

08.04.16

## Базовые особенности фазового перехода полупроводник-металл в диоксиде ванадия

© А.В. Ильинский<sup>1</sup>, А.А. Кононов<sup>2</sup>, Е.Б. Шадрин<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 31 марта 2026 г.

В окончательной редакции 31 марта 2026 г.

Принята к публикации 4 апреля 2026 г.

В нанокристаллической пленке диоксида ванадия методом диэлектрической спектроскопии разделены электронный и структурный вклады в изменения характеристик пленки при фазовом переходе полупроводник-металл. Впервые показано, что при росте температуры нанокристаллической пленки VO<sub>2</sub> электронная моттовская составляющая комплексного фазового перехода полупроводник-металл проявляется в виде многократного увеличения частоты максимума функции частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь:  $\text{tg } \delta(f)$ . Структурная пайерлсовская составляющая комплексного фазового перехода находит свое отражение в виде температурного перераспределения величин моноклинной и тетрагональной компонент тонкой структуры максимума функции  $\text{tg } \delta(f)$ .

**Ключевые слова:** диэлектрические спектры, пленки диоксида ванадия, фазовый переход, максвелловское время релаксации, гистерезис.

DOI: 10.61011/FTT.2026.04.63327.9349

### 1. Введение

Интересные и весьма необычные свойства диоксида ванадия привлекали пристальное внимание исследователей еще в начале прошлого века, а в его семидесятые годы появились основополагающие работы [1–3], посвященные данному материалу. Уникальность объемного монокристалла диоксида ванадия состоит в том, что он обладает температурным фазовым переходом (ФП) полупроводник-металл при  $T \sim 67^\circ\text{C}$ , т.е. при температуре, близкой к комнатной [4]. При этом ширина запрещенной зоны данного материала в низкосимметричной полупроводниковой фазе достаточно велика:  $E_g = 0.7\text{ eV}$ . При совершении в VO<sub>2</sub> ФП радикально меняются оптические и электрические свойства материала. Положительным в методическом отношении моментом является то, что диоксид ванадия допускает синтез в виде тонких пленок, легко наносимых на различные диэлектрические подложки большой площади вплоть до  $1\text{ m}^2$  [5,6]. Эффективное управление параметрами ФП может быть осуществлено благодаря тому обстоятельству, что пленки диоксида ванадия допускают легирование различными примесями без потери стехиометрического качества составных элементов пленки [7]. Сказанное определяет наличие многочисленных технических применений диоксида ванадия в виде: датчиков механических напряжений [8], термометров, микро-болometers [9], СВЧ-переключателей [10,11], ИК и терагерцовых частотно-селективных переключателей [12], термохромных экранов [9], мемристоров (резисторов, запоминающих

протекший заряд) [13], актюаторов (исполнительных устройств следящих систем) [14]. А в последнее время исследования показали, что диоксид ванадия демонстрирует новые уникальные свойства, позволяющие использовать его для моделирования физических процессов в современных компьютерных нейросетях [15].

Наряду с широкими возможностями своего технического применения диоксид ванадия оказывается весьма интересным и с фундаментальной точки зрения, обладая необычными физическими свойствами, поскольку представляет собой материал с сильными электрон-электронными корреляциями.

Принципиально важно то, что диоксид ванадия является оксидом переходного металла. Известно, что электронные орбитали переходных элементов, в том числе атомов ванадия, являются „мягкими“ в том отношении, что из-за сильного межэлектронного взаимодействия положение на энергетической шкале уровней энергии, соответствующих этим орбиталиям, определяется степенью заполнения данных уровней энергии электронами. Поэтому корректное описание энергетического спектра указанного класса атомов требует введения в описывающий этот спектр гамильтониан члена, учитывающего межэлектронное взаимодействие — корреляционного члена. Введение корреляционного члена приводит к появлению в энергетическом спектре поправки, определяемой как корреляционная энергия. Говоря более конкретно, необходимость введения в гамильтониан дополнительного корреляционного члена обусловлена наличием

как кулоновского, так и обменного взаимодействиями электронов между собой наряду с их взаимодействием с атомным ядром. Из сказанного следует, что при формировании отклика сильно коррелированных кристаллических систем на воздействие внешнего зондирующего поля принципиальную роль играют многочастичные взаимодействия.

Способность переходного такого элемента, как ванадий, понижать энергию своих энергетических уровней при их заселении электронами сохраняется и в окисле — диоксиде ванадия, что проявляется в виде сильной зависимости ширины запрещенной зоны от степени заполнения электронами зоны проводимости.

Как следствие наличия описанных физических свойств процесс смены кристаллических фаз при совершении термических фазовых превращений в  $\text{VO}_2$  приобретает сложную комплексную природу [16]. Комплексность проявляется в том, что, наряду со структурным ФП (переходом Пайерлса), совершается электронный ФП переход (переход Мотта), влекущий за собой изменения положений энергетических зон кристалла, т. е. сопровождаемый корреляционными эффектами. Это утверждение впервые было сформулировано в 2000 году в работе [17]. В 21-ом веке в литературе появился ряд работ [18–21], в которых идеология комплексной природы фазовых превращений были подтверждена, уточнена и расширена. Так, в [19] был экспериментально выделен вклад электронного перехода Мотта в трансформацию параметров пленок диоксида ванадия при ФП полупроводник-металл. Это выделение было основано на предположении о том, что структурный переход Пайерлса обладает температурным гистерезисом, тогда как переход Мотта его не имеет. Важно отметить, что экспериментальное разделение моттовского и пайерлсовского вкладов способствует то обстоятельство, что переход Мотта в  $\text{VO}_2$  совершается за весьма короткое время (фемтосекунды), тогда как переход Пайерлса совершается за десятки пикосекунд [22]. Кроме того, известно [23], что с помощью диоксида ванадия, синтезированного в толще фотонного кристалла, возможно управление его оптическими свойствами, также осуществляемое в фемтосекундном временном диапазоне [24].

Следует подчеркнуть, что в XXI веке число публикаций, посвященных результатам научных исследований или технических применений диоксида ванадия, ежегодно многократно увеличивается: в частности, оно выросло с 137 работ в 2009 году до 1244 работ в 2025 году. В современных работах [25–28] комплексный характер ФП полупроводник–металл безоговорочно признан. Так в обзоре [28] отмечается, что в настоящее время существует три основных трактовки механизма совершения ФП, а именно: наличие ФП Мотта–Хаббарда, обусловленного сильной электронной корреляцией, наличие ФП Пайерлса, обусловленного изменением кристаллической структуры, и сочетание механизмов Мотта–Хаббарда и Пайерлса. Тем не менее, вопросы о соотношениях температурных интервалов совершения структурных

и электронных ФП, а также величин их вкладов в электрическую проводимость материала остаются открытыми. В частности, в [25] установлено, что при охлаждении пленки диоксида ванадия изолирующая полупроводниковая фаза в нанокристаллических зернах формируется лишь при температурах ниже  $60^\circ\text{C}$ , что на первый взгляд не согласуется с общепринятым значением температуры комплексного ФП полупроводник-металл  $T \sim 67^\circ\text{C}$ . Причины данного эффекта обсуждаются ниже.

Примечательно, что на многие нерешенные вопросы могут быть получены ответы при исследовании диоксида ванадия методами диэлектрической спектроскопии [21,29–31]. Данное обстоятельство связано, во-первых, с тем, что методика получения диэлектрических спектров (ДС) основана на возможности четкой регистрации протекающих релаксационных процессов и фиксации резонансных частот, характеризующих особенности переноса заряда в исследуемом материале. Во-вторых, с тем, что в настоящее время разработаны автоматизированные и чрезвычайно чувствительные диэлектрические спектрометры, оснащенные современными компьютерными программами и работающие в широком диапазоне частот. Так, в последнее время были получены результаты [30–33], которые установили комбинированный мотт-пайерлсовский характер фазовых превращений в таких сильно коррелированных соединениях, как  $\text{VO}$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , входящих в окисный ряд Магнели.

Кроме того, методами диэлектрической спектроскопии были исследованы пленки диоксида ванадия, легированные различными примесями: Ge, W, Cr, Ag и др. В самое последнее время в ДС нелегированных пленок  $\text{VO}_2$  была обнаружена тонкая структура [34,35]. При изучении термического поведения тонкой структуры было показано, что одним из перспективных вариантов анализа ДС является сопоставление экспериментальных результатов с расчетами на базе электрических эквивалентных схем. Выводы, полученные на основе такого рода сопоставления, свидетельствуют о том, что наблюдаемая в ДС тонкая структуры представляет собой результат раздельного наблюдения электронного и структурного ФП в диоксиде ванадия. В частности, в [34,35] представлены результаты предварительных расчетов ДС, учитывающих влияние на ДС монотонного уменьшения с ростом температуры количества полупроводниковых зерен пленки  $\text{VO}_2$  в результате их превращения в металлические зерна.

Сказанное определило цель настоящей статьи, сводящейся к:

– представлению и анализу результатов по наблюдению отдельных температурных этапов процесса совершения фазовых превращений, основанному на детальном контроле модификации физических параметров нанокристаллитов тонкой нелегированной пленки диоксида ванадия.

– уточнению расчетов ДС, учитывающему соотношение количества зерен, одновременно находящихся

при заданной температуре в различных кристаллических фазах и испытывающих в обеих фазах электронный ФП Мотта; уточнение расчетов призвано обеспечить количественное соответствие результатов расчета и результатов измерений.

