

11 Закономерности формирования электропроводящих свойств окислов ряда Магнели

© 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 29 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 29 ноября 2022 г.

Принята к публикации 7 декабря 2022 г.

Рассмотрена гибридизация ионов ванадия и ионов кислорода для четырех окислов ванадия, входящих в ряд Магнели: VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅. На базе данных о гибридизации проанализированы детали строения кристаллической решетки данных окислов. Для каждого окисла выявлена роль в процессе совершения фазового перехода полупроводник–металл электронов, не участвующих в стабилизации кристаллического каркаса. Установлен комплексный мотт-пайерлсовский характер фазовых переходов во всех перечисленных сильно коррелированных соединениях. Показано, что по мере роста степени окисления атома V закономерно падает численное значение металлической проводимости высокотемпературной фазы и одновременно растет температура фазового перехода из полупроводникового в металлическое состояние.

Ключевые слова: фазовые переходы, ряд Магнели, электронные корреляции, гибридизация атомных орбиталей.

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54746.536

1. Введение

В ряду всевозможных окислов металлов окислы ванадия занимают особое место. Прикладная востребованность этих материалов ввиду удобства их практического применения не вызывает сомнений [1]. А их необычность заключается в том, что эти соединения образуют ряд Магнели: VO_x, где *x* меняется от 0.2 (V₅O) до 2.5 (V₂O₅). Этот ряд характеризуется большим количеством разнообразных окислов с изменяющейся переменной валентностью ванадия [2]. Кроме того, физические и химические свойства окислов ряда Магнели сильно меняются с температурой, причем почти все окислы обладают температурным фазовым переходом (ФП), который имеет сложную комплексную природу [3]. В настоящей статье мы сосредоточим внимание на четырех окислах ванадия (VO — монооксид ванадия, V₂O₃ — полутораоксид ванадия, VO₂ — диоксид ванадия и V₂O₅ — пентаоксид ванадия), которые расположены нами в порядке возрастания числа атомов кислорода, приходящихся на один атом ванадия.

Упомянутая необычность свойств окислов ванадия по сравнению с окислами других переходных элементов связана с особенностями заполнения электронами атомных энергетических уровней атома V [4]. Электронные конфигурации атома V и соседних с ним атомов периодической системы элементов представлены в табл. 1.

Как показывает приведенный фрагмент, у элемента калия (K, 19, 3d⁰4s¹) вместо „ожидаемого“ заполнения нижележащего уровня энергии 3d заполняется вышележащий уровень 4s, так как он, принимая электрон, оказывается ниже по энергии, чем содержащий электрон

3d-уровень. Только после насыщения 4s-уровня кальция (Ca, 20, 3d⁰4s²) двумя электронами заполняется 3d-уровень: одним электроном — у скандия (Sc, 21, 3d¹4s²), двумя электронами — у титана (Ti, 22, 3d²4s²) и тремя электронами — у ванадия (V, 23, 3d³4s²). Однако для хрома (Cr, 24, 3d⁵4s¹) последовательность заполнения уровней электронами вновь нарушается: на 3d-уровне вместо „ожидаемых“ четырех электронов, оказывается пять за счет перехода одного электрона с уровня 4s на уровень 3d. Это говорит о том, что 3d-уровень, заполняясь электронами, опустился по энергии ниже уровня 4s. Другими словами электронные орбитали этих элементов — „мягкие“: их энергия сильно

Таблица 1. Фрагмент периодической таблицы химических элементов

19 K	[Ne] 3s ² 3p ⁶ 4s ¹	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	4s ¹
		2 8 8	1
20 Ca	[Ne] 3s ² 3p ⁶ 4s ²	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	4s ²
		2 8 8	2
21 Sc	[Ne] 3s ² 3p ⁵ 3d ¹ 4s ²	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ 3d ¹	4s ²
		2 8 9	2
22 Ti	[Ne] 3s ² 3p ⁶ 3d ² 4s ²	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ²	4s ²
		2 8 10	2
23 V	[Ne] 3s ² 3p ⁶ 3d ³ 4s ²	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ³	4s ²
		2 8 11	2
24 Cr	[Ne] 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ¹	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵	4s ¹
		2 8 12	1

Таблица 2. Электронная конфигурация для нейтральных атомов V и O, а также для ионов V и O, образующих кристаллическую структуру окислов ванадия

Нейтральный атом	V^0	$[Ar]3d_{xz}^0(1)3d_{yz}^0(1)3d_{x^2-y^2}^1(1)3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^1(1)4s^2(1)4p^0(3)$
	O^0	$1s^2(1)2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)2p_z^1(1)$
VO $x = 1$	V^{2+}	$[Ne]3s^2(1)3p_x^2(1)[3p_y^2(2)3p_z^2(2)3d_{z^2}^1(1)3d_{xy}^1(1)4s^2(1)3d_{yz}^0(1)]3d_{xz}^0(1)3d_{x^2-y^2}^2$
	O^{2-}	$1s^2(1)2s^2(1)[2p_x^1(1)2p_y^1(1)2p_z^2(1)3s^0(1)3p_x^0(1)3p_y^0(1)]$
V_2O_3 $x = 1.5$	V^{3+}	$[Ar][3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^0(1)4s^2(1)4p^0(3)]$
	O^{2-}	$1s^2(1)[2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)2p_z^2(1)]$
VO_2 $x = 2$	V^{4+}	$[Ar]3d_{xz}^0(1)3d_{yz}^0(1)[3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^1(1)4s^2(1)4p^0(3)]3d_{x^2-y^2}^1(1)$
	O^{2-}	$1s^2(1)[2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)2p_z^2(1)]$
V_2O_5 $x = 2.5$	V^{5+}	$[Ar][3d_{xz}^0(1)3d_{yz}^0(1)3d_{x^2-y^2}^1(1)3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^1(1)4s^2(1)]4p^0(3).$
	V^{4+}	$[Ar][3d_{xz}^0(1)3d_{yz}^0(1)3d_{x^2-y^2}^1(1)3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^1(1)]4s^2(1)4p^0(3).$
	O^{2-}	$2s^2(1)2p^4(3)$

зависит от степени заполнения соответствующих им энергетических уровней электронами. Поэтому полное теоретическое описание электронного спектра данных атомов требует введения в значения энергии их уровней поправки, называемой корреляционной энергией. Необходимость введения корреляционной поправки обусловлена сильным кулоновским взаимодействием электронов между собой наряду с взаимодействием электронов с ядром атома, т.е. большое значение приобретают сильные многочастичные электрон-электронные взаимодействия. Особенно сильны подобные корреляционные эффекты у переходных и редкоземельных элементов [5].

Способность понижать энергию атомных уровней при их заселении электронами передается соединениям переходных элементов. В частности, окислам ванадия, для которых характерна сильная зависимость положения энергетических зон от степени их заполнения электронами [6]. Именно корреляционными эффектами в атоме ванадия объясняется возможность синтеза большого числа разных окислов ванадия, образующих ряд Магнелии, а также наличие необычные свойства большинства окислов ванадия.

Задачами настоящей работы являются:

1. Систематизация связей строения кристаллической решетки окислов ванадия с гибридизацией орбиталей ионов ванадия и кислорода с целью получения информации о наличии электронов, не участвующих в построении каркаса решетки и ответственных за полупроводниковые свойства кристалла: электропроводность, наличие ФП и др.

2. Обсуждение на основе информации, полученной в п. 1, особенностей структурного и электронного ФП в четырех обсуждаемых окислах ванадия.

3. Выявление причин ослабления металлических свойств окислов ванадия VO_x с увеличением степени

окисления атома ванадия ($x = 1, 1.5, 2, 2.5$) с одновременным смещением температуры ФП полупроводник-металл в сторону высоких температур.

