

Корреляционная природа фазового перехода изолятор–металл в пленках V_2O_3

© А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин[†]

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

[†] E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 9 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2020 г.

Принята к публикации 11 апреля 2020 г.

В тонких пленках V_2O_3 выявлен комплексный характер механизма термических фазовых превращений из изолирующей в металлическую фазу. Показано, что фазовый переход изолятор–металл в V_2O_3 включает в себя две стадии: протяженный по температуре безгистерезисный электронный переход Мотта и скачкообразный структурный переход Пайерлса, обладающий температурным гистерезисом. Обсуждаются выявленные для V_2O_3 особенности механизма фазового перехода изолятор–металл. Обнаруженные особенности проанализированы на базе их сравнения с характерными чертами аналогичного фазового перехода в пленках VO_2 .

Ключевые слова: фазовый переход изолятор–металл, окислы ванадия, ряд Магнели, корреляционная энергия.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49616.081

1. Введение

Возрождение интереса к исследованиям фазового перехода (ФП) изолятор–металл в оксидах такого сильнокоррелированного металла, как ванадий, связано с новизной результатов, полученных для одного из оксидов ряда Магнели — диоксида ванадия (VO_2). Новизна и значимость полученной информации обусловлена применением высокоинформативных современных методов исследования: оптической спектроскопии фотонных кристаллов с VO_2 -заполнением [1–4], пико- и фемтосекундной спектроскопии [5], оптической микроскопии ближнего поля в совокупности с атомно-силовой микроскопией [6], микрорамановского рассеяния света [7], диэлектрической спектроскопии [8], EXAFS-методов [9,10] и др. К настоящему времени создана ясная картина механизма ФП в диоксиде ванадия [11]. Однако по-прежнему интенсивно дискутируются вопросы о природе ФП в других оксидах ванадия, относящихся к окисно-ванадиевому ряду Магнели, выявление которой далеко от завершения. Главной причиной непрекращающихся дискуссий является то обстоятельство, что ФП в оксидах ванадия носит комплексный мотт-пайерлсовский характер, состоящий из нескольких стадий [11]. Эти стадии, взаимно инициируя друг друга, частично или полностью перекрываются либо на температурной шкале при термическом возбуждении ФП, либо во времени при фотоимпульсном инициировании ФП, либо в пространстве, совершаясь принципиально различным образом в совокупностях разноразмерных зерен нанокристаллической окисно-ванадиевой пленки. Последнее обнаружено лишь недавно с помощью методов диэлек-

трической спектроскопии [12]. В связи с этим целью настоящей работы явилось построение детальной качественной модели механизма ФП изолятор–металл в полтораоксиде ванадия (V_2O_3) — оксиде ряда Магнели, обладающем, как и VO_2 , рядом нетривиальных физических свойств.

2. Основные положения модели

Предлагаемая в настоящей работе модель механизма ФП в пленках V_2O_3 включает в себя следующие положения.

2.1. Кристаллическая решетка V_2O_3 , σ - и π -димеры

По данным рентгеноструктурного анализа решетка V_2O_3 является решеткой типа корунда (Al_2O_3) [10]. Элементарная ячейка ромбоэдрической (тригональной) фазы содержит в себе 4 атома ванадия и 6 атомов кислорода, что определяет ее строгое обозначение как V_4O_6 . Особенностью кристаллической структуры V_2O_3 является то, что в решетке тригональной симметрии на каждые два октаэдра, содержащие V^{3+} в основании, приходится один октаэдр, вообще не содержащий иона V^{3+} . Такие октаэдры с пустыми основаниями расположены по обе стороны от пары октаэдров с заполненными основаниями (рис. 1, а).

В ванадийсодержащем кислородном октаэдре каждый ион V^{3+} расположен в центре основания, образуя в результате $3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^0(1)4s^2(1)4p^0(3)$ -гибридизации шесть σ -связей с шестью атомами кислорода в углах октаэдра

