

Фазовый переход полупроводник–металл в окислах ряда Магнели: VO и V₂O₃

© 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 17 мая 2022 г.

В окончательной редакции 17 мая 2022 г.

Принята к публикации 22 мая 2022 г.

Проведен сравнительный анализ физических параметров сильнокоррелированных оксидов VO и V₂O₃. Установлено, что как в VO, так и в V₂O₃ фазовый переход полупроводник–металл имеет комплексный мотт-пайерлсовский характер. А именно, в обоих оксидах перед структурным фазовым переходом Пайерлса совершается протяженный по температуре фазовый переход Мотта. Обсуждаются причины наличия низких температур фазовых переходов ($T_c = 126$ К (VO) и $T_c = 140$ К (V₂O₃)), несмотря на стабилизацию полупроводниковых фаз высокопрочными димерами.

Ключевые слова: ряд Магнели, фазовые превращения, электрон–электронные корреляции.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53105.382

1. Введение

В настоящей работе проведено последовательное рассмотрение физических свойств двух оксидов ряда Магнели: монооксида ванадия VO и полутораоксида ванадия V₂O₃. Эти оксиды существенно отличаются друг от друга по своим физическим параметрам и имеют различную структуру кристаллической решетки. Тем не менее, они обладают и общими свойствами, выявлению которых посвящена настоящая статья.

Вначале рассматривается монооксид ванадия (VO). Он имеет гранецентрированную кубическую структуру, для которой формулируется схема гибридизации атомных орбиталей ионов ванадия и кислорода, обеспечивающих стабильность кристаллической решетки за счет σ -связей между ионами V и O. Выясняется возможность совершения фазового перехода (ФП) полупроводник–металл.

На базе сформулированной схемы гибридизации проясняются механизмы формирования таких параметров монооксида ванадия, как

- 1) симметрия кристаллической решетки;
- 2) механизмы совершения электронного и структурного ФП полупроводник–металл;
- 3) нетипичный ход температурной зависимости электронной проводимости металлической фазы.

После этого метод гибридизации атомных орбиталей применяется к полутораоксиду ванадия — V₂O₃, кристаллическая решетка которого имеет более низкую симметрию (ромбоэдрическую в металлической фазе и моноклинную в полупроводниковой фазе). Показано, что полутораоксид ванадия совершает ФП полупроводник–металл при более высокой, чем монооксид ванадия, температуре.

Для обоих оксидов установлено, что причиной существования нетипичных свойств как VO, так и V₂O₃ явля-

ются корреляционные эффекты, свойственные оксидам переходного металла — ванадия.

2. Монооксид ванадия

Монооксид ванадия (VO) имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку типа NaCl. В ней четко выделяются ванадиевые и кислородные октаэдры, в центрах оснований которых находятся ионы ванадия (кислородный октаэдр) и ионы кислорода (ванадиевый октаэдр) (рис. 1, a). Все октаэдры могут быть выделены с направлениями их осей в трех взаимно перпендикулярных направлениях, имея при этом три эквивалентные основания. Основания кислородных октаэдров в этих случаях параллельны плоскостям xy , xz и yz (рис. 1, a).

Все ионы ванадия V²⁺ имеют 6 σ -связей с ионами кислорода O²⁻, все ионы O²⁻ также имеют 6 σ -связей с ионами V²⁺.

Описанной ситуации отвечает следующая конфигурация гибридных атомных орбиталей ионов V²⁺ и O²⁻:

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

для V²⁺ и

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

для O²⁻.

Цифры в круглых скобках представляют собой число участвующих в гибридизации орбиталей, цифры без скобок обозначают номера электронных оболочек, верхние индексы указывают на числа электронов, фиксированных на соответствующих орбиталях. В квадратных

