

©1995

# СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ И МОДЕЛЬ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК

*В.С.Визгин, И.Н.Гончарук, В.Ю.Давыдов,  
Ф.А.Чудновский, Е.Б.Шадрин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 13 января 1995 г.)

С помощью излучения  $\text{Ar}^{3+}$ -лазера ( $5145 \text{ \AA}$ ) исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) металлической и полупроводниковой фаз диоксида ванадия вблизи температуры фазового перехода металл-полупроводник (ФМПП). Предложена модель структурных превращений в  $\text{VO}_2$  вблизи ФМПП, согласно которой на ионах  $\text{V}^{4+}$  реализуется псевдоэффект Яна-Теллера (ПЭЯТ), причем косвенное взаимодействие возникших при этом псевдоспинов через мягкую фононную моду приводит к образованию доменной сверхструктуры, включающей в себя ферроупорядоченные, антиферроупорядоченные и хаотически разупорядоченные по псевдоспинам микродомены. Роль ФМПП сводится к управлению ПЭЯТ на  $\text{V}^{4+}$  через поле параметра порядка ФМПП. Модель объясняет все основные черты поведения спектров КРС диоксида ванадия, а также ряд других физических свойств этого материала — в том числе имеющее место в рассматриваемом случае нефермиевское поведение сильнокоррелированной электронной жидкости.

## 1. Постановка задачи

Картина фазового перехода металл-полупроводник в диоксиде ванадия не может быть понята без анализа свойств высокотемпературной (металлической) фазы этого соединения и, в частности, ее колебательного спектра. При этом, однако, существует давняя и до сих пор не решенная проблема исчезновения узколинейчатого фононного спектра полупроводниковой фазы при переходе диоксида ванадия в высокотемпературную металлическую фазу [1-3]. В частности, в работе [1] в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) металлической фазы наблюдался широкий почти бесструктурный максимум в области  $150-700 \text{ cm}^{-1}$ , расположенный на сплошном фоне, простирающемся вплоть до частот  $6000 \text{ cm}^{-1}$ . Этот максимум с вершиной на  $550 \text{ cm}^{-1}$ , наблюдаемый лишь в  $\text{XX}$ -поляризации, удовлетворительно аппроксимируется лоренцевым контуром и смягчается на  $35 \text{ cm}^{-1}$  при изменении температуры от 300 до 600 К. Упомянутый сплошной фон является неполяризованным, интенсивность его практически не зависит от частоты, имея лишь небольшой «завал» в области малых частот.

Отметим, что ИК-спектры отражения  $\text{VO}_2$  также являются бесструктурными [4], что связывается с отражением света плазмой свободных носителей, концентрация которых при  $T > T_c$  — не менее  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . В то же время, такой оксид ванадия, как  $\text{V}_2\text{O}_3$ , обладающий близкими свойствами и имеющий концентрацию свободных носителей того же порядка, что и  $\text{VO}_2$ , демонстрирует в спектре КРС металлической фазы легко разрешаемые узкие пики [5].

Симметричные соображения позволяют рассчитать фоновый спектр металлической фазы диоксида ванадия [6], причем расчеты не выявляют причин ненаблюдаемости узколинейчатого спектра КРС.

Таким образом, очевидно, что ясность в понимании природы свойств высокотемпературной фазы  $\text{VO}_2$  к данному моменту отсутствует. Это обстоятельство тормозит и процесс выяснения природы и характера самого фазового перехода металл–полупроводник (ФПМП) в этом соединении.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектров КРС металлической и полупроводниковой фаз диоксида ванадия вблизи температуры ФПМП. На основании этих результатов, а также данных исследования ФПМП в  $\text{VO}_2$ , полученных иными методами, предложена модель структурных превращений в диоксиде ванадия в области ФПМП. Данная модель, построение которой является целью настоящей работы, позволила объяснить основные экспериментальные результаты и поэтому представляется адекватной исследуемым явлениям.

Рассматриваемая модель базируется на следующих положениях.

1). На ионах  $\text{V}^{4+}$  в полупроводниковой фазе  $\text{VO}_2$  реализуется локальный псевдоэффект Яна–Теллера (ПЯЭТ), а в металлической фазе — локальный эффект Яна–Теллера (ЭЯТ). В результате этого возникает система многоямных потенциалов и связанных с ними псевдоспинов.

2). Взаимодействие возникших псевдоспиновых переменных с имеющейся в  $\text{VO}_2$  мягкой модой типа смещения [7] приводит не только к уменьшению ее предельной ( $K = 0$ ) частоты, но и к существенному изменению закона дисперсии этой моды. В результате такого изменения минимальная частота указанной мягкой моды оказывается соответствующей «несоизмеримому» значению волнового вектора  $K = K_i$  ( $0 < K < K_{\text{max}}$ ). При этом, однако не предполагается наличия конденсации такой мягкой моды, приводящего к обычному механизму образования несоразмерной фазы.

3). Косвенное взаимодействие через мягкую моду с подобным искаженным законом дисперсии является осциллирующе–затухающим, причем период осцилляций равен  $2\pi/K_i$ . Это обстоятельство приводит к появлению сверхструктуры с периодом  $2\pi/K_i$ . В частности, такая сверхструктура вблизи ФПМП в полупроводниковой и металлической фазах  $\text{VO}_2$  содержит периодически повторяющиеся домены трех типов: с ферроупорядочением псевдоспинов, хаотически разупорядоченным состоянием псевдоспинов и антиферроупорядочением псевдоспинов, что позволяет объяснить основные черты поведения спектров КРС.

4). Роль фазового перехода металл-полупроводник сводится к управлению ПЭЯТ на ионе  $V^{4+}$  через поле параметра порядка (и, тем самым, к «управлению» как величиной и характером искажения закона дисперсии мягкой моды с одной стороны, так и к «управлению» амплитудой косвенного взаимодействия между псевдоспинами — с другой).

Отметим, что первый анализ трансформации спектра КРС вблизи ФПМП в  $VO_2$ , связанной с возможной ролью мягкой фононной моды, а также с эффектами неоднородных состояний (связанных с дефектами) был выполнен А.Г. Ароновым, Д.Н. Мирлиным, И.И. Решинной и Ф.А. Чудновским [2]. Предлагаемая в настоящей работе модель структурных превращений в области ФПМП и обусловленных ими особенностей спектров КРС, хотя и опирается на иные эффекты (локальный ПЭЯТ и ЭЯТ, самосогласованное изменение закона дисперсии мягкой моды вследствие взаимодействия с ян-теллеровскими центрами, кооперативный эффект и псевдоэффект Яна-Теллера с образованием периодической сверхструктуры), принадлежит к тому же направлению, что и [2].

