

Формирование многозвенной петли гистерезиса проводимости при фазовом переходе в пленках диоксида ванадия

© А.В. Ильинский¹, А.А. Кононов², Е.Б. Шадрин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 27 мая 2025 г.

В окончательной редакции 27 мая 2025 г.

Принята к публикации 29 мая 2025 г.

Впервые показано, что в диэлектрических спектрах нанокристаллической пленки VO₂ моттовская (электронная) составляющая Мотт-Пайерлсовского термостимулированного фазового перехода проявляется в виде монотонного увеличения частот особенностей диэлектрических спектров на нагревной ветви и уменьшения их частот на охладительной ветви петли термического гистерезиса. В то же время пайерлсовская (структурная) составляющая проявляется в виде перераспределения интенсивностей между моноклинной и тетрагональной компонентами тонкой структуры диэлектрических спектров при одновременном монотонном изменении частотного положения особенностей тонкой структуры, формируя многозвенный характер петли гистерезиса комплексного фазового перехода проводимости.

Ключевые слова: диоксид ванадия, фазовый переход полупроводник-металл, нанокристаллические пленки VO₂, диэлектрическая спектроскопия, удельная проводимость.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60946.147-25

1. Введение

Фазовый переход (ФП) полупроводник–металл в диоксиде ванадия имеет комплексную природу, которая состоит в том, что с ростом температуры электронный фазовый переход Мотта стимулирует при $T_c = 340$ К (67 °С) структурный фазовый переход Пайерлса. После совершения структурного ФП Пайерлса кристаллическая решетка скачком переходит из низкосимметричной *m*-фазы моноклинной симметрии в высокосимметричную *t*-фазу тетрагональной симметрии [1–8]. Рост симметрии связан с термической дестабилизацией V–V-димеров, сформированных при $T < T_c = 340$ К (67 °С) благодаря образованию σ -связей при взаимодействии электронов $3d_{x^2-y^2}$ -оболочек ионов V, расположенных в центрах кислородных октаэдров.

Демонстрация наличия многозвенного характера петли гистерезиса комплексного ФП проводимости, а также возможности селективного контроля физических параметров массивов нанокристаллитов пленки VO₂, находящихся при данной *T* в различных кристаллических модификациях, является целью настоящей статьи. Получение подобного рода принципиально важной информации оказывается достижимым благодаря уникальным возможностям, предоставляемым таким методом исследования, как диэлектрическая спектроскопия.

Анализ экспериментальных результатов выполнен в настоящей статье таким весьма перспективным вариантом метода теоретического осмысления экспериментальной информации, получаемой при исследованиях

диэлектрических спектров (ДС), как метод эквивалентных электрических схем. Применена та разновидность метода, которая основана на детальном сопоставлении результатов расчета параметров эквивалентных электрических схем с результатами эксперимента. Эквивалентные электрические схемы способны адекватно моделировать физические характеристики совокупностей нанокристаллов, находящихся соответственно в моноклинной и тетрагональной фазах. Выводы, получаемые на базе подобного сопоставления позволяют доказать справедливость утверждения о возможности селективного наблюдения различных экспериментальных проявлений электронного ФП Мотта и структурного ФП Пайерлса.

2. Диэлектрические спектры

На рис. 1 приведены ДС нелегированной пленки диоксида ванадия, полученные в температурном интервале (45–70 °С), то есть в области совершения ФП полупроводник–металл. Спектры характерны тем, что в них отчетливо проявляется тонкая структура спектральных особенностей, что подтверждает возможность селективного контроля параметров двух сосуществующих при каждой фиксированной температуре совокупностей нанокристаллитов пленки VO₂, случайным образом перемешанных на поверхности подложки.

А именно, в спектре имеет место наличие двух соседствующих друг с другом *m*- и *t*-максимумов функции частотной зависимости $\epsilon''(f)$ мнимой части диэлек-