– определение характерных особенностей гистерезиса структурного ФП Пайерлса и электронного ФП Мота и соотношения их вкладов в комплексный ФП.

Получение подобного рода эксклюзивной информации оказывается достижимым благодаря использованию авторами настоящей статьи новых возможностей современных методов диэлектрической спектроскопии.

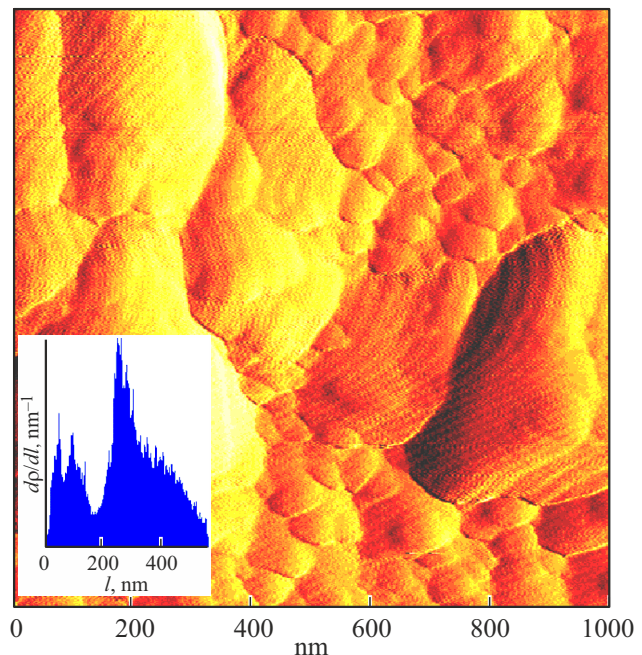
## 2. Методика эксперимента

**Образцы.** Тонкие (толщиной 100 nm) поликристаллические пленки  $\text{VO}_2$  были напылены с помощью Laser Ablation Devices на пластинки из слюды толщиной 40  $\mu\text{m}$ . Метод напыления состоял в использовании режима нанесения капель металла на изолирующую подложку. При этом два лазерных импульса одновременно вышибали частицы ванадия из двух одинаковых металлических мишеней. Образовавшаяся в результате вышибания система капель жидкого ванадия осаждалась на горячей подложке (500–700 °С) и окислялась до состояния  $\text{VO}_2$  потоком кислорода низкого давления ( $4 \cdot 10^{-2}$  mm Hg). Поток сечением 20 mm продувался вдоль плоскости подложки на расстоянии 17 mm. Распределение капель по поперечникам контролировалось путем управления соотношением мощностей лазерных импульсов, бомбардирующих ванадиевые мишени.

Атомно-силовое изображение поверхности нанокристаллической пленки  $\text{VO}_2$ , синтезированной описанным методом, представлено на рис. 1. Рисунок показывает, что кристаллические зерна равномерно покрывают всю поверхность диэлектрической подложки, имея различную форму и размеры. Гистограмма распределения зерен по размерам показывает средний диаметр зерен и диапазоны разброса поперечников зерен по величине.

**Диэлектрический спектрометр „Сонсерт 81“.** Измерения ДС были выполнены в частотном диапазоне  $f = 10^4 - 10^7$  при температурах, изменявшихся с шагом 2.5 °С в диапазоне 55–80 °С. Ячейка спектрометра представляла собой плоский конденсатор, между пластинами которого помещался исследуемый образец. Емкость пустой ячейки соответствовала выражению  $C_0 = \epsilon_0 S/d$ , где  $d$  — толщина изолирующей подложки,  $S$  — площадь металлических электродов. Принципиально важно, что в диэлектрическом спектрометре непосредственно измеряются частотные зависимости величины тока  $i(f)$  через образец и угла  $\psi(f)$  между векторами электрического тока и напряжения.

Важно также то, что, если для идеального диэлектрика ток смещения опережает по фазе напряжение на угол  $\psi = \pi/2$  при любой частоте, то для реального исследуемого образца угол  $\psi(f)$  зависит от рабочей

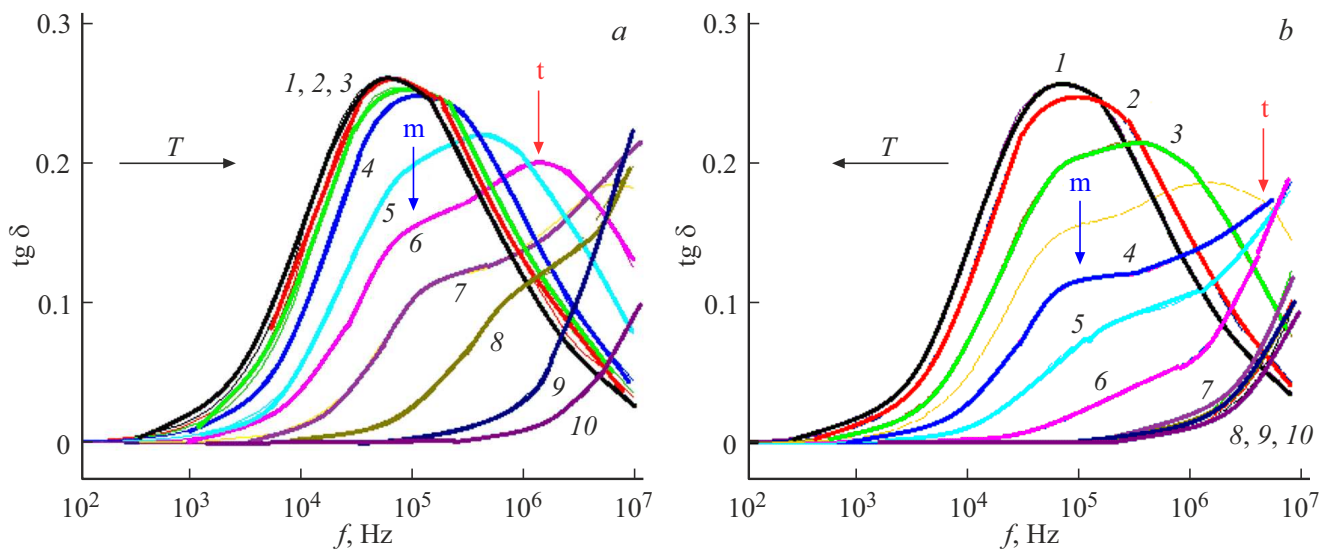


**Рис. 1.** Атомно-силовое изображение кристаллических зерен тонкой пленки диоксида ванадия, синтезированной на поверхности слюдяной подложки, и гистограмма распределения зерен по размерам.

частоты, оказываясь меньшим  $\pi/2$ . Это означает, что частотная зависимость дополнительного к  $\psi(f)$  угла  $\delta(f) = \pi/2 - \psi(f)$  содержит информацию о физических параметрах измеряемого образца, а частотная зависимость безразмерной величины  $\text{tg} \delta(f)$ , равной отношению амплитуды тока дрейфа носителей заряда к амплитуде тока смещения, представляет собой измеряемый на опыте ДС. Поскольку дрейф носителей тока несверхпроводящего образца, каковым является пленка  $\text{VO}_2$ , сопровождается выделением джоулевого тепла, то величина  $\text{tg} \delta(f)$  позиционируется как тангенс угла диэлектрических потерь.

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 показаны ДС специально нелегированной пленки диоксида ванадия, сформированной с помощью Laser Ablation Devices на подложке, материалом которой являлась слюда толщиной 40  $\mu\text{m}$ . Регистрация ДС производилась в интервале температур 40–80 °С, что соответствовало температурной зоне совершения ФП полупроводник-металл. Используемый метод пошаговой регистрации ДС при различных температурах позволял уверенно разрешать присущую ДС тонкую структуру, что являлось необходимым условием достижения заявленной цели статьи. А именно, эксперимент показал, что ДС обладают достаточной чувствительностью для четкого экспериментального разделения двух соседствующих друг с другом моноклинного (m-) и



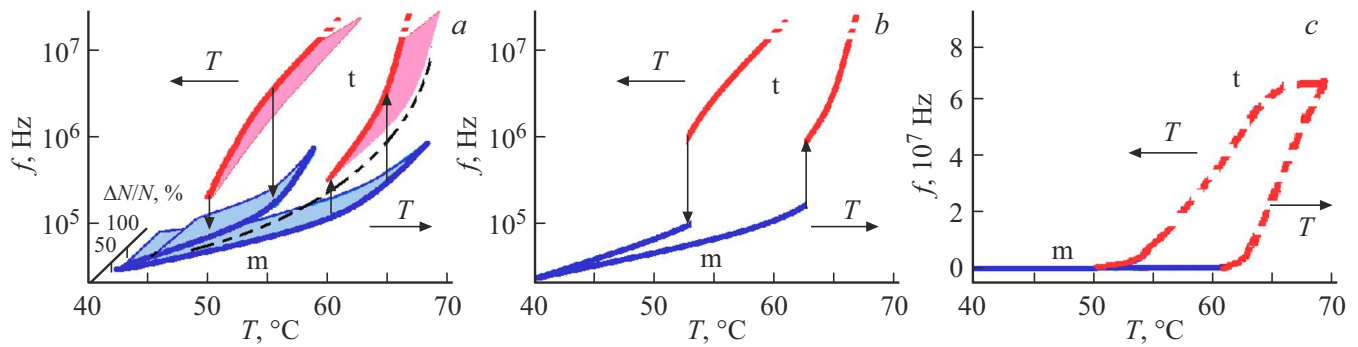
**Рис. 2.** Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(f)$  при нагреве (а) и охлаждении (б) образца с пленкой  $\text{VO}_2$ , демонстрирующие температурные изменения интенсивностей m- и t-максимумов  $\text{tg } \delta(f)$ .  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) = 40 (1), 45 (2), 50 (3), 55 (4), 60 (5), 62.5 (6), 65 (7), 67.5 (8), 70 (9), 80 (10).