## 2. Методика эксперимента

В данной работе исследована эволюция спектра комбинационного рассеяния света монокристаллов и пленок диоксида ванадия при прохождении температуры через точку фазового перехода металл-полупроводник (ФПМП).

Спектры КРС исследовались в геометрии «рассеяние назад» с использованием линии  $Ar^{3+}$  — лазера ( $5145 \text{ \AA}$ ) и двойного монохроматора ДФС-24 со специальным устройством подавления рассеянного света, обеспечивавшим улучшение стандартных характеристик прибора по рассеянному свету не менее чем на 4 порядка.

Исследования проводились на монокристаллах  $VO_2$ , выращенных методом химических транспортных реакций с использованием вещества-носителя  $TiCl_4$  и люминофорно чистого реактива  $V_2O_5$  (стехиометрический состав по исходной шихте соответствовал  $VO_{1.952}$ ), а также на пленках  $VO_2$ , синтезированных методом лазерного осаждения на подложках из сапфира и кремния.

В процессе поляризационных исследований спектров КРС монокристаллов  $VO_2$  ось  $OY$  была направлена вдоль тетрагональной оси, а ось  $OZ$  совпадала с направлением распространения света.

Температура образцов изменялась и стабилизировалась при помощи микробатарей Пельтье, причем определение температуры исследуемой части образца производилось с учетом разогрева поверхности лазерным зондом и контролем результата путем привязки рабочих номограмм к температуре фазового перехода, полученной из электрических измерений.

## 3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены спектры КРС монокристаллов  $VO_2$  при температурах 20, 46, 57, 60, 66, 67 и  $96^\circ C$  соответственно. Положение линий и их идентификация приведены в таблице. При этом обращает на себя внимание следующее.

Частоты и симметрия пиков спектра КРС  
монокристаллов диоксида ванадия при 300 К

Симметрия	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Симметрия	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
-	144	Ag	389
Ag	194	Ag	438
Ag	226	Ag	496
Ag	260	Ag	595
Ag	311	Ag	615
Ag	337	Ag	627

Примечание. Длина волны возбуждения составляет 5145 Å.

В области  $550 \text{ cm}^{-1}$ , начиная с температуры  $40^\circ\text{C}$  в спектре КРС появляется, постепенно возрастая с повышением температуры, широкий максимум (отмечен на рис. 1 штриховой линией). Одновременно с этим узкие линии спектра падают по интенсивности и уширяются по закону, совпадающему с выявленным в работе [2]. Исключение составляет мягкая фоновая мода  $145 \text{ cm}^{-1}$ , уширение которой с повышением температуры гораздо больше, чем у прочих линий, и подчиняется иной закономерности [7].

При достижении температуры фазового перехода ( $67.5^\circ\text{C}$ ) узколинейчатый спектр КРС полностью исчезает, и в спектре КРС металлической (высокотемпературной) фазы  $\text{VO}_2$  остается лишь широкий максимум в области  $550 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1).

Таким образом, имеется протяженная температурная область ( $40-67^\circ\text{C}$ ) сосуществования спектров КРС, характерных для полупроводниковой и металлической фаз. При этом рис. 1 ясно показывает, что спектр КРС металлической фазы  $\text{VO}_2$  не возникает в результате какой-либо трансформации спектра КРС полупроводниковой фазы, а имеет место постепенная перекачка интенсивности из одного типа спектра в другой.

Самый высокочастотный пик  $615 \text{ cm}^{-1}$  в отличие от данных работы [2] является триплетом с различной температурной зависимостью компонент. То же имеет место для линии  $196 \text{ cm}^{-1}$ , которая является дублетом ( $193$  и  $202 \text{ cm}^{-1}$ ) и компоненты которой также имеют различную температурную зависимость.

На рис. 2 представлены стоксова и антистоксова компоненты спектров КРС металлической фазы монокристаллов и пленок  $\text{VO}_2$  в области  $0-750 \text{ cm}^{-1}$ .

Укажем, что спектр КРС металлической фазы в обоих случаях оказывается слабоструктурированным и состоит из двух ( $230$  и  $550 \text{ cm}^{-1}$ ) и четырех ( $230$ ,  $420$ ,  $530$  и  $660 \text{ cm}^{-1}$ ) компонент соответственно, наблюдаемых только в  $Y\bar{Y}$ -поляризации, причем частота пиков в спектрах КРС монокристаллов уменьшается с повышением температуры в глубь металлической фазы.

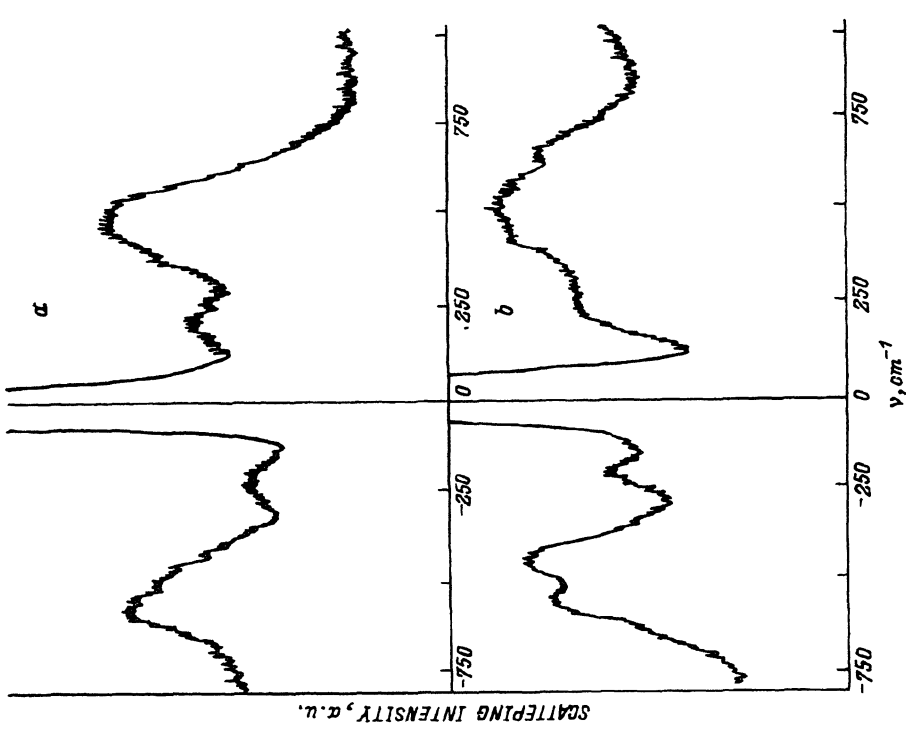


Рис. 2. Стоксова и антистоксова компоненты спектра КРС металлической фазы монокристаллов (а) и пленок (б) диоксида ванадия в УУ-поляризации.

