

Электропроводящие свойства окислов ряда Магнели: VO и V₂O₅

© А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 16 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 16 февраля 2022 г.

Принята к публикации 24 февраля 2022 г.

Проведен сравнительный анализ электропроводящих свойств сильно коррелированных окислов: оксида ванадия VO и пентоксида ванадия V₂O₅, принадлежащих к противоположным концам ряда Магнели. Показано, что, несмотря на радикальное различие симметрии кристаллических решеток указанных соединений, данные материалы обладают рядом фундаментальных общих свойств, главными из которых являются зависимость ширины энергетической щели (запрещенной зоны) от заселенности электронами зоны проводимости и совершение в обоих соединениях протяженного по температуре электронного перехода Мотта. Показано, что пентоксид ванадия по всем признакам является классическим изолятором Мотта.

Ключевые слова: окислы ванадия, фазовый переход изолятор-металл, сильно коррелированные материалы.

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52405.289

В работе рассмотрены физические свойства двух окислов ряда Магнели: оксида ванадия — VO и пятиоксида ванадия — V₂O₅. Эти окислы расположены в противоположных концах ряда Магнели и имеют разную структуру кристаллической решетки. Но эти окислы обладают и общими свойствами, выявлению которых посвящена настоящая статья. Поставленная цель достигается тем, что на первом этапе рассматривается простой объект — оксид ванадия (VO), имеющий гранецентрированную кубическую решетку [1]. Для такого модельного объекта может быть без труда проанализирована конфигурация гибридных орбиталей ионов как ванадия, так и кислорода. Конфигурация орбиталей определяет строение кристаллической решетки и необычную зависимость электронной металлической проводимости кристалла от температуры. Анализ конфигурации гибридных орбиталей проясняет факт совершения в VO электронного и структурного фазовых переходов (ФП) полупроводник-металл.

На втором этапе описанный стандартный метод анализа переносится на пятиокись ванадия (V₂O₅), которая имеет более сложную структуру кристаллической решетки. Применения указанного метода позволило выяснить, почему V₂O₅ (в отличие от VO) является полупроводником при всех температурах вплоть до точки плавления кристалла, а также объяснить, почему в V₂O₅ не совершается структурный ФП. Авторами показано, что электропроводность V₂O₅ необычно сильно (по сравнению с типичными полупроводниками) растет с увеличением температуры. Факт сильного термического роста проводимости указывает на совершение в V₂O₅ протяженного по температуре электронного ФП Мотта. Проводимость кристалла V₂O₅ приближается к металлическому состоянию, но без изменения симметрии кристаллической решетки. Авторами установлено,

что главной причиной необычных свойств VO и V₂O₅ являются корреляционные эффекты, характерные для оксидов переходного металла — ванадия.

Оксид ванадия (VO). Кристаллическая решетка этого материала в высокопроводящей металлической фазе — кубическая гранецентрированная (типа NaCl) — рис. 1. В центрах оснований кислородных октаэдров расположены ионы ванадия, а в центрах оснований ванадиевых октаэдров — ионы кислорода. Все ребра кислородных октаэдров одинаковы по длине, а основания октаэдров представляют собой квадраты, плоскости которых в силу кубической симметрии взаимно ортогональны. Диагонали квадратов ориентированы вдоль кристаллографических осей.

В полупроводниковой фазе симметрия кристаллической решетки VO более низкая и характеризуется как искаженная кубическая. Имеет место частичное моноклинное искажение куба. Полноценное моноклинное искажение кубической решетки соответствовало бы растяжению или сжатию куба вдоль оси симметрии четвертого порядка при изменении длин ребер и изменении величины одного из прямых углов [1]. В полупроводниковой фазе VO такого искажения нет. Но имеет место частичное моноклинное искажение куба, которое сводится к сжатию или растяжению куба вдоль диагонали одной из его граней. При этом только один из трех прямых углов становится непрямым. Два других угла остаются прямыми и сохраняется равенство длин всех трех ребер куба. Отсюда следует, что при частичном моноклинном искажении только две из шести граней куба превращаются в ромбы [2].