тетрагонального (t-) максимумов на частотной зависимости  $\text{tg } \delta(f)$  — тангенса угла диэлектрических потерь. Эксперимент показал также, что рост температуры в зоне совершения термического ФП сопровождается не только изменением резонансных частот m- и t-максимумов, но и взаимным перераспределением интенсивностей данных максимумов (рис. 2, а). Так при  $T = 40^{\circ}\text{C}$  функция  $\text{tg } \delta(f)$  демонстрировала один ясно выраженный m-максимум, частотное положение которого соответствовало  $10^{4.5}$  Hz. Рост температуры сопровождался монотонным смещением m-максимума функции  $\text{tg } \delta(f)$  в направлении высоких частот при одновременном уменьшении его амплитуды, тогда как на высокочастотном склоне данного m-максимума появлялся второй ясно различимый t-максимум, демонстрировавший термический рост своей интенсивности. При  $T = 62.5^{\circ}\text{C}$  и  $65^{\circ}\text{C}$  наблюдалась отчетливо выраженная дублетная структура максимума функции  $\text{tg } \delta(f)$  в виде различающихся по частоте m- и t-компонент. При повышении температуры до  $T = 70^{\circ}\text{C}$  на частоте  $f = 10^7$  Hz оставался лишь t-максимум  $\text{tg } \delta(f)$ , который становился все более узким и высоким, продолжая с ростом  $T$  монотонно смещаться в высокочастотную область спектра. При понижении температуры образца от 80 до  $40^{\circ}\text{C}$  указанные изменения особенностей ДС повторялись в обратном порядке с „запаздыванием“ на  $10^{\circ}\text{C}$  (рис. 2, б), что свидетельствовало о наличии термического гистерезиса параметров особенностей тонкой структуры ДС.

Для адекватного реальности построения термической петли обнаруженного гистерезиса параметров ДС пленки  $\text{VO}_2$  был необходим выбор модели механизма физических процессов, протекающих в пленке при изменении ее температуры. В связи с этим укажем на то, что

основными носителями тока в нанокристаллитах диоксида ванадия являются электроны. Под воздействием приложенного к образцу внешнего электрического поля носители заряда дрейфуют к аноду с характерным временем релаксации образования зоны пространственного заряда.

Так как при низких температурах ( $T \ll T_c = 56^{\circ}\text{C}$ ) все зерна пленки находятся в полупроводниковой фазе, то концентрация свободных электронов в них мала по сравнению с концентрацией в металлической фазе при высоких температурах ( $T \gg T_c = 56^{\circ}\text{C}$ ) и, соответственно, резонансная частота m-максимума  $\text{tg } \delta(f)$  оказывается меньшей  $10^5$  Hz (см. рис. 2, а). В процессе повышения температуры концентрация свободных электронов непрерывно растет благодаря корреляционным эффектам, время релаксации уменьшается, а резонансная частота отклика системы на внешнее переменное электрическое поле монотонно повышается. Однако все зерна до температуры  $T = 56^{\circ}\text{C}$  остаются в полупроводниковой фазе моноклинной симметрии (нижняя компонента нижней кривой на рис. 3, а). Лишь при достижении некоторой критической температуры ( $T = T_c + \Delta T$ ), где  $\Delta T$  — половина ширины температурного интервала, занимаемого элементарной петлей гистерезиса конкретного нанокристаллита, в дополнение к низкочастотному максимуму появляется в зачаточном виде второй t-максимум функции  $\text{tg } \delta(f)$  на более высокой, чем m-максимум резонансной частоте. Зачаточный вид связан с тем, что на начальном этапе ФП лишь небольшая доля зерен пленки успевает совершить переход в металлическую фазу. Этому моменту соответствует вертикальная стрелка, показывающая переход при  $T = 60^{\circ}\text{C}$  небольшой доли общей системы зерен пленки на верхнюю компоненту тонкой структуры нагревной



**Рис. 3.** Петли гистерезиса резонансных частот  $m$ - и  $t$ -максимумов  $\text{tg } \delta(f_{m0})$  и  $\text{tg } \delta(f_{t0})$  для нелегированной пленки диоксида ванадия в логарифмическом масштабе — *a*, для отдельного зерна в логарифмическом масштабе — *b*, и для отдельного зерна в линейном масштабе — *c*. Пунктирная кривая (*a*) — это усредненная аппроксимация нагревной ветви петли гистерезиса пленки без учета ее тонкой структуры.

ветви петли гистерезиса (вся нагревная ветвь в целом представлена нижней кривой рис. 3, *a*). При дальнейшем повышении температуры оба максимума сравниваются по амплитуде, одновременно смещаясь в высокочастотном направлении, поскольку во все большей доле зерен продолжают совершаться вертикальные по температуре ФП из моноклинной полупроводниковой  $m$ -фазы в тетрагональную металлическую  $t$ -фазу. Наконец, при высоких температурах все зерна становятся металлическими, и в спектрах остается один  $t$ -максимум. В результате совершения описанных процессов нагревая ветвь петли термического гистерезиса оказывается состоящей из двух компонент — полупроводниковой  $m$ -компоненты и металлической  $t$ -компоненты.

Анализ ДС, зарегистрированных при охлаждении пленочного образца, позволяет подобным же образом выполнить построение двух компонент охлаждающей ветви петли гистерезиса — рис. 3, *a*.

Для разрешения проблемы, обусловленной выходом высокочастотной области анализируемой петли гистерезиса за пределы доступной области измерений спектрометра были приняты следующие меры. Петля термического гистерезиса пленки была построена методом регистрации температурной зависимости частот для тех точек низкочастотных склонов  $m$ - и  $t$ -максимумов, которые расположены на уровне 0.2 от полной амплитуды максимумов. В результате такого построения была выявлена замкнутая форма петли гистерезиса.

Данный метод предоставил возможность выявления факта термического „замыкания“ петли температурного гистерезиса в высокотемпературной зоне вплоть до значения  $100^\circ\text{C}$ .

Стабильность во времени параметров петель гистерезиса проверялась путем длительного (в течение часа) выдерживания образца при температуре  $60^\circ\text{C}$  после его предварительного нагрева от  $20^\circ\text{C}$  до  $90^\circ\text{C}$  с последующей регистрацией спектров через каждые 15 минут при охлаждении образца до  $60^\circ\text{C}$  (рис. 2, *b*). Рисунок показывает, что форма ДС с течением времени

не изменяется при условии поддержания постоянной температуры регистрации спектров. На этом основании можно утверждать, что протяженный по температуре ФП полупроводник-металл характеризуется стационарными, а не квазистационарными процессами перераспределения зарядов под воздействием внешнего зондирующего поля.

Приведенная информация определяет методику построения элементарной петли термического гистерезиса отдельного нанокристаллического зерна пленки  $\text{VO}_2$  (рис. 3, *b*). Элементарная петля отличается от суммарной петли гистерезиса наличием у нее лишь двух вертикальных прямых, соответствующих при росте температуры термическим переходам с  $m$ -компоненты элементарной петли нанокристаллита моноклинной симметрии на ее тетрагональную  $t$ -компоненту. Охлаждающая ветвь элементарной петли соответствует обратному переходу с  $t$ -компоненты на  $m$ -компоненту при спаде температуры. Подчеркнем, что элементарные петли гистерезиса различных нанокристаллитов в общем случае отличаются друг от друга своим положением на температурной шкале и протяженностью температурных интервалов между их нагревными и охлаждающими ветвями.

Приведенные сведения подчеркивают наличие богатой информационной насыщенности суммарной петли термического гистерезиса, формирующейся при сложении элементарных петель. Однако, будучи построенной в обычном линейном масштабе, петля гистерезиса имеет внешний вид, теряющий наглядность проявления ее информационного богатства. Потеря наглядности по сравнению с построением петли в логарифмическом масштабе (рис. 3, *c*) обусловлена тем, что структурные ФП в зернах дают, в отличие от электронных, вклад в общую петлю гистерезиса, составляющий менее 1% амплитуды суммарной петли.

## 4. Анализ особенностей ДС

Анализ тонкой структуры особенностей ДС может быть проведен как минимум двумя методами. Один из них предполагает использование формулы Дебая, другой базируется на расчете параметров адекватных тонкопленочному образцу эквивалентных электрических схем. В случае применения формулы Дебая метод анализа требует усложнения дебаевской формулы введением в нее члена, пропорционального функции  $G(\tau)$  распределения релаксаторов по временам релаксации. Усложнение может быть выполнено, например, введением в формулу Дебая двух дополнительных членов, подобных  $\delta$ -функции Дирака. Однако данный формальный метод анализа не имеет прямой связи между элементами формулы Дебая и измеряемыми параметрами спектров. С другой стороны метод, основанный на расчете эквивалентных электрических схем, свободен от этого недостатка. Поэтому он был использован в настоящей статье, причем в качестве эквивалентных схем были выбраны одноконтурный и двухконтурный варианты резистивно-емкостных электрических схем (рис. 4). Во всей полноте метод расчета, соответствующий использованному в настоящей статье электрическим схемам, описан в работе [21].