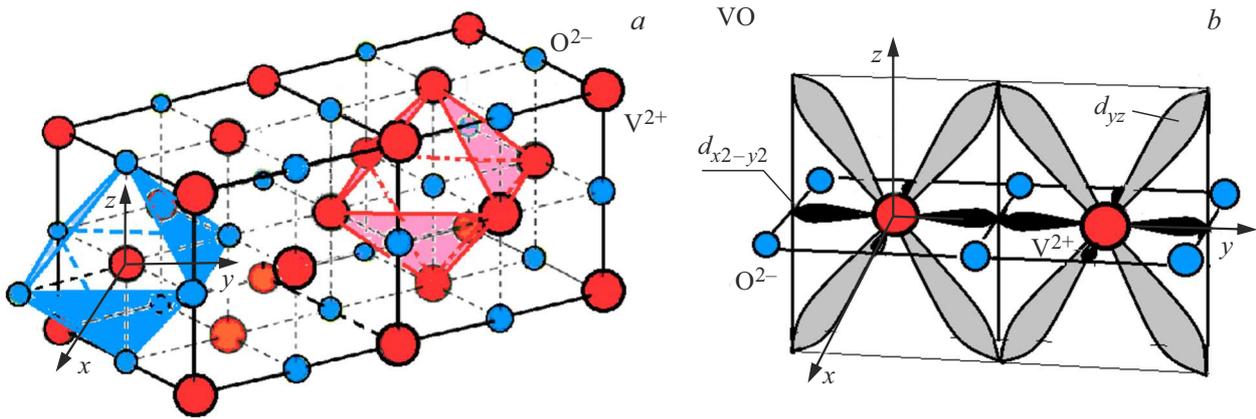


Рис. 1. *a* — фрагмент кубической кристаллической решетки VO; *b* — один из трех вариантов расположения орбиталей d_{yz} и $d_{x^2-y^2}$ двух соседних ионов V^{2+} .

скобках указаны орбитали, участвующие в образовании σ -связей. На каждую σ -связь ион V^{2+} отдает в среднем $4/3$ электронной плотности, ион O^{2-} на каждую σ -связь отдает $2/3$ электронной плотности. В такой схеме каждая σ -связь имеет, как и предписывает теория, $4/3 + 2/3 = 2$ электрона. Конфигурационная формула орбиталей V показывает, что из 5 орбиталей $3d$ -оболочки иона V^{2+} две орбитали $3d_{yz}^0(1)$ и $3d_{x^2-y^2}^1(1)$ не участвуют в образовании σ -связей. В то же время у иона кислорода все орбитали $2p$ -оболочки, содержащие электроны, участвуют в образовании кристаллического каркаса и потому не могут образовывать каких-либо связей со свободными орбиталями $3d_{yz}^0$ и $3d_{x^2-y^2}^1$ иона V.

В приведенной конфигурации свободная орбиталь $3d_{x^2-y^2}^1$ содержит один электрон. Орбиталь $3d_{yz}$ электронов не содержит. Но можно утверждать, что один свободный электрон равным образом оккупируется орбиталью $3d_{yz}$, а орбиталь $3d_{x^2-y^2}$ остается пустой. Это значит, что на эти две орбитали суммарно приходится один электрон.

Как показано на рис. 1, кубическая кристаллическая структура VO оставляет возможность $3d_{yz}$ и $3d_{x^2-y^2}$ орбиталям ионов V перекрываться с аналогичными орбиталями ближайших ионов V октаэдров, расположенными вдоль одной из трех взаимно ортогональных диагоналей граней кубов. На рис. 1, *b* представлен один из трех возможных вариантов перекрытия орбиталей вдоль оси y , а именно, орбиталей $3d_{x^2-y^2}$ в плоскости xy и одновременно орбиталей $3d_{yz}$ в плоскости yz .

Каждая пара таких перекрывающихся орбиталей способна образовывать вдоль диагоналей кубов цепочки σ - или π -связей. Однако каждая связь должна содержать, согласно правилам, два электрона. Отсюда следует, что лишь одна из орбиталей $3d_{yz}$ или $3d_{x^2-y^2}$ может участвовать в создании каких-либо связей: реальных в полупроводниковой фазе или динамических в металлической фазе, создающихся и разрывающихся в течение одного периода фоновых колебаний. Так возникают линейные

цепочки связей, направленных вдоль диагоналей граней кубов элементарных ячеек.

Уравнение Шредингера для линейной цепочки пиков потенциала с гамильтонианом, учитывающим взаимодействие ионов только с ближайшими соседями, допускает точное решение [1]. В соответствии с теорией, при образовании связанной цепочки ионов трансформация в энергетическую зону одиночного уровня энергии изолированного атома происходит так, что энергия понижается на величину интеграла перекрытия орбиталей и размывается в зону шириной в четыре интеграла переноса электрона между соседями. Электроны $3d$ -орбиталей занимают наиминимальные состояния и, по принципу Паули, заселяют половину уровней зоны. Вторая половина остается свободной точно также, как это имеет место в обычном металле. Отсюда следует, что при наличии динамических связей, дважды разрывающихся за один период фоновых колебаний, период пиков потенциала равен, в силу симметрии, расстоянию между ионами V в цепочке. В полупроводниковой фазе при образовании устойчивых димеров период удваивается.

