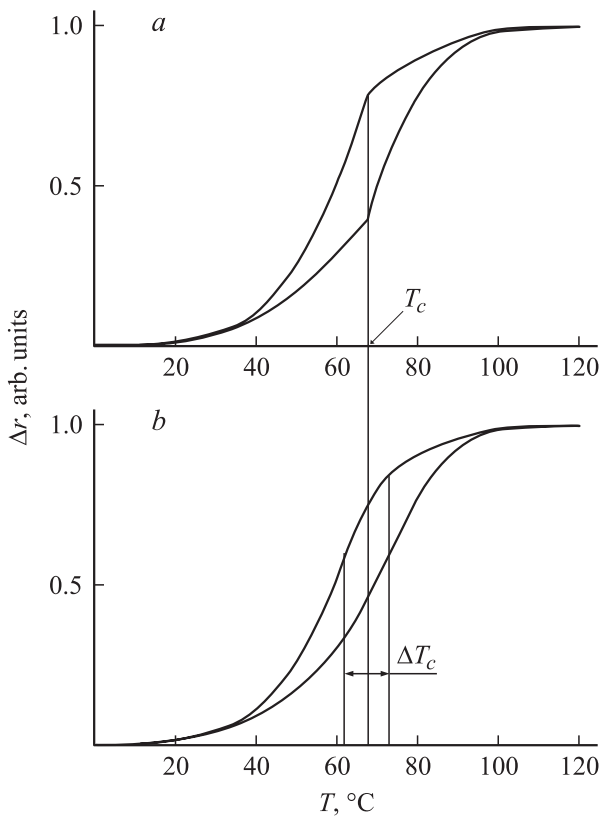
Из приведенных выражений следует, что зерна в группах с малым номером  $i$  имеют невысокие и широкие элементарные петли, причем при  $i \rightarrow n$  высота каждой элементарной петли стремится к  $h$ , а ее ширина — к нулю, т.е. такая петля соответствует петле макроскопического бездефектного монокристалла, что реально недостижимо. Мы учли это выбором структуры функции  $p(i)$  в (3), которая исключает наличие в пленке как групп зерен с предельно большими размерами, так и наличие групп зерен с предельно малыми размерами. Множитель  $(i/n)^2$  учитывает величину вклада в изменение коэффициента отражения групп зерен разных размеров, определяя для каждого  $i$  вклад всей совокупности зерен в  $i$ -й группе.

Константы нормировки  $D_{1,2}$ ,  $B_{3,4}$  равны соответственно:

$$D_{1,2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \Delta R(T), \quad B_{3,4} = \lim_{T \rightarrow \infty} \Delta r_i(T).$$

На рис. 7,а приведена главная петля термического гистерезиса пленки, ветви которой сформированы в соответствии с формулами (3).

Обращают на себя внимание изломы на нагревной и охлаждающей ветвях петли. Они являются естественным следствием простоты предлагаемой модели, которая учитывает лишь распределение чисел элементарных петель по их ширинам. Согласно данной модели, скачкообразные изменения коэффициента отражения  $\Delta r(T)$ , порождаемые структурными ФП, которые расположены на фоне монотонной кривой роста коэффициента отражения электронного ФП, совершаются последовательно для всех зерен только при  $T \geq T_c$  у нагревной ветви или при  $T \leq T_c$  у охлаждающей ветви. Эта температура  $T_c$  и является точкой излома графика. В предлагаемой здесь модели такие изломы, ненаблюдаемые, как правило, в эксперименте, легко устранимы за счет дополнительного учета неизбежного на практике разброса других параметров кристаллитов пленки, например, температур равновесия фаз [29]. А именно, поскольку зерна пленки отличаются не только размерами, но и силой своего сцепления с подложкой, плотностью дефектов стехиометрии и т.п., критическая температура  $T_c$  структурного ФП не является для них одинаковой величиной (см. рис. 4, б). Введение даже небольшого разброса чисел зерен по  $T_c$  устраняет изломы на ветвях главной петли, делая их совпадающими по форме с экспериментальными данными при соответствующем подборе довольно большого числа свободных параметров. Сказанное поясняет рис. 7, б, где представлены петли гистерезиса, построенные с учетом случайного разброса зерен по  $T_c$  в интервале 10°C, причем вид случайной функции смоделирован выражением:  $T_c = 67^\circ\text{C} + (5^\circ\text{C}) \sin[i\pi(2)^{0.5}]$ . Использование тригоно-



**Рис. 7.** Главная петля термического гистерезиса пленки, построенная по формулам (3): *a* — без учета распределения элементарных петель по  $T_c$  ( $T_c = 67^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 40^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 60^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 20^\circ\text{C}$ ,  $n = 100$ ,  $i_m = n/2$ ,  $\beta = n/4$ ) и *b* — с учетом такого распределения ( $T_c = 67 + 5 \sin[\pi(2)^{0.5}]^\circ\text{C}$ ).