Физически укорочение одной из диагоналей квадратной грани куба возникает благодаря образованию V–V-димеров вдоль направления этой диагонали (благодаря так называемой димеризации). V–V-димеры образуются

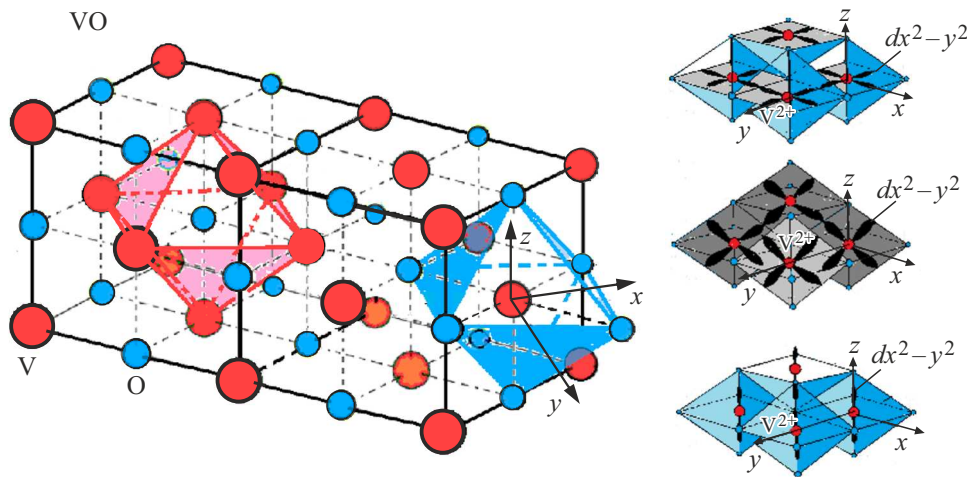


Рис. 1. Фрагмент гранецентрированной кубической кристаллической решетки VO и схема не участвующих в гибридизации орбиталей типа $d_{x^2-y^2}$ иона V^{2+} , центрированного в основании кислородного октаэдра. Орбитали типа d_{xz} на рисунке не приведены.

из-за попарного сближения ионов V вдоль диагонали квадратной грани куба. Сближение обеспечивается перекрытием $3d_{x^2-y^2}^1(1)$ — орбиталей, располагающихся в плоскостях оснований кислородных октаэдров, то есть в плоскостях граней куба. При этом внутри V–V-пары образуются полноценные σ -связи, так как каждая $3d_{x^2-y^2}^1(1)$ — орбиталь содержит один свободный электрон.

Выбор направления димеризации определяется направлением максимальной величины одноосного напряжения при образовании мартенситной пластины в момент перехода в полупроводниковую фазу. Форма пластины определяется минимизацией тензорного термодинамического потенциала при переходе VO–нанокристаллита в низко-симметричную фазу в соответствии с решением тензорной вариационной задачи [3].

Электронная конфигурация гибридных орбиталей иона V^{2+} для оксида ванадия имеет вид:

$$[Ne]3s^2(1)3p_x^2(1)[3p_y^2(2)3p_z^2(2)3d_{z^2}^1(1)3d_{xy}^1(1)4s^2(1)3d_{yz}^0(1)] \times 3d_{xz}^0(1)3d_{x^2-y^2}^1(1).$$

Здесь цифры в скобках показывают число участвующих в гибридизации орбиталей, цифры без скобок показывают номера электронных оболочек. Верхние индексы показывают числа электронов, оккупирующих конкретные атомные орбитали. Символы в квадратных скобках выделяют орбитали, необходимые для формирования каркаса кристаллической решетки.

Две d -орбитали иона ванадия: $3d_{xz}^0(1)$ и $3d_{x^2-y^2}^1(1)$, одна из которых содержит один электрон, в гибридизации не задействованы. Ион V^{2+} имеет 6 σ -связей с ионами O^{2-} . На каждую связь атом V отдает в среднем 4/3 своей электронной плотности.

Электронная конфигурация гибридных орбиталей иона O^{2-} имеет вид:

$$1s^2(1)2s^2(1)[2p_x^1(1)2p_y^1(1)2p_z^2(1)3s^0(1)3p_x^0(1)3p_y^0(1)].$$

Ионы O^{2-} образуют 6 σ -связей с ионами ванадия. На каждую связь O отдает в среднем 2/3 электронной плотности. Отсюда следует, что на каждую σ -связь в целом приходится два электрона.