2. Гибридизация ионов V и O в окислах VO_x и их кристаллическая структура

В табл. 2 приведена электронная конфигурация для нейтральных атомов ванадия и кислорода, а также конфигурация ионов ванадия и кислорода [7], входящих в кристаллическую структуру окислов ванадия. Здесь цифры без скобок — номера электронных оболочек, цифры в скобках — число орбиталей данного типа, верхние индексы — числа электронов на орбиталях. [Ar] и [Ne] символизируют электронную конфигурацию нейтральных атомов Ar и Ne. Подчеркнутые символы в квадратных скобках выделяют орбитали, участвующие в гибридизации, которые необходимы для стабилизации кристаллического каркаса конкретного окисла.

2.1. $VO_x, x = 1$ (монооксид ванадия)

Как показано в табл. 2 [8], для VO электронная конфигурация иона V^{2+} , включающая гибридизацию, также может быть сокращенно записана $[Ne]s p [s p^2 d^3] d^2$ (т.е. без указания номеров электронных оболочек и чисел электронов на них). В гибридизации не задействованы две d -орбитали иона ванадия, одна из которых свободна, а другая содержит один электрон. Ион ванадия имеет 6 σ -связей с ионами кислорода. На каждую связь атом V делегирует в среднем 4/3 электронной плотности с гибридных орбиталей [9].

Электронная конфигурация иона O^{2-} , включающая гибридизацию, сокращенно может быть записана $s^2 [s p^5]$.

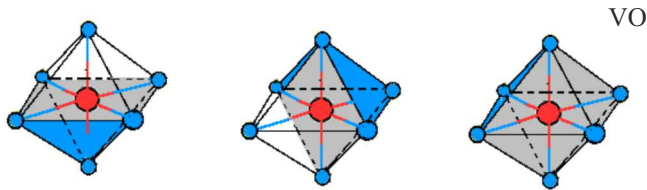


Рис. 1. Кислородные октаэдры с тремя одинаковыми и взаимно ортогональными основаниями.

Все ионы кислорода имеют, как и ион V^{2+} , 6 σ -связей с ионами ванадия. На каждую связь O делегирует в среднем $2/3$ электронной плотности со своих гибридных орбиталей.

Таким образом, координационное число иона ванадия равно 6, координационное число иона кислорода также равно 6. При этом оба иона образуют шесть полноценных σ -связей с ионами ближайшего окружения, делегируя в целом 2 электрона $[(4/3) + (2/3) = 2]$ на каждую связь.

Все ионы ванадия расположены в центрах оснований октаэдров октаэдрического кислородного каркаса, а все ионы кислорода расположены в центрах оснований октаэдров октаэдрического ванадиевого каркаса, образуя кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку типа NaCl. Такая решетка „составлена“ из двух подрешеток (решеток Браве): подрешетки ионов ванадия и подрешетки ионов кислорода. Подрешетки сдвинуты друг относительно друга на половину периода в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Заметим, что все ребра октаэдров одинаковы по длине, поэтому любой ион может быть принят как „вершинный“, так и как лежащий в основании октаэдра. Основания октаэдров представляют собой квадраты, причем в каждом октаэдре можно из соображений симметрии выделить три одинаковых основания (рис. 1). Основания взаимно ортогональны и расположены таким образом, что их диагонали направлены вдоль кристаллографических осей.

Как уже было отмечено, две $3d$ -орбитали (например, d_{xz} и $d_{x^2-y^2}$) атома ванадия не участвуют в процессе образования каркаса σ -связей с ионами кислорода в вершинах октаэдра, оставаясь свободными (рис. 2). При

этом $d_{x^2-y^2}$ — орбитали соседних октаэдров частично перекрываются в плоскости xy их оснований, а d_{xz} — орбитали перекрываются в плоскости xz , перпендикулярной плоскости оснований (рис. 2, *a*). Орбитали типа $d_{x^2-y^2}$ и d_{xz} могут быть расположены в трех взаимно ортогональных плоскостях (рис. 2, *b, c*).

На две свободные $3d$ -орбитали иона ванадия приходится в среднем лишь один электрон. Они формируют в электронном спектре кристалла энергетические зоны, нижняя из которых в соответствии с принципом Паули наполовину заполнена электронами. Поэтому VO в описанной конфигурации имеет при комнатной температуре металлическую проводимость, что установлено экспериментально.

В приведенной конфигурации орбиталь $3d_{x^2-y^2}^1$ содержит один электрон, а орбиталь $3d_{yz}$ -электрона не содержит. Или наоборот один незадействованный в стабилизации каркаса электрон оккупируется орбиталью $3d_{yz}$, а орбиталь $3d_{x^2-y^2}$ остается пустой. Однако выбор предпочтения орбитали, принимающей единственный электрон, все-таки может быть осуществлен на основании следующих соображений.

Свойства анизотропной проводимости нанокристаллитов оксидов ванадия вблизи уровня Ферми с позиций квантовой механики могут быть описаны с помощью модели жесткой квазиодномерной цепочки атомов или ионов, имеющих по одному электрону на внешней электронной оболочке [10]. Выражение для энергии электрона в таком случае имеет вид

$$E = E_0 - \alpha + 2|\beta_i| \cos(kd), \quad (1)$$

где E_0 — энергия основного состояния орбитали $d_{x^2-y^2}$; α — интеграл перекрытия, равный энергии взаимодействия электрона данного атома или иона с электронами соседей; β_i — интеграл переноса, пропорциональный вероятности перехода электрона от одного узла к соседнему узлу.

Применительно к VO это означает, что полупроводниковая фаза данного материала, характеризующаяся наличием V-V-димеров [11], обеспечивает большой интеграл перекрытия для орбиталей $3d_{yz}$, (ось OY направлена вдоль линейной цепочки димеров), поскольку эти орбитали располагаются в плоскости YOZ

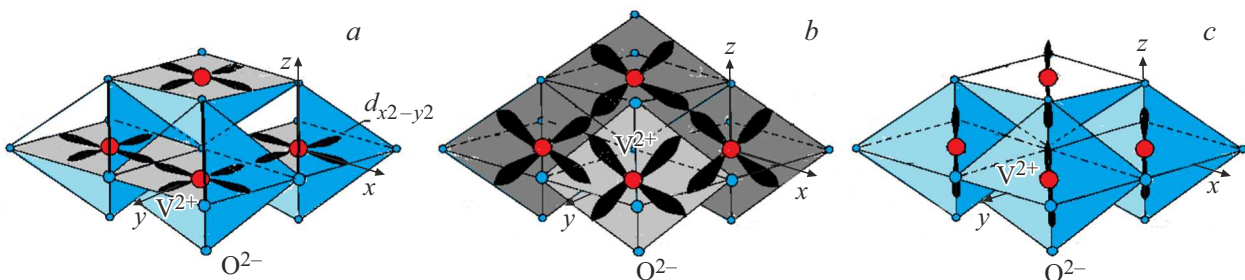


Рис. 2. Схема трех возможных вариантов (*a, b, c*) ориентации орбиталей $d_{x^2-y^2}$ иона ванадия, расположенного в основании кислородного октаэдра кристаллической решетки VO.

