

## Эффекты локализации электронов в $V_{2-y}O_3$

© В.Н. Андреев, В.А. Климов

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

E-mail: vn.andreev.solid@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2006 г.)

Исследовано влияние отклонения от стехиометрии на фазовый переход металл–изолятор в  $V_2O_3$ . Установлено, что при увеличении дефицита ванадия в  $V_{2-y}O_3$  температура фазового перехода смещается в сторону низких температур, а ширина температурного гистерезиса электропроводности увеличивается. При увеличении дефицита ванадия до значений, соответствующих составу  $\sim V_{1.974}O_3$ , фазовый переход полностью исчезает, и образец остается металлом вплоть до  $T = 1.6$  К. На образцах такого состава было измерено магнетосопротивление в продольном и поперечном магнитном поле при  $T = 4.2$  К.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

PACS: 71.30.+h, 71.27.+a, 71.28.+d

Чистый стехиометрический  $V_2O_3$  испытывает фазовый переход металл–изолятор (ФПМИ) при температуре  $T_c \sim 150$  К. Выше этой температуры стабильна фаза парамагнитного металла (ПМ), имеющая ромбоэдрическую структуру. При температурах ниже критической ( $T_c$ ) происходит мартенситный переход в фазу антиферромагнитного изолятора (АФИ), которая обладает моноклинной симметрией [1–4]. Образование доменов-двойников при переходе в низкотемпературную фазу сопровождается появлением в образцах заметных упругих напряжений, которые являются следствием больших ( $\sim 1.6\%$ ) объемных изменений. На стыках доменов разной ориентации происходит образование микротрещин, и при многократных переходах через  $T_c$  это приводит к разрушению образцов произвольной формы [5]. Наличие внутренних напряжений и трещин в образце при ФПМИ объясняет, по нашему мнению, большой разброс экспериментальных данных по электропроводимости, приводимых разными авторами. Вместе с тем, при определенной геометрии монокристаллических образцов возможен монокристаллический режим перехода в АФИ фазу, когда образец не разрушается при многократном переходе через  $T_c$  [6]. Как показали наши исследования, в таких монокристаллических образцах внутренние напряжения сведены к минимуму, а электроперенос в низкотемпературной фазе осуществляется перескоками поляронов малого радиуса. Показано, что при учете влияния тепловых колебаний решетки на резонансный интеграл зависимость  $\lg(\sigma)$  от  $T$  должна быть линейна. Это и наблюдалось нами ранее [7]. В мультидоменном режиме температурная зависимость электропроводимости иная, однако величина скачка и значение электропроводимости после первого охлаждения образца ниже  $T_c$  практически такие же, как и в монокристаллических образцах. Поэтому, если для анализа результатов не нужна точная температурная зависимость проводимости низкотемпературной фазы, а важны лишь значения температуры перехода и величина скачка проводимости, для исследования параметров ФПМИ можно использовать образцы с мультидоменным режимом перехода в фазу АФИ.

Настоящая работа посвящена изучению в широком интервале температур параметров ФПМИ в монокристаллах  $V_{2-y}O_3$  с заданным отклонением от стехиометрии. Известно, что на ФПМИ в  $V_2O_3$  оказывают сильное влияние гидростатическое давление, наличие легирующих примесей и отклонение состава от стехиометрического [4,8,9]. Необходимо отметить, что возникающие в последних двух случаях дефекты вызывают искажение кристаллической структуры и изменение параметров решетки, которые можно сопоставить с результатом воздействия положительного или отрицательного давления. С другой стороны, наличие иновалентных примесей или дефицит ванадия в решетке  $V_2O_3$  приводит к образованию эквивалентного количества электронных дефектов, необходимых для сохранения электронейтральности кристаллов.

Монокристаллические образцы были синтезированы методом газового транспорта в парах  $TeCl_4$  из смеси  $V_2O_3$ – $V_2O_5$  при температуре  $\sim 1200$  К. Путем варьирования соотношения количества окислов в исходной шихте был получен ряд монокристаллов  $V_{2-y}O_3$  с различным дефицитом ванадия. Размер образцов составлял  $1 \times 1 \times 5$  мм. Отклонение от стехиометрии определялось по увеличению веса образцов после их окисления до предельного окисла  $V_2O_5$ . В исследованном интервале отклонения от стехиометрии ( $y$ ) рентгеноструктурный анализ не обнаружил присутствия других окиснованадиевых фаз в синтезированных монокристаллах  $V_{2-y}O_3$ .