Для периодического разрыва динамических связей металлической фазы необходимо превышение энергии разрыва связей тепловой энергией kT , что возможно лишь начиная с некоторой критической температуры T_C . При этой температуре совершается структурный переход из полупроводниковой в металлическую фазу (при нагреве) и обратно (при охлаждении).

Теория утверждает, что перекрывающиеся орбитали ионов линейной V цепочки формируют энергетическую зону, состоящую из верхней и нижней хаббардовских подзон [2], содержащих каждая половину уровней всей зоны. В металлической фазе (то есть при $T > T_C$) подзоны примыкают друг к другу. Нижняя подзона в соответствии с принципом Паули (2 электрона на каждом уровне) заполнена электронами полностью, поскольку формирующая зона орбиталь содержит лишь один электрон, а число уровней равно числу пиков потенциала цепочки ионов. Верхняя подзона остается пустой. При

$T < T_c$ соседние ионы ванадия объединяются в пары (димеры). Это соответствует структурному ФП металл-полупроводник. Димеры связывают свободные электроны, а симметрия кристаллической решетки понижается до искаженной кубической за счет укорочения диагонали одной из граней куба элементарной ячейки.

Эксперимент демонстрирует совершение ФП металл-полупроводник в VO при $T_c = 126$ К, тогда как E_g материала составляет $E_g = 0.17$ eV. Простейший расчет показывает, что при $T_c = 126$ К тепловая энергия гораздо меньше E_g ($kT_c = 0.01$ eV $\ll E_g$), что должно исключать тепловой разрыв реальных σ -связей димеров полупроводниковой фазы. Эксперимент, тем не менее, убеждает в том, что тепловой энергии $kT_c = 0.01$ eV оказывается достаточно для разрыва σ -связей и возникновения свободных электронов в зоне проводимости.

Происходит это по той причине, что окислы ванадия являются сильно коррелированными материалами. В таких материалах электроны подчиняются не статистике Ферми, а статистке Мигдала [3,4], что обеспечивает на порядок более эффективный термический переброс электронов через энергетический зазор. Одновременно с этим корреляционные эффекты практически до нуля сужают запрещенную зону в ответ на рост заселенности электронами зоны проводимости полупроводника, подготавливая почву для совершения структурного ФП. Таким образом, имеет место положительная обратная связь между ростом заселенности зоны проводимости и сужением запрещенной зоны.

Согласно теории молекулярных орбиталей [5], σ -связи обеспечивают больший энергетический зазор между связывающей и разрыхляющей орбиталями, чем π -связи. Это означает, что связывающая орбиталь σ -связи $3d_{x^2-y^2}-3d_{x^2-y^2}$ находится ниже по энергии, чем связывающая орбиталь π -связи $3d_{yz}-3d_{yz}$. Поэтому σ -связь $3d_{x^2-y^2}-3d_{x^2-y^2}$ оккупирует единственный свободный электрон, приходящийся на $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{yz}$ -орбитали.

При образовании димеров (как динамических в металлической фазе, так и реальных в полупроводниковой фазе) сближение ионов V соседних октаэдров увеличивает перекрытие одновременно как двух ветвей соседних $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей, так и четырех ветвей соседних $3d_{yz}$ -орбиталей, поскольку обе орбитали жестко связаны с ионом V. В VO энергетическая зона, возникшая при расширении уровня связывающей орбитали $3d_{yz}-3d_{yz}$ σ -связи, располагается по энергии выше аналогичной зоны $3d_{x^2-y^2}-3d_{x^2-y^2}$ σ -связи, хотя зазор между ними мал. Этот зазор определяется неодинаковостью областей перекрытия ветвей $3d_{yz}$ или $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей ионов V соседних октаэдров [5]. Отсюда следует, что связывающая зона $3d_{yz}-3d_{yz}$ σ -связи, будучи свободной от электронов (с точностью до термического заброса) и располагаясь выше аналогичной зоны σ -связи, играет роль зоны проводимости полупроводниковой фазы VO. Она отделена, как показывает эксперимент [6], от связывающей орбитали $3d_{x^2-y^2}-3d_{x^2-y^2}$ σ -связи зазором 0.17 eV.