метрической функции в указанном виде имитирует при моделировании генератор случайных чисел.

Анализ показывает, что применимость изложенного исследовательского подхода, основанного на сравнении с экспериментом термического изменения лишь ветвей главной петли, оказывается ограниченной. Ограниченность состоит не только и не столько в том, что достаточно простая модель уже содержит большое число свободных параметров, варьируя которые, можно подогнать расчетные кривые к экспериментальным данным. Она состоит прежде всего в том, что информация о параметрах процесса ФП извлекается из формы лишь главных ветвей суммарной петли термического гистерезиса, которая часто оказывается практически неизменной, несмотря на изменения параметров слагающих ее элементарных петель. Другими словами, эксперименты по исследованию формы главной петли недостаточно информативны ввиду неоднозначной реакции формы ветвей главной петли гистерезиса на индивидуальные свойства слагающих ее элементарных петель. Поэтому в настоящей работе мы не используем описанный подход и отказываемся ради сохранения ясности изложения от такого усложнения модели, как введение разброса зерен пленки по  $T_c$ , поскольку оно не принципиально для поставленной нами

цели выделения электронной составляющей ФП и всегда может быть проведено. Вместо этого мы принимаем во внимание более широкие возможности иного способа сопоставления теоретического и экспериментального подходов. А именно с целью получения дополнительной информации мы используем метод исследования совокупности частных петель температурного гистерезиса пленки VO<sub>2</sub>, впервые примененный к пленкам VO<sub>2</sub> в [11]. Такая постановка вопроса диктует необходимость построения математической модели полной сетки частных петель гистерезиса изменений коэффициента отражения пленки.

### 3.5. Построение полной сетки частных петель гистерезиса совокупности кристаллитов пленки VO<sub>2</sub>

Для математического построения частных петель мы представляем функции, описывающие нагревную и охладительные ветви (3) главной петли, в виде двух слагаемых, разбив суммы  $\Delta r_{\text{heating}}(T)$  и  $\Delta r_{\text{cooling}}(T)$  по индексу  $i$  на интервалы  $[1, k]$  и  $[k + 1, n]$ , т.е. разбив весь температурный интервал на интервалы ( $T \leq T_k$ ) и ( $T > T_k$ ):

$$\Delta R(T) = \begin{cases} \Delta r_{\text{heating}}(T) = \Delta r_{\text{heating}}(T, T \leq T_k) \\ \quad + \Delta r_{\text{heating}}(T, T > T_k) \\ \Delta r_{\text{cooling}}(T) = \Delta r_{\text{cooling}}(T, T \leq T_k) \\ \quad + \Delta r_{\text{cooling}}(T, T > T_k), \end{cases} \quad (5)$$

где

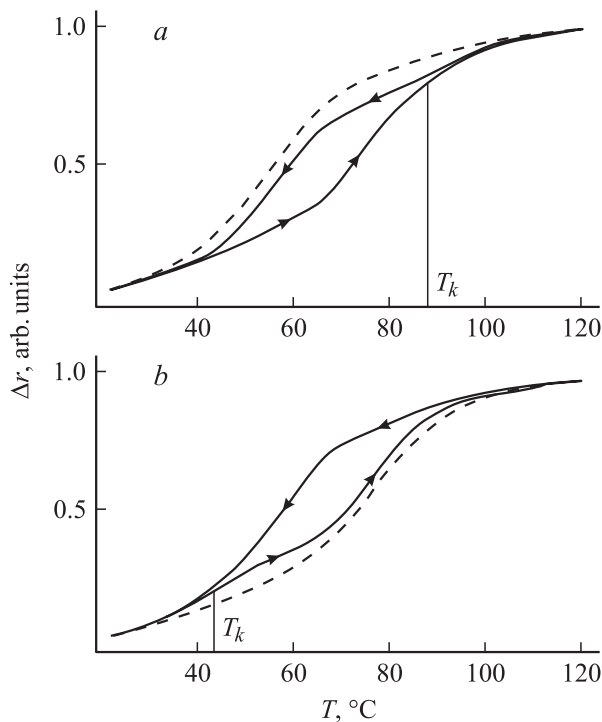
$$\begin{aligned} \Delta r_{\text{heating}}(T, T \leq T_k) &= \left\{ \sum_{i=1}^k [p(i) \Delta r_{i \text{ heating}}(T) (i/n)^2] \right\} / D_1; \\ \Delta r_{\text{heating}}(T, T > T_k) &= \left\{ \sum_{i=k+1}^n [p(i) \Delta r_{i \text{ heating}}(T) (i/n)^2] \right\} / D_1, \\ \Delta r_{\text{cooling}}(T, T \leq T_k) &= \left\{ \sum_{i=1}^k [p(i) \Delta r_{i \text{ cooling}}(T) (i/n)^2] \right\} / D_2, \\ \Delta r_{\text{cooling}}(T, T > T_k) &= \left\{ \sum_{i=k+1}^n [p(i) \Delta r_{i \text{ cooling}}(T) (i/n)^2] \right\} / D_2, \end{aligned}$$