### 4.1. Одноконтурная схема

Одноконтурной схеме соответствует верхняя вставка на рис. 4. Эта схема удобна для описания модели, учитывающей наличие лишь одного резонансного максимума функции  $\text{tg } \delta(f)$ . В этой схеме емкость  $C_s$  представляет собой электрическую емкость изолирующей слюдяной подложки,  $C$  — это электрическая емкость пленки диоксида ванадия,  $R$  — ее омическое сопротивление.

В этом случае выражение для тангенса угла диэлектрических потерь записывается в виде:

$$\text{tg } \delta = \frac{R\omega C_s}{1 + R^2\omega^2 C(C + C_s)}.$$

При этом функция  $\text{tg } \delta(f)$  имеет максимум на частоте:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC \sqrt{\frac{C_s}{C} + 1}},$$

а характерное время релаксации отклика образца на внешнее воздействие — это время максвелловской релаксации  $\tau_M \approx R \cdot C = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$ , где  $\sigma$  — удельная проводимость кристаллических зерен пленки. Данная одноконтурная схема применима при низких и высоких температурах, т.е. вдали от области температур ( $50 < T < 70^\circ\text{C}$ ), демонстрирующей тонкую структуру ДС.

Так, при температуре  $T < 20^\circ\text{C}$  все зерна пленки  $\text{VO}_2$  находятся в полупроводниковой фазе и поэтому имеют малую удельную проводимость. Максвелловское

время при этом сравнительно велико, а  $m$ -максимум  $\text{tg } \delta(f)$  располагается в области низких частот — рис. 2 ( $\tau_M = 1/2\pi f_0$ ). С ростом температуры концентрация свободных электронов и удельная проводимость  $\sigma$  зерен полупроводниковой фазы растут, время  $\tau_M$  уменьшается, а  $m$ -максимум  $\text{tg } \delta(f)$  смещается в сторону высоких частот. За пределами совершения ФП при температуре  $T > 80^\circ\text{C}$  все зерна пленки  $\text{VO}_2$  оказываются в металлической фазе и поэтому приобретают высокую удельную проводимость. Максвелловское время при этом становится сравнительно малым, а  $t$ -максимум  $\text{tg } \delta(f)$  располагается в области высоких частот (рис. 2). С дальнейшим ростом температуры  $t$ -максимум продолжает смещаться в сторону высоких частот.

### 4.2. Двухконтурная схема

Двухконтурной схеме соответствует нижняя вставка на рис. 4. Данная электрическая схема применена в модели, учитывающей наличие двух резонансных максимумов функции  $\text{tg } \delta(f)$ . Расчеты по этой схеме выполнены символическим методом. Физический смысл элементов резистивно-емкостной схемы таков:  $C_m$  и  $C_t$  — емкости совокупностей моноклинных (полупроводниковых) и тетрагональных (металлических) зерен соответственно,  $R_m$  и  $R_t$  — их омические сопротивления,  $C_{sm}$  и  $C_{st}$  — емкости тех частей изолирующей подложки, на которых синтезированы зерна, имеющие соответствующую симметрию. При этом  $f_{m0}$  и  $f_{t0}$  представляют собой резонансные частоты  $m$ - и  $t$ -максимумов функции  $\text{tg } \delta(f)$ :

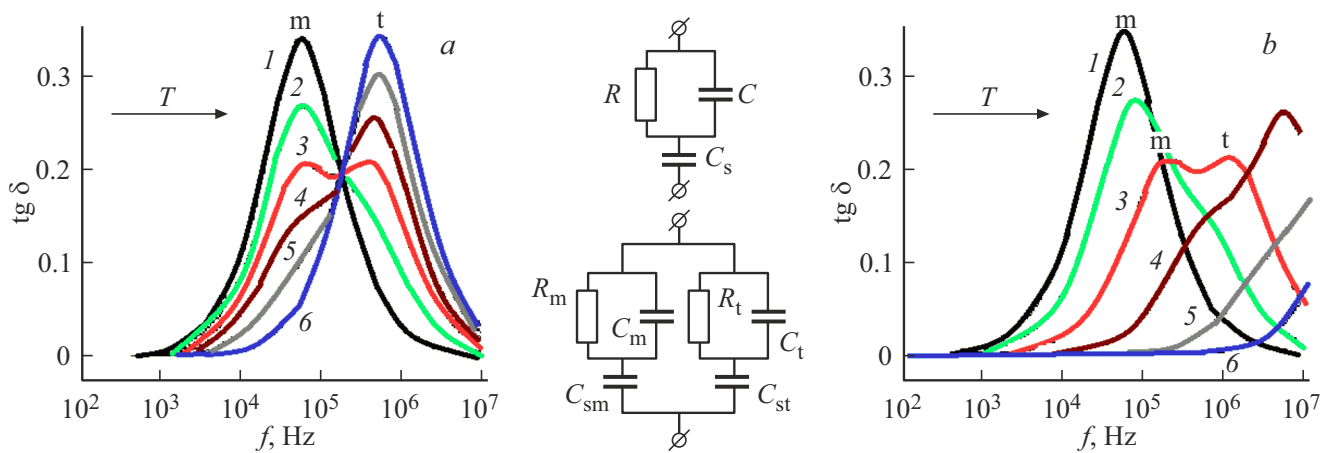
$f_{m0} = 1/(2\pi\tau_{Mm})$ , где  $\tau_{Mm} \approx R_m C_m = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma_m$  — максвелловское время релаксации,  $\sigma_m$  — удельная проводимость полупроводниковых зерен.

$f_{t0} = 1/(2\pi\tau_{Mt})$ , где  $\tau_{Mt} \approx R_t C_t = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma_t$  — максвелловское время релаксации,  $\sigma_t$  — удельная проводимость металлизированных зерен.

Таким образом, в температурной области вблизи ФП ( $T \approx 65^\circ\text{C}$ ), т.е. в области температур, соответствующих ДС с тонкой структурой, нанокристаллиты пленки  $\text{VO}_2$  находятся в двух состояниях: одна часть зерен находится в полупроводниковой  $m$ -фазе, имеющей относительно малую концентрацию свободных электронов, а другая часть — в металлической  $t$ -фазе с более высокой концентрацией свободных электронов. Различия в концентрациях приводит к тому, что резонансная частота  $m$ -максимума функции  $\text{tg } \delta(f)$  оказывается на порядок меньшей резонансной частоты  $t$ -максимума.

### 4.3. Результаты расчетов параметров эквивалентных схем

На рис. 4 приведены результаты расчета ДС, выполненного на базе двухконтурной эквивалентной схемы. Численные значения величин  $\text{tg } \delta(f_{m0})$  и  $\text{tg } \delta(f_{t0})$ , а также резонансных частот  $f_{m0}$ ,  $f_{t0}$ , показанные на графиках рис. 4, *b*, подобраны по принципу наилучшего согласия их значений с результатами измерений рис. 2, *a*.



**Рис. 4.** Результаты расчета по эквивалентным схемам частотных зависимостей  $\text{tg } \delta(f)$ . *a*) увеличение с ростом температуры количества зерен тетрагональной (t) симметрии только вследствие структурного ФП Пайерлса из моноклинной m-фазы в тетрагональную (t)-фазу и, как следствие, изменения площадей  $S_m$  и  $S_t$ , занимаемых зернами соответствующих емкостей, увеличение сопротивлений m-совокупностей зерен и уменьшение сопротивлений t-совокупностей.  $S_m$  и  $S_t$ : 1 и 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 и 1 (6).  $C_{sm} = 200$  pF,  $R_m = 10^4 \Omega$  (1);  $C_{sm} = 160$  pF,  $R_m = 1.25 \cdot 10^4 \Omega$ ,  $R_t = 5 \cdot 10^3 \Omega$  (2);  $C_{sm} = 120$  pF,  $R_m = 1.7 \cdot 10^4 \Omega$ ,  $R_t = 2.5 \cdot 10^3 \Omega$  (3);  $C_{sm} = 80$  pF,  $R_m = 2.5 \cdot 10^4 \Omega$ ,  $R_t = 1.7 \cdot 10^3 \Omega$  (4);  $C_{sm} = 40$  pF,  $R_m = 5 \cdot 10^4 \Omega$ ,  $R_t = 1.25 \cdot 10^3 \Omega$  (5) и  $C_{sm} = 0$  pF,  $R_t = 10^3 \Omega$  (6). *b*) дополнительный учет уменьшения с ростом температуры сопротивлений обеих совокупностей зерен вследствие электронного ФП Мотта, аппроксимированного экспериментально пунктирной кривой рис.3, *a*.  $C_{sm} = 200$  pF,  $R_m = 10^4 \Omega$  (1);  $C_{sm} = 160$  pF,  $R_m = 9 \cdot 10^3 \Omega$ ,  $R_t = 3.5 \cdot 10^3 \Omega$  (2);  $C_{sm} = 120$  pF,  $R_m = 5 \cdot 10^3 \Omega$ ,  $R_t = 7.5 \cdot 10^2 \Omega$  (3);  $C_{sm} = 80$  pF,  $R_m = 2 \cdot 10^3 \Omega$ ,  $R_t = 1.4 \cdot 10^2 \Omega$  (4);  $C_{sm} = 40$  pF,  $R_m = 7.5 \cdot 10^2 \Omega$ ,  $R_t = 19 \Omega$  (5) и  $C_{sm} = 0$  pF,  $R_t = 5 \Omega$  (6).