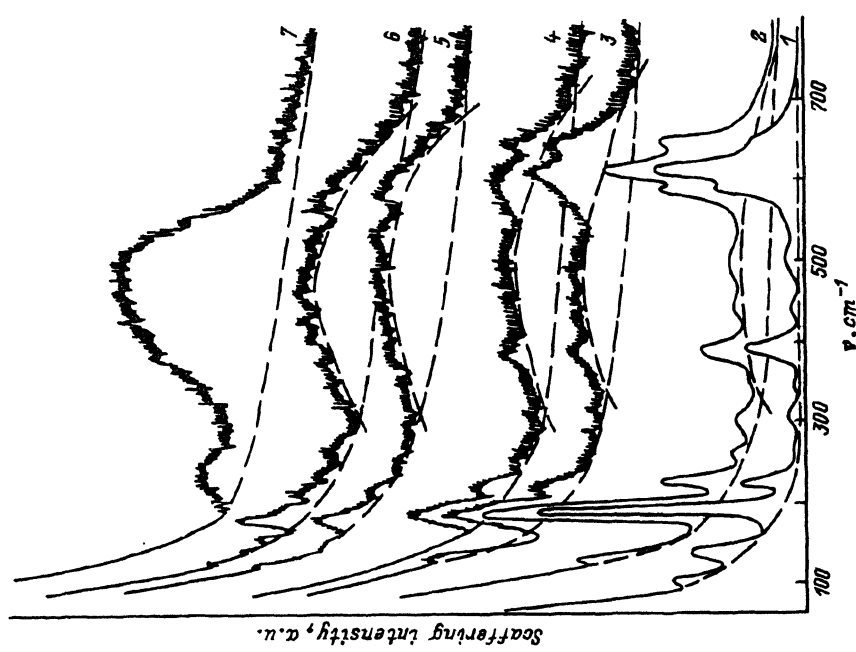


Рис. 1. Спектры КРС монокристаллов диоксида ванадия при температурах 20 (1), 46 (2), 57 (3), 60 (4), 66 (5), 67 (6), 96°C (7) соответственно в УУ-поляризации.

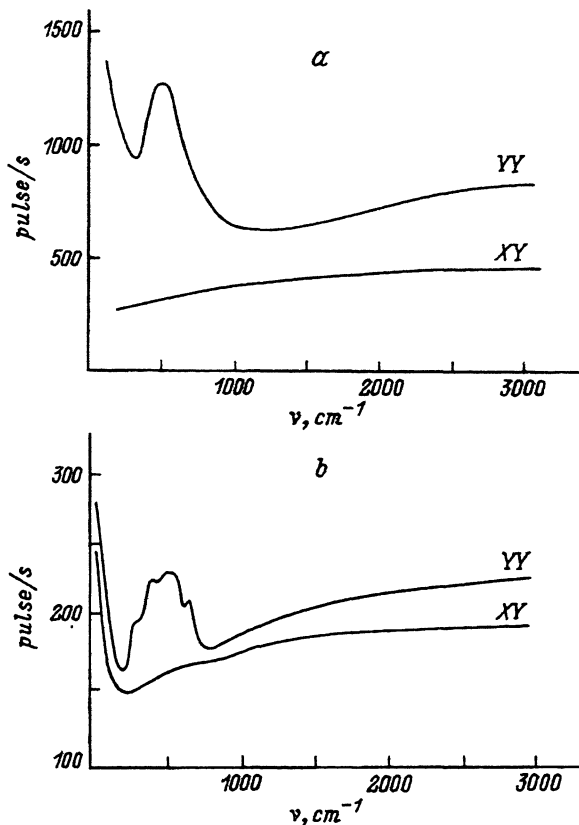


Рис. 3. Спектры КРС металлической фазы монокристаллов (а) и пленок (б) в широком частотном интервале.

На рис. 3 представлены спектры металлической фазы монокристаллов и пленок диоксида ванадия в широком частотном интервале  $0-3000\text{ cm}^{-1}$  в поляризациях YY и XY.

Главной особенностью приведенных на этом рисунке спектров является то, что описанный выше максимум около  $550\text{ cm}^{-1}$  оказывается расположенным на неселективном неполяризованном фоне, простирающемся до частот не менее  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

Обобщая результаты описанных экспериментов, укажем, что поведение спектров комбинационного рассеяния света в металлической фазе монокристаллов и пленок диоксида ванадия является весьма необычным по сравнению с поведением спектров КРС других окислов переходных металлов, также обладающих ФПМП. Аномальным является исчезновение узколинейчатого фононного спектра полупроводниковой фазы и замена его в металлической фазе очень широким максимумом (шириной более  $300\text{ cm}^{-1}$ ), причем это явление не зависит от способа металлизации, будь то нагрев образца выше точки ФПМП или принудительная металлизация, например, введением дефектов донорного типа, также приводящим к схлопыванию энергетической щели и фазовому переходу. Данная работа призвана наметить путь решения этой проблемы, предлагая модель природы указанных аномалий.

#### 4. Природа аномалий в области ФМПП в $\text{VO}_2$ (модель)

Возможной причиной аномалий, возникающих в  $\text{VO}_2$  вблизи ФМПП, которые проявляются в КРС, могут служить изменения структуры кристалла в этой области температур. Эти эффекты в данной работе связываются с псевдоэффектом Яна-Теллера (ПЭЯТ) и эффектом Яна-Теллера (ЭЯТ) на ионах  $V^{4+}$  ( $3d^1$ ). Возможность ПЭЯТ в полупроводниковой фазе ( $T < T_c$ ) и ЭЯТ в металлической фазе ( $T > T_c$ ) определяется соответственно псевдовырождением и вырождением  $3d^1$ -состояний, а также достаточно большим вибронным взаимодействием этих состояний [8,14] с колебаниями решетки. Необходимо отметить, что в качестве «медленной» подсистемы в ЭЯТ и ПЭЯТ в рассматриваемом случае справедливости адиабатического приближения выступают не только колебания решетки, но и волны зарядовой плотности. Последнее усиливает ЭЯТ и ПЭЯТ, хотя и не приводит к качественному изменению вибронных эффектов. В связи с этим мы будем в дальнейшем проводить анализ в терминах взаимодействия лишь с решеткой, хотя микроскопическая природа ЭЯТ и ПЭЯТ связана также и с волнами зарядовой плотности (ЭЯТ и ПЭЯТ в условиях перераспределения заряда между ионами). Отметим, что условия реализации ПЭЯТ при  $T < T_c$  выполняются при не слишком большом значении параметра порядка  $\eta$  ФМПП (то есть достаточно близко к точке фазового перехода). ПЭЯТ переходит в ЭЯТ при  $T = T_c$ , когда псевдовырожденные состояния иона  $V^{4+}$  ( $3d^1$ ) становятся вырожденными. В результате этого в полупроводниковой фазе вблизи  $T_c$ , а также в металлической фазе ( $T > T_c$ ) возникает система периодически расположенных в пространстве многоямных потенциалов, связанных с вибронными центрами  $V^{4+}$ . Эффекты упорядочения псевдоспиновых переменных, связанных с ян-теллеровскими (псевдо-ян-теллеровскими) конфигурациями, определяются прежде всего косвенным взаимодействием через оптическую фононную моду [9-11] между псевдоспинами, в результате чего может реализоваться кооперативный ПЭЯТ (ЭЯТ) с образованием неоднородного состояния. В частности, это может, как будет показано, приводить к возникновению упорядоченной сверхструктуры.