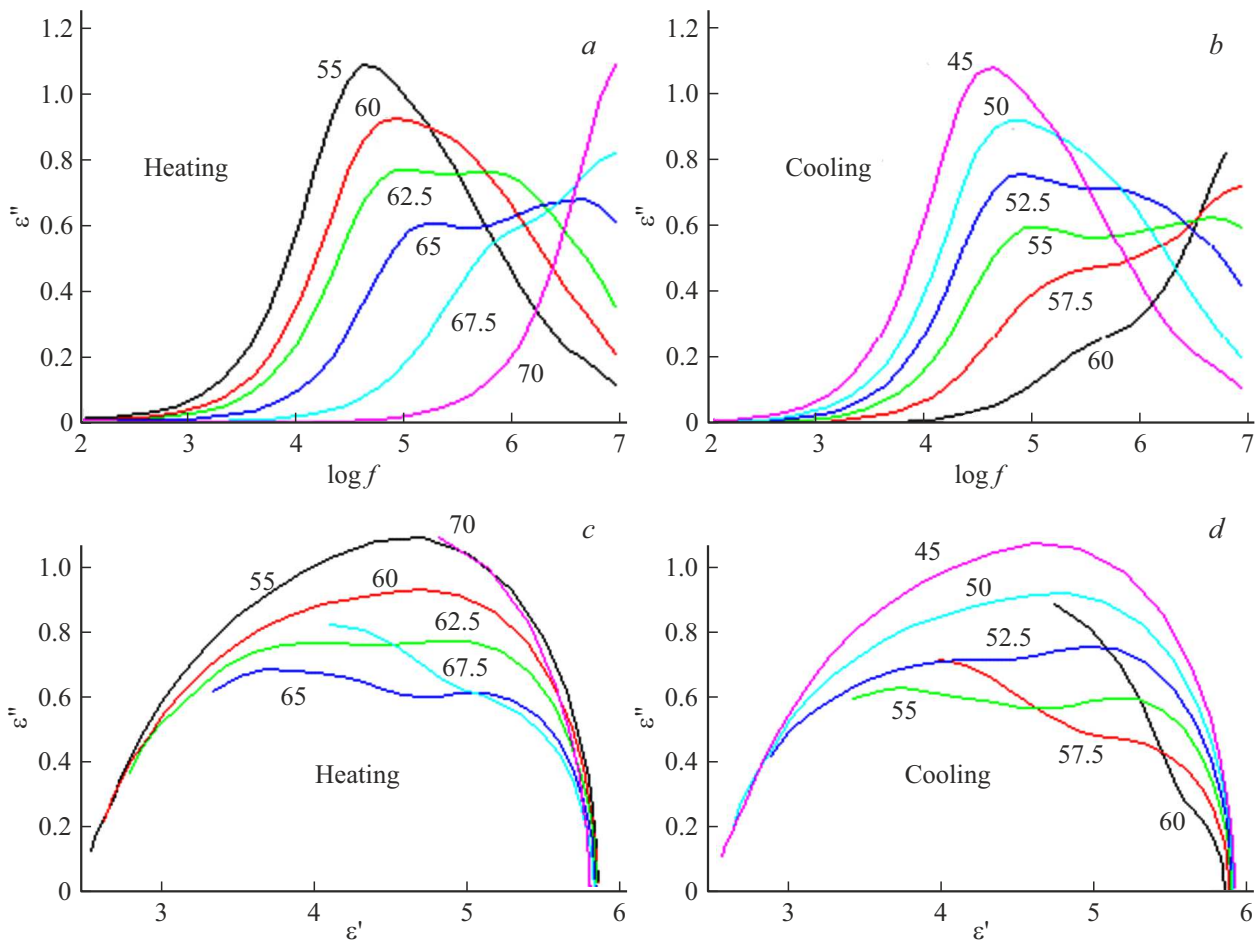


Рис. 1. Тонкая структура ДС (*a, b*) и перераспределение интенсивностей (*c, d*) m - и t -максимумов $\varepsilon''(f)$ при нагреве (*a, c*) и охлаждении (*b, d*) нелегированной пленки диоксида ванадия. Числа — температуры образца в $^{\circ}\text{C}$.

трической проницаемости (рис. 1, *a*), для которых с ростом температуры, во-первых, растет их резонансная частота, а, во-вторых, происходит взаимная перекачка интенсивностей между компонентами тонкой структуры. Действительно, при $T = 55^{\circ}\text{C}$ частотная зависимость $\varepsilon''(f)$ имеет один четко выраженный максимум на частоте $10^{4.5}$ Hz, а на диаграмме Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ (рис. 1, *c*) присутствует одна слегка искаженная по отношению к типичной полуокружность. С ростом температуры m -максимум $\varepsilon''(f)$ смещается в область высоких частот, амплитуда его падает, а на высокочастотном склоне m -максимума появляется ясно выраженный t -максимум. При этом форма полуокружности диаграммы Коула-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ оказывается искаженной значительно сильнее. Обращает на себя внимание то, что при $T = 62.5^{\circ}\text{C}$ и $T = 65^{\circ}\text{C}$ наблюдается отчетливо выраженная тонкая структура в форме частотного m – t -дублета. На диаграмме Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ дублетная структура проявляется при этом в виде двух полуокружностей, частично наложенных друг на друга. При последующем росте температуры от 65 до 70°C вновь наблюдается лишь t -максимум функции $\varepsilon''(f)$, расположенный теперь на

частоте $f = 10^7$ Hz, причем дальнейший нагрев сопровождается уменьшением частотной полуширины данного максимума и ростом его интенсивности.

При охлаждении образца от 70 до 45°C описанные изменения тонкой структуры ДС повторяются в обратном порядке, но с отставанием по температуре на 10°C (рис. 1, *b*). Факт отставания указывает на наличие термического гистерезиса частотных характеристик особенностей ДС.