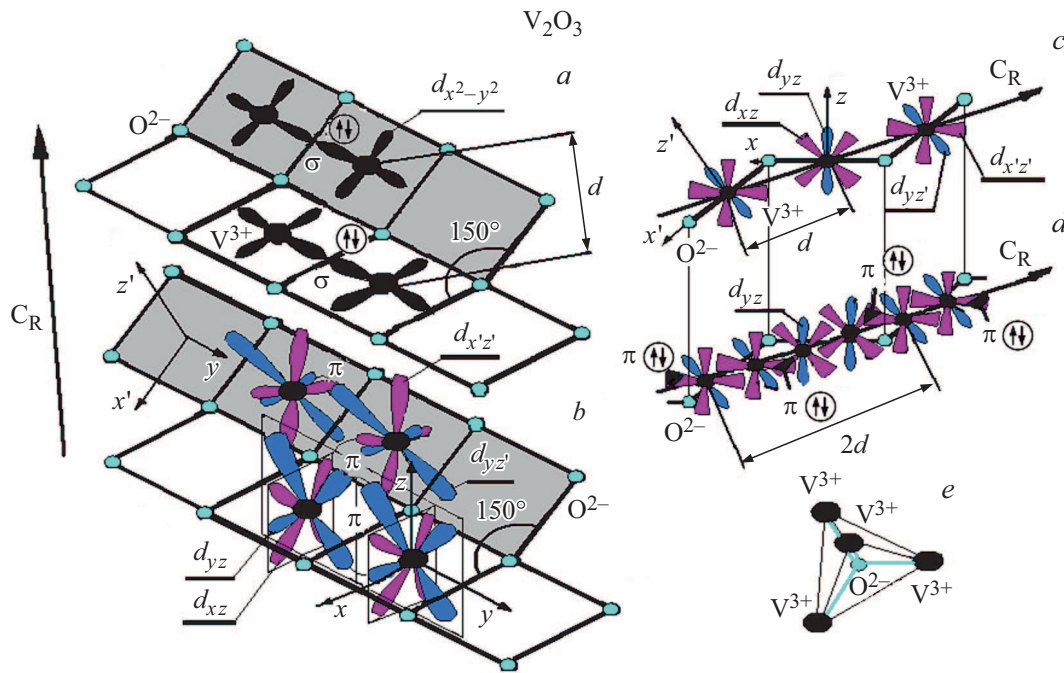


Рис. 1. Кристаллическая структура V_2O_3 . (a) — взаимное расположение ионов V^{3+} в металлической фазе и σ -димеры, (b) — взаимное расположение ионов V^{3+} в металлической фазе и π -связи, (c) — динамические π -связи, обуславливающие по зигзагообразной цепочке вдоль оси C_R электропроводность в металлической фазе, (d) — π -димеры, связывающие свободные электроны в изолирующей фазе, (e) — четыре σ -связи кислорода в кристаллическом каркасе.

(в скобках — число атомных орбиталей, участвующих в гибридизации, верхний индекс — количество электронов на них). Каждый атом кислорода образует четыре $2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)2p_z^1(1)$ -гибридные орбитали и создает четыре σ -связи с атомами ванадия (рис. 1, a). Электронная конфигурация гибридных орбиталей иона ванадия показывает, что ион V^{3+} отдает на σ -связи с ионами кислорода октаэдра 3 электрона, то есть в среднем по $1/2$ электронной плотности на одну связь. Ион кислорода, согласно его электронной конфигурации, отдает на гибридные орбитали 6 электронов, т.е. отдает на каждую σ -связь в среднем по $3/2$ электронной плотности. Таким образом, ион кислорода совместно с $1/2$ электронной плотности иона V^{3+} формирует полноценные σ -связи иона V^{3+} со всеми ионами кислорода октаэдрического каркаса.

В каждом октаэдре имеются два не занятых в формировании каркаса электрона, поскольку ион V^{3+} из своих 5 электронов верхних оболочек отдает на формирование кислородного каркаса лишь 3 электрона (один с $3d_{xy}^1$, а два — с $4s^2$ -орбитали). Это принципиально отличает V_2O_3 от VO_2 , где не занятым в формировании каркаса является, согласно модели [11], развитой авторами настоящей работы, лишь один $3d_{x^2-y^2}^1$ -электрон — рис. 2. Таким образом, второй электрон, свободный от формирования каркаса, является в каждом октаэдре V_2O_3 дополнительным по отношению к электронам ванадий-кислородных октаэдров в VO_2 . Согласно предлагаемой в настоящей работе модели ФП в V_2O_3 , один из не заня-