Для построения нагревной частной петли (рис. 8, *a*) необходимо построить охладительную частную ветвь в виде (6), а для построения охладительной частной петли (рис. 8, *b*) нужно построить нагревную частную ветвь в виде (7):

$$\Delta r_{\text{cooling partial}} = \Delta r_{\text{cooling}}(T, T > T_k) + \Delta r_{\text{heating}}(T, T \leq T_k), \quad (6)$$

$$\Delta r_{\text{heating partial}} = \Delta r_{\text{heating}}(T, T > T_k) + \Delta r_{\text{cooling}}(T, T \leq T_k). \quad (7)$$

Действительно, в охладительную ветвь (6) нагревной частной петли (рис. 8, *a*) дают вклад все зерна пленки,



**Рис. 8.** Частные петли гистерезиса: *a* — охладительная частная петля, построенная по формуле (5), и *b* — нагревательная частная петля, построенная по формуле (6) ( $T_c = 67^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 40^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 60^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 20^\circ\text{C}$ ,  $n = 100$ ,  $i_m = n/2$ ,  $\beta = n/4$ ,  $k = 5n/8$ ).

однако крупные зерна, которые совершили при нагревании до  $T = T_k$  структурный ФП в тетрагональную фазу (*R*-phase), дают вклад своими верхними „моттовскими“ отрезками *d, e* элементарных петель. Тогда как мелкие зерна, которые не смогли совершить структурного ФП, поскольку температура ФП в них не была достигнута, дают вклад своими нижними „моттовскими“ отрезками *a, b* (*M*-phase) (рис. 4). Аналогично этому, наоборот, для нагревательной ветви (7) охладительной частной петли (рис. 8, *b*) крупные зерна, которые ранее при охлаждении до  $T = T_k$  уже перешли в моноклинную фазу, остаются в моноклинной фазе при подъеме температуры по нагревательной ветви (7) охладительной частной петли и дают свой вклад в коэффициенте отражения своими нижними „моттовскими“ отрезками *a, b*. При этом мелкие зерна, все еще находящиеся в тетрагональной фазе, дают вклад в коэффициент отражения своими верхними „моттовскими“ отрезками *e, d* (рис. 4).

Варируя  $k$  в пределах от 1 до  $n$ , получаем в соответствии с выражениями (6) и (7) совместно с выражением (3) серию нагревательных и серию охладительных частных петель. Характерной особенностью всех частных петель является то, что при небольшом ( $2\text{--}3^\circ\text{C}$ ) отступлении от температуры  $T_k$  по охладительной (рис. 8, *a*) или по нагревательной (рис. 8, *b*) ветвям частной петли ни одно зерно пленки не испытывает структурного ФП даже при некотором, не слишком большом, разбросе чисел

элементарных петель по  $T_c$ . Это обстоятельство и лежит в основе нашего метода выделения электронной составляющей ФП.