Важной особенностью предлагаемой модели является учет изменения дисперсии оптической фононной моды вследствие взаимодействия с ней псевдоспиновой подсистемы. Мы будем предполагать, что в результате взаимодействия псевдоспиновых переменных с пространственными производными от поля смещений рассматриваемой оптической фононной моды, а именно, в результате интерференции вкладов  $\sigma_z \eta$  и  $\sigma_z (\partial^2 \eta / \partial x^2)$ , происходит перенормировка закона дисперсии последней [12]. При такой перенормировке минимум частоты  $\omega$  фононной моды реализуется не при  $K = 0$  или при  $K = K_{\max}$  на границе зоны Бриллюэна, а при промежуточном несоизмеримом значении  $K = K_i(T)$ , причем  $0 < K_i(T) < K_{\max}$  и  $\omega_{K_i}^2 \ll \omega_0^2, \omega_{K_{\max}}^2$  (рис. 4,а). В последнем случае косвенное взаимодействие  $H^{II}$  между псевдоспинами  $\sigma_z^{(1)}, \sigma_z^{(2)}$  через такую оптическую фононную моду [9,11] является одновременно осциллирующим и затухающим. Так если перенормированный закон дисперсии активной фононной моды вблизи  $K = K_i$

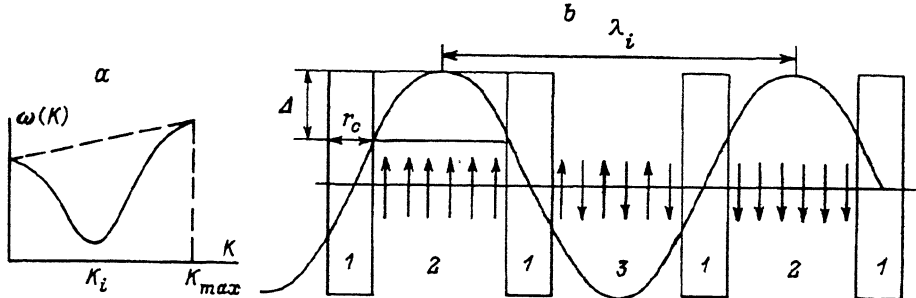


Рис. 4. а) Схема изменения закона дисперсии поперечного оптического фона в результате неоднородного взаимодействия с системой псевдоспинов, связанных с вибронными центрами  $V^{4+}$ . б) Схематическое изображение последовательности доменов различного типа в сверхструктуре, возникающей в области ФМПП: 1 — стеклоподобное состояние, 2 — ферроупорядочение, 3 — антиферроупорядочение.

представляется в форме

$$\omega_K = \omega_{K_i}(T) + \sum_j v_j(T)(K_j - K_{j,i})^2, \quad (1)$$

где  $v_j(T)$  — дисперсионные коэффициенты,  $j = X, Y, Z$ , то соответствующий псевдоспин-псевдоспиновый потенциал имеет вид

$$H^{II} = A\sigma_z^{(1)}\sigma_z^{(2)} \left[ \exp \left( -\sqrt{\frac{r_x^2}{r_{c,x}^2} + \frac{r_y^2}{r_{c,y}^2} + \frac{r_z^2}{r_{c,z}^2}} \right) \right] \times \\ \times \left( \sqrt{\frac{r_x^2}{r_{c,x}^2} + \frac{r_y^2}{r_{c,y}^2} + \frac{r_z^2}{r_{c,z}^2}} \right)^{-1} \cos(\mathbf{K}_i, \mathbf{r}), \quad (2)$$

где  $\mathbf{r}$  — расстояние между псевдоспинами «1» и «2»,  $r_{c,j}(T)$  — радиус корреляции в  $j$ -м направлении ( $j = x, y, z$ ):

$$r_{c,j} = v_j^{1/2} \omega_{K_j}^{-1}.$$

Подобный осциллирующий характер косвенного взаимодействия и его достаточно плавное затухание способствует появлению сверхструктуры псевдоспинов с периодом  $2\pi/K_i$ .

Рассмотрим актуальную ситуацию малых  $K_i(T)$ , когда выполняется соотношение

$$K_i(T)r_{c,j}(T) < \pi. \quad (3)$$

Будём также полагать, что

$$K_B T < A, \quad (4)$$

то есть потенциал косвенного псевдоспин-псевдоспинового взаимодействия на расстояниях  $r < r_c$  превосходит или близок к  $K_B T$ . С учетом (3), (4) и на основании (2) прямой вариационный метод минимизации функционала свободной энергии позволяет сделать вывод о возникновении в кристалле сверхструктуры доменов с периодом  $2\pi/K_i$ . При



этом оказывается, что элементарная ячейка доменной структуры состоит из четырех последовательно расположенных областей (рис. 4, б). Две из них соответствуют малым значениям  $|\cos(\mathbf{K}_i, \mathbf{r})|$  ( $\cos(\mathbf{K}_i, \mathbf{r}) \approx 0$ ), ширина этих областей порядка  $r_c$ . Здесь косвенное взаимодействие меняет знак при увеличении расстояния между псевдоспинами. Это обстоятельство приводит к существованию хаотического состояния псевдоспинов вследствие конкурирующих взаимодействий ферро- и антиферро-типа. Рассматриваемые сравнительно узкие области (порядка  $r_c$ , где  $a < r_c(T) < \pi/K_i(T)$ ;  $a$  — постоянная решетки) разупорядоченного хаотического состояния разделяют сравнительно широкие чередующиеся области (домены) толщиной  $(\pi/K_i) - r_c$  с ферро- (где  $\cos(\mathbf{K}_i, \mathbf{r}) \approx 1$ ) и антиферро- (где  $\cos(\mathbf{K}_i, \mathbf{r}) \approx -1$ ) упорядочением (рис. 4, б).

Отметим, что лишь псевдоспины в ферро-доменах самосогласованным образом участвуют в формировании перенормировки закона дисперсии оптической фононной моды (в результате которой ее минимальная частота сдвигается из точки  $K = 0$  или из  $K = K_{\max}$  в точку  $K = K_i(T)$ ).