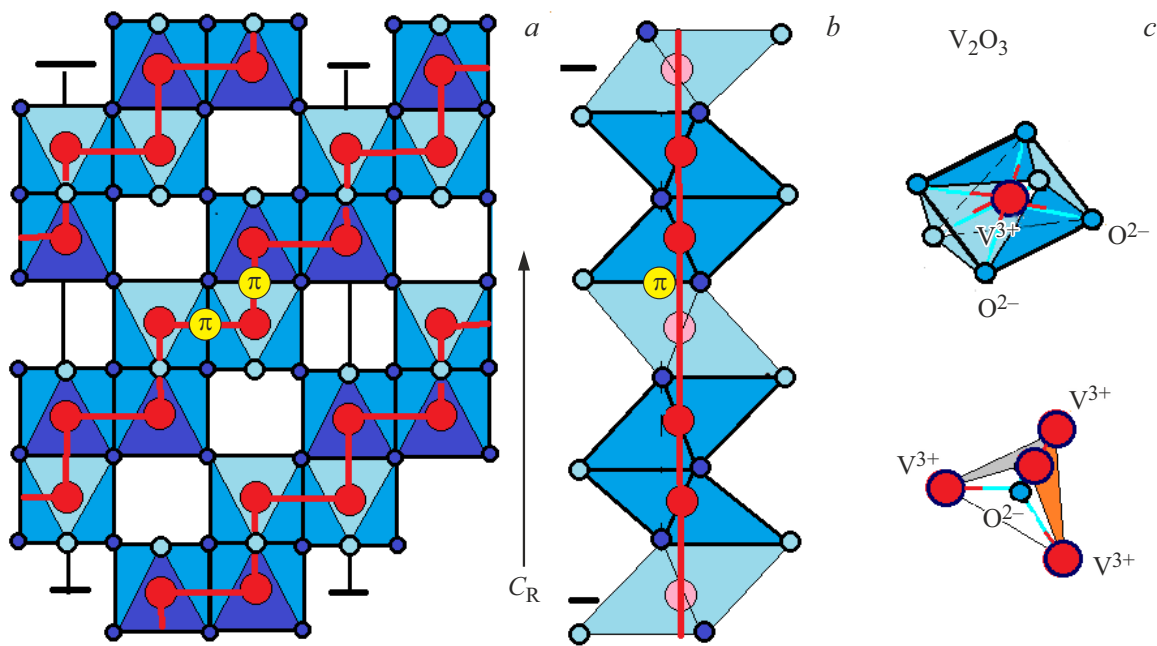


Рис. 3. Фрагмент кристаллической решетки V_2O_3 в металлической фазе. *a* — взаимное расположение ионов V^{3+} в „гофрированном“ слое, состоящем из кислородных октаэдров (σ -димеры не показаны), *b* — вид слоя сбоку, *c* — четыре σ -связи кислорода в кристаллическом каркасе. Электропроводность по зигзагообразной цепочке обусловлена динамическими π -связями между ионами ванадия (*a, b*).

с крестообразными ветвями, направленными под углом 45° к осям OY и OZ . Это отличает их от орбитали $3d_{x^2-y^2}$, ветви которой лежат в плоскости основания $V-O$ — октаэдра вдоль осей OX и OY . Очевидно, что перекрытие двух крестообразных ветвей $3d_{yz}$ -орбиталей соседних октаэдров более эффективно, чем перекрытие одной ветви $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. Отсюда следует, что понижение энергии E_0 основного состояния при перекрытии $3d_{yz}$ -орбиталей более значимо, чем для $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. Поэтому единственный не использованный в построении кристаллического каркаса электрон будет оккупирован $3d_{yz}$ -орбиталью, а не $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталью.

2.2. $VO_x, x = 1.5$ (полтораоксид ванадия)

Для V_2O_3 ситуация сложнее, чем для VO . Как следует из табл. 2, каждый ион ванадия образует шесть σ -связей с шестью атомами кислорода, а ион кислорода создает четыре σ -связи с атомами ванадия. Координационное число иона ванадия — 6, иона кислорода — 4.

Ион V^{3+} отдает на все σ -связи с ионами кислорода октаэдра 3 электрона, то есть в среднем по $1/2$ электронной плотности на одну связь. Ион кислорода, согласно его электронной конфигурации, отдает на гибридные орбитали 6 электронов, т.е. отдает на каждую σ -связь в среднем по $3/2$ электронной плотности. Таким образом, ион кислорода с $3/2$ электронной плотности совместно с $1/2$ электронной плотности иона V^{3+} формирует пол-

ноценные σ -связи иона V^{3+} со всеми ионами кислорода октаэдрического каркаса ($3/2 + 1/2 = 2$).

Итак, каждый ион V^{3+} в результате гибридизации образует шесть σ -связей с шестью атомами кислорода, причем каждый ион кислорода имеет четыре гибридные орбитали. Три остальные несвязывающие $3d$ -орбитали (d_{xz}, d_{yz} и $d_{x^2-y^2}$) атома ванадия с одним принадлежащим им электроном не участвуют в процессе образования каркаса σ -связей кислородного октаэдра.

Все атомы ванадия находятся в центрах кислородных октаэдров. Однако, в кристаллической решетке на каждые два октаэдра, содержащие ионы ванадия в основании, приходится один октаэдр, не содержащий иона ванадия. Октаэдры с пустыми основаниями расположены по обе стороны от пары октаэдров с заполненными основаниями рис. 3. Решетка V_2O_3 имеет при высокой температуре ромбоэдрическую симметрию [11].

Ион V^{3+} отдает на образование с кислородами σ -связей каркаса решетки один электрон с $3d_{xy}^1$ -орбитали и два — с $4s^2$. Поэтому у каждого иона V^{3+} из пяти электронов верхних оболочек остаются два электрона, которые не заняты в формировании σ -связей каркаса.

Один из незанятых электронов идет на создание прочной σ -связи непосредственно между ионами ванадия соседних октаэдров (образование димеров из $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей ионов V^{3+}) (см. рис. 3,4). Такого рода σ -димеры не могут быть разрушены путем нагрева вплоть до комнатной температуры. Прочность их обу-

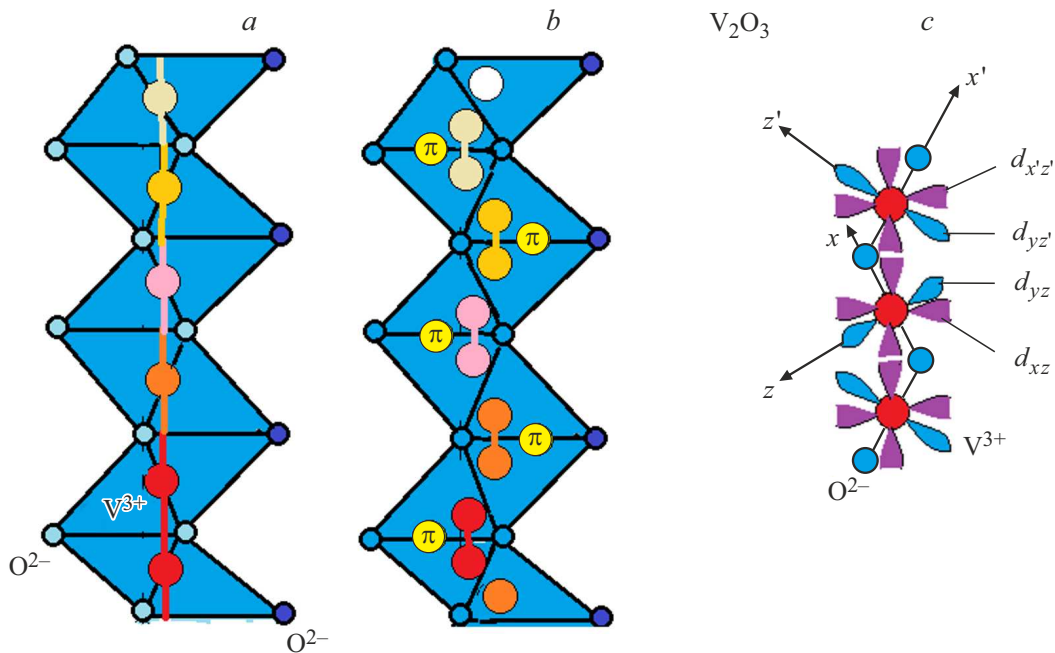


Рис. 4. Проекция на плоскость XZ зигзагообразной цепочки, направленной вдоль оси C_R в металлической фазе — a , в полупроводниковой фазе — b . При $T < T_c$ возникают π -димеры, связывающие свободные электроны, и происходит структурный ФП. Возникновение димеров обусловлено перекрытием d_{xz} — орбиталей ионов ванадия в соседних октаэдрах — c . В результате образования π -димеров ионы ванадия выходят из плоскостей оснований октаэдров и попарно сближаются — ранее „заслоненные“ (a) на проекции цепочки ионы ванадия становятся „видимыми“ (b).