На рис. 1 представлена зависимость параметров решетки от стехиометрии образцов  $V_{2-y}O_3$  при комнатной температуре. Из рисунка видно, что с ростом дефицита ванадия параметры решетки монотонно уменьшаются. Этот результат хорошо согласуется с данными [4,10] и свидетельствует о том, что недостаток ванадия в решетке приводит к ее эффективному сжатию подобно тому, как это имеет место при легировании трехвалентным титаном [4].

На монокристаллах  $V_{2-y}O_3$  с различным отклонением от стехиометрии были измерены температурные зависи-

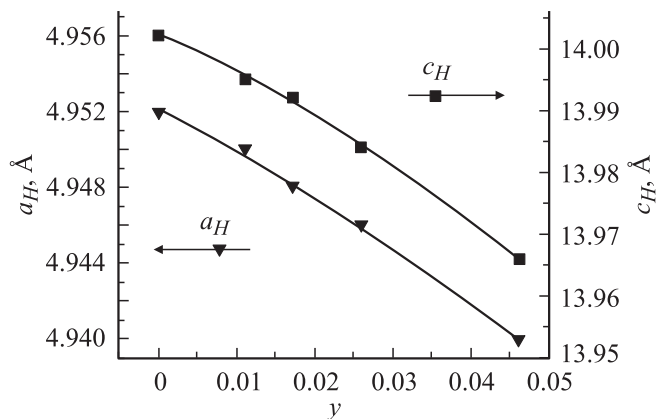


Рис. 1. Зависимость параметров решетки  $V_{2-y}O_3$  от величины отклонения от стехиометрии.

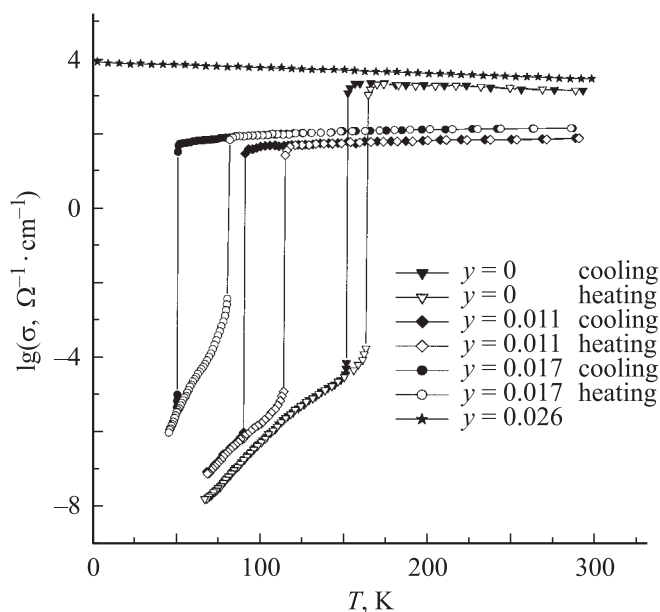


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности  $V_{2-y}O_3$  для различных  $y$ .

мости электрической проводимости (рис. 2). Поскольку фазовый переход в исследованных образцах не носил монокристаллического характера, измерения электропроводности низкотемпературной фазы, в соответствии с указанным выше, проводились только при первом охлаждении ниже температуры фазового перехода. Из рисунка видно, что по мере увеличения отклонения от стехиометрии образцов  $V_{2-y}O_3$  происходит понижение температуры фазового перехода подобно тому, как это имеет место при всестороннем сжатии или легировании трехвалентным титаном. При  $y = 0.026$  ФПМИ полностью исчезает, так что металлическая проводимость сохраняется вплоть до температуры  $T = 1.6$  К.