В однородном состоянии, то есть в отсутствие сверхструктуры все псевдоспины самосогласованы с соответствующей оптической фононной модой, что приводит к дополнительному (по сравнению с отсутствием ПЭЯТ) понижению свободной энергии. Однако дополнительное возможное понижение свободной энергии из-за неоднородных вкладов в нее, которое мы учитывали выше, в этом случае не реализуется. В связи с этим однородное и неоднородное состояния кристалла конкурируют друг с другом по энергии и сосуществуют, как основное и возбужденное. В данной работе мы будем полагать, что в ситуации с  $\text{VO}_2$  вблизи ФПМП основным состоянием является неоднородное с периодической доменной структурой.

Отметим, что причина отсутствия обсуждаемых здесь аномалий в ситуации с таким оксидом ванадия, как  $\text{V}_2\text{O}_3$ , может быть связана с тем, что основным состоянием для  $\text{V}_2\text{O}_3$  в области ФПМП является однородное состояние, а сверхструктура имеет место лишь в возбужденном состоянии в противоположность случаю  $\text{VO}_2$ .

Температуры ферро- ( $T_c^F$ ) и антиферро- ( $T_c^{AF}$ ) упорядочений в соответствующих доменах могут быть оценены в рамках модели среднего поля [13] как решения уравнений

$$K_B T_c^F = M_1^F(T_c^F), \quad (5)$$

$$K_B T_c^{AF} = M_1^{AF}(T_c^{AF}), \quad (6)$$

где  $M_1^F(T)$  и  $M_1^{AF}(T)$  — есть первые моменты полей параметра порядка в ферро- и антиферро-доменах соответственно. При вычислении  $M_1^{AF}$  и  $M_1^F$  были проведены усреднения по положению псевдоспина в домене с учетом (2). Температура перехода  $T_g$  в стеклоподобное хаотическое состояние псевдоспинов в соответствующих микродоменах может быть оценена как решение уравнения

$$K_B T_g = [M_2(T_g)]^{1/2}, \quad (7)$$

где  $M_2$  — второй момент внутреннего поля псевдоспинов в хаотическом состоянии, рассчитанный на основе (2). В результате мы приходим к соотношениям  $T_c^F > T_c^{AF}$  и  $T_c^F > T_g$  (рис. 5, d).

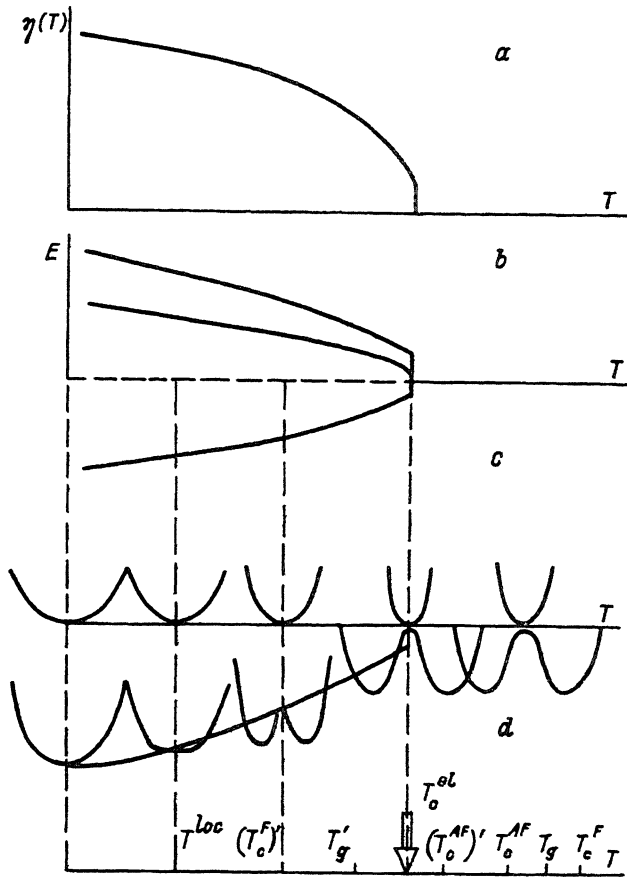


Рис. 5. Предполагаемая температурная зависимость параметра порядка ФМПП первого рода (а); расщепление самых нижних локальных электронных состояний иона  $V^{4+}$  в поле параметра порядка ФМПП (б); температурная зависимость адиабатических потенциалов иона  $V^{4+}$  вблизи ФМПП вследствие псевдоэффекта ( $T < T_c^{el}$ ) и эффекта ( $T > T_c^{el}$ ) Яна-Теллера (с); последовательность характерных температур упорядочений (локального ( $T_{loc}$ ), ферро- ( $T_c^F$ ), антиферро- ( $T_c^{AF}$ ) и стекольного ( $T_g$ ) типа) в сверхструктуре, возникающей в области ФМПП (d).

Рассмотрим в качестве примера случай реализации

$$T_c^F > T_g > T_c^{AF}. \quad (8)$$

Это соотношение будет определять температурную зависимость появления различных упорядочений в сверхструктуре. Кроме того, при анализе температурных зависимостей появления различных фаз необходимо учитывать температурную зависимость потенциала (2) как из-за температурной зависимости псевдо-яна-теллеровского искажения  $Q_0(T)$ , так и из-за температурной зависимости параметров  $\omega_{K_i}(T)$  и  $v_j(T)$  перенормированного закона дисперсии активной фононной моды.

Так при понижении температуры в глубине полупроводниковой фазы  $Q_0(T) \rightarrow 0$ , а при дальнейшем уменьшении температуры — критерий

ПЭЯТ оказывается невыполненным. Это приводит к температурному ограничению снизу на существование обсуждаемой доменной сверхструктуры.

Отметим, что, в то время как неравенства (8) справедливы для «верхних» температур фазовых переходов в ферро-, стеклоподобной и антиферро-состояния в доменной сверхструктуре, для «нижних» температур фазовых переходов в эти состояния реализуются обратные неравенства (рис. 5, *d*):

$$(T_c^F)' < (T_g)' < (T_c^{AF})'. \quad (9)$$

В металлической фазе величина  $Q_0(T)$  достигает своего максимального значения (ПЭЯТ переходит в ЭЯТ) и затем более не изменяется при повышении температуры (рис. 5, *c*). Все температурные изменения свойств металлической фазы, определяемые изменением рассматриваемой сверхструктуры, связаны с распределением центров  $V^{4+}$  по многоямным потенциалам и температурными зависимостями величин в выражениях (1) и, тем самым, в (2).