словлена тем, что к каждой паре октаэдров с ионами V^{3+} с обеих сторон примыкают пустые октаэдры, что исключает „отсасывание“ ими части электронной плотности.

Второй из незанятых в образовании каркаса электрон „распределен“ между $3d_{xz}$ - и $3d_{yz}$ -орбиталями, которые перекрываются с такими же орбиталями соседних ионов V^{3+} , образуя π -димеры (в отличие от σ -димеров, описанных выше). Так возникают два различных типа димеров: σ -димеры и π -димеры, расположенные в двух различных плоскостях, наклоненных друг к другу под углом α . Возникновение π -димеров приводит к понижению симметрии решетки (от ромбоэдрической до моноклинной).

2.3. VO_x , $x = 2$ (диоксид ванадия)

Для VO_2 ситуация также сложнее, чем для VO : здесь имеет место более высокая валентность иона ванадия, большее координационное число иона кислорода и меньшая симметрия кристаллической решетки. Из табл. 2 следует, что ион V имеет шесть σ -связей с ионами O и все ионы O имеют три σ -связи с ионами V . Координационное число иона ванадия — 6, иона кислорода — 3.

Итак, каждый ион V^{4+} в результате гибридизации образует шесть σ -связей с шестью атомами кислорода, каждый из которых имеет три гибридные орбитали. Все атомы ванадия находятся в центрах кислородных октаэдров. Три остальные $3d$ -орбитали (d_{xz} , d_{yz} и $d_{x^2-y^2}$) атома ванадия с одним принадлежащим им электроном

не участвуют в процессе образования каркаса σ -связей кислородного октаэдра. Все ионы ванадия расположены в центре октаэдрического кислородного каркаса, образующего кристаллическую решетку (см. рис. 5). Решетка имеет при высокой температуре тетрагональную симметрию [12].

Единственный электрон, не участвующий в формировании кристаллического каркаса иона V^{4+} , находится на орбитали $d_{x^2-y^2}$ (рис. 4). При высокой температуре свободные электроны из-за перекрытия этих орбиталей осуществляют (вдоль оси „ y “ на рис. 5, 6) металлическую проводимость кристалла. Орбитали d_{xz} и d_{yz} свободны от электронов, так как расположены по энергии выше $d_{x^2-y^2}$ -орбитали. Взаимодействие этих орбиталей с p_z -орбиталями ионов O^{2-} создает донорно-акцепторные (координационные) π -связи, которые формируют в кристалле π и π^* -зоны. π^* -зона в моноклинной фазе при низкой температуре практически не содержит электронов и отделена от ближайшей к ней заполненной зоны зазором 0.7 eV. π^* -зона является зоной проводимости. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ соседних ионов V^{4+} перекрываются и при низких температурах образуют V-V-димеры — прочные σ -связи в V-V-паре с двумя электронами, спины которых противоположны. Наличие димеров приводит при низких температурах к понижению симметрии решетки от тетрагональной до моноклинной. В спектре VO_2 появляется $3d \parallel$ -зона, расщепленная при низкой температуре на две подзоны. Нижняя подзона почти

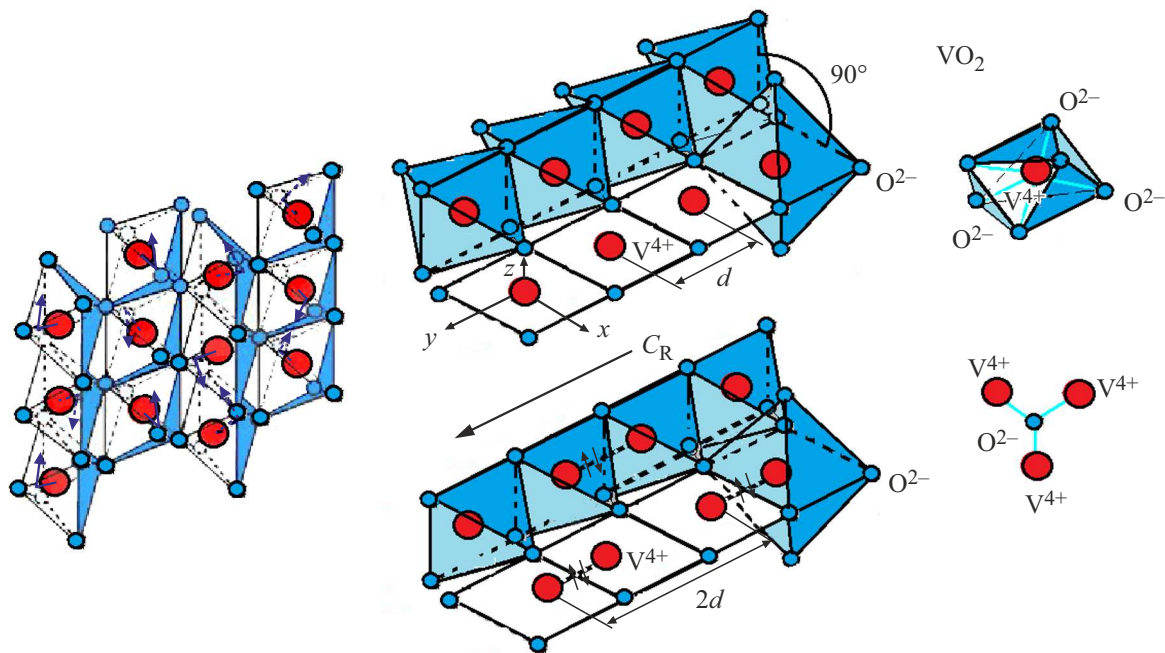


Рис. 5. Фрагмент кристаллической решетки VO_2 в тетрагональной высокотемпературной металлической фазе (а), и в моноклинной низкотемпературной полупроводниковой фазе (б).

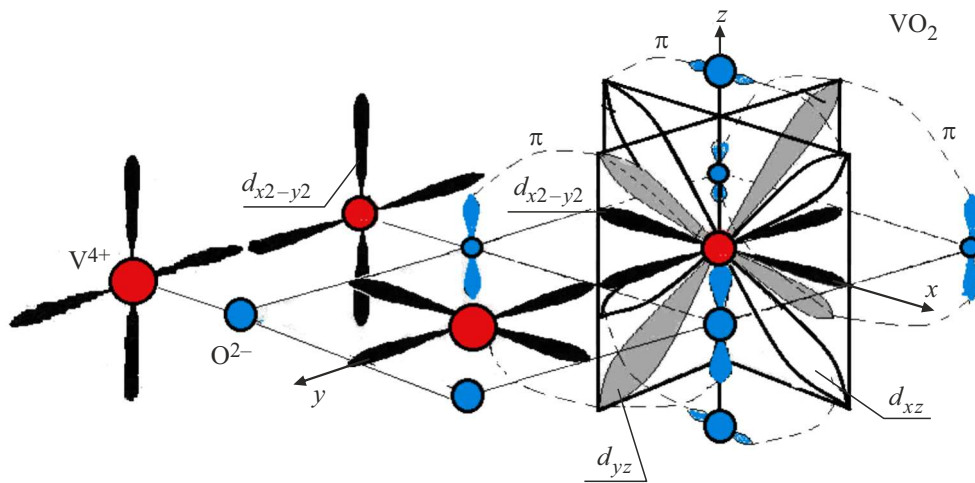


Рис. 6. Схема не участвующих в гибридизации d -орбиталей иона V^{4+} , центрированного в основании кислородного октаэдра тетрагональной фазы VO_2 .