На наш взгляд, наиболее верно описывает ФПМИ в  $V_2O_3$  модель, предложенная Ароновым и Кудиновым [11]. Она учитывает сильное электрон-фононное

взаимодействие в кристалле, при этом считается, что электроны сильно скоррелированы. При определенных условиях это приводит к выводу об экситонном характере наблюдаемого фазового перехода.

Согласно [11], источником дисторсии кристаллической структуры могут служить как токовые, так и бестоковые возбуждения электронной подсистемы, т.е. электроны, оставившие место локализации, и экситоны Френкеля. По мере увеличения концентрации этих дефектов достигается предельное искажение решетки, после которого и наступает ФПМИ. Очевидно, что в нестехиометрических кристаллах дополнительную дисторсию будут вызывать катионные вакансии и дырки, возникновение которых сопровождается отклонением состава от стехиометрического. Видно, что концентрация дефектов  $x = N/N_0$  ( $N$  — число катионных вакансий,  $N_0$  — число узлов решетки), при которой фазовый переход исчезает, хорошо соответствует величине, предсказываемой в [11] ( $x = 0.015$ ). Ясно, что по мере увеличения концентрации дефектов, связанных с нестехиометричностью, температура фазового перехода должна понижаться, так как для достижения дисторсии критической величины требуется меньшая концентрация экситонов. Уменьшение концентрации экситонов в точке перехода в свою очередь приведет к уменьшению скачка электропроводности.

При отклонении от стехиометрии в  $V_{2-y}O_3$  наблюдается увеличение ширины петли температурного гистерезиса. Так, при  $y = 0.017$  ширина петли гистерезиса увеличивается до  $\sim 30$  К, тогда как в стехиометрическом  $V_2O_3$  ширина петли гистерезиса составляет всего лишь  $\sim 12$  К. На рис. 3 представлена зависимость температуры ФПМИ от величины отклонения от стехиометрии. Из рисунка видно, что фазовая граница металл-антиферромагнитный изолятор не является линией, а имеется довольно широкая область, заключенная между линиями нагрева и охлаждения, которая связана с присутствием метастабильной фазы. Экстраполяция низкотемпературной линии границы области метастабильности до пересечения с осью абсцисс ( $T = 0$ ) показывает, что ФПМИ должен исчезнуть при  $y = 0.021$ . Это согласуется с данными работ [10,12] с той лишь разницей, что в [10,12] температура ФПМИ при увеличении дефицита ванадия в  $V_{2-y}O_3$  стремится к нулю не монотонно, а исчезает скачкообразно при  $y \sim 0.021$ .

Увеличение ширины петли гистерезиса по мере увеличения отклонения состава образцов от стехиометрического, т.е. с ростом  $y$ , можно объяснить, исходя из классической теории зародышеобразования. Согласно [13], образование зародыша изолирующей фазы, содержащего  $n$  структурных единиц  $V_{2-y}O_3$ , приводит к изменению свободной энергии  $\Delta G$

$$\Delta G = (g_i - g_m + \Delta g_s) \cdot n + \eta \cdot \gamma \cdot n^{2/3},$$

где  $g_i$  и  $g_m$  — удельные свободные энергии соответственно диэлектрической и металлической фаз полтораоксида ванадия;  $\Delta g_s$  — удельная упругая энергия, связанная с объемными изменениями при ФПМИ;

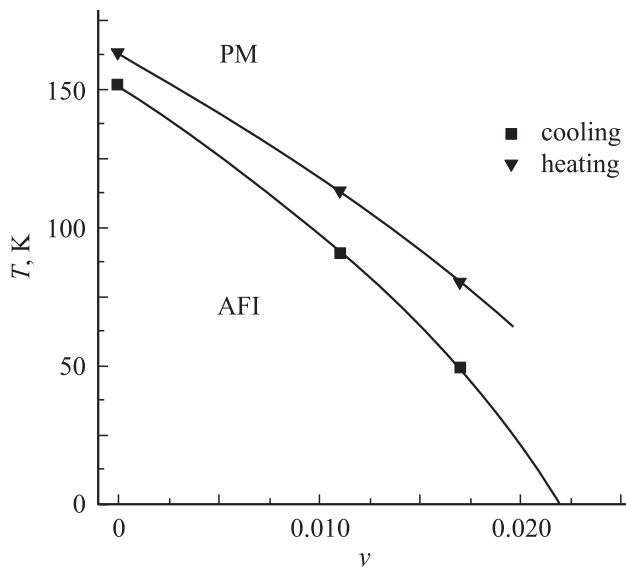


Рис. 3. Зависимость температуры фазового перехода  $V_{2-y}O_3$  от величины отклонения от стехиометрии.