Необходимо отметить, что обсуждаемая сверхструктура такого типа имеет место лишь при наличии дефектов, пиннирующих фазонные колебания сверхструктуры. При этом необходимо одновременное выполнение как условия малости фазонных флуктуаций

$$\sqrt{\langle(\delta\varphi)^2\rangle} \ll 1, \quad (10)$$

так и малости периода сверхструктуры по сравнению со средним расстоянием  $\langle r \rangle$  между пиннирующими дефектами

$$(2\pi/K_i) \ll \langle r \rangle. \quad (11)$$

При нарушении сильного неравенства (10) состояние ориентационного псевдоспинового стекла теряет ближний порядок и становится однородно разупорядоченным, то есть соответствующим параэлектрической фазе. В этом случае сверхструктура состоит из последовательно расположенных ферроупорядоченных, парафазных и антиферроупорядоченных доменов. При нарушении же условия (11) периодическая сверхструктура вообще не реализуется: этот случай соответствует состоянию ориентационного хаоса, инициированного дефектами, во всем кристалле.

## 5. Проявление изменения структуры $VO_2$ в области ФМПП в спектрах комбинационного рассеяния света (сравнение с экспериментом)

Прямым следствием предлагаемой модели и, в частности, температурных эволюций, представленных на рис. 5, *a, b, c, d*, является характерная температурная перестройка спектра КРС вблизи ФМПП. Действительно, появление в кристалле  $VO_2$  периодической доменной сверхструктуры вблизи ФМПП, где чередуются домены с ферроупорядочением и домены парафазы ( $(T_c^F)' < T < T_g$ ), домены с ферроупорядочением, хаотическим состоянием стекольного типа и парафазой ( $T_g' < T < (T_c^{AF})'$ ) и, наконец, домены с ферроупорядочением, хаотическим состоянием стекольного типа и антиферроупорядочением

$((T_c^{AF})' < T)$  непосредственно приводит к появлению новых по сравнению с однородным состоянием линий и новых особенностей в спектрах КРС.

Парафаза (состояние некоррелированного беспорядка) имеет место при таких температурах, когда  $K_B T$  превосходит характерную энергию псевдоспин-псевдоспинового взаимодействия. Поскольку такие характерные энергии существенно различны для областей с доминирующим взаимодействием ферро-, случайно знакопеременного и антиферро-типа, то характер упорядочения в доменах качественно изменяется при изменении температуры (в рассматриваемых трех типах доменов температуры трех фазовых переходов типа «порядок-некоррелированный беспорядок» в двух случаях и «коррелированный беспорядок (ориентационное стекло)-некоррелированный беспорядок» — в третьем случае — не совпадают между собой). На рис. 4, б представлена обсуждаемая здесь структура.

В таких доменах реализуются новые частоты колебаний решетки, определяемые иными граничными условиями в домене по сравнению с фононами в случае однородного состояния. Изменение псевдоспинового параметра порядка вдоль домена, связанное с характером косвенного взаимодействия (2), приводит к непрерывному распределению этих частот в некотором интервале, ширина которого определяется глубиной косинусоидальной модуляции косвенного взаимодействия между псевдоспинами (рис. 4, б).

Принципиально иная ситуация имеет место в доменах с хаотическим стеклоподобным состоянием псевдоспинов. Здесь возникает широкий частотный спектр колебаний, локализованных в пределах таких доменов. В спектре КРС это должно приводить к появлению сплошного неполяризованного фона в чрезвычайно широком интервале частот. При этом частотная область распространения такого фона в спектре КРС определяется не только распределением частот чисто колебательных возбуждений, но и распределением энергий электронных возбуждений, локализованных в доменах с хаотическим стеклоподобным состоянием псевдоспинов. Это связано с сильным электронно-колебательным взаимодействием [14] ионов  $V^{4+}$  с решеткой. В результате этого частотная ширина обсуждаемого фона в спектрах КРС оказывается простирающейся вплоть до характерных энергий чисто электронных возбуждений.

Помимо этого, возникновение вблизи ФПМП доменов с хаотическим распределением псевдоспинов приводит к появлению эффективного механизма рассеяния носителей тока на случайном потенциале таких доменов. В результате поведение носителей тока оказывается соответствующим модели маргинальной Ферми-жидкости [15] ввиду возникновения большого затухания из-за указанного рассеяния. Это в свою очередь еще более расширяет частотные пределы неселективного неполяризованного КРС-фона.

Необходимо отметить, что обсуждаемые здесь следствия модели структурных превращений в диоксиде ванадия в области ФПМП находятся в хорошем качественном согласии с основными результатами проведенного нами КРС-исследования.

Действительно, в рамках этой модели находить объяснение как появлению в спектрах КРС металлической фазы двух широких пиков при  $550$  и  $230 \text{ см}^{-1}$ , постепенно заменяющих узколинейчатый спектр КРС полупроводниковой фазы, так и возникновение в металлической фазе (и в полупроводниковой вблизи  $T_c$ ) широкого континуума, который, начинаясь в области  $200 \text{ см}^{-1}$ , тянется до частот свыше  $6000 \text{ см}^{-1}$ . В частности, более интенсивный высокочастотный максимум на  $550 \text{ см}^{-1}$  может быть связан с доменом с ферроупорядочением псевдоспинов, а менее интенсивный низкочастотный (на  $230 \text{ см}^{-1}$ ) — с доменом, обладающим антиферроупорядоченными псевдоспинами (здесь мы учитываем то обстоятельство, что интенсивность КРС на доменах с ферроупорядочением псевдоспинов выше, чем на доменах с антиферроупорядочением, благодаря более сильной их связи с решеткой по сравнению со связью антиферродоменов).

Находит объяснение и появление широкого континуума в спектрах КРС металлической фазы как результата рассеяния света на доменах с хаотическим стеклоподобным состоянием распределения псевдоспинов. В последнем случае наблюдаемый континуум может быть обязан одновременно: а) прямому возбуждению локализованных фоновых и вибронных состояний; б) возникновению вследствие рассеяния на стеклоподобных областях нефермиевского поведения электронной жидкости, когда реализуется электронный механизм КРС. Отметим, что этот чисто электронный механизм рассеяния может рассматриваться параллельно с возникновением аналогичного явления в спектрах КРС ВТСП-купратов [16]. В этих соединениях указанный континуум также неселективен, неполяризован и протяженность его весьма велика — до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . По мнению авторов ряда работ природа этого континуума может быть описана концепцией маргинальной Ферми-жидкости, выдвинутой первоначально [15] как феноменологическая гипотеза для непротиворечивого объяснения аномалий в таких свойствах ВТСП-купратов, как температурная зависимость проводимости, теплоемкости и теплопроводности, аномалий в ВАХ туннельного тока и в коэффициентах Холла, а также в темпе ядерной релаксации.