На рис. 2 приведены зависимости от температуры частотного положения резонансных частот m - и t -максимумов функции $\varepsilon''(f)$ при нагреве и охлаждении образца пленки VO_2 в интервале 40 – 70°C , демонстрирующие наличие петли термического гистерезиса резонансных частот максимумов функции $\varepsilon''(f)$. В виду того, что высокочастотная область петли гистерезиса частотного положения максимумов выходит за пределы частотного диапазона диэлектрического спектрометра, допустимого для измерений, демонстрация замкнутой формы петли гистерезиса была осуществлена способом, согласно которому петля гистерезиса формировалась по принципу контроля температурной зависимости

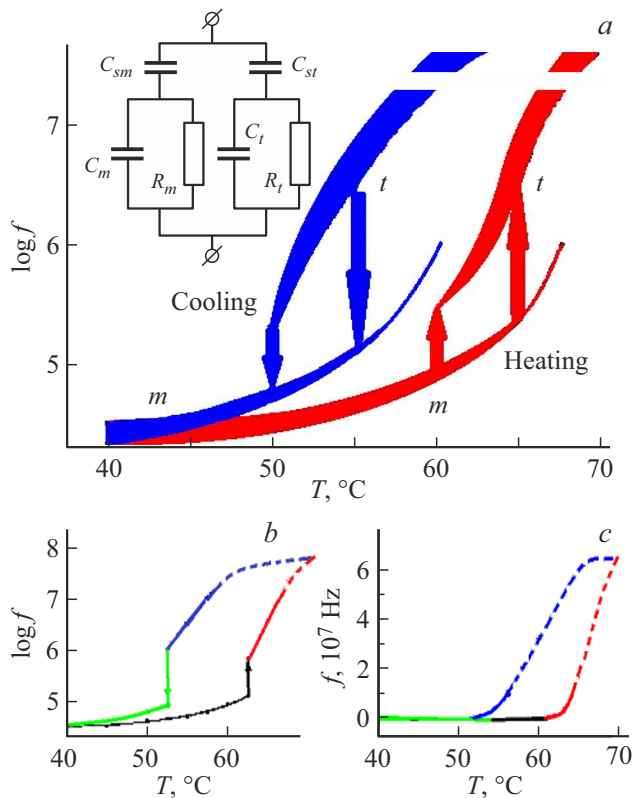


Рис. 2. *a* — петля температурного гистерезиса резонансных частот m - и t -максимумов $\varepsilon''(f)$; *b* — многозвенная петля температурного гистерезиса зерна пленки VO_2 в логарифмическом масштабе; *c* — та же многозвенная петля, представленная в линейном масштабе. На вставке приведена двухконтурная эквивалентная схема: C_m и C_t — емкости и R_m и R_t — сопротивления частей пленки, состоящих из моноклинных и тетрагональных зерен VO_2 , соответственно. C_{sm} и C_{st} — емкости тех частей изолирующей подложки, на которых расположены кристаллические зерна VO_2 , соответствующие моноклинному и тетрагональному вариантам соответственно.

сти частотного положения низкочастотных склонов m - и t -максимумов, фиксированных на уровне 0.2 высоты петли. Это дало возможность установить факт „замыкания“ петли при высоких температурах, прослеженного вплоть до 100°C .

3. Результаты расчетов характеристик эквивалентных электрических схем

Для анализа температурной трансформации компонент тонкой структуры особенностей ДС может быть использована как формула Дебая, так и расчет характеристик эквивалентных электрических схем с параметрами, адекватными набору сосуществующих на поверхности подложки моноклинных и тетрагональных совокупностей нанокристаллитов тонкопленочного образца. В первом случае формула Дебая требует своего усложнения введением двух дисперсионных членов рас-

пределения релаксаторов по их временам релаксации, будучи представлена в виде:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_m}{[1 + (i\omega\tau_{Dm})]} + \frac{\Delta\varepsilon_t}{[1 + (i\omega\tau_{Dt})]}.$$

Однако такой путь не представляется конструктивным ввиду отсутствия ясной связи между математическими параметрами усложненной формулы Дебая и измеряемыми параметрами ДС исследуемого образца. Метод анализа, основанный на расчете параметров адекватных тонкопленочному образцу эквивалентных электрических схем свободен от этого недостатка. Поэтому в настоящей статье он был использован в том варианте, в котором в качестве эквивалентной электрической схемы была выбрана двухконтурная схема, представленная на вставке рис. 2. Метод расчета электрических параметров данной схемы детально описан в работе [9].

На рис. 3 представлены теоретические аналоги ДС, рассчитанные согласно эквивалентной схеме рис. 2. Численные значения констант ε_0 и ε_∞ , резонансных частот f_{m0} , f_{t0} , а также величин $\Delta\varepsilon_m''(f_{m0})$ и $\Delta\varepsilon_t''(f_{t0})$ на графиках, подобраны по принципу наилучшего согласия результатов расчета с результатами эксперимента. Физический смысл указанных параметров сводится к следующему: $\varepsilon^*(0) = \varepsilon'(0) = C_s/C_0$ — соответствует пределу $\varepsilon'(\omega)$ при $\omega \rightarrow 0$. $C_s = C_{sm} + C_{st}$ — электрическая емкость подложки, C_{sm} и C_{st} — суммарные электрические емкости тех частей подложки, которые заняты m - и t -совокупностями нанокристаллитов, C_0 — электроемкость ячейки диэлектрического спектрометра, не содержащей пленочного образца, т.е. $\varepsilon'(0)$ представляет собой диэлектрическую проницаемость самой изолирующей подложки. Данная интерпретация имеет адекватный реальности физический смысл, поскольку соответствующие оценки показывают, что дрейф свободных электронов, полученных в результате их термической генерации ($R = \text{const}$), полностью вытесняет зондирующее электрическое поле из полупроводниковой пленки VO_2 в слюдяную диэлектрическую подложку для всех использованных в эксперименте частот.