Подчеркнем, что две $3d$ -орбитали иона ванадия не участвуют в образовании каркаса решетки, оставаясь свободными.

Как показано на рис. 1, $d_{x^2-y^2}$ -орбитали соседних октаэдров перекрываются в плоскости xy , а d_{xz} -орбитали перекрываются в плоскости xz . В силу симметрии решетки возможно также иное расположение этих орбиталей, как это показано на правой части рис. 1. Однако при любом расположении свободных орбиталей на них приходится в среднем лишь один свободный электрон. Эти орбитали образуют в электронном спектре энергетические зоны. Самая низкая по энергии зона, образованная из орбиталей, содержащих каждая только один электрон, заполнена электронами наполовину в соответствии с принципом Паули. Вследствие этого оксид ванадия имеет при температуре $T > T_c = 126$ К металлическую проводимость.

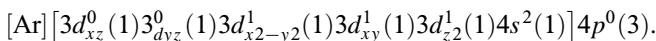
Однако при понижении температуры до $T < T_c = 126$ К VO совершает ФП металл-полупроводник [4]. ФП происходит, как сказано выше, вследствие V–V-димеризации из-за образования σ -связей между соседними ионами ванадия за счет перекрытия их $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. Эти орбитали расположены в плоскостях оснований кислородных октаэдров и благодаря кубической симметрии решетки равновероятно ориентированы в трех взаимно ортогональных кристаллографических плоскостях. Другими словами, при $T < T_c$ возникают димеры, связывающие в пары прежде свободные электроны $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. Кристалл становится полупроводником с понижением симметрии решетки, то есть происходит структурный ФП (переход Пайерлса). Ширина запрещенной зоны VO в полупроводниковой фазе $E_g = 0.17$ eV [4]. Этот ФП обладает термическим гистерезисом, то есть соверша-

ется при разных температурах $T = T_c + \Delta T$ в процессе нагревания или охлаждении кристалла, соответственно (ΔT — полуширина петли гистерезиса).

Заметим, что при нагреве полупроводниковой фазы VO до $T_c = 126$ K величины тепловой энергии, равной $kT_c = 10$ meV, недостаточно для термического заброса электронов в зону проводимости и разрушения V–V-димеров. Тем не менее ФП полупроводник-металл при нагревании кристалла до $T_c = 126$ K все же происходит! Это объясняется тем, что в сильно коррелированном материале, каковым является VO, электроны подчиняются не статистике Ферми, а статистике Мигдала, „хвосты“ состояний которого на порядок шире по энергии по сравнению с „хвостами“ распределения Ферми для некоррелированных электронов. Кроме того, ширина запрещенной зоны сильно коррелированного материала зависит от заселенности электронами зоны проводимости [5]. Такая, характерная для сильно коррелированных соединений, зависимость приводит к тому, что перед структурным переходом Пайерлса в VO совершается электронный переход Мотта без изменения структуры.

Пятиокись ванадия (V_2O_5). Кристаллическая решетка этого окисла намного сложнее: для нее характерны 2 типа ионов ванадия и 3 типа ионов кислорода — рис. 2. Рисунок 2 показывает, что 6-координированный ион V^{5+} связан с 4-координированным ионом O, который связан с тремя другими 5-координированными ионами V^{5+} . Кроме того, 6-координированный ион V^{5+} окружен двумя ионами O с четырьмя σ -связями с ионами V^{5+} , а 5-координированный ион V^{5+} окружен тремя ионами O, имеющими три σ -связи с ионами V^{5+} .