В то же время из спектров КРС может быть извлечена мнимая часть функции оптического отклика электронной подсистемы с помощью соотношения [27]:

$$R''(\omega, T) = [1 - e^{-(\omega/T)}] S(\omega, T) \quad (12)$$

(где  $S(\omega, T)$  — спектр КРС), которая для маргинальной Ферми-жидкости удовлетворяет условию

$$R''(\omega, T) = \begin{cases} \omega/T; & \omega < T, \\ \text{const}; & \omega > T. \end{cases} \quad (13)$$

Очевидно, что неселективный фон в спектре КРС, будучи использован для построения этой функции, приведет к выполнению указанного условия. Поэтому можно предположить, что фон в спектрах КРС имеет чисто электронную компоненту. Дополнительно укажем, что  $\text{VO}_2$  имеет мощный пик плотности электронных состояний вблизи уровня

Ферми в металлической фазе [18], что является важным условием применимости концепции маргинальности. Укажем также, что  $VO_2$  имеет, как и ВТСП-купраты, аномальную зависимость проводимости от температуры в металлической фазе [19,20], удачно укладывающуюся в концепцию нефермиевского поведения. В то же время следует сказать, что сама по себе концепция нефермиевости не дает указаний на возможность исчезновения узколинейчатого спектра КРС и замену его широким КРС — максимумом, а также на смягчение частоты этого максимума с повышением температуры, как это имеет место в  $VO_2$ .

Отметим, что предлагаемая нами модель, предсказывающая образование обсуждавшейся сверхструктуры, позволяет объяснить как понижение частоты максимума с температурой, так и замену им узколинейчатого спектра КРС при переходе в высокотемпературную фазу.

Действительно, при повышении температуры ( $T \rightarrow T_c^{AF}$ ;  $T \rightarrow T_c^F$ ) происходит смягчение частот внутридоменных решеточных возбуждений, взаимодействующих с соответствующей внутридоменной мягкой псевдоспиновой релаксационной модой (ферродисторсионной или антиферродисторсионной). То есть происходит смягчение тех решеточных возбуждений, которые связываются в рассматриваемой модели с широкими пиками в спектре КРС металлической фазы  $VO_2$ .

Быстрое уменьшение интенсивности узких фононных пиков в спектрах КРС полупроводниковой фазы по мере приближения к точке ФПМП в нашей модели связано со взаимодействием этих фононных мод с возникающими в области ФПМП релаксационными псевдоспиновыми возбуждениями. Эти возбуждения соответствуют как ферро-, так и антиферроупорядоченным доменам, а также доменам с ориентационным хаосом. При этом возникает перекачка плотности фононных состояний, соответствующей фононным модам полупроводниковой фазы в суммарном спектре флуктуаций, в низкочастотные релаксационные псевдоспиновые возбуждения доменов.

Отметим, что это явление по своей природе близко к эффекту центрального пика в спектре флуктуаций мягкой фононной моды, но имеет иную природу критической температурной зависимости.

Отметим также, что одновременно с обсуждаемым индуцированием ФПМП псевдоспиновой подсистемы имеет место и обратное воздействие возникающих вблизи ФПМП псевдоспинов на параметр порядка ФПМП в  $VO_2$ . А именно, с уменьшением равновесного смещения  $Q_0(T)$  в минимуме ПЭЯТ (ЭЯТ) — конфигурации также уменьшается соответствующее изменение параметра порядка самого фазового перехода металл-полупроводник (рис. 5, *b*) вследствие электронно-колебательного взаимодействия. Однако, равновесное смещение  $Q_0(T)$  падает в той ситуации, когда растет энергетический зазор в электронном спектре вибронного центра  $V^{4+}$  (температура уменьшается в глубь полупроводниковой фазы: рис. 5, *d*). А энергетический зазор в свою очередь возрастает с ростом параметра порядка при понижении температуры. Таким образом, возникновение псевдоспинов под действием параметра порядка в ФПМП может заметно изменять его величину, правда лишь в довольно узкой температурной области около точки ФПМП, где параметр порядка достаточно быстро меняется с температурой.

Обсудим теперь отличие случая ФПМП в родственных окислах  $\text{VO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

Важными факторами, отличающими ситуацию в области ФПМП в  $\text{V}_2\text{O}_3$ , являются относительно низкая симметрия высокотемпературной металлической фазы, а именно, ромбоэдрическая, а также по крайней мере в два раза большие энергетические расщепления в спектре иона  $\text{V}^{3+}$  в полупроводниковой фазе  $\text{V}_2\text{O}_3$  [21] по сравнению с таковыми в  $\text{VO}_2$  [22]. Оба эти фактора могут привести к подавлению ПЭЯТ на ионах ванадия как в полупроводниковой, так и в металлической фазах. Последнее обстоятельство служит объяснением того факта, что ФПМП в  $\text{V}_2\text{O}_3$  не сопровождается характерными аномалиями в спектрах КРС, присущими  $\text{VO}_2$  [2]. Кроме этого, нельзя исключить и ситуацию, когда ПЭЯТ (ЭЯТ) реализуется и в  $\text{V}_2\text{O}_3$ , однако неоднородное состояние со сверхструктурой является здесь не основным, а возбужденным состоянием, как это обсуждалось выше.

Наконец, необходимо подчеркнуть, что возникающая в рамках предложенной модели сверхструктура в области ФПМП в  $\text{VO}_2$  является несоизмеримой с периодом решетки. Тем самым здесь возникает несоизмеримая фаза, хотя ведущая фононная мода не конденсируется при несоизмеримом значении  $K = K_i$  (рис. 4, а). Таким образом, в рамках данной модели предполагается, что в  $\text{VO}_2$  реализуется новый механизм формирования несоизмеримой фазы. В связи с этим важным представляется прямое наблюдение в работе [23] доменов металлической фазы в виде упорядоченной сверхструктуры в области полупроводниковой фазы  $\text{VO}_2$  за  $5-7^\circ$  до  $T_c$ . Этот факт можно рассматривать как прямое подтверждение предлагаемой модели.

Действительно, вследствие появления обсуждаемой в нашей модели периодической сверхструктуры с ферро-, антиферро- и стеклоподобными доменами, чередующимися с периодом  $2\pi/K_i$ , еще в полупроводниковой фазе, возникает характерное периодическое распределение оптических и электрофизических характеристик кристалла. Так для «длинноволновых» ( $K = 0$ ) носителей тока ферроупорядоченный домен является полупроводником при малых значениях равновесных псевдо-я-теллеровских искажений  $Q_0(T)$ , но может стать металлом при возрастании последних по мере приближения к  $T_c$  за счет эффекта компенсации поля параметра порядка внутренним полем ферроупорядоченных псевдоспинов в таком домене (необходимо подчеркнуть, что симметрия в одиночном ферроупорядоченном домене — моноклинная, хотя система таких доменов обладает тетрагональной симметрией).