полностью заполнена электронами и является валентной зоной полупроводника, а верхняя, практически пуста и находится намного ($\sim 2.3 \text{ eV}$) выше уровня Ферми и выше π^* -зоны.

2.4. VO_x , $x = 2.5$ (пятиокись ванадия)

Для V_2O_5 ситуация самая сложная: для нее характерны 2 типа ионов ванадия и 3 типа ионов кислорода [13].

Как видно из табл. 2, для иона V^{5+} три орбитали $4p^0(3)$ в гибридизации не участвуют. Этот ион ванадия

имеет шесть связей с ионами кислорода, то есть его координационное число равно 6.

Для иона V^{4+} четыре орбитали $4s^2(1)4p^0(3)$ в гибридизации не участвуют. Этот ион ванадия имеет пять связей с ионами кислорода, то есть его координационное число равно 5.

Гибридизация иона O такова: $[2s^2(1)2p^4(3)]$, то есть он имеет 4 гибридные орбитали. Этот ион образует либо 4 σ -связи с ионами V, либо 3, либо 2 σ -связи. В двух последних случаях на гибридных орбиталях иона O локализуются одна или две неподеленные пары,

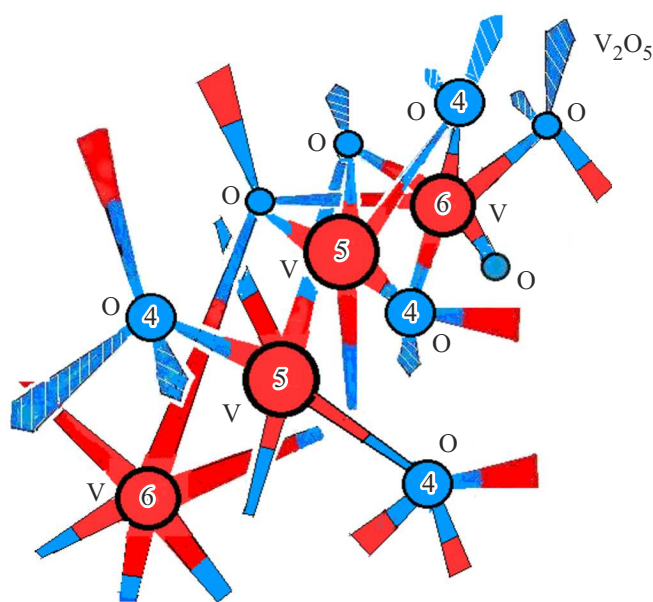


Рис. 7. Фрагмент кристаллической решетки V_2O_5 с неподеленными парами электронов на свободных гибридных орбиталях ионов кислорода (штриховка).

делегуемые ионом O на соответствующие полностью свободные орбитали иона V (см. рис. 7).

Итак, в кристаллической решетке V_2O_5 вблизи 6-координированного иона V^{5+} находится связанный с ним 4-координированный ион O, который в свою очередь образует различного типа связи с тремя другими 5-координированными ионами V^{5+} (рис. 7). Кроме того, ион V^{5+} окружен и тремя ионами O, образующими 3 σ -связи с ионами V^{5+} . И, наконец, этот 6-координированный ион V^{5+} окружен двумя ионами O с 4 гибридными орбиталями. Две орбитали этого иона образуют не лежащие на одной прямой σ -связи с ионами V^{5+} , а третья и четвертая орбитали содержат зафиксированные на них неподеленные электронные пары, „повисающие“ в кристаллической решетке.

Для 6-координированного иона V^{5+} на шесть гибридных орбиталей, участвующих в формировании каркаса кристаллической решетки, приходится пять электронов, и потому остается одна пустая гибридная орбиталь. Орбитали иона V^{6+} , содержащие электрон, образуют с ионами кислорода σ -связи. Орбиталь, свободная от электрона, принимает на себя неподеленную пару иона кислорода, образуя донорно-акцепторную (координационную) связь. Ион кислорода, как указано выше, имеет четыре гибридные орбитали, одна из которых и содержит неподеленную пару электронов, делегируемую на пустую орбиталь иона V^{6+} . Вторая неподеленная пара того же иона кислорода переходит на пустую орбиталь 5-координированного иона V^{5+} . Итак, ион кислорода с 4 орбиталями образует две донорно-акцепторные связи: одну — с 6-координированным ионом V^{5+} и другую — с 5-координированным ионом V^{5+} .

Для 5-координированного иона V^{5+} (в отличие от 6-координированного иона V^{5+}) на пять гибридных орбиталей, участвующих в формировании каркаса кристаллической решетки, приходится три электрона, и остается две пустые орбитали. Одна из них принимает, как указано выше, неподеленную пару электронов, от иона кислорода. Вторая пустая орбиталь иона V^{5+} принимает одну из двух неподеленных пар иона кислорода, который имеет 3 гибридные орбитали с одним электроном каждая и одну орбиталь с незанятой в построении каркаса неподеленной парой электронов. Последняя неподеленная пара „висит“ в кристаллической решетке V_2O_5 . Именно такие неподеленные электронные пары ответственны за высокую электропроводность пятиоксида ванадия (аналогично кристаллу селенита [13]). Наличие таких „висящих“ внутри решетки неподеленных электронных пар способно, кроме того, формировать ряд дополнительных необычных оптических, электрических и структурных свойств материала.

3. Увеличение ширины запрещенной зоны окислов ванадия VO_x и смещение ФП в сторону высоких температур при увеличении x

Выполняемый в настоящей работе сравнительный анализ свойств окислов ряда Магнели основан на последовательном расположении в ряд окислов ванадия по мере увеличения среднего числа атомов кислорода, приходящихся на один атом ванадия. В этом случае наблюдается следующие закономерности: величины ширины запрещенной зоны и критических температур ФП монотонно увеличиваются с ростом x (рис. 8).

Так, монооксид ванадия VO при низких температурах обладает металлической проводимостью, переходя в полупроводниковую фазу при температуре, меньшей $T_c = 126$ К (рис. 8, а), что является наименьшей в упомянутом ряду. В полуроакиси ванадия V_2O_3 ФП полупроводник-металл происходит при более высокой, чем у VO, но еще сравнительно низкой температуре $T_c = 140$ К. В двуокиси ванадия VO_2 ФП полупроводник-металл происходит при высокой температуре $T_c = 340$ К. И, наконец, пятиокись ванадия V_2O_5 остается полупроводником при повышении температуры для всех значений, сохраняющих целостность кристаллического каркаса. Для ширины запрещенной зоны E_g имеет место следующая закономерность: для VO $E_g = 0.1$ eV, для V_2O_3 $E_g = 0.2$ eV, для VO_2 $E_g = 0.7$ eV, для V_2O_5 $E_g = 2.4$ eV (рис. 8, б).

Для анализа описанных закономерностей и связанного с ними ослабления металлических свойств VO_x по мере роста степени окисления x рассмотрим детали фазовых превращений в перечисленных окислах ванадия.