Величина $\varepsilon^*(\infty) = \varepsilon'(\infty) = \varepsilon_\infty = CC_s/[(C + C_s)C_0]$ определяется пределом функции $\varepsilon'(\omega)$ при $\omega \rightarrow \infty$. Она соответствует теоретической комбинации последовательно соединенных электрических емкостей (здесь $C = C_m + C_t$ — емкость полупроводниковой пленки, C_s — емкость подложки) в тех условиях, при которых носители заряда в тонкой пленке полупроводника, имея присущую им подвижность, не способны на высоких частотах обеспечить какую бы то ни было экранировку зондирующего внешнего поля, то есть, другими словами, „не успевают пошевельнуться“.

$\tau_{Dm} \approx R_m C_m = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma_m$ ($\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ мФ/м) — это максвелловское время релаксации, σ_m — удельная проводимость совокупности нанокристаллитов в полупроводниковом состоянии, то есть части нанокристаллитов пленки VO_2 моноклинной симметрии.

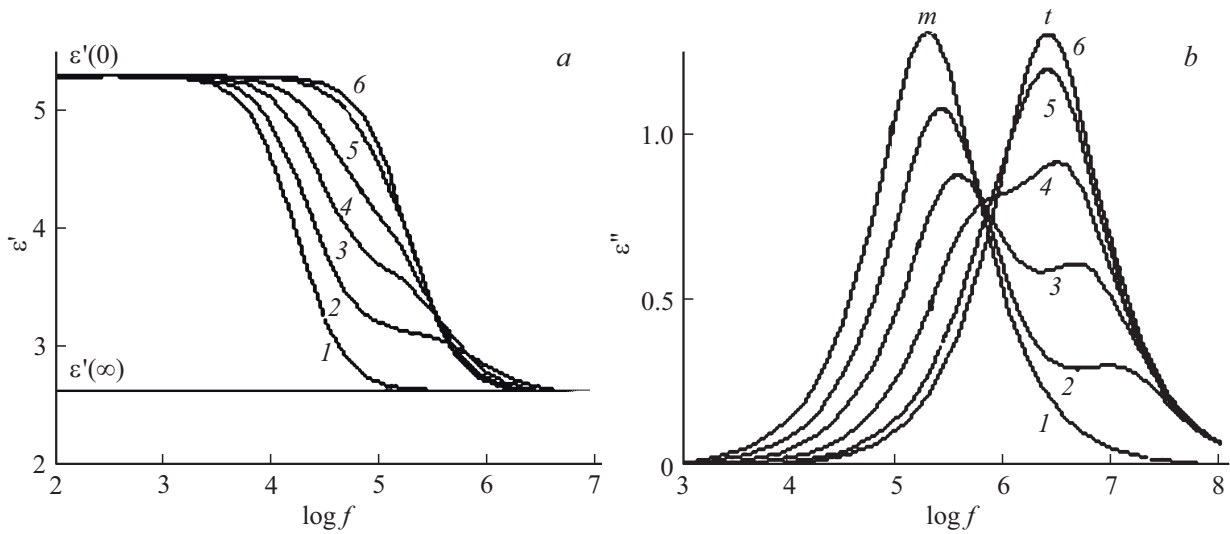


Рис. 3. Результаты расчета функций частотных зависимостей $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$, выполненные согласно двухконтурной схеме, с демонстрацией их трансформации при изменении соотношения между площадями, занимаемые нанокристаллитами двух различных типов, а именно S_m и S_t : 1.0 и 0.0 (1), 0.8 и 0.2 (2), 0.6 и 0.4 (3), 0.4 и 0.6 (4), 0.2 и 0.8 (5), 0.0 и 1.0 (6). При этом $C_0 = 38$ pF, $\varepsilon_s = 5.25$, $R_m = 2 \cdot 10^3 \Omega$, $R_t = 2 \cdot 10^2 \Omega$, $k = 1$, $C_m = kC_{sm}$, $C_t = kC_{st}$, $C_{sm} = \varepsilon_s C_0 - C_{st}$, где $C_{st} = 0$ (1), 40 (2), 80 (3), 120 (4), 160 (5) и 200 pF (6).

$\tau_{Dt} \approx R_t C_t = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma_t$ представляет собой максвелловское время релаксации, а σ_t — удельную проводимость совокупности металлизированных нанокристаллитов, то есть части нанокристаллитов пленки VO_2 тетрагональной симметрии.