Электронная конфигурация гибридных орбиталей 6-ти координированного иона V^{5+} такова:



Это значит, что три орбитали $4p^0(3)$ в гибридизации не участвуют. Координационное число данного иона рав-

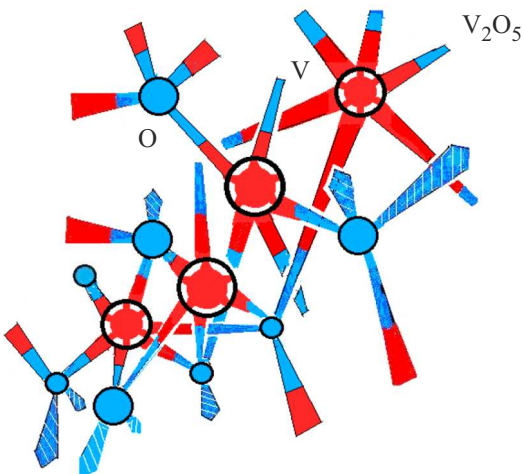


Рис. 2. Фрагмент кристаллической решетки V_2O_5 .

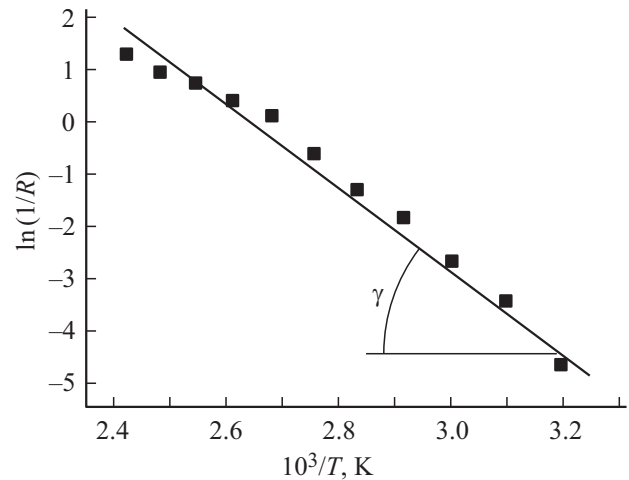
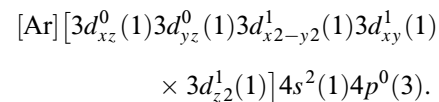


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности V_2O_5 в координатах Аррениуса: $\ln(1/R)$ от $1000/T$.

но 6. Электронная конфигурация гибридных орбиталей 5-ти координированного иона V^{5+} такова:



Это значит, что четыре орбитали $4s^2(1)4p^0(3)$ в гибридизации не участвуют. Координационное число этого иона равно 5.

Электронная конфигурация гибридных орбиталей иона O^{2-} такова: $2s^2(1)2p^4(3)$. Это значит, что он образует с ионами V либо 4 σ -связи, либо 3 связи, либо 2 связи. В двух последних случаях либо на одной, либо на двух гибридных орбиталях иона O локализуются одна или две неподеленные пары электронов. Такие неподеленные пары электронов отдаются этим ионом O на свободные орбитали иона V, если ион V имеет пустые гибридные орбитали. Возникают донорно-акцепторные (координационные) связи ионов V и O.

Для 6-координированного иона V^{5+} на 6 гибридных орбиталей приходится 5 электронов. Орбитали, содержащие по одному электрону, образуют с ионами O σ -связи и участвуют в формировании каркаса решетки. Шестая орбиталь, не содержащая электрона, принимает неподеленную электронную пару иона O, образуя с ним донорно-акцепторную (координационную) связь. Вторую неподеленную пару того же иона O принимает пустая орбиталь 5-координированного иона V^{5+} . В результате у иона O с 4-мя гибридными орбиталями образуются 2 донорно-акцепторные связи и 2 обычные σ -связи с ионами V.

5-координированный ион V^{5+} на 5 гибридных орбиталей отдает всего 3 электрона. Орбитали иона V^{5+} , содержащие 1 электрон, образуют с ионами O σ -связи и участвуют в формировании каркаса решетки. Одна пустая орбиталь принимает, как указано выше, неподеленную пару электронов от иона O. Вторая пустая ор-

биталь принимает одну из двух неподеленных пар иона O, который имеет 3 гибридные орбитали с одним электроном каждая и четвертую орбиталь с неподеленной парой электронов. Последняя неподеленная пара иона O „висит“ в кристаллической решетке V₂O₅, обеспечивая высокую фоточувствительность материала. Отсюда следует, что исключено появление одиночных электронов на гибридных орбиталях ионов V и ионов O. Если бы одиночные электроны в решетке V₂O₅ существовали и находились на орбиталях, не используемых в стабилизации каркаса, то они могли бы создать металлоподобную проводимость, расширившись в энергетические зоны. Кроме того, они могли бы создать условия для совершенного ФП из металлической фазы в полупроводниковую.