тых в формировании каркаса электронов октаэдра позволяет создать прочную σ -связь между $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталями ионов V^{3+} соседних октаэдров, основания которых расположены в одной и той же плоскости. Ветви обеих $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей расположены параллельно основаниям соседствующих октаэдров. Это приводит к формированию перманентных $3d_{x^2-y^2}-3d_{x^2-y^2}-\sigma$ -димеров, не разрушающихся ни в высокотемпературной металлической фазе, ни в низкотемпературной изолирующей фазе V_2O_3 . (рис. 1, a) Устойчивость σ -димеров в обеих фазах определяется тем, что к каждой паре V -содержащих октаэдров с обеих сторон примыкают октаэдры с пустыми основаниями, что исключает возможность разрушения σ -димеров за счет периодического перекрытия с еще одной соседней $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталью иона V , расположенного с противоположенной стороны (подобно ситуации в металлической фазе VO_2).

Ситуация в диоксиде ванадия характерна тем, что, в отличие от V_2O_3 , в металлической высокотемпературной фазе VO_2 формируются лишь так называемые динамические σ -димеры — рис. 2, a, дважды разрушающиеся и возникающие за один период полно-симметричных фоновых колебаний, но не возникают устойчивые σ -димеры [11]. Это связано с иным строением кристаллической решетки VO_2 . А именно, здесь в кислородном октаэдре каждый атом ванадия в результате $3d_{xy}^1(1)3d_z^1(1)4s^2(1)4p^0(3)$ -гибридизации также образует шесть σ -связей с шестью атомами кислорода в углах октаэдра, превращаясь в ион V^{4+} . Однако, каждый атом

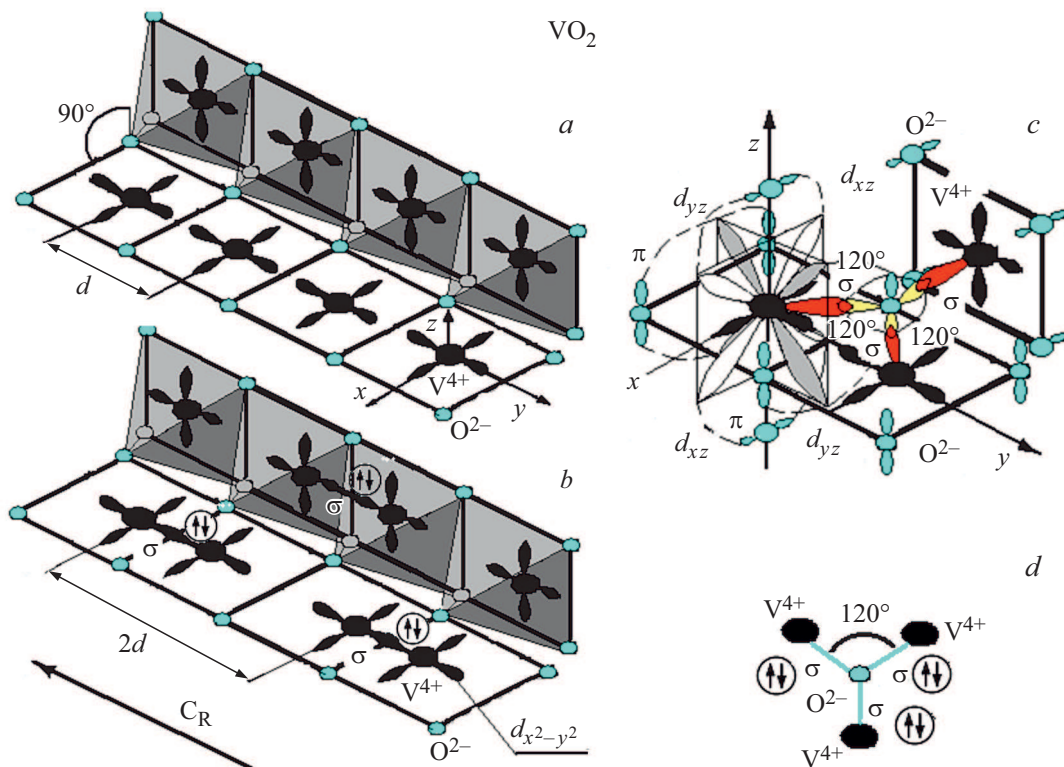


Рис. 2. Кристаллическая структура VO_2 . (a) — взаимное расположение ионов V^{4+} в металлической фазе и динамические σ -связи между ними, обуславливающие вместе с π -связями с кислородом электропроводность вдоль оси C_R , (b) — σ -димеры в изолирующей фазе, связывающие свободные электроны, (c) — π -связи ионов кислорода с ионами ванадия и три σ -связи кислорода в кристаллическом каркасе, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу. (d) — фрагмент кристаллической решетки, иллюстрирующий наличие координационного числа иона O_2 , равного 3.