Необходимо подчеркнуть, что численные значения величин $\Delta \varepsilon_m$ и $\Delta \varepsilon_t$ не зависят, как показали расчеты, от проводимости материала пленки, а определяются исключительно численными значениями электрических емкостей соответствующих совокупностей нанокристаллитов [9].

Так, если полупроводниковая пленка VO_2 состоит из двух типов нанокристаллитов (зерен) с удельными проводимостями ε_m и ε_t , то ДС будут иметь резонансные особенности на двух частотах f_{m0} и f_{t0} . Причем численные значения по вертикальной оси графиков функций $\varepsilon''(f_{m0})$ и $\varepsilon''(f_{t0})$ будут определяться суммарными площадями всех зерен каждого типа, примыкающими к электродам, вне связи со степенью их перемешивания между собой на поверхности подложки.

4. Интерпретация экспериментальных результатов

В области температур $T < T_c$, то есть в промежутке от комнатной температуры до 55°C , происходит монотонное увеличение удельной проводимости σ_m зерен, имеющих моноклинную структуру решетки и находящихся в полупроводниковой фазе. То есть совершается протяженный по температуре ФП Мотта, что экспериментально проявляется в последовательном увеличении резонансной частоты максимума функции $\varepsilon''(f)$ для

одной только m -компоненты моноклинной симметрии, обусловленной только одним — полупроводниковым типом зерен.

В области температур $55\text{--}65^\circ\text{C}$ продолжается непрерывный рост удельной проводимости нанокристаллических зерен, причем одновременно с этим происходит скачкообразный переход части зерен, достигшей температурной точки пайерлсовского (структурного) ФП, из моноклинной фазы в тетрагональную (металлическую) фазу, что сопровождается скачкообразным увеличением удельной проводимости у перешедшей в металлическую фазу части зерен от значения σ_m до значения σ_t . Т.е. наряду с электронным ФП Мотта в достигшей температурной точки пайерлсовского ФП части зерен происходит инициированный переходом Мотта структурный ФП Пайерлса. Этот ФП экспериментально проявляется в образовании в ДС, наряду с сохранением моноклинной — m -компоненты, второй — тетрагональной — t -компоненты, обусловленной появлением совокупности зерен второго типа с более коротким максвелловским временем релаксации, которые имеют тетрагональную структуру решетки и оказываются в металлической фазе. Сосуществование в области температур $55\text{--}65^\circ\text{C}$ обеих совокупностей зерен и приводит к появлению тонкой структуры спектральных особенностей ДС.

Качественно описать ФП Мотта можно следующим образом. В диоксиде ванадия в полупроводниковой моноклинной фазе имеются V—V-димеры, представляющие собой образования, в которых ионы ванадия соседних октаэдров попарно связаны друг с другом σ -связями. Согласно Полингу [10], эти связи изогнуты вследствие того, что два электрона, формирующие связь, электростатически отталкиваются друг от друга. Однако, со-

гласно модели Полинга, σ -связи, обусловленные данным электростатическим отталкиванием, окончательно не разрушаются благодаря тому, что спад квадратичного по расстоянию электростатического отталкивания электронов пары оказывается с ростом расстояния скомпенсированным на некотором фиксированном расстоянии между электронами связи притяжением магнитных моментов электронов, сила притяжения между которыми спадает по линейному закону, а не по квадратичному. При нагреве образца пленки в области температур вблизи T_c фазового перехода Пайерлса часть σ -связей V–V-димеров, определяемая мартенситными свойствами ФП, дестабилизируются, превращаясь из полностью стабильных в периодически разрывающиеся и вновь возникающие динамические σ -связи. Такие связи образуются дважды за один полупериод полносимметричных фононных колебаний цепочки ионов V^{4+} вдоль линии, соединяющих центры кислородных октаэдров. При этом, благодаря кооперативному характеру обобщенных блоховских функций, описывающих электронные состояния ионов V в кристаллической решетке, растет общая вероятность появления в кристалле массива свободных электронов и, в частности, увеличивается плотность вероятности появления свободных электронов в σ -пространстве между ветвями изогнутых (по Полингу), но еще уцелевших от дестабилизации, σ -связей, что в целом снижает их прочность. С другой стороны, увеличение концентрации электронов в π^* -зоне проводимости при их термической переброске в эту зону из d_{bott} валентной зоны вызывает, согласно теории МО [11], снижение общей энергии обеих данных зон, уменьшая зазоры между ними ввиду приближения при таком снижении их средней энергии к уровню энергии вакуума. Конкретно для VO_2 приближение к уровню энергии вакуума происходит вследствие сильного обменного взаимодействия электронов, энергия которых лежит в узкой по энергии и плоской в k -пространстве π^* -зоне. Само обменное взаимодействие является как взаимодействием свободных электронов проводимости между собой, так и их взаимодействием со связанными валентными электронами [12,13]. При дальнейшем непрерывно продолжающемся увеличении температуры пленки VO_2 происходит схлопывание заперщенной зоны полупроводника и смыкание по энергии зоны проводимости с валентной зоной, то есть превращение изолятора Мотта в металл Мотта.