Таким образом, все электроны гибридных орбиталей ионов V и O, либо участвуют в стабилизации каркаса решетки, либо связаны друг с другом в неподеленные электронные пары. Электронов, которые могли бы образовать V–V-димеры, нет. Одиночных электронов, как указано выше, также нет. Поэтому V₂O₅ является полупроводником (а не металлом, как можно было бы думать) при любых температурах вплоть до точки плавления материала.

Действительно, эксперимент показывает, что V₂O₅ при $T = 300$ К является полупроводником с „оптической“ шириной запрещенной зоны $E_g = 2.4$ eV [6]. Структурный ФП для V₂O₅ не обнаружен. Однако, неподеленные электронные пары создают плечо оптического поглощения в области прозрачности полупроводника, что дает темно-желтый цвет кристалла V₂O₅. Из этого следует то, что ширина запрещенной зоны для света с малым коэффициентом поглощения меньше приведенного выше значения. Тем не менее, дополнительные эксперименты показывают (рис. 3), что при нагревании кристалла V₂O₅ происходит интенсивный рост темновой электронной проводимости, по характеру которого определена „электрическая“ ширина запрещенной зоны полупроводника $E_g = 2k \operatorname{tg} \gamma = 1.4$ eV (рис. 3). Она почти вдвое меньше значения оптической ширины 2.4 eV, но все же больше 1 eV. Для объяснения интенсивного теплового заброса электронов в зону проводимости при такой большой величине E_g , которая в десятки раз больше $kT = 30$ meV даже при температурах 300–450 К, следует вспомнить, что распределение электронов по энергии подчиняется в V₂O₅ распределению Мигдала, которое характерно для сильно коррелированных материалов. Для таких материалов, как сказано выше, с ростом заселенности зоны проводимости при повышении температуры происходит сужение запрещенной зоны. Это значит, что в таком полупроводнике, как V₂O₅, при увеличении температуры совершается лишь чисто электронный ФП Мотта второго рода без изменения симметрии решетки.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что, несмотря на принципиальное различие строения кристаллической решетки рассмотренных окислов ванадия VO и V₂O₅, у этих материалов есть общие

свойства. Сюда относятся высокая темновая электропроводность обоих окислов и совершение в них протяженного по температуре электронного ФП Мотта. Как было сказано во введении, VO можно считать модельным объектом из-за высокой симметрии кристаллической решетки. V₂O₅ также представляет собой модельный объект, но по другому признаку: он является „в чистом виде“ изолятором Мотта, поскольку электронный ФП не „замаскирован“ в нем структурными изменениями кристаллической решетки. Напомним, что характерной особенностью изоляторов Мотта, к которым относятся оксиды переходных металлов, является не только образование щели в энергетическом спектре за счет сильного кулоновского (корреляционного) взаимодействия электронов, но и зависимость положения энергетических зон от их заселенности [7,8].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика **5**, 1, (2002), 616 с.
- [2] Г.Я. Любарский. Теория групп и физика. Наука, М. (1986), 224 с.
- [3] А.Л. Ройтбурд. УФН **113**, 69 (1974).
- [4] F.J. Morin. Phys. Rev. Lett. **3**, 34 (1959).
- [5] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, 4, 439, (2012).
- [6] Ch. Prameela, M. Anjaiah, K.K. Murthy. Ind. J. Pure Appl. Phys. **51**, 563 (2013).
- [7] R.E.F. Silva, I.V. Blinov, A.N. Rubtsov, O. Smirnova, M. Ivanov. Nature Photon. **12**, 266 (2018).
- [8] Y. Kohsaka, C. Taylor, Peter Wahl, A. Schmidt, Jinhwan Lee, K. Fujita, J.W. Alldredge, K. McElroy, Jinho Lee, H. Eisaki. Nature J. **454**, 7208, 1072 (2008). doi: 10.1038/nature 07243

Редактор Д.В. Жуманов