### 3.6. Обработка экспериментальных результатов на основе проведенного моделирования

Короткие отрезки  $\Delta R(T)$  имеют, как показано на рис. 6, наклон по отношению к оси температур, который зависит от их положения на температурной шкале. Заметим, что в [30] практически по такой же процедуре получены аналогичные петли с короткими отрезками, однако свои данные авторы никак не интерпретируют. Теперь, благодаря нашей методике, они могут быть интерпретированы на основе предложенного нами и описанного выше механизма ФП полупроводник–металл. А именно по наклону начальных участков охладительных и нагревательных ветвей частных петель вблизи температуры  $T_k$  или по наклону коротких отрезков, полученных по „ступенчатой“ процедуре нагрев–охлаждение пленки и представляющих собой те же начальные участки частных петель гистерезиса, может быть построена зависимость тангенсов углов указанных наклонов от температуры, т.е.  $[d(\Delta R)/dT]_{T=T_k}$ , как это показано на рис. 9 (кривые 1). На рис. 9 приведены также температурные зависимости электронной составляющей ФП, построенные интегрированием кривых 1 по температуре:  $\Delta R(T) = \int_{-\infty}^T d(\Delta r)$  (кривые 2).

На рис. 9, *a* и *b* приведены результаты обработки наших результатов, представленных на рис. 5 и 6 соответственно. На рис. 9, *c* и *d* приведены также результаты обработки описанным методом экспериментальных данных, представленных на рис. 7 в работе [30], соответствующих двум различным типам пленок  $\text{VO}_2$ .

Сравнение результатов обработки совокупности начальных участков частных петель гистерезиса, представленных на рис. 9, демонстрирует следующее наличие общих черт для всех типов пленок  $\text{VO}_2$ .

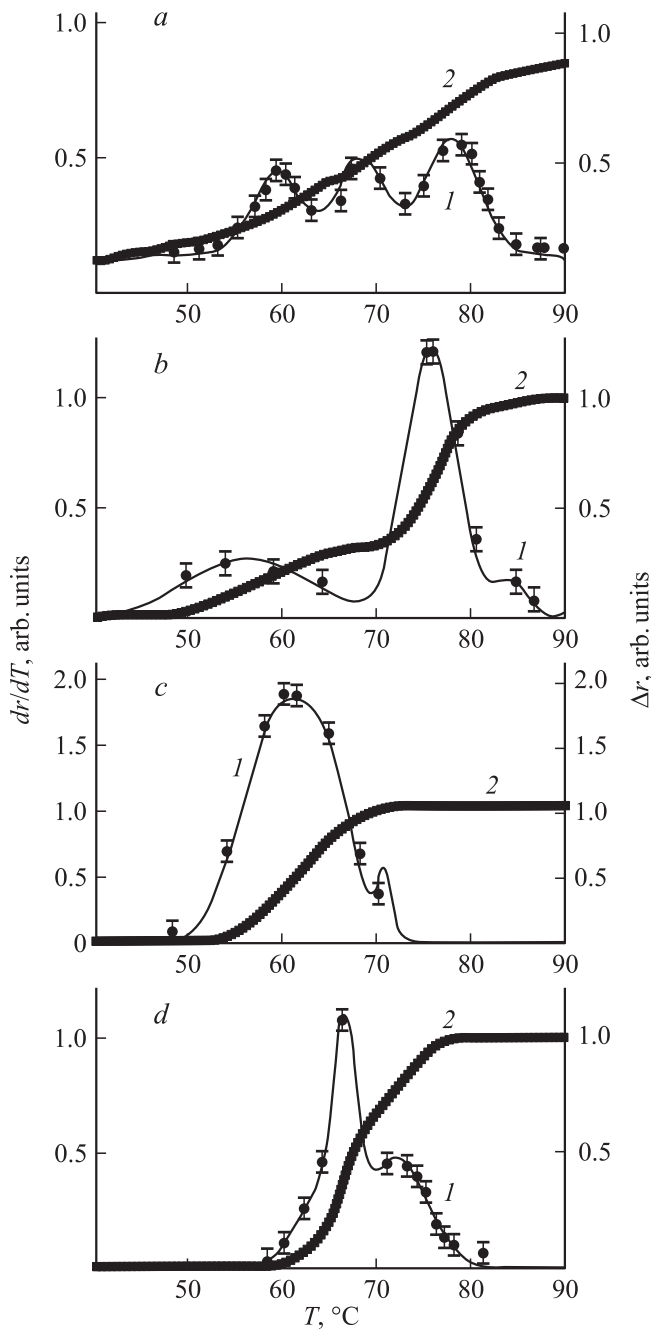
1. Сама электронная составляющая ФП (рис. 9, кривые 2), не связанная со структурным ФП, как и производная от этой составляющей (рис. 9, кривые 1), занимают широкий температурный интервал.