Таким образом, при монотонной термической дестабилизации V–V-димеров оставшаяся стабильной критически малая часть димеров оказывается неспособной к удержанию кристаллической решетки зерна в низко симметричной моноклинной фазе. В результате в зерне скачком (по температуре) за короткое время, требуемое для распространения со скоростью звука границы раздела фаз от одной поверхности зерна до другой, происходит структурный ФП Пайерлса кристалла в тетрагональную фазу, при котором дополнительно дестабилизируется оставшаяся стабильной часть димеров, и потому скачком увеличивается удельная проводимость каждого

кристаллического зерна. Другими словами, электронный ФП Мотта инициирует структурный ФП Пайерлса во всех зернах пленки, причем инициация происходит при различных температурах, определяемых мартенситным характером ФП в VO_2 (согласно мартенситной идеологии T_c фазового перехода Пайерлса обратно пропорциональна квадратному корню из среднего поперечника зерна). По завершении ФП Пайерлса дальнейший рост температуры сопровождается дальнейшим развитием ФП Мотта, увеличивая удельную проводимость зерна. Поэтому каждая элементарная петля термического гистерезиса отдельного нанокристаллита пленки также оказывается многозвенной.

При температурах, превышающих 70°C (в интервале $70\text{--}100^\circ\text{C}$) завершается ФП Пайерлса во всех без исключения зернах, что экспериментально проявляется в исчезновении тонкой структуры ДС. При этом ФП Мотта продолжает развиваться, что находит свое отражение в продолжении монотонного роста резонансной частоты максимумов особенностей ДС.

При понижении температуры от 100 до 30°C все процессы практически полностью повторяются в обратном порядке, но с „отставанием“ по температуре на 10°C из-за наличия термического гистерезиса ФП в каждом отдельном кристаллическом зерне.

Сказанное позволяет более детально интерпретировать ветви петли температурного гистерезиса частотного положения особенностей ДС.

Рис. 2 показывает, что нагревная и охладительная ветви петли состоят каждая из двух компонент: моноклинной m (полупроводниковой) и тетрагональной t (металлической). При $T < 40^\circ\text{C}$ все зерна пленки, вне связи с их размером, находятся в моноклинной фазе, „откликаются“ на одну и те же резонансную частоту зондирующего поля $f_{m0}(T)$, сигнализируя тем самым о том, что они имеют одинаковую удельную проводимость $\sigma_m(T)$. При $T > 70^\circ\text{C}$ все зерна пленки также вне связи с их размером находятся в тетрагональной фазе, „откликаются“ на одну и ту же резонансную частоту $f_{t0}(T)$ и тем самым возвещают о том, что и здесь они имеют одинаковую для всех удельную проводимость $\sigma_t(T)$.

Отсюда вытекает возможность построения элементарной петли термического гистерезиса отдельного кристаллического зерна (см. рис. 2, *b*). Эта петля характеризуется двумя вертикальными скачкообразными переходами: с моноклинной m -ветви на тетрагональную t -ветвь при увеличении температуры и обратно с тетрагональной t -ветви на моноклинную m -ветвь при ее уменьшении. Отличие друг от друга петель гистерезиса различных зерен состоит лишь в температурном положении их вертикальных по температуре (структурных) переходов. Подчеркнем, что петля гистерезиса выглядит информационно намного беднее, будучи построенной в обычном линейном масштабе (рис. 2, *c*), чем та же петля, построенная в логарифмическом масштабе. Последняя выглядит гораздо богаче в информационном отношении (рис. 2, *b*). Причина данного явления состоит в том,