Далее, домен со стеклоподобными свойствами является полупроводником с прыжковой проводимостью в условиях локализации носителей тока, а антиферроупорядоченный домен — обычным полупроводником. В результате этого в  $\text{VO}_2$  вблизи  $T_c$  в полупроводниковой фазе действительно может иметь место сверхструктура с периодическим появлением металлических доменов, наблюдаемая в микроскоп [23] за счет периодической модуляции оптических характеристик кристалла.

В заключение уместно отметить, что рассматриваемый тип периодической сверхструктуры вблизи ФПМП в  $\text{VO}_2$  обладает всеми свойствами мартенситного поведения. Однако, в отличие от обычно-

го механизма мартенситных фазовых превращений [24] в данном случае эффекты упорядочения обязаны прежде всего не упругим взаимодействиям, а косвенному взаимодействию между вибранными (янтеллеровскими) центрами через поле оптических фононов в условиях самосогласованного изменения их закона дисперсии. Поэтому подобный механизм образования доменов можно рассматривать как новый с точки зрения природы мартенситного поведения. В общем случае, по-видимому, имеет место как данный, так и термоупругий механизмы образования мартенсита и доминирующее влияние того или другого механизма определяется энергией соответствующего взаимодействия. Так если в монокристаллах  $VO_2$ , как показывает данная работа, реализуется вибранный механизм мартенситного упорядочения, то в тонких пленках диоксида ванадия, как показано в [25], весьма велик вклад в мартенситный характер поведения упругой компоненты, связанной с наружной границей кристаллита.

Наконец, отметим, что обсуждаемый механизм появления несоизмерной сверхструктуры в системе псевдоспинов вибранный природы может быть актуален и в ВТСП соединениях, где псевдоспиновые переменные могут быть связаны с дырками, локализованными на ионах кислорода [26]. Однако в этом случае в процессе упорядочения играет большую роль пространственная самоорганизация системы таких дырок с образованием их концентрационной сверхструктуры.

Итак, предложенная модель структурных превращений в области ФПМП в  $VO_2$  позволяет, по крайней мере качественно, объяснить большую группу аномалий в спектрах КРС при переходе материала из полупроводникового в металлическое состояние. Эта же модель позволяет объяснить и целый ряд иных аномалий свойств, проявляющихся в области ФПМП в  $VO_2$ , однако рассмотрению этих вопросов будет посвящена следующая публикация.

Наконец, укажем, что непосредственное подтверждение предлагаемой модели может быть получено лишь при прямом исследовании структуры методом рассеяния рентгеновских лучей, а также при исследовании формы линии ЯКР или квадрупольной структуры линий ЯМР в области ФПМП в  $VO_2$ . Эти методы позволят непосредственно наблюдать эффекты, связанные с появлением сверхструктуры в области ФПМП в  $VO_2$ .

#### Список литературы

- [1] Srivatsava R., Chase L.L. Phys. Rev. Lett. 27, 727 (1971).
- [2] Аронов А.Г., Мирлин Д.Н., Решина И.И., Чудновский Ф.А. ФТТ 19, 1, 193 (1977).
- [3] Горшунов К.Н., Решина И.И., Стафанович Г.А., Терман М.Ю., Чудновский Ф.А. ЖТФ 56, 9, 1845 (1986).
- [4] Barker A.S., Verleur H.W., Guggenheim H.Y. Phys. Rev. Lett. 17, 26, 1286 (1966).
- [5] Мирлин Д.Н., Решина И.И. ФТТ 19, 1, 201 (1977).
- [6] Gervais F., Kress W. Phys. Rev. B3, 8, 4809 (1985).
- [7] Адроненко Р.Р., Гончарук И.Н., Давыдов В.Ю., Чудновский Ф.А., Шадрин Е.Б. ФТТ 36, 7, 2282 (1994).
- [8] Koopmans W.E. Yahn-Teller Interactions of Chromium (V) in Strontium Titanate. Thesis. Amsterdam. (1985). P. 110.
- [9] Вихнин В.С. В сб.: Радиоспектроскопия. Пермь (1985). С. 69-74.
- [10] Вихнин В.С., Борковская Ю.Б. ФТТ 20, 12, 3603 (1978).
- [11] Вихнин В.С. Докт. дис. Л. (1990). 324 с.



- [12] Вихнин В.С. Кристаллография. **31**, 635 (1986).
- [13] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М. (1975). 398 с.
- [14] Kool Th.W. E.P.R. Studies of Transition Metal Impurity Ions in Strontium Titanate. Thesis., Amsterdam (1991). P. 104.
- [15] Rückenstein A.E., Varma C.M. In: Materials and Mechanism of Superconductivity HTC Superconductors III: Proc. Intern. Conf. Jap. (22-26 July. 1991). P. 1. P. 134-140.
- [16] Slakey F., Klein M.V., Rice Y.P., Ginsberg D.M. Phys. Rev. B. **42**, 4, 2643 (1990).
- [17] Varma C.M., Littlewood P.B., Smitt-Rink S., Abrachams E., Rückenstein A.E. Phys. Rev. Lett. **63**, 18, 1996 (1989).
- [18] Sin S., Suga S., Taniguchi M., Fujisawa M., Kanzaki H., Fujimori A., Daimon H., Ueda Y., Kosuge K., Kachi S. Phys. Rev. **41**, 8, 4993 (1990).
- [19] Allen P.B., Wentzkowch R.M., Schulz W.W., Canfield P.C. Phys. Rev. **B48**, 7, 4359 (1993).
- [20] Андреев В.Н., Климов В.А., Чудновский Ф.А. Физика окисных пленок. IV Всероссий. науч.-техн. конф. Тез. докл. Петрозаводск (1994). С. 7.
- [21] Brückner W., Opperman H., Reichelt W., Terukow E.I., Tschudnowskii F.A. Vanadium Oxide. Berlin: Acad. Verlag (1983). 251 s.
- [22] Андроненко Р.Р. Канд. дис. Казань (1989). 324 с.
- [23] Валиев К.А., Мокеров В.Г., Сарайкин В.В., Петрова А.Г. ФТТ **19**, 9, 1537 (1977).
- [24] Ройтбурд А.Л. УФН **113**, 69 (1974).
- [25] Хахаев И.А., Чудновский Ф.А., Шадрин Е.Б. ФТТ **36**, 1643 (1994).
- [26] Vikhnin V.S. In: Magnetic res. a. rel. phenomena. Extend abstr. of the XXVII-th Cong. Amp. Kazan (1994). V. 1. P. 178-179.
- [27] Maksimov A.A., Tartakovskii I.I. // J. Superconductivity '7, 2, 439 (1994).