На рис. 4, *a* представлены результаты расчета параметров эквивалентных схем в рамках предположения о неизменных значениях  $\tau_{Mm}$  и  $\tau_{Mt}$ , то есть для гипотетического случая независимости удельных проводимостей зерен  $\sigma_m$  и  $\sigma_t$  от температуры. Поскольку при низкой температуре все зерна пленки находятся в полупроводниковом состоянии, то есть в m-фазе, то они занимают всю площадь пленки, обладая высоким омическим сопротивлением  $R_m$ : в ДС доминирует единственный m-максимум (кривая 1). С ростом температуры в области ФП некоторая часть зерен скачком переходит в t-фазу. При этом общая площадь, занимаемая моноклинными зернами, уменьшается, соответственно уменьшаются суммарные значения емкостей  $C_m$  и  $C_{sm}$ , но одновременно увеличивается общее омическое сопротивление  $R_m$  данной группы зерен, поскольку падает общее число членов совокупности параллельно включенных резисторов. Одновременно с этим суммарная площадь подложки, занимаемая металлизированными зернами тетрагональной симметрии, возникнув с нуля, увеличивается с ростом температуры. При этом растут также емкости  $C_t$  и  $C_{st}$ , а общее сопротивление  $R_t$  падает по той же причине падения числа параллельно включенных резисторов, соответствующих отдельным зернам. Это приводит к тому, что на ДС сначала возникает слабый второй максимум (t-максимум), а затем формируется дублет (кривые 2, 3 рис. 4). При дальнейшем увеличении температуры t-максимум становится доминирующим, а m-максимум постепенно исчезает.

Более полное соответствие результатов расчета результатам измерений требует учета температурных изменений значений времен максвелловской релаксации численных значений резонансных частот. Функциональная зависимость  $\log[f_{\max}(T)]$  представлена на рис. 3, *a* пунктирной кривой, аппроксимирующей общий температурный ход обеих компонент нагревной ветви петли термического гистерезиса. В соответствии с температурным ходом данной кривой в расчетах были дополнительно изменены численные значения сопротивлений  $R_m$  и  $R_t$ , но не емкостей, поскольку термические изменения емкостей были учтены ранее. Данное уточнение привело к изменению частотного положения рассчитанных особенностей ДС, что представлено на рис. 4, *b*. Рассчитанные с учетом указанных изменений ДС согласуются как качественно, так и количественно со спектрами рис. 2, *a* за исключением единственного момента, состоящего в том, что экспериментальные ДС имеют более широкие максимумы, то есть максимумы, более протяженные по частотной шкале. Данный факт указывает на то, что в реальной пленке  $\text{VO}_2$  отсутствует один тип релаксаторов со строго определенным численным значением времени релаксации, но имеется набор релаксаторов, численные значения времен релаксации которых распределены в некотором интервале. Одной из физических причин наличия такого рода распределения является разброс величин подвижностей свободных электронов в различных нанокристаллических зернах пленки  $\text{VO}_2$ .

## 5. Обсуждение результатов

### 5.1. Элементарная ячейка $\text{VO}_2$ и одномерная цепочка атомов V

Элементарная ячейка кристаллической решетки металлической фазы  $\text{VO}_2$  тетрагональной симметрии содержит два иона ванадия и четыре иона кислорода [1]. Каждый ион ванадия находится в центре основания кислородного октаэдра, в вершинах которого помещаются шесть ионов кислорода. Внутри октаэдра ион ванадия формирует шесть гибридных орбиталей, образующих шесть  $\sigma$ -связей с шестью ионами кислорода в углах октаэдра [36]. Три 3d-орбитали ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ) атома ванадия с одним располагающимся на них электроном не принимают участия в образовании  $\sigma$ -связей кислородного октаэдра.

В кислородном октаэдре также имеются донорно-акцепторные  $\pi$ -связи [36], которые возникают при взаимодействии не участвующих в гибридизации  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  — орбиталей с  $2p_z$  орбиталями ионов кислорода. Они формируют связывающую  $\pi$ - и разрыхляющую  $\pi^*$ -орбитали, обладающих уровнями энергии электронов, которые в кристалле расширяются в  $\pi$  и  $\pi^*$  энергетические зоны. Орбиталь  $d_{x^2-y^2}$ , будучи наименее по энергии в системе 3d орбиталей ванадия, оккупирует один электрон, не участвующий в создании кристаллических связей. Как в металлической фазе тетрагональной симметрии, так и в полупроводниковой фазе моноклинной симметрии ионы ванадия создают параллельные рутильной оси  $C_R$  одномерные цепочки ионов V. Поэтому  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь каждого иона ванадия, оккупирующая один электрон, имеет ненулевой интеграл перекрытия только с такой же орбиталью иона V соседнего октаэдра, располагающегося вдоль оси  $C_R$ .

Таким образом, в  $\text{VO}_2$  реализуется случай формирования одномерной цепочки ионов  $V^{4+}$ , фиксированной в пространстве  $\sigma$ -связями ионов ванадия с ионами кислорода в углах октаэдра. Подобно атому водорода, каждый ион ванадия имеет незадействованный в  $\sigma$ -связях один электрон, но, в отличие от атома водорода, электрон располагается у иона  $V^{4+}$  на орбитали  $d_{x^2-y^2}$ , а не на s-орбитали, как у атома водорода. Крестообразное расположение взаимно перпендикулярных ветвей  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали с одним электроном на них обеспечивает образование одномерных металлоподобных связей с орбиталями соседних ионов  $V^{4+}$ , расположенных вдоль оси  $C_R$ .

### 5.2. Фазовый переход Мотта

В относительно нешироком температурном интервале (от комнатной температуры до  $80^\circ\text{C}$ ) достаточно сильно и монотонно увеличивается электропроводимость нанокристаллитов пленки диоксида ванадия, что соответствует совершенно электронного ФП Мотта. Дело в том, что в низкотемпературной полупроводниковой моноклинной

фазе ионы V соседних октаэдров удерживаются друг около друга  $\sigma$ -связями, образуя устойчивые V-V-пары. Согласно Полингу [37], эти связи являются изогнутыми благодаря взаимному электростатическому отталкиванию формирующих связь электронов. Расстояние между электронами внутри  $\sigma$ -связи определяется равновесием между силами электростатического отталкивания, спадающими как квадрат расстояния между электронами, и силами магнитного притяжения противоположно ориентированных спинов электронов  $\sigma$ -связи, линейно спадающими с расстоянием.

С ростом температуры часть  $\sigma$ -связей V-V-димеров превращается из системы с жестко фиксированными  $\sigma$ -связями в каждой V-V-паре в систему с динамическими  $\sigma$ -связями, где происходит динамическое разрушение и последующее восстановление димеров дважды за один период фононных колебаний. Это сопровождается ростом концентрации электронов в  $\pi^*$ -зоне проводимости из-за роста вероятности их термической переброски из  $d_{\text{bott}}$  — валентной зоны в  $\pi^*$ -зону благодаря корреляционному сужению запрещенной зоны и уменьшению общей энергии обеих указанных зон [20]. Дополнительное уменьшение зазора между  $d_{\text{bott}}$ -зоной и  $\pi^*$ -зоной происходит вследствие приближения соответствующих им энергетических уровней к уровню энергии вакуума.

Существует несколько механизмов такого приближения, один из них реализуется для  $\text{VO}_2$ . Приближение энергетических уровней  $\text{VO}_2$  к уровню энергии вакуума происходит вследствие наличия обменного взаимодействия между электронами проводимости (численное значение энергии обменного взаимодействия соответствует на энергетической шкале узкой по энергии и почти плоской в K-пространстве  $\pi^*$ -зоне). Обменное взаимодействие электронов сводится к взаимодействию электронов проводимости между собой, а также их взаимодействию с валентными электронами [16]. Сужение запрещенной зоны при постепенном росте температуры в конечном счете приводит к схлопыванию запрещенной зоны полупроводниковой фазы и соприкосновению дна зоны проводимости с потолком валентной зоны, то есть к превращению изолятора Мотта в металл Мотта.

### 5.3. Фазовый переход Пайерлса

Следует иметь в виду, что в области температур совершения комплексного мотт-пайерлсовского ФП наряду с монотонным термическим ростом проводимости нанокристаллических зерен имеет место процесс, характеризующийся тем, что при каждой температуре происходит структурный переход части нанокристаллических зерен из моноклинной полупроводниковой m-фазы в тетрагональную металлическую t-фазу. Одновременно скачкообразно увеличивается проводимость данной части зерен.

Это означает, что следствием совершения электронного ФП Мотта в отдельном зерне, принадлежащем

к фиксированной по числу совокупности нанокристаллитов с одинаковыми свойствами, при каждой температуре совершается инициированный переходом Мотта структурный ФП Пайерлса. Данный ФП совершается при такой температуре, при которой остававшаяся стабильной в отдельном зерне данной группы критическая часть V-V — димеров не может более удерживать кристаллическую решетку зерна в полупроводниковой *m*-фазе.