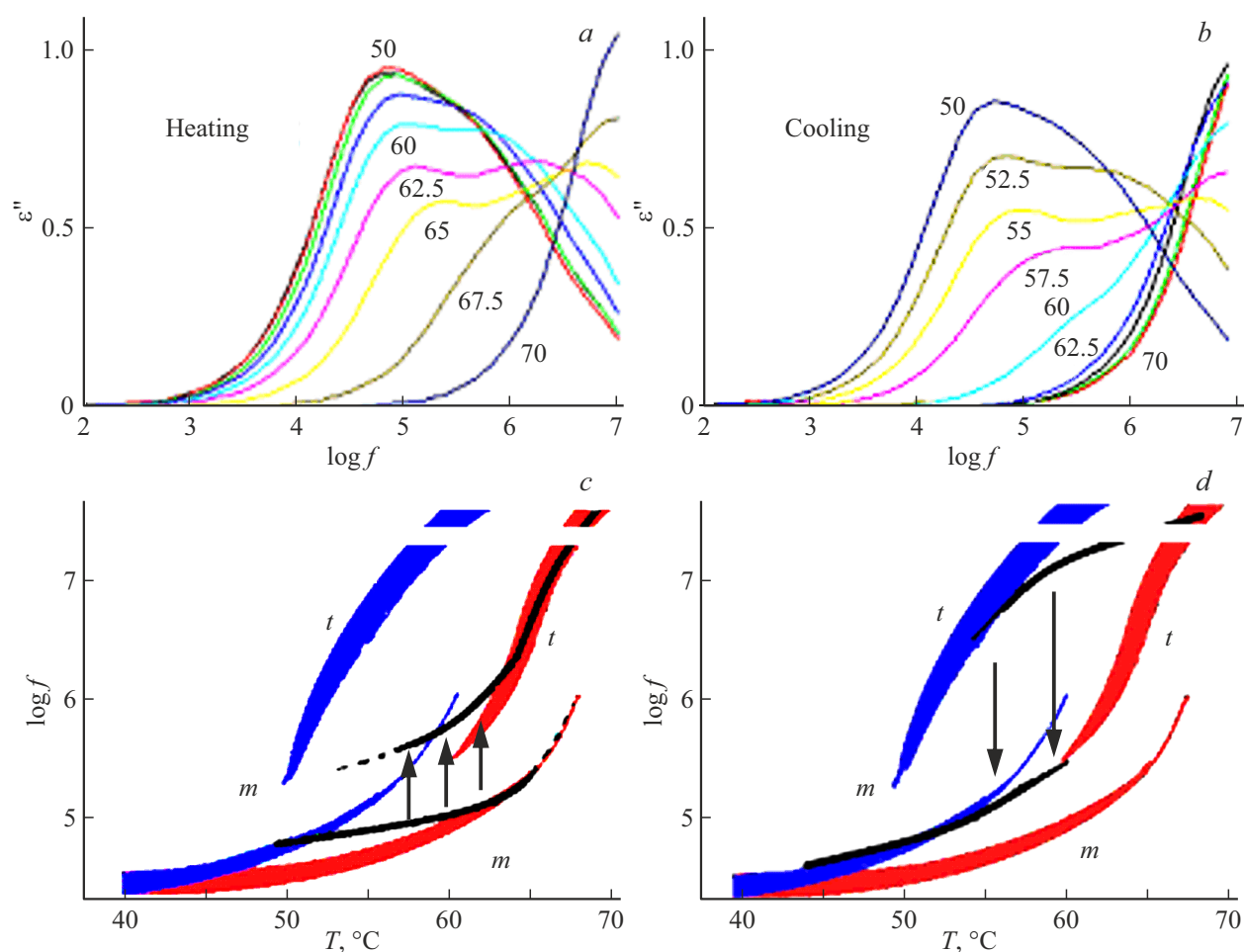


Рис. 4. Динамика тонкой структуры ДС (*a, b*) и соответствующие ей ветви частных петель гистерезиса (*c, d*) внутри общей петли температурного гистерезиса при нагреве (*a, c*) и охлаждении (*b, d*) образца *t* — тетрагональная структура, *m* — моноклинная структура решетки.

что скачок проводимости при структурных переходах составляют величину менее 1% общего изменения проводимости. Поэтому в обычной планарной технологии электродов при общепринятой на эксперименте линейной регистрации петли термического гистерезиса проводимости пленки VO₂ структурные изменения практически незаметны, а регистрируется в основном ФП Мотта.

Заметим, что петля гистерезиса проводимости отдельного зерна заметно изменяется по своей высоте при изменении пространственной геометрии зерна, хотя форма петли останется без изменений. Более того, петли гистерезиса суммарной проводимости последовательно и (или) параллельно соединенных зерен также изменяются по амплитуде при изменении геометрии зерен, но остаются неизменными по своей форме.

Для полноты картины следует заметить, что некоторое изменение формы суммарной петли гистерезиса могли бы вызвать особенности процессов электрической проводимости, спровоцированные наличием *p-n*-переходов или наличием туннельных переходов между

контактирующими нанокристаллитами пленки VO₂, если параметры переходов зависят от температуры. Однако таковых в диоксиде ванадия до сих пор зафиксировано не было.

Рис. 2 показывает, что скачкообразные по температуре структурные ФП занимают, как указано выше, незначительную по высоте часть ветвей суммарной (главной) петли гистерезиса удельной проводимости образца пленки VO₂. Таким образом, можно констатировать, что многозвенная форма петли термического гистерезиса в основном формируется температурной зависимостью удельной проводимости, определяемой протяженным по температуре электронным переходом Мотта. С целью дополнительной проверки данного утверждения нами были выполнены три контрольных эксперимента.

5. Контрольные эксперименты

1. Контроль параметров нагревной ветви частной петли гистерезиса. Для ее получения образец изначально нагревался от 20 до 90 °С, после чего охлаждался

до 50°C (то есть не до замыкания ветвей главной петли), а затем вновь нагревался до 70°C с одновременной регистрацией ДС, снимавшихся с шагом 2.5°C . Рис. 4, *a* показывает, что в интервале $50 < T < 60^{\circ}\text{C}$ термическое изменение ДС с температурой незначительно, тогда как в интервале $60 < T < 70^{\circ}\text{C}$ появляются структурные ФП некоторого количества зерен из моноклинной фазы в тетрагональную. При этом сами частные петли смыкаются с нагревной ветвью главной петли гистерезиса по мере роста температуры до высокотемпературной точки смыкания обеих ветвей главной петли.