2. Вклад каждой электронной составляющей ФП в изменение коэффициента отражения пленки с увеличением температуры возрастает от 0 до своего предельного значения, принятого нами равным 1.

3. Скорость температурного изменения электронной составляющей ФП зависит от температуры.

4. Зависимости  $d(\Delta r)/dT$  имеют сложную структуру, демонстрируя наличие трех максимумов.

Приведенные результаты показывают, что в процессе математического моделирования электронные составляющие следовало бы для детального описания результатов измерений аппроксимировать тремя функциями Гаусса, которые, строго говоря, должны были бы войти в



**Рис. 9.** Температурные распределения  $dr/dT$  (кривые 1) и  $\Delta r(T) = \int_{-\infty}^T dr$  (кривые 2), построенные по экспериментальным данным: *a* — рис. 7; *b* — рис. 8; *c, d* — по экспериментальным данным рис. 7 для двух пленок из работы [30].

подынтегральное выражение для функции  $g(T)$  [см. (2)]. Такая интерпретация данной сложной структуры непосредственно вытекает из представленной на рис. 2 схемы процессов, протекающих при ФП полупроводник–металл. Действительно, первые два максимума при низких и средних температурах отражают процесс сближения  $\pi^*$ -зоны с нижней  $3d_{||}$ -подзоной с ростом тем-

пературы и процесс последующего перекрытия этих зон с учетом дублетной структуры функции плотности состояний в  $\pi^*$ -зоне [21]. Третий высокотемпературный максимум отражает дополнительный вклад в рост коэффициента отражения электронного перехода Мотта, обусловленный термическим сближением верхней и нижней хаббардовских  $3d$ -подзон. Такое сопоставление явится предметом дальнейших исследований.

#### 4. Заключение

Резюмируя, скажем, что электронная составляющая ФП отражает совершение чисто электронного перехода Мотта во всех тех случаях, когда по какой-либо причине структурный (пайерлсовский) ФП затруднен или отсутствует. Такой причиной может быть, например, поле механических напряжений, возникающее как результат мощного всестороннего сжатия образца. В сильно сжатом образце VO<sub>2</sub>, несмотря на повышение температуры и разрушение  $\sigma$ -связей V–V-димеров, поле напряжений может удерживать решетку в моноклинной фазе, препятствуя силам со стороны  $\sigma$ -связей кислородного октаэдра вернуть решетку в более высокосимметричное состояние тетрагональной фазы. В таком образце повышение температуры приведет только лишь к металлизации моноклинной фазы в широком температурном интервале.

Обобщая полученные данные, следует сказать, что главный результат настоящей работы состоит в разработке метода выделения чисто электронной составляющей ФП и определении характеризующих ее параметров. В нелегированных пленках VO<sub>2</sub> электронный ФП начинается уже при температурах, близких к комнатной температуре. Он постепенно увеличивает с ростом температуры коэффициент отражения пленки, давая безгистерезисную кривую  $\Delta r(T)$  (кривые 2 на рис. 9). При температуре  $T_i = T_c + \Delta T_i$ , различной для каждой  $i$ -й группы зерен одинакового размера, электронный переход инициирует в каждой такой группе структурный ФП. Выше этой температуры бизгистерезисный электронный ФП продолжается во всех группах зерен, причем находясь как в тетрагональной, так и моноклинной фазах (как успешших, так и не успешших совершить структурный ФП). Сам безгистерезисный электронный переход заканчивается, достигая насыщения при температуре порядка 140°C. Суммируя сказанное, можно заключить, что природа электронной составляющей термического ФП в кристаллических пленках VO<sub>2</sub> состоит в появлении в незаполненных разрешенных зонах данного сильно коррелированного материала свободных электронов, приводящих к понижению энергии многочастичных электронных состояний и к постепенному исчезновению щели в электронном спектре. Свободные электроны появляются в незаполненных разрешенных зонах в процессе термического разрушения  $\sigma$ -связей V–V-димеров моноклинной фазы, резко усиленного корреляционным взаимодействием электронов.