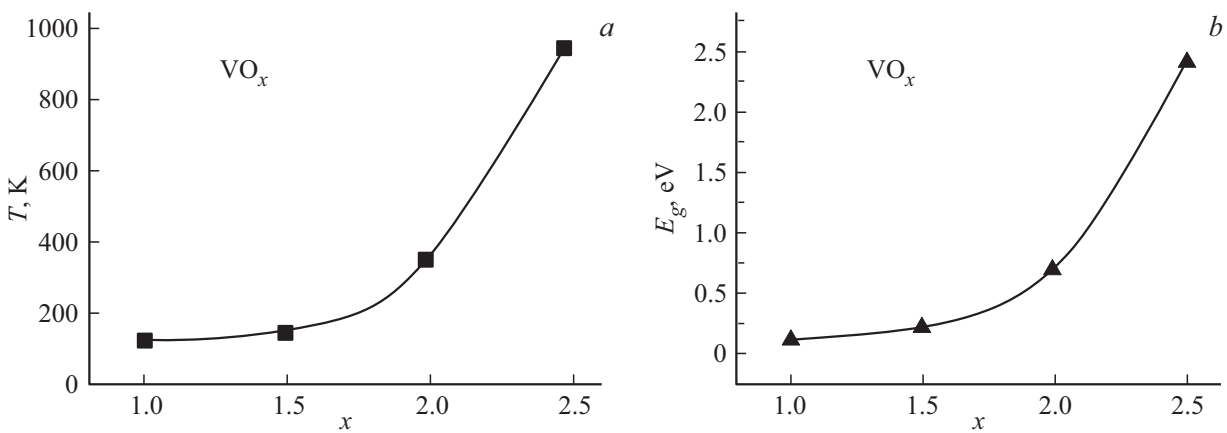


Рис. 8. Температуры ФП полупроводник-металл (a) и ширины запрещенной зоны E_g (b) для окислов ванадия VO_x ($x = 1, 1.5, 2, 2.5$).

4. Особенности электронного и структурного фазовых переходов в VO_x ($x = 1, 1.5, 2, 2.5$)

Рассмотренное в разд. 2 образование димеров при синтезе кристалла является предпосылкой температурного структурного ФП во всех рассмотренных нами окислах ванадия. В случае отсутствия димеров структурный ФП совершается только в виде плавления кристалла при высокой температуре, позиционируемой как термическая точка ФП материала в иное агрегатное состояние. При обобщенном анализе особенностей фазовых превращений в оксидах VO_x ряда $x = 1, 1.5, 2, 2.5$ следует иметь в виду следующие хорошо известные обстоятельства.

Система энергетических уровней атомов при синтезе периодической кристаллической решетки преобразуется в энергетические зоны, нижние из которых у изолятора и полупроводника заполнены электронами, верхние — пусты с точностью до термического фактора. Наивысшая из заполненных зон (валентная зона) отделена от ближайшей пустой (зоны проводимости) энергетической щелью E_g . При $E_g \rightarrow 0$ материал приближается по свойствам к металлу, и при $E_g = 0$ образовавшаяся зона оказывается частично заполненной электронами. В формировании энергетической структуры как валентной зоны, так и зоны проводимости в принципе вносят вклад не только энергетические уровни кристаллического каркаса, но и уровни электронов, не занятых в формировании каркаса. Кроме того, термическое или оптическое заполнение зон электронами приводит в окислах ванадия к изменению их положения на шкале энергий вплоть до $E_g = 0$, что соответствует совершению чисто электронного ФП второго рода.

Отметим важную для полноты анализа теорию Гуденафа, [14,15], существенной особенностью которой является следующее. Переход оксидов ванадия в полупроводниковое состояние сопровождается скачкообразным изменением симметрии кристаллической решетки

при фиксированной температуре (ФП первого рода), приводящее к радикальному изменению зонной структуры. В подавляющем большинстве случаев при более высоких температурах обнаруживается структура более высокой симметрии, а при более низких температурах — структура менее симметричная. Аналогично расщеплению электронных энергетических уровней изолированных атомов кристаллическим полем, которое является ведущим принципом теории Гуденафа, более высокая симметрия приводит к более сильному вырождению зонной структуры, чем более низкая симметрия. При этом зона, частично заполненная электронами при высоких температурах (например, полоса t_{2g} для V [16]), формирует металлические свойства кристалла. Ниже температуры ФП данная полоса распадается на заполненную и пустую энергетические зоны. В том случае, если заполненная и пустая зоны разделены ненулевым энергетическим зазором, то любой кристалл VO_x , будучи металлоподобным проводником при температурах выше ФП, при понижении температуры ниже точки ФП превращается в полупроводник.

Согласно Гуденафу, предпочтительным механизмом, ответственным за переход кристалла при понижении температуры в полупроводниковое состояние с пониженной симметрией, является следующий эффект. Взаимодействие друг с другом свободных электронов, фиксированных на соседних равноудаленных друг от друга атомах V, формирующих благодаря спиновой корреляции (т. е. взаимодействию спинов электронов) металлические свойства материала, искажает однородность цепочки равноудаленных атомов, разбивая ее на пары связанных друг с другом атомов металла. Возникает регулярное чередование пар атомов с короткими и длинными зазорами между ними, что соответствует удвоению периода повторения соответствующего одномерного термодинамического потенциала.

Из сказанного вытекают нетривиальные особенности структурного и электронного ФП в окислах ванадия.

Рассмотрим подробнее эти особенности для кристаллов VO_x ($1 < x < 2.5$) в различных температурных интервалах.

4.1. $x = 1$. Область низких температур ФП

Моноксид ванадия (VO), как уже указывалось, обладает при комнатной температуре металлической проводимостью. Не занятые в формировании кристаллического каркаса $3d_{xy}$ или $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали иона V^{2+} соседних октаэдров имеют крестообразные ветви, которые в кристалле с кубической симметрией решетки могут перекрываться друг с другом. Энергетические уровни каждого иона V^{2+} с одним электроном на каждом из них преобразуются при формировании кристаллической решетки в энергетическую зону, наполовину заполненную электронами (в соответствии с принципом Паули).

Согласно литературным данным, моноксид ванадия, являясь при комнатной температуре металлом, при понижении температуры металлом не остается, а совершает ФП металл-полупроводник при $T_c = 126 \text{ K}$ [17–19].

В процессе конструирования модели механизма структурного ФП в VO разумно руководствоваться схемой, согласно которой, как уже отмечалось в п. 1.1, понижение энергии E_0 основного состояния при перекрытии $3d_{yz}$ -орбиталей более значимо, чем для $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. Отсюда следует, что в VO при его переходе в полупроводниковую фазу формируются π -димеры.

Кроме того, высота потенциального барьера между элементами периодического потенциала линейной цепочки (см. формулу (1)), которая определяет величину интеграла переноса, при π -перекрытии крестообразных ветвей значительно ниже такового по сравнению с σ -перекрытием (барьер ниже — интеграл переноса больше). Т.е. скачок проводимости для π -димеров при структурном ФП в металлическую фазу должен быть существенно больше по сравнению с σ -вариантом структурного ФП.

Данный вывод подтверждается наличием весьма низкой температуры термического ФП полупроводник-металл в VO ($T_c = 120 \text{ K}$) по сравнению со всеми обсуждаемыми в этой статье оксидами ванадия. В частности, по сравнению с VO_2 [$T_c = 340 \text{ K}$] [20], где имеет место формирование σ -димеров при перекрытии $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей (а не π -димеров!). Дело в том, что π -связи имеют на порядок меньшую энергию термического разрушения, чем σ -связи [21]. Кроме того, из-за большей проводимости металлической фазы скачок проводимости в VO существенно выше (7 порядков), чем в VO_2 (5 порядков при $T_c = 340 \text{ K}$) [12]. То же имеет место в V_2O_3 (7 порядков при $T_c = 140 \text{ K}$) [12].