кислорода образует три $2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)$ -гибридные орбитали и создает всего три (рис. 2, c, d) σ -связи с атомами ванадия, а не четыре, как в V_2O_3 . При этом ион V^{4+} отдает на π -связи с ионами кислорода октаэдра 4 электрона, т.е. в среднем по $2/3$ электронной плотности на одну связь. Ион кислорода отдает 4 электрона, т.е. отдает на каждую σ -связь в среднем по $4/3$ электронной плотности, что совместно с $2/3$ электронной плотности, отдаваемой ионом V^{4+} , создает полноценную σ -связь иона V^{4+} с ионом кислорода октаэдрического каркаса. Поэтому в решетке тетрагональной симметрии VO_2 на каждый октаэдр приходится один (а не 2) не занятый в формировании каркаса электрон. Соответствующая ему электронная плотность равномерно распределена по $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталям иона V^{4+} , ветви которых расположены параллельно основаниям октаэдров. Ионы V^{4+} образуют вдоль тетрагональной оси C_R одномерную цепочку, по которой осуществляется электропроводность кристалла металлического типа ввиду наличия одного свободного электрона на один ион металла.

Возвращаясь к V_2O_3 , отметим, что электронная плотность, соответствующая второму электрону, не занятому в образовании связей октаэдра, оказывается в металли-

ческой фазе V_2O_3 равномерно распределенной между $3d_{xz}$ - и $3d_{yz}$ -орбиталями иона V^{3+} конкретного октаэдра. На рис. 1, b представлены эти взаимно ортогональные орбитали, но для упрощения рисунка на нем не приведены $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали.

К каждой паре октаэдров с ионами V^{3+} в основаниях примыкает вторая аналогичная пара, плоскости оснований которой расположены под углом около 150° к плоскостям оснований первой пары. Система такого рода $\text{V}-\text{V}$ пар, наклоненных друг к другу, образует квазиодномерную цепочку, которая простирается вдоль гексагональной оси кристаллической решетки. В каждом октаэдре крестообразные ветви $3d_{xz}$ - и $3d_{yz}$ -орбиталей иона V^{3+} расположены в плоскостях, перпендикулярных друг другу, а также основаниям октаэдров. Одновременно эти плоскости параллельны ребрам оснований (рис. 1, b). Отсюда следует, что $3d_{yz}$ -орбитали соседних оснований перекрываются, создавая в каждой паре $3d_{yz}-3d_{yz}$ - π -связь вдоль той же прямой, что и $3d_{x^2-y^2}-3d_{x^2-y^2}$ - σ -связь той же пары. Одновременно с этим $3d_x$ -орбиталь перекрывается с такой же орбиталью соседнего октаэдра, основание которого наклонено под углом 150° к первому, что создает $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ - π -связь. Таким