Сходная ситуация реализуется в кристалле V_2O_3 для его полупроводниковой фазы: между связывающими

$3d_{xz}-3d_{x'z'}$ и $3d_{yz}-3d_{yz}$ зонами существует энергетическая щель, равная, $E_g = 0.3$ eV, причем пустая связывающая $3d_{yz}-3d_{yz}$ зона играет роль зоны проводимости (см. ниже).

Таким образом, ФП в VO носит комплексный характер, состоящий в том, что при росте температуры скачкообразному структурному ФП Пайерлса первого рода предшествует протяженный по температуре ФП Мотта второго рода.

3. Полутораоксид ванадия

Полутораоксид ванадия (V_2O_3) имеет при комнатной температуре ромбоэдрическую симметрию кристаллической решетки. Аналогично VO все ионы ванадия находятся в центрах оснований кислородных октаэдров. Однако, в кристаллической решетке V_2O_3 на каждые два кислородных октаэдра, содержащие ионы ванадия, приходится один октаэдр, не содержащий иона ванадия. Октаэдры с пустыми основаниями расположены по обе стороны от пары октаэдров с заполненными основаниями (рис. 2). На рисунке показано, что каждый ион V^{3+} образует шесть σ -связей с шестью ионами O^{2-} , а каждый ион O^{2-} создает четыре σ -связи с ионами V^{3+} .

Этой ситуации отвечает следующая конфигурация гибридных орбиталей ионов V^{3+} и O^{2-} :

$$[Ar][3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^0(1)4s^2(1)4p^0(3)]3d_{xz}^1(1)3d_{yz}^0(1)3d_{x^2-y^2}^1(1)$$

для V^{3+} и

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

для O^{2-} .

В квадратных скобках указаны орбитали, участвующие в образовании σ -связей каркаса кристаллической

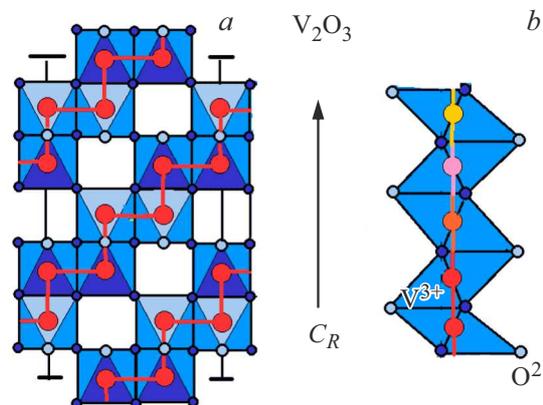


Рис. 2. Фрагмент кристаллической решетки V_2O_3 в металлической фазе. (a) Взаимное расположение ионов V^{3+} в „гофрированном“ слое, состоящем из кислородных октаэдров (σ -димеры не показаны). Электропроводность вдоль зигзагообразной цепочки обусловлена динамическими σ -связями между ионами ванадия. (b) Проекция зигзагообразной цепочки на плоскость XZ.

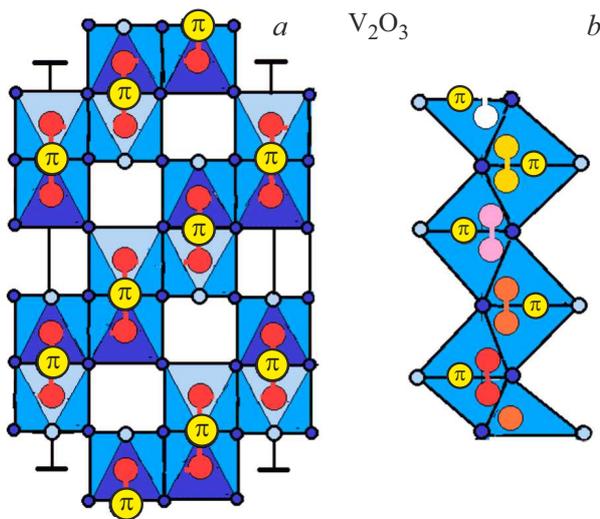


Рис. 3. Фрагмент кристаллической решетки V_2O_3 в полупроводниковой фазе. При $T < T_c$ возникают π -димеры, связывающие свободные электроны, и совершается структурный ФП. В результате образования π -димеров ионы ванадия выходят из плоскостей оснований октаэдров и попарно сближаются (а); ионы ванадия, ранее „заслоненные“ при проекции зигзагообразной цепочки на плоскость XZ , становятся „видимыми“ (b).