Если спаривание происходит вдоль одного из выделенных направлений, то при образовании π -димеров произойдет структурный ФП с сильным понижением симметрии кристаллической решетки ввиду одномерности направления спаривания [22]. Структурный ФП во всем

кристалле совершается при достижении критической концентрации образовавшихся пар, после чего процесс спаривания захватывает весь объем нанокристаллита ввиду коллективного характера волновых функций, описывающих поведение в периодическом поле решетки как не взаимодействующих, так и сильно коррелированных электронов [23]. Если в различных точках монокристалла присутствуют хаотически ориентированные одномерные поля механических напряжений (например, вблизи дефектов в виде примесей или точек нестехиометрии), то возможно образование в макроскопическом свободном монокристалле VO отдельных доменов с различной ориентацией димеров. Но эксперимент показывает, что благодаря взаимодействию полей механических напряжений дефекты домены почти всегда оказываются ориентированными в одном кристаллографическом направлении. Результаты такого рода экспериментов приведены в научной литературе [24].

Напомним, что для реализации ФП при $T_c = 126 \text{ K}$ энергия фононов $kT_c = 10 \text{ meV}$ оказывается недостаточной для преодоления зазора $E_g = 0.1 \text{ eV}$ (такое преодоление необходимо для реализации структурного ФП: $kT_c = 10 \leq E_g = 100 \text{ meV}$). Поэтому для совершения следующего шага в выявлении механизма процесса ФП необходимо воспользоваться идеей Мотта [25], согласно которой при формировании модели механизма ФП следует учитывать многочастичное взаимодействие, то есть взаимодействие между самими электронами — корреляционное взаимодействие. Учет коорреляционных эффектов достигается тем, что в функцию распределения электронов по энергии наряду с энергией Ферми вводится корреляционная энергия, поэтому вместо распределения Ферми возникает распределение Мигдала [26], энергетические „хвосты“ которого как минимум на порядок шире „хвостов“ распределения Ферми, что обеспечивает эффективный термический переход электронов через запрещенную зону. Благодаря корреляционным эффектам нижняя хаббардовская подзона, исполняющая функции валентной зоны, всплывает, а верхняя (зона проводимости) — опускается по энергии с ростом T , обращая в ноль ширину E_g непосредственно перед совершением структурного ФП (перед переходом Пайерлса). При этом уменьшение ширины запрещенной зоны не сопровождается изменением симметрии кристаллической решетки решетки.

Таким образом, нетривиальной особенностью ФП полупроводник-металл в VO, как и в других оксидах VO_x , является комплексный характер ФП: происходят два перехода — электронный (второго рода) и структурный (первого рода), причем электронный переход инициирует структурный.

4.2. $x = 1.5$. Область низких температур ФП

Полутораоксид ванадия (V_2O_3) при комнатной температуре также является металлом с ромбоэдрической

симметрией решетки, совершая переход в полупроводниковую фазу при 140 К. При $T < T_c = 140$ К возникают π -димеры, которые понижают симметрию решетки от ромбоэдрической до моноклинной. Поскольку π -димеры имеют меньшую энергетическую „прочность“, чем σ -димеры, которые присутствуют в кристаллической решетке как полупроводниковой, так и металлической фаз, то именно они разрушаются в обратном процессе нагрева полупроводниковой фазы до температуры $T > T_c$, то есть совершается обратный структурный ФП. Как показано на рис. 4, π -связи образуют вдоль кристаллической оси C_R зигзагообразную цепочку, вдоль которой формируется металлическая проводимость ромбоэдрической фазы. Период цепочки в металлической фазе равен d , а в полупроводниковой — $2d$. Это описание структурного ФП Пайерлса, и оно объясняет тот факт, что ФП в V_2O_3 происходит при низкой температуре ($T_c = 140$ К). Однако требует объяснения тот факт, что в описанном выше кристалле VO ФП происходит при более низкой температуре (126 К), несмотря на наличие в кристалле VO вышеупомянутых V — σ -димеров.

Причина такого положения состоит в том, что, как известно [8], ширина запрещенной зоны полупроводниковой фазы V_2O_3 равна $E_g = 0.2$ eV, в отличие от $E_g = 0.1$ eV для VO. Здесь также, как и в VO, тепловой энергии $kT_c = 0.026$ eV, которая соответствует температуре 140 К, недостаточно для термического иницирования структурного перехода. Переход, тем не менее, происходит опять-таки благодаря корреляционным эффектам и, в частности, заменой распределения Ферми распределением Мигдала. Таким образом, ФП полупроводник-металл в соединении V_2O_3 также носит комплексный характер: электронный переход Мотта иницирует структурный переход Пайерлса.

4.3. $x = 2$. Область средних температур ФП

Диоксид ванадия (VO_2) при комнатной температуре является полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.7$ eV. Единственный электрон, свободный от участия в формировании кристаллического каркаса, расположен в VO_2 на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, имеющей крестообразные ветви в плоскости основания V-O октаэдра. Данные орбитали способствуют возникновению связи металлического типа в одномерной цепочке атомов ванадия вдоль тетрагональной оси C_R . Металлическая проводимость сохраняется при температурах $T \geq 340$ К (67°C). Но при температуре $T < T_c = 340$ К диоксид ванадия становится полупроводником с моноклинной симметрией решетки, поскольку при $T < T_c = 340$ К образуются V-V-димеры благодаря формированию σ -связей между $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями ионов V соседних октаэдров. Поэтому модель физических свойств одномерной V-V цепочки усложняется идеей образования σ -связей при

$T < T_c = 340$ К. Они-то и понижают симметрию кристаллической решетки от тетрагональной до моноклинной. Период решетки вдоль цепочки удваивается, то есть происходит структурный ФП (переход Пайерлса), причем $3d \parallel$ -зона распадается на две подзоны, а в энергетическом спектре образуется щель $E_g = 0.7$ eV (запрещенная зона). Нижняя подзона целиком заполнена электронами, верхняя — практически пуста (с точностью до термического заброса электронов через запрещенную зону). Эксперимент подтверждает тот факт, что при $T > T_c$ происходит ФП из полупроводникового в металлическое состояние, несмотря на то, что энергии фононов, близкой к kT , недостаточно при $T_c = 340$ К для преодоления зазора $E_g = 0.7$ eV, необходимого для разрушения димеров. На этом этапе надо, как и в случаях с VO_2 и V_2O_3 воспользоваться идеей Мотта [25], которая предписывает необходимость учета многочастичного взаимодействия (учета корреляционных эффектов). При этом, как и ранее, вместо распределения Ферми используется распределение Мигдала, в которое, помимо энергии Ферми, входит корреляционная энергия и „хвосты“ которого не менее, чем на порядок, шире „хвостов“ распределения Ферми. Это обеспечивает эффективный переход электронов через запрещенную зону. Для VO_2 расчеты из первых принципов [27] показали, что корреляционные эффекты вызывают опускание зоны проводимости по мере ее заполнения электронами, причем при $T = 340$ К возникает коллапс запрещенной зоны, то есть становится $E_g = 0$. Уменьшение E_g способствует разрушению V-V-димеров. Таким образом, электронный переход Мотта иницирует переход Пайерлса. Заметим, что электронный переход Мотта определяет сверхбыстрый (100 фс) отклик диоксида ванадия на оптический перебор электронов из валентной зоны в зону проводимости в экспериментах фемтосекундной спектроскопии. Структурный переход происходит за более длительное время порядка нескольких пикосекунд [28]. Различные времена отклика позволяют выделить в чистом виде электронную составляющую ФП и однозначно подтверждают необходимость учета корреляционных эффектов при построении модели механизма фазовых превращений в оксидах сильнокоррелированных соединений.