В результате этого за время порядка нескольких пикосекунд во всем объеме каждого нанокристаллита из указанной группы происходит при фиксированной температуре скачкообразный структурный ФП Пайерлса из *m*-фазы в *t*-фазу. То есть за время порядка нескольких пикосекунд дестабилизируется остававшаяся стабильной часть V-V-димеров и возрастает электрическая проводимость данного нанокристаллического зерна группы. Таким образом, по мере роста температуры пленки при каждой фиксированной температуре электронный ФП Мотта инициирует структурный ФП Пайерлса в некоторой совокупности нанокристаллитов, обладающих одинаковыми физическими свойствами.

#### 5.4. Петли температурного гистерезиса пленки и отдельного нанокристаллита

Приведенные соображения позволяют детально рассмотреть процесс формирования внутренней структуры как нагревной, так и охлаждающей ветвей суммарной петли температурного гистерезиса частотного положения особенностей ДС пленки VO<sub>2</sub>.

Рис. 3 показывает, что как нагревная, так и охлаждающая ветви петли гистерезиса состоят из двух компонент, а именно из моноклинной (*m*) и тетрагональной (*t*). При низких температурах ( $T < 40^\circ\text{C}$ ) все зерна пленки VO<sub>2</sub> находятся в *m*-фазе и имеют одинаковую низкую удельную проводимость независимо от их размера. Во всех зернах с одинаковой удельной проводимостью  $\sigma_m(T)$  формируется резонансный электронный отклик на одну и ту же частоту  $f_{m0}(T)$  колебаний внешнего зондирующего поля.

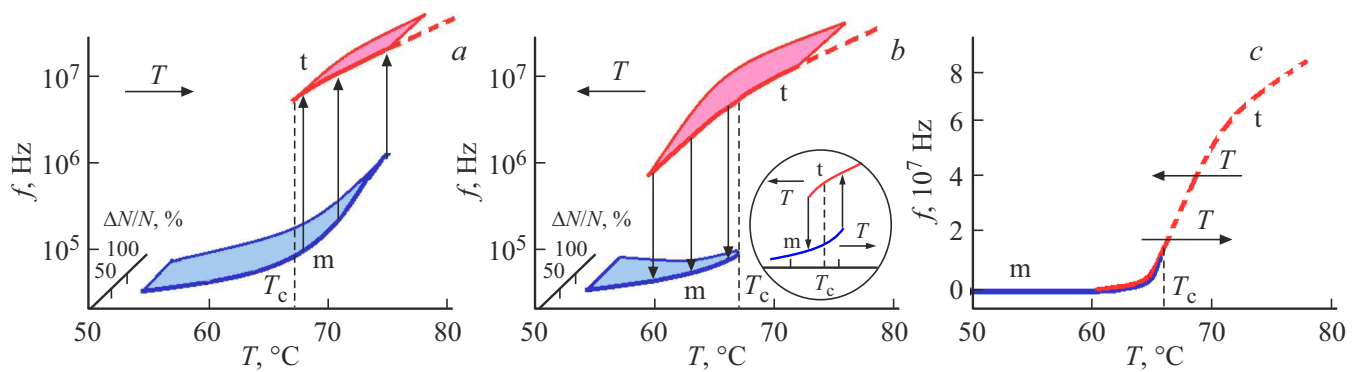
Рост температуры сопровождается, как указано выше, совершением электронного перехода Мотта, что проявляется в монотонном росте резонансной частоты только *m*-компоненты моноклинной симметрии, что, в свою очередь, обусловлено существованием одного лишь типа нанокристаллитов, которые находятся при в полупроводниковом состоянии  $T < 40^\circ\text{C}$ .

При более высокой температуре в области 55–65 °С совершается структурный фазовый переход Пайерлса. Данный переход экспериментально проявляется в возникновении дополнительной *t*-компоненты отклика системы на внешнее поле, которая обусловлена появлением и температурным ростом количества зерен, находящихся в *t*-фазе. Именно сосуществование в указанной области температур двух типов совокупностей зерен приводит к появлению двух компонент электронного

отклика системы и, таким образом, к возникновению тонкой структуры ДС. Вертикальные стрелки рис. 3, показывающие переход с нижней *m*-компоненты на верхнюю *t*-компоненту нагревной ветви, отражают скачкообразное увеличение удельной проводимости зерен от  $\sigma_m$  до значения  $\sigma_t$ . При высокой температуре ( $T > 65^\circ\text{C}$ ) все нанокристаллиты пленки независимо от их размера находятся в *t*-фазе. Они также имеют одинаковую, но более высокую по сравнению с  $\sigma_m(T)$ , удельную проводимость  $\sigma_t(T)$  и формируют резонансный электронный отклик на одну и ту же более высокую частоту  $f_{t0}(T)$  колебаний зондирующего поля.

Экспериментально данный вариант электронного отклика проявляется в исчезновении тонкой структуры ДС. Однако протяженный по температуре ФП Мотта продолжает совершаться, проводимость  $\sigma_t(T)$  продолжает увеличиваться с ростом температуры и, как следствие, продолжается монотонный рост резонансной частоты  $f_{t0}(T)$ . Существенное увеличение проводимости с ростом температуры обусловлено продолжающимся разрушением динамических V-димеров с забросом электронов в верхнюю часть  $\pi^*$ -зоны, а также в опускающуюся благодаря корреляционным эффектам 3d<sub>top</sub>-зону. Монотонное охлаждение пленочного образца от 100 °С до 30 °С приводит к практически полному повторению описанных процессов, но в обратном порядке, причем с „запаздыванием“ по температуре приблизительно на 10 °С, что указывает на наличие температурного гистерезиса характеристик ФП в каждом отдельно взятом зерне пленки. Причем для всех зерен пленки структурный переход из металлической фазы в полупроводниковую фазу происходит при  $T < 60^\circ\text{C}$  (см. рис. 3, а), что хорошо согласуется с результатами измерений [25]. В то же время „центр тяжести“ суммарной петли гистерезиса комплексного ФП в линейном масштабе падает на общепринятую для ФП в VO<sub>2</sub> температуру  $T = 67^\circ\text{C}$  (рис. 3, с).

Из сказанного вытекает возможность построения элементарной петли гистерезиса отдельного кристаллического зерна. Для такой петли характерны только два скачкообразных структурных перехода (вертикальных по температуре): первый — с *m*-компоненты на *t*-компоненту при росте температуры и второй — обратно с *t*-компоненты на *m*-компоненту при ее уменьшении. Для разных зерен петли гистерезиса отличаются лишь температурным положением их структурных (вертикальных) переходов. Суммарная петля гистерезиса содержит, таким образом, информацию обо всех элементах фазовых превращений во всех отдельных зернах пленки диоксида ванадия. Отметим, что суммарная петля, будучи построена в линейном масштабе, выглядит менее информативной, нежели в логарифмическом, так как вертикальные по температуре ФП Пайерлса вносят в суммарную петлю гистерезиса лишь небольшой численный вклад (менее 1%).



**Рис. 5.** Ветви гипотетической петли термического гистерезиса резонансных частот m- и t-максимумов функций  $\text{tg } \delta(f_{m0})$  и  $\text{tg } \delta(f_{t0})$  для пленки диоксида ванадия в логарифмическом масштабе при ее нагреве — *a*, при ее охлаждении — *b*, для отдельного зерна в логарифмическом масштабе при его нагреве и охлаждении — вставка на рис. *b*, и для отдельного зерна при его нагреве и охлаждении в линейном масштабе — *c*.

Это приводит к тому, что при общепринятом способе регистрации петли термического гистерезиса проводимости пленки VO<sub>2</sub> в виде зависимости частотного положения особенностей ДС от температуры, структурные изменения практически незаметны, если используется планарная технология нанесения электрических контактов на пленку VO<sub>2</sub>. В подобном экспериментальном варианте ДС отражают лишь главный вклад в высоту петли и в ее форму, что обеспечивается ФП Мотта.

Заметим, что температурный интервал петли гистерезиса общей электрической проводимости отдельного зерна (как и удельной проводимости) пропорционален квадратному корню из среднего поперечника зерна. Однако форма элементарной петли от величины указанного поперечника не зависит. Поэтому петля суммарной проводимости как последовательно, так и параллельно электрически соединенных между собой зерен изменяется по амплитуде, но не изменяется по форме.