решетки. Видно, что три орбитали $3d_{xz}^1(1)$, $3d_{yz}^0(1)$ и $3d_{x^2-y^2}^1(1)$ для иона V^{3+} в образовании σ -связей не участвуют. На шесть σ -связей кристаллического каркаса ион V^{3+} отдает 3 электрона, то есть $1/2$ электронной плотности на одну σ -связь. У каждого иона V^{3+} из 5 электронов верхних оболочек ($3d$ и $4s$) остаются незанятыми в формировании кристаллического каркаса 2 электрона. Ион O^{2-} отдает на формирование каркаса все 6 своих электронов верхних оболочек (незанятых не остается), то есть $3/2$ электронной плотности. Таким образом, каждая σ -связь в целом имеет, как и положено, $1/2 + 3/2 = 2$ электрона.

Итак, незанятые в гибридизации орбитали $3d_{xz}^1(1)$, $3d_{yz}^0(1)$ и $3d_{x^2-y^2}^1(1)$ иона V^{3+} содержат, как указано выше, оставшиеся два электрона. Один из них расположен на $3d_{x^2-y^2}^1(1)$ -орбитали, второй распределен между $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ орбиталями. Причина подобного распределения электронной плотности состоит в том, что электроны $3d_{x^2-y^2}^1(1)$ -орбиталей создают прочную σ -связь между двумя смежными ионами V^{3+} соседних кислородных октаэдров. Это значит, что электроны $3d_{x^2-y^2}^1$ орбиталей образуют из пары соседних ионов V^{3+} прочные σ -димеры. Их целостность вплоть до температуры, намного превышающей $T_c = 140$ К, обусловлена тем, что к каждой паре кислородных октаэдров с ионами V^{3+} с обеих сторон примыкают пустые октаэдры, не содержащие ионов V и потому не отвлекающие $3d_{x^2-y^2}^1(1)$ орбитали от создания динамических σ -связей в металлической фазе подобно кристаллу VO_2 [7].

Орбитали $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$, незанятые в формировании каркаса решетки, содержат единственный дополнительный по отношению к $3d_{x^2-y^2}^1(1)$ -орбитали электрон. Эти $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ -орбитали перекрываются с такими же орбиталями соседних ионов ванадия, создавая в металлической фазе динамические π -связи. В полупроводниковой фазе возникают не динамические, а полноценные π -связи, формирующие π -димеры по аналогии с σ -димерами в VO_2 [7]. Образуется зигзагообразная цепочка связанных между собой ионов ванадия, по которой при температуре, превышающей $T_c = 140$ К, осуществляется металлическая проводимость (рис. 2), однако при понижении температуры ниже $T_c = 140$ К соседние ионы ванадия объединяются в пары (π -димеры) за счет образования термически неразрушаемых π -связей между ними (рис. 3). Так совершается структурный ФП металл–полупроводник в полтораоксиде ванадия. Димеры при своем образовании лишают подвижности свободные электроны, причем симметрия кристаллической решетки понижается от ромбоэдрической до моноклинной.

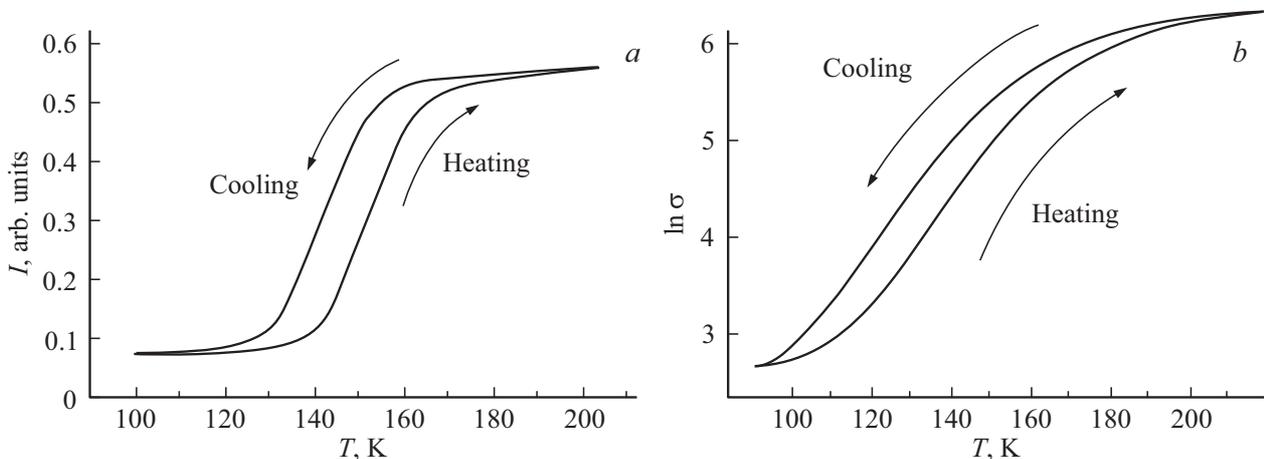


Рис. 4. Петли термического гистерезиса пропускания I (а) и электропроводности σ (b) при ФП полупроводник–металл в пленках V_2O_3 .