4.4. $x = 2.5$. Область высоких температур ФП

Пятиокись ванадия (V_2O_5) при комнатной температуре является полупроводником с „оптической“ шириной запрещенной зоны $E_g = 2.4$ eV. Структурный ФП для этого оксида не обнаружен. Однако большое число неподеленных электронных пар, приходящихся на элементарную ячейку, формирует плечо поглощения в области прозрачности кристалла. Спектры пропускания демонстрируют [29] наличие такого плеча, что и обуславливает темно-желтый цвет оксида. Кроме того, высокая чувствительность методов измерения электропроводности кристалла позволила констатировать меньшую, чем считалось, величину E_g . Из этого следует то, что ширина

„электрической“ запрещенной зоны или „оптической“ для света с малым коэффициентом поглощения k меньше приведенного значения $E_g = 2.4 \text{ eV}$ [13,30]. Тем не менее, данное значение составляет величину, большую одного eV . Эксперимент показывает наличие интенсивного заброса электронов в зону проводимости даже при относительно невысоких температурах (300–450 К), что может быть объяснено лишь заменой распределения Ферми распределением Мигдала. А поскольку пятиокись ванадия (V_2O_5) является оксидом сильно коррелированного элемента (V) то и здесь при повышении температуры происходит сужение полупроводниковой запрещенной зоны, как это и должно быть у соединения сильно коррелированного элемента. Таким образом, в V_2O_5 также с ростом температуры совершается чисто электронный ФП Мотта, но без достижения коллапса полупроводниковой запрещенной зоны [31].

Резюмируя сказанное в данном разделе, отметим, что по мере роста численного значения индекса x в структурной формуле VO_x происходит „связывание“ ионами кислорода все большей доли электронной плотности ионов ванадия, а именно, тех электронов, которые свободны от стабилизации каркаса решетки и которые обеспечивают проводимость металлической фазы. Это затрудняет по мере роста величины x возникновение с ростом температуры металлической проводимости для членов упомянутого ряда, вообще исключая, в конечном счете, при $x = 2.5$ (V_2O_5) наличие электрической проводимости в основном состоянии. Действительно, при температурах выше T_c для VO электропроводность возможна по всем кристаллографическим направлениям, для V_2O_3 — вдоль зигзагообразной цепочки, для VO_2 лишь вдоль линейной цепочки, для V_2O_5 она невозможна вообще. Все описанные особенности обусловлены, как следует из приведенных рассуждений, строением кристаллической решетки.

Отметим, что строение кристаллической решетки V_2O_5 — предельного оксида ванадия ($x = 2.5$) — таково, что все не занятые в стабилизации кристаллического каркаса электроны являются парными, не создавая ни при какой конфигурации условий для формирования наполовину свободной энергетической зоны, что обеспечило бы возникновение металлической проводимости.

5. Выводы

Приведенный анализ позволяет сделать следующие выводы.

1. Выявление связи гибридизации атомных орбиталей ионов ванадия и кислорода со строением кристаллической решетки VO_x позволило установить наличие орбиталей, содержащих электроны, которые не участвуют в построении кристаллического каркаса, но отвечают как за проводимость металлической фазы, так и за образование димеров полупроводниковой фазы, возникающих после совершения структурного ФП.

2. Окислы ванадия наследуют корреляционные свойства окисляемого химического элемента — ванадия, а именно то, что энергетическое положение электронных зон кристаллов радикальным образом зависит от степени заполнения этих зон электронами. Данная зависимость выражается не только в наличии сверхбыстрого безгистерезисного перехода Мотта, который является чисто электронным ФП, но и в том, что данный переход инициирует реализацию более инерционного перехода Пайерлса, который является структурным ФП и обладает термическим гистерезисом.

3. По мере увеличения степени окисления ванадия в соединениях VO_x (роста показателя x от 1 до 2.5) происходит ослабление металлических свойств окислов, сопровождаемое увеличением ширины запрещенной зоны и ростом температуры ФП полупроводник-металл.

4. В VO и V_2O_3 при переходе в полупроводниковую фазу имеет место образование π -димеров, прочность которых приблизительно на порядок ниже прочности σ -димеров в VO_2 , возникающих здесь при переходе в полупроводниковую фазу. Поэтому температуры ФП в VO и V_2O_3 (120 и 140 К) ниже, чем в VO_2 (340 К).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.K. Sekhar, D.D. Graf, O. Ojelere, T.K. Saha, M.A. Riheen, S. Mathur. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 027548-1 (2020).
- [2] Л.А. Носикова, А.Е. Баранчиков, А.Д. Япрынцева, О.С. Иванова, М.А. Теплоногова, В.К. Иванов. *Журн. неорганической химии*, **65**, 4, 467 (2020).
- [3] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **62**, 8, 1284 (2020). DOI: doi.org/10.21883/FTT.2020.08.49616.081].
- [4] Н.С. Ахметов. *Общая и неорганическая химия. Высш. шк.*, М. (2001).
- [5] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, 4A, A1133–A1138 (1965). DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- [6] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. *Phys. Rev.* **99**, 266402-1 (2007).
- [7] А. Боум. *Квантовая механика: основы и приложения*. Мир, М. (1990). 720 с.
- [8] *Неорганическая химия / Под ред. Ю.Д. Третьякова*. Академия, М. (2007). Т. 3. 352 с.
- [9] Т.Д. Нгуен, А.И. Занько, Д.А. Голосов, С.М. Завадский, С.Н. Мельников. *Докл. БГУИР* **19**, 3, 22 (2021). DOI: http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2021-19-3-22-30
- [10] С.В. Вонсовский, М.И. Кацнельсон. *Квантовая физика твердого тела*. Наука, М. (1983). 336 с.
- [11] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **64**, 10, 1552 (2022).
- [12] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnovskii. *Vanadiumdioxide*. Akademie-Verlag, Berlin (1983). 252 p.
- [13] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **64**, 6, 702 (2022).
- [14] J.B. Goodenough. *Czech. J. Phys.* **17**, 304 (1967).
- [15] J.B. Goodenough. In: *Progress in Inorganic Chemistry / Ed. H. Reiss*. Pergamon Press, Oxford (1971). V. 5. P. 145.

- [16] М.Г. Баронский. Дис. канд. физ-мат. наук. Новосибирск (2020). 162 с.
- [17] F.J. Morin. Phys. Rev. Lett. **3**, 34 (1959).
- [18] I.C. Austin. Phil. Mag. **7**, 961 (1962).
- [19] W.W. Warren, G.Ä. Miranda, W.G. Clark. Butt. Am. Phys. Soc. **12**, 1117 (1967).
- [20] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, 4, 439 (2012).
- [21] А.С. Давыдов. Квантовая механика. Наука, М. (1973). 596 с.
- [22] M.W. Park, Y.S. Lim, Y.M. Sung, D.J. Kwak, J.S. Lee. Acta Phys. Polonica A **129**, 4, 875 (2016).
- [23] D. Mukherjee, A. Dey, A.C.M. Esther, N. Sridhara, D.R. Kumar, A. Rajendra, A.K. Sharmab, A.K. Mukhopadhyay. RSC Adv. **8**, 30966 (2018). DOI: 10.1039/c8ra04957b].
- [24] P.S. Bell, M.H. Lewi. Phys. Status Solidi **7**, 431 (1971).
- [25] N. Mott. Metal-Insulator Transitions. Taylor & Francis Ltd. (1974). 216 p. ISBN 978-0-85066-079-1]
- [26] А.Б. Мигдал. УФН **147**, 10, 210 (1985).
- [27] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. Phys. Rev. **99**, 266402-1 (2007).
- [28] G. Lantz. Ultrafast electron dynamics in Mott materials. These de doctorat. Paris (2015). 145 p.
- [29] Ch. Prameela, M. Anjaiah, K. Krishna Murthy & K. Indian Pure Appl. Phys. **51**, 563 (2013).
- [30] R.E.F. Silva, I.V. Blinov, A.N. Rubtsov, O. Smirnova, M. Ivanov. Nature Photon. **12**, 266 (2018).
- [31] И.А. Случинская. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М. (2002). 376 с.

Редактор Ю.Э. Китаев