$\gamma$  — удельная поверхностная энергия зародыша; а  $\eta$  — константа, зависящая от формы зародыша и взаимной кристаллографической ориентации двух фаз. Из приведенного выше выражения следует, что зарождение возможно лишь в случае  $g_m - g_i > \Delta g_s$ . Если считать объемные изменения при ФПМИ слабо зависящими от стехиометрии, то полученные результаты можно объяснить тем, что движущая сила фазового перехода, т.е.  $g_m - g_i$ , уменьшается с ростом  $y$ . Образование зародыша критического размера по мере роста  $y$  будет требовать все большего отступления от температуры фазового равновесия, что и приведет к увеличению ширины петли гистерезиса. По мере увеличения отклонения от стехиометрии уменьшается и величина скачка электропроводности при ФПМИ. Это может служить косвенным доказательством указанного выше утверждения об уменьшении выигрыша в свободной энергии электронной подсистемы.

Из рис. 2 видно, что при не очень больших величинах  $y$  уменьшение скачка в первую очередь связано с уменьшением электропроводности металлической фазы. Так, в стехиометрическом  $V_2O_3$  величина электропроводности металлической фазы более  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , а температурная зависимость имеет характерный для металлов рост с уменьшением температуры. В образцах же с небольшим отклонением от стехиометрии электропроводность металлической фазы увеличивается примерно на два порядка и достигает величины  $\sim 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . При этом температурная зависимость электропроводности меняет знак, так что при понижении температуры проводимость уменьшается. Такое изменение характера и величины электропроводности металлической фазы нестехиометрических образцов  $V_{2-y}O_3$  можно объяснить андерсоновской локализацией. Действительно, недостаток ванадия, вызывающий появление большого

числа дополнительных дефектов в нестехиометрических монокристаллах, приводит к структурному беспорядку и, в результате, к локализации электронов. Согласно Мотту [14], существует минимальная металлическая проводимость  $\sigma_{\min}$

$$\sigma_{\min} = \text{const}(e^2/\hbar)n^{1/3} \approx 10^3(\Omega \cdot \text{cm})^{-1},$$

ниже которой происходят электронная локализация и переход к активационному характеру проводимости, как это и наблюдается в металлической фазе  $V_{2-y}O_3$ .

При еще большем отклонении от стехиометрии ( $y = 0.026$ ) фазовый переход металл–изолятор исчезает полностью, и образец остается металлом во всем температурном интервале. При  $T \sim 10 \text{ K}$  в нем наблюдается магнитный переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние [12,15,16]. Электропроводность металлической фазы в таких образцах вновь повышается до  $\sim 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , что даже выше, чем в чистом  $V_2O_3$ . При этом проводимость носит металлический характер, т.е. уменьшается с повышением температуры. По нашему мнению, это может быть связано с перестройкой электронного спектра из-за более сильного перекрытия электронных  $d$ -оболочек. Действительно, уменьшение решеточных параметров  $V_{2-y}O_3$  с увеличением  $y$  должно приводить к более сильному перекрытию  $d$ -оболочек ванадия, и, следовательно, уширению  $d$ -зон, электроны которых ответственны за проводимость. В этих условиях эффекты, связанные с андерсоновской локализацией, начинают отходить на второй план, и удельная проводимость металлической фазы повышается до  $\sim 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , что выше моттовского порога для минимальной металлической проводимости [14]. Заметим, что описание металлического состояния в рамках стандартной теории Ферми-жидкости наталкивается в соединениях, подобных  $V_2O_3$ , на ряд трудностей. В качестве примера можно упомянуть результаты, полученные для  $VO_2$  [17,18].