Эксперимент показывает (рис. 4), что ФП металл—полупроводник совершается при температуре $T_c = 140$ К, причем ширина запрещенной зоны в полупроводниковой фазе $E_g = 0.3$ eV. Поэтому при 140 К тепловая энергия $kT = 0.026$ eV представляет собой величину, недостаточную для термического инициирования, как и в VO, структурного ФП за счет переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости (что сопровождается разрушением некоторой доли димеров). Здесь вновь укажем, что при интерпретации факта совершения ФП следует учитывать то, что окислы ванадия являются сильно коррелированными материалами. Для них характерна сильная зависимость энергетического положения зон от заселенности электронами. В случае V_2O_3 при термическом заселении электронами зоны проводимости происходит, как и в VO, сужение запрещенной зоны за счет опускания зоны проводимости при ее заселении электронами и подъема по энергии валентной зоны при ее обеднении электронами. В кристалле V_2O_3 электроны подчиняются статистике Мигдала, „хвосты“ состояний которого не менее, чем на порядок, превышают таковые для статистики Ферми. Это и дает эффективный переброс электронов через зону проводимости, обеспечивая разрушение критической доли димеров и, тем самым, совершение ФП полупроводник—металл.

Таким образом, ФП в V_2O_3 носит, как и в VO, комплексный характер, состоящий в том, что при росте температуры скачкообразному структурному ФП Пайерлса первого рода предшествует протяженный по температуре ФП Мотта второго рода.

4. Заключение

Таким образом, проведенное сравнительное исследование показывает, что, несмотря на отличия рассмотренных окислов ванадия по строению кристаллической решетки, они имеют общие параметры, играющие принципиально важную роль в алгоритме формирования физических свойств материала. Сюда относятся: высокая темновая электропроводность обоих окислов, наличие в них структурного ФП Пайерлса, а также наличие предшествующего ему электронного безгистерезисного ФП Мотта. Для обоих окислов характерно то, что ФП металл—полупроводник совершается при сравнительно низких температурах ($T_c = 126$ К (VO) и $T_c = 140$ К (V_2O_3)), несмотря на то, что в обоих окислах решетку в низко симметричном состоянии стабилизируют высокопрочные π -димеры или σ -димеры.

Причина такого положения заключена в том, что, хотя высокопрочные димеры формируют верхнюю и нижнюю хаббардовские подзоны, энергетический зазор между которыми, согласно теории, составляет не менее 2–2.5 eV [8], во всех окислах ванадия (за исключением V_2O_5) верхняя хаббардовская подзона не играет роли зоны проводимости. Роль зоны проводимости играет либо разрыхляющая орбиталь V-O π -связи (VO_2), либо

связывающие орбитали V-V π -связей (для VO и V_2O_3), не имеющие отношения к димерам.

Полученные результаты показывают, что как в VO, так и в V_2O_3 ФП полупроводник—металл носит комплексный мотт-пайерлсовский характер, состоящий в том, что в обоих окислах при росте температуры скачкообразному структурному ФП Пайерлса первого рода предшествует протяженный по температуре ФП Мотта второго рода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.V. Vonsovsky, M.I. Katsnelson. Quantum Solid State Physics. Springer, Berlin (1989). 391 p.
- [2] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnovskii. Vanadiumdioxide. Akademie-Verlag, Berlin (1983). 252 p.
- [3] А.Б. Мигдал. Нильс Бор и квантовая физика. УФН **147**, 10, 210 (1985).
- [4] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматлит, М. (2013). 288 с.
- [5] Дж. Марел, С. Кеттл, Дж. Тендер. Теория валентности. Мир, М. (1968), 520 с.
- [6] F.J. Morin. Phys. Rev. Lett. **3**, 34 (1959).
- [7] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **62**, 8, 1284 (2020).
- [8] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, 4, 439 (2012).

Редактор К.В. Емцев