## Список литературы

- [1] Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. УФН, **178** (1), 25 (2008).
- [2] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. Rev. Mod. Phys., **70**, 1039 (1998).
- [3] R.M. Wentzcovitch, W.W. Shulz, Ph.B. Allen. Phys. Rev. Lett., **72** (21), 3389 (1994).
- [4] Н.А. Кулдин, А.А. Величко, Г.Б. Стефанович, А.Л. Пергамент, Д.Г. Стефанович. Современ. наукоемкие технологии, № 2, 43 (2004).
- [5] Zheng Yang, Changhyun Ko, VIswanath Balakrishnan, Gokul Gopalakrishnan, Shriram Ramanathan. Phys. Rev. B, **82**, 205 101 (2010).
- [6] Н.Ф. Мотт. *Переходы металл–изолятор* (М., Наука, 1979).
- [7] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnovskii. *Vanadiumdioxide* (Berlin, Akademie-Verlag, 1983).
- [8] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Фазовый переход металл–полупроводник и его применение* (Л., Наука, 1979).
- [9] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТТ, **45** (9), 1197 (2011).
- [10] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП, **46** (4), 439 (2012).
- [11] И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ФТТ, **36** (6), 1643 (1994).
- [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] К. Хаускрофт, Э. Констебл. *Современный курс общей химии* (М., Мир, 2002).
- [14] T.C. Koethe et al. Phys. Rev. Lett., **97**, 116 402 (2006).
- [15] W.W. Li, Q. Yu, J.R. Liang, K. Jiang, Z.C. Hu et al. Appl. Phys. Lett., **99**, 241 903 (2011).
- [16] О.П. Виноградова, А.И. Сидоров, В.А. Климов, Е.Б. Шадрин, А.В. Нащекин, С.Д. Ханин, В.Ю. Любимов. ФТТ, **50** (7), 1177 (2008).
- [17] J. Wei, Z. Wang, W. Chen, D.H. Cobden. Nature Nanotechnology **4**, 420 (2009).
- [18] Hyun-Tak Kim, Byung-Gyu Chae, Doo-Hyeob Youn, Sung-Lyul Maeng, Gyungock Kim, Kwang-Yong Kang, Yong-Sik Lim. New J. Phys., **6**, 52 (2004); 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/0608085 v1 cond-mat.str-el 3 (2006).
- [19] W.T. Liu, J. Cao, W. Fan, Z. Hao, M.C. Martin, Y.R. Shen, J. Wu, F. Wang. Nano Lett., **11**, 466 (2011).
- [20] A. Bianconi, S. Stizza, R. Bernardini. Phys. Rev., **24** (8), (1981).
- [21] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. Phys. Rev. Lett., **99**, 266 402 (2007).
- [22] E. Caruthers, L. Kleimann, H.I. Zhang. Phys. Rev. B, **7**, 3753 (1973).
- [23] У. Гофман. *Руководство по неорганическому синтезу* (М., Мир, 1985).
- [24] С.В. Вонсовский, М.И. Кацнельсон. *Квантовая физика твердого тела* (М., Наука, 1983).
- [25] J.K. Freckicks, T.P. Devereaux, R. Bulla. Phys. Rev. B, **64**, 233 114 (2001).
- [26] А.Л. Ройтбурд. УФН, **113**, 69 (1974).
- [27] Г.В. Курдюмов. *Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения* (М., Наука, 1972).
- [28] Р.А. Алиев, В.А. Климов. ФТТ, **46**, 515 (2004).
- [29] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, А.И. Сидоров, С.Д. Ханин. ФТТ, **52** (11), 2269 (2010).
- [30] M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov, A. Shabalov. J. Appl. Phys., **106**, 104 504 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

## The nature of an electronic component of thermal phase transition in VO<sub>2</sub> films

A.V. Ilinskiy\*, O.E. Kvashenkina<sup>+</sup>, E.B. Shadrin\*

\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> St. Petersburg State Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** By method of construction of a full grid of partial hysteresis loops and by method of step heating and cooling vanadium dioxide films it is shown, that thermal semiconductor–metal phase transition in vanadium dioxide is a multistage process. It is discovered, that this transition consists of two various transitions: electronic and structural. Both phase transitions occur simultaneously and mutually initiating each other in a wide temperature interval. Namely, in an interval 0–140°C a continuous electronic transition goes whereas in an interval 20–80°C a series of abrupt structural phase transformations at different fixed temperatures occurs. Temperatures of structural transformations are connected with the sizes of nano-crystals. Essentially new form of an elementary hysteresis loop of an individual nano-crystals is constructed. Properties of individual hysteresis loops of reflectivity of VO<sub>2</sub> film are analyzed and on the basis of this analyses the electronic component of semiconductor–metal phase transition is revealed and investigated.