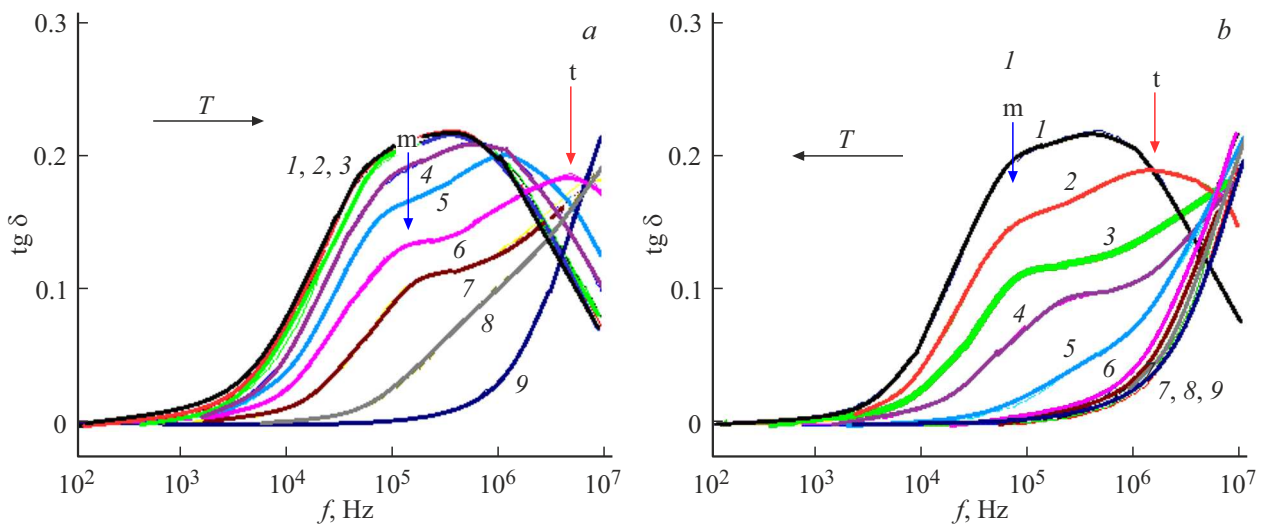
Справедливости ради следует заметить, что небольшие изменения формы суммарной петли проводимости могут иметь место, будучи вызванными процессами, связанными с наличием либо p-n-переходов, либо туннельных переходов между контактирующими нанокристаллическими зернами пленки диоксида ванадия (разумеется, лишь в том случае, если параметры этих переходов зависят от температуры). Вновь подчеркнем, что вертикальные по температуре структурные пайерлсовские переходы составляют в сумме незначительную по высоте часть суммарной петли гистерезиса удельной проводимости пленки (рис. 3).

Обобщая сказанное, подчеркнем, что форма общей петли гистерезиса пленки VO<sub>2</sub> подавляющим образом определяется температурной зависимостью удельной проводимости, связанной с протяженным по температуре электронным ФП Мотта.

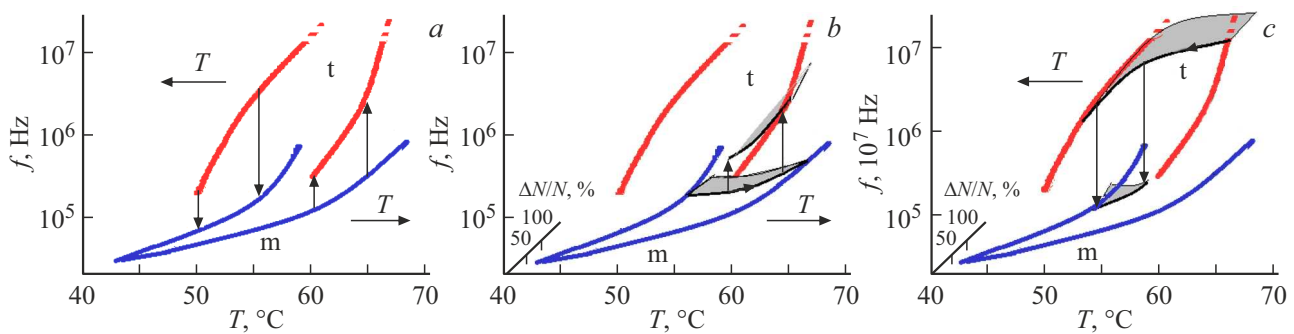
### 5.5. Эволюция принципов построения петли гистерезиса

Обратим особое внимание на то, что, согласно представленным в настоящей работе экспериментальным данным (рис. 3), ФП Мотта обладает термическим гистерезисом, что противоречит высказанному в предыдущих работах [18–20] предположению о безгистерезисной природе электронного фазового перехода Мотта.

Полагая, что ФП Мотта не имеет гистерезиса, разумно предварительно проанализировать температурную трансформацию гипотетической петли гистерезиса пленки VO<sub>2</sub> при условии, что имеет место лишь гистерезис пайерлсовской компоненты комплексного ФП (рис. 5). В этом случае петля гистерезиса должна содержать ветви, каждая из которых содержит две компоненты: нижняя отражает температурные зависимости значений резонансных частот особенностей ДС полупроводниковых зерен моноклинной симметрии, а верхняя компонента — металлических зерен тетрагональной симметрии. Обе компоненты проявляют себя как при формировании нагревных ветвей (с ростом  $T$ ), так и при формировании охладительных ветвей (при понижении  $T$ ). Вертикальные стрелки рис. 5 отражают скачкообразные структурные ФП Пайерлса. На начальном этапе нагрева образца достижение температуры  $T_c + \Delta T$ , где  $\Delta T$  — полуширина элементарной петли, сопровождается структурным ФП из m-фазы в t-фазу только для наиболее крупных зерен. Дальнейший рост температуры вызывает совершение перехода в металлическую фазу все более мелких зерен — рис. 5, *a*. При охлаждении образца происходит обратный структурный ФП вначале наиболее крупных зерен при  $T_c - \Delta T$ , а при дальнейшем понижении температуры совершается обратный переход в полупроводниковую фазу все более мелких зерен — рис. 5, *b*. Рисунки 5, *a* и 5, *b* позволяют получить вид петли температурного гистерезиса отдельного нанокристаллического зерна, представленной на вставке рис. 5, *b*



**Рис. 6.** Динамика тонкой структуры ДС при подъеме температуры тонкопленочной структуры  $\text{VO}_2$  (a) и при спаде температуры тонкопленочной структуры  $\text{VO}_2$  (b).  $T$  ( $^\circ\text{C}$ ) = 50 (1), 52.5 (2), 55 (3), 57.5 (4), 60 (5), 62.5 (6), 65 (7), 67.5 (8), 70 (9).



**Рис. 7.** Петли температурного гистерезиса резонансных частот m- и t-максимумов  $\text{tg } \delta(f_{m0})$  и  $\text{tg } \delta(f_{t0})$ , построенные по результатам измерений рис. 2, a — a, по результатам рис. 6, a — б, по результатам рис. 6, b — c.

в логарифмическом масштабе и на рис. 5, c в линейном масштабе.

В реальности как электронный ФП Мотта, так и структурный ФП Пайерлса обладают температурным гистерезисом, что с определенностью демонстрирует сравнение петель рис. 3 и рис. 5. А именно, эксперимент показывает, что как нагревная, так и охладительная ветви оказываются разбитыми на две компоненты (структурный переход Пайерлса), но сами ветви не совпадают петли между собой по их частотному положению, что определяется параметрами электронного перехода Мотта. Для подтверждения справедливости данного утверждения в настоящей работе были выполнены два контрольных эксперимента (рис. 6).

В первом эксперименте температура тонкопленочного образца  $\text{VO}_2$  изначально поднималась от  $20^\circ\text{C}$  до  $90^\circ\text{C}$ , после чего опускалась до  $T = 55^\circ\text{C}$ , а затем температура пленки вновь поднималась до  $T = 70^\circ\text{C}$  при одновременной пошаговой регистрации ДС (рис. 6, a). Сами ДС записывались при фиксированной температуре. Каждый последующий спектр записывался при

своей фиксированной температуре, поднимавшейся с шагом  $2.5^\circ\text{C}$ .

Рис. 6, a демонстрирует тот факт, что в диапазоне  $60 < T < 70^\circ\text{C}$  вид тонкой структуры ДС на каждом шаге отличается от предыдущего. То есть в каждом зерне пленочного образца совершаются структурные ФП кристаллитов  $\text{VO}_2$  из полупроводниковой в металлическую фазу, что с ростом температуры изменяет соотношение количества полупроводниковых и металлических зерен. При этом рис. 7, b с определенностью показывает, что моттовский переход с m-компоненты охладительной ветви на m-компоненту нагревной ветви осуществляется по новому пути, не повторяя возвратного движения по охладительной ветви. Этот факт подтверждает наличие гистерезисного характера электронного ФП Мотта.

Во втором эксперименте температура тонкопленочного образца  $\text{VO}_2$  сначала поднималась до  $70^\circ\text{C}$ , затем опускалась от  $70^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$  при одновременной пошаговой регистрации ДС. Рис. 6, b демонстрирует тот факт, что при охлаждении в диапазоне  $70 > T > 60^\circ\text{C}$  в каждом зерне пленочного образца совершаются структур-

ные ФП кристаллитов  $\text{VO}_2$  из металлическую фазу в полупроводниковую с изменением симметрии кристаллической решетки от тетрагональной до моноклинной. При этом рис. 7, с ясно демонстрирует то, что моттовский переход с  $t$ -компоненты нагревной ветви на  $t$ -компоненту охладительной ветви осуществляется по новому пути, не повторяя возвратного движения по нагревной ветви. Данный факт дополнительно подтверждает наличие гистерезисного характера электронного ФП Мотта.

Таким образом, информация, полученная на базе выполненных экспериментов, свидетельствует о том, что диоксид ванадия изначально является изолятором Мотта при  $T < T_c$ , то есть в своей полупроводниковой фазе. Об этом свидетельствует тот факт, что с ростом температуры от 20 до 100 °С удельная проводимость всех нанокристаллических зерен тонкопленочного образца увеличивается более, чем на три порядка. При этом в нанокристаллитах пленки при различных фиксированных температурах, численные значения которых обратно пропорциональны квадратному корню из средних поперечников нанокристаллитов, электронные ФП Мотта инициируют совершение структурных ФП Пайерлса. Следует заметить, что удельная проводимость нанокристаллитов при структурных ФП также увеличивается, однако такое увеличение составляет лишь один порядок величины, не являясь, таким образом, столь же радикальным, как это имеет место при электронных ФП в нанокристаллитах образца пленки  $\text{VO}_2$ .