На  $V_{1.974}O_3$  была измерена зависимость магнетосопротивления при температуре 4.2 K в продольном и поперечном магнитных полях (рис. 4). Из рисунка видно, что сопротивление образца с ростом магнитного поля падает как в продольном, так и в поперечном магнитном поле, т.е. магнетосопротивление в обоих случаях отрицательно.

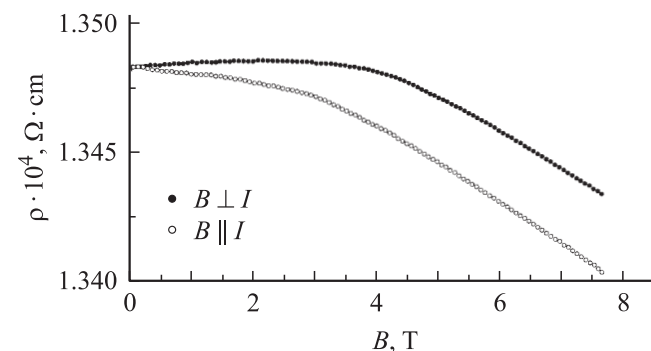


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления  $V_{1.974}O_3$  от величины магнитного поля при  $T = 4.2 \text{ K}$ .

Отрицательное магнетосопротивление можно объяснить наличием слабой локализации. Действительно, в металлах с большим количеством дефектов, где рассеяние электронов происходит в основном за счет упругих столкновений (без потери фазы волновой функции электрона), имеет место квантовая поправка к проводимости, связанная с интерференцией волновых функций электрона [19]. Эта интерференция приводит к небольшому повышению сопротивления образца. Магнитное же поле разрушает эту интерференцию, и сопротивление образца уменьшается, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, наши исследования показали, что отклонение от стехиометрии в  $V_2O_3$  не только смещает температуру ФПМИ и увеличивает ширину петли гистерезиса, но и за счет внесения большого количества дефектов всегда приводит к дополнительной локализации электронов, слабой или сильной.

## Список литературы

- [1] J. Feinleib, W. Paul. Phys. Rev. **155**, 841 (1967).
- [2] J.G. Austin, C.E. Turner. Phil. Mag. **19**, 939 (1969).
- [3] P.D. Dernier, M. Marezio. Phys. Rev. B **2**, 3771 (1970).
- [4] D.B. McWhan, A. Menth, J.P. Remeika, W.F. Brinkman, T.M. Rice. Phys. Rev. B **7**, 1920 (1973).
- [5] В.Н. Андреев, В.А. Пикулин, Д.И. Фролов. ФТТ **42**, 322 (2000).
- [6] В.Н. Андреев, Ф.А. Чудновский. ФТТ **17**, 2957 (1975).
- [7] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskiy, J.M. Honig, P.A. Metcalf. Phys. Rev. B **70**, 235 124 (2004).
- [8] H. Kuwamoto, J.M. Honig, J. Appel. Phys. Rev. B **22**, 2626 (1980).
- [9] S.A. Carter, T.F. Rosenbaum, M. Lu, H.M. Jaeger, P. Metcalf, J.M. Honig, J. Spalek. Phys. Rev. B **49**, 7898 (1994).
- [10] K. Nagasawa, Y. Bando, T. Takada. J. Cryst. Growth **17**, 143 (1972).
- [11] А.Г. Аронов, Е.К. Кудинов. ЖЭТФ **55**, 1344 (1968).
- [12] Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kashi, T. Shinjo, T. Takada. Mat. Res. Bull. **12**, 87 (1977).
- [13] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Т. 1. Мир, М. (1978). 806 с.
- [14] N.F. Mott. Metal-Insulator Transition. Taylor and Francis Ltd, London (1974).
- [15] S.A. Carter, T.F. Rosenbaum, J.M. Honig, J. Spalek. Phys. Rev. Lett. **67**, 3440 (1991).
- [16] Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, H. Yasukoa, H. Nishihara, A. Heidemann. J. Phys. Chem. Solids **39**, 1281 (1978).
- [17] P.B. Allen, R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz. Phys. Rev. B **48**, 4359 (1993).
- [18] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskii, V.A. Klimov. Письма в ЖЭТФ **60**, 637 (1994).
- [19] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматлит, М. (2003). 175 с.