2. Контроль параметров охлаждающей ветви частной петли гистерезиса. Для ее получения предварительно нагретый до 70°C образец охлаждался от 70 до 50°C при одновременной регистрации ДС с шагом 2.5°C . Рис. 4, *b* показывает, что в интервале $70 > T > 60^{\circ}\text{C}$ спектры изменяются незначительно, а в интервале $60 > T > 50^{\circ}\text{C}$ появляются структурные ФП определенной части зерен из тетрагональной фазы в моноклинную, причем частные петли смыкаются с охлаждающей ветвью главной петли гистерезиса по мере снижения температуры до низкотемпературной точки смыкания обеих ветвей главной петли.

3. С целью проверки термической стабильности гистерезисных состояний образец изначально нагревался от 20 до 90°C , после чего охлаждался до 60°C , то есть приблизительно до середины охлаждающей ветви, и выдерживался при этой температуре в течение часа с одновременной регистрацией ДС каждые 15 min . Полученная при этом серия ДС представлена на рис. 1, *b*, который показывает, что форма спектров остается с течением времени неизменной, если температура их регистрации фиксирована.

Приведенные результаты контрольных экспериментов показывают, что при реверсе температуры особенности ДС не повторяют свои частотные положения, соответствующие нагревной (рис. 4, *a, c*) или охлаждающей (рис. 4, *b, d*) ветвям главной петли термического гистерезиса, а при изменении температуры изменяют свое частотное положение согласно движению по ветвям частных петель гистерезиса, демонстрируя наличие многозвенной структуры также и частных петель гистерезиса. Данный факт так же свидетельствует о том, что петля температурного гистерезиса, обусловленная ФП Мотта, имеет стационарный, а не квазистационарный характер, как это с определенностью показал третий контрольный эксперимент.

Результаты проведенных исследований показывают, таким образом, что при комнатной температуре диоксид ванадия в первую очередь является изолятором Мотта: с ростом температуры от 20 до 100°C удельная проводимость всех нанокристаллических зерен увеличивается более чем на три порядка. При этом в соответствующих температурных точках, различных для зерен разных средних поперечников, электронный переход Мотта стимулирует структурный ФП Пайерлса, причем удельная проводимость зерен при структурном

ФП возрастает, как и при ФП Мотта, но лишь на один порядок своей величины, то есть не столь радикально, как при электронном ФП. То есть отдельные звенья петли резко различаются по своей величине.

6. Заключение

Резюмируя приведенную выше информацию, укажем главные результаты настоящей работы, суть которых состоит в следующем:

1. Обнаружена тонкая структура ДС кристаллических пленок VO_2 ;
2. Установлено перераспределение интенсивностей компонент тонкой структуры ДС с ростом температуры образца в области ФП;
3. Определены физические параметры петли температурного гистерезиса частотного положения особенностей ДС;
4. Выполнена интерпретация экспериментальных результатов, главные утверждения которой сводятся к следующему:

- 1) реализована возможность селективного наблюдения электронного перехода Мотта и структурного перехода Пайерлса;
- 2) произведена оценка численного значения величины изменения удельной проводимости пленки при совершении ФП Мотта (три порядка величины) и совершении ФП Пайерлса (один порядок величины);
- 3) сделан экспериментально подтвержденный вывод о том, что, вопреки общепринятой точке зрения, электронный ФП Мотта обладает термическим гистерезисом;
- 4) установлена природа фактора, формирующего многозвенную форму элементарной петли термического гистерезиса отдельно взятого нанокристаллита пленки VO_2 : показано, что степень воздействия данного фактора на форму петли на 99% определяется физическими характеристиками ФП Мотта;
- 5) показана высокая вероятность справедливости предположения о том, что при измерении в планарной геометрии параметров петли термического гистерезиса проводимости пленки VO_2 форма петли в осях (σ, T) также главным образом определяется физическими характеристиками ФП Мотта.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnovskii. Vanadiumdioxide. Akademie-Verlag, Berlin (1983). 252 p.
- [2] Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. Наука, М. (1979).
- [3] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматлит, М. (2013). 288 с.
- [4] А.Б. Мигдал. УФН **147**, 10, 210 (1985).

- [5] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский. ФТТ **42**, 6, 1092 (2000).
- [6] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **45**, 9, 1197 (2011).
- [7] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, 9, 1194 (2012).
- [8] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, 4, 439 (2012).
- [9] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ЖТФ, **89**, 12, 1885 (2019).
- [10] L. Pauling. The nature of the chemical bond, 3rd Ed. Cornell Univ. Publishing, New York (1960).
- [11] А.И. Волков. Метод молекулярных орбиталей. Новое знание, М. (2006). 136 с. ISBN 5-94735-107-2
- [12] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика, 5-е изд. стереотип. Физматлит, М. (2002). 808 с. ISBN 5-9221-0057-2
- [13] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. Phys. Rev. Lett. **99**, 266402 (2007).

Редактор А.Н. Смирнов