Повторим, что как электронный ФП, так и структурный ФП обладают, согласно данным настоящей работы, температурным гистерезисом, строго постоянным во времени.

## 6. Заключение

Резюмируя полученные в настоящей работе результаты, подчеркнем следующее.

Показано, что впервые обнаруженная в представленной статье тонкая структура диэлектрических спектров нанокристаллических пленок диоксида ванадия обеспечивает возможность контроля параметров процесса перераспределения интенсивностей между  $m$ - и  $t$ -компонентами тонкой структуры указанных спектров.

Показано, что детальный пошаговый контроль процесса температурной трансформации характеристик петли термического гистерезиса частотного положения особенностей диэлектрических спектров нанокристаллических пленок  $\text{VO}_2$  позволяет утверждать, что в настоящей работе:

– разработан метод независимого наблюдения и интерпретации физических процессов, протекающих в тонкопленочном материале при совершении как чисто электронного моттовского фазового перехода, так и структурного пайерлсовского фазового перехода из полупроводниковой фазы в металлическую;

– произведена оценка численного значения величины скачка удельной проводимости нанокристаллической пленочной окисно-ванадиевой структуры как при совершении моттовского фазового перехода (3 порядка), так и при совершении пайерлсовского фазового перехода (1 порядок);

– впервые обнаружен и экспериментально подтвержден факт наличия температурного гистерезиса чисто электронной моттовской компоненты фазового перехода полупроводник металл в нанокристаллической тонкопленочной структуре  $\text{VO}_2$ ;

– выявлен фундаментальный фактор (термический гистерезис моттовской компоненты ФП), определяющий форму индивидуальной петли температурного гистерезиса частотного положения отдельно взятого нанокристаллического зерна тонкопленочной окисно-ванадиевой структуры;

– показано, что физический механизм, управляющий формой суммарной петли гистерезиса частотного положения особенностей диэлектрических спектров на 99%, обусловлен вкладом в процесс управления термической трансформации моттовской компоненты процесса совершения фазового перехода;

– показано, что численные значения параметров петли температурного гистерезиса частотного положения особенностей ДС более, чем на 90%, определяются вариацией характеристик моттовской компоненты фазового перехода полупроводник-металл.

Таким образом, впервые выполненные в зернах пленки  $\text{VO}_2$  диэлектрические измерения индивидуальных резонансных откликов релаксаторов различного типа на колебания зондирующего электрического поля позволили выделить на фоне электронного фазового перехода Мотта слабый вклад в электропроводность пленки структурного фазового перехода Пайерлса. Результаты проведенных исследований однозначно показали, что главный вклад в трансформацию физических характеристик пленки  $\text{VO}_2$  при совершении комплексного фазового перехода полупроводник-металл дает электронный переход 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. М., Наука (1979).
- [3] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматлит, М. (2013). 288 с.
- [4] H. Lu, S. Clark, Y. Guo & J. Robertson. J. Appl. Phys. **129**, 240902 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0027674>

- [5] D. Lahneman, T. Slusar, D.B. Beringer, H. Jiang, C.-Y. Kim, H.-T. Kim, M.M. Qazilbash. *npj Quantum Materials* **7**, 72 (2022) <https://doi.org/10.1038/s41535-022-00479-x>
- [6] K. Han, L. Wu, Y. Cao, H. Wang, C. Ye, K. Huang, M. Motapothula, H. Xing, X. Li, D.-C. Qi, X. Li, X.R. Wang. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 16688 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsmi.1c01581>
- [7] A. Grebenchukov, O. Boytsova, A. Shakhmin, A. Tatarenko, O. Makarevich, I. Roslyakov, G. Kropotov, M. Khodzitsky. *Ceramics* **6**, 1291 (2023). <https://doi.org/10.3390/ceramics6020079>
- [8] X. Chang, J. Li, J. Mu, C.-H. Ma, W. Huang, H.-F. Zhu, Q. Liu, L.-H. Du, S.-C. Zhong, Z.-H. Zhai, S. Das, Y.-L. Huang, G.-B. Zhu, L.-G. Zhu, Q. Shi. *Opt. Express* **31**, 13243 (2023). <https://doi.org/10.1364/OE.488947>
- [9] A. Tognazzi, M. Gandolfi, B. Li, G. Ambrosio, P. Franceschini, R. Camacho-Morales, A.C. Cino, C. Baratto, D. de Ceglia, D. Neshev, C. De Angelis. *Opt. Mater. Express* **13**, 41 (2023). <https://doi.org/10.1364/OME.472347>
- [10] Z. Zheng, Z. Zheng, Y. Luo, H. Yang, Z. Yi, J. Zhang, Q. Song, W. Yang, C. Liu, X. Wu, P. Wu. *Phys.Chem. Chem. Phys.* **24**, 8846 (2002). <https://doi.org/10.1039/D2CP01070D>
- [11] A.M. Makarevich, A.G. Sobol, I.I. Sadykov, D.I. Sharovarov, V.A. Amelichev, D.M. Tsybarenko, O.V. Boytsova, A.R. Kaul. *J. Alloys Compd.* **853**, 157214 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157214>
- [12] A. Gavdush, A.A. Gavdush, G.A. Komandin, V.V. Bukin, K.I. Zaytsev, D.S. Ponomarev, L. Tan, W. Huang, Q. Shi. *J. Appl.Phys.* **134**, 085103 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0160772>
- [13] C. Lu, M. Gao, J. Liu, Y. Lu, T. Wen, Y. Lin. *J. Appl. Phys.* **135**, 225301 (2024). <https://doi.org/10.1063/5.0209629> (2024)
- [14] В.И. Полозов. Тонкие пленки оксидов ванадия для электродинамических приложений. Дисс. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. ИТПЭ РАН, Москва (2022).
- [15] X. Deng, X. Deng, S.-Q. Wang, Y.-X. Liu, N. Zhong, Y.-H. He, H. Peng, P.-H. Xiang, C.-G. Duan. *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2101099 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202101099>
- [16] А.Б. Мигдал. *УФН* **147**, 10, 210 (1985).
- [17] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский. *ФТТ* **42**, 6, 1092 (2000).
- [18] А.В. Ильинский, О.Е. Кващенко, Е.Б. Шадрин. *ФТП* **45**, 9, 1197 (2011).
- [19] А.В. Ильинский, О.Е. Кващенко, Е.Б. Шадрин. *ФТП* **46**, 9, 1194 (2012).
- [20] А.В. Ильинский, О.Е. Кващенко, Е.Б. Шадрин. *ФТП* **46**, 4, 439 (2012).
- [21] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. *ЖТФ* **89**, 12, 1885 (2019).
- [22] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 237401-1 (2001).
- [23] V.G. Golubev, V.Y. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 14, 2127 (2001).
- [24] А.В. Акимов, А.В. Вирченко, В.Г. Голубев, А.А. Каплянский, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Щербakov. *ФТТ* **45**, 2, 231 (2003).
- [25] Marcelli, M. Coreno, M. Stredansky, W. Xu, C. Zou, L. Fan, W. Chu, S. Wei, A. Cossaro, A. Ricci, A. Bianconi, A. D'Elia. *Condens. Matter*, **2**, 4, 38 (2017). <https://doi.org/10.3390/condmat2040038>
- [26] Y. Fang, Q. Zou, Z. Wang, Z. Huang, Y. Li, J. Huang, Y. Zheng. *J. Appl. Phys.* **137**, 155301 (2025). doi: 10.1063/5.0263901
- [27] G. Ekinici, B. Özkal, N. Ali, S. Al-Jawfi, S. Kazan. *J. Adv.Appl.Sci.* **2**, 2, 57 (2023). <https://doi.org/10.61326/jaasci.v2i2.101>
- [28] C. Wen, L. Feng, Z. Li, J. Bai, S. Wang, X. Gao, J. Wang and W. Yao. *Front. Mater.* **11**:1341518 (2024). doi: 10.3389/fmats.2024.1341518
- [29] A.A. Gavdush, V.A. Zhelnov, K.B. Dolganov, A.A. Bogutskii, S.V. Garnov, M.G. Burdanova, D.S. Ponomarev, Q. Shi, K.I. Zaytsev, G.A. Komandin. *Sci. Rep.* **15**, 3500 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41598-025-87573-9>
- [30] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **65**, 3, 460 (2023); idem **65**, 12, 2068 (2023).
- [31] Р.А. Кастро, А.В. Ильинский, М.Э. Пашкевич, А.А. Кононов, В.А. Климов, Е.Б. Шадрин. *Диэлектрическая спектроскопия тонких пленок оксидов ванадия, легированных примесью металлов*. Изд. РГПУ им. А.И. Герцена (2023). 167 ISBN: 978-5-9031-8781-2
- [32] А.В. Ильинский, Я.О. Вениаминова, Р.А. Кастро, В.А. Климов, А.А. Кононов, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **67**, 2, 391 (2025).
- [33] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, В.А. Климов, А.А. Кононов, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **67**, 4, 737 (2025).
- [34] А.В. Ильинский, А.А. Кононов, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **67**, 6, 990 (2025).
- [35] А.В. Ильинский, А.А. Кононов, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **67**, 4, 704 (2025).
- [36] А.И. Волков. *Метод молекулярных орбиталей*. Новое знание (2006). 136 с. ISBN 5-94735-107-2
- [37] L. Pauling. *The nature of the chemical bond*, 3rd Ed. Cornell Univ. Publishing, N. Y. (1960).

*Редактор Ю.Э. Кутаев*