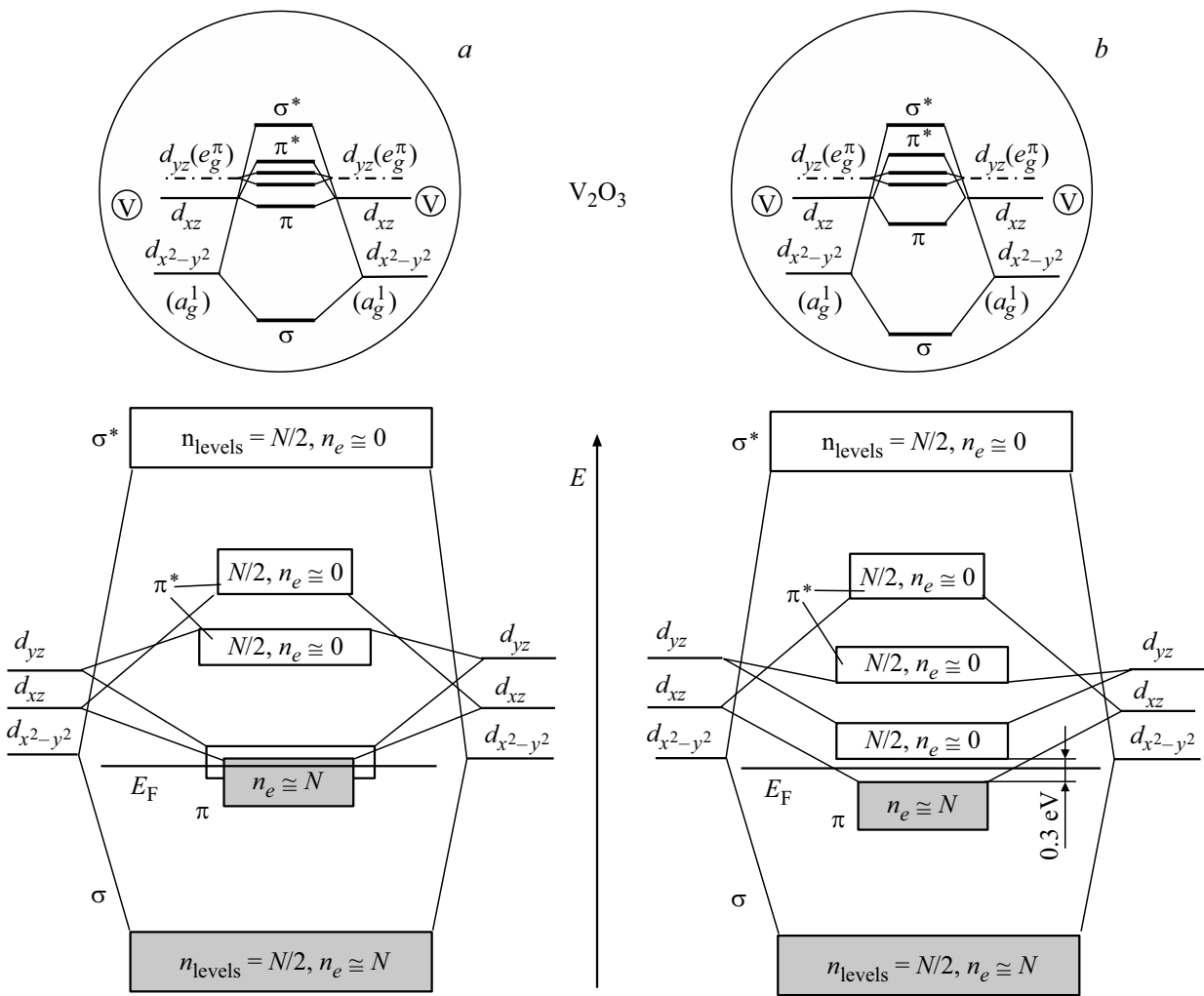


Рис. 3. Схема энергетических зон кристалла V_2O_3 . (a) — металлическая фаза, (b) — изолирующая фаза. На вставках схемы уровней иона V^{3+} , расположенного внутри кислородного октаэдра.

образом, за счет перекрытий двух пар $3d$ -орбиталей возникают взаимно перпендикулярные димеры двух типов: $3d_{yz}-3d_{yz}-\sigma$ -димеры и $3d_{xz}-3d_{x'z'}-\pi$ -димеры. В металлической фазе V_2O_3 эти димеры являются, согласно принятой в данной модели терминологии, динамическими, то есть периодически возникающими и разрушающимися в течение одного периода фоновых колебаний.

2.2. Металлическая и изолирующая фазы V_2O_3

Ионы V^{3+} в основаниях соседних октаэдров, взаимно наклоненных друг к другу, благодаря наклону расположены на 25% ближе друг к другу, чем ионы V^{3+} оснований, расположенных в одной плоскости. Это порождает приблизительно на 66% большую степень перекрытия $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ -орбиталей соседних октаэдров по сравнению с перекрытием $3d_{yz}-3d_{yz}$ -орбиталей. Согласно теории молекулярных орбиталей [13], это порождает больший энергетический зазор между уровнями связывающей

и разрыхляющей орбиталей $3d_{xz}-3d_{x'z'}-\pi$ -связи, чем между уровнями орбиталей $3d_{yz}-3d_{yz}-\pi$ -связи (вставки к рис. 3).

В металлической фазе V_2O_3 между $3d_{xz}$ - и $3d_{yz}$ -орбиталями ионов V^{3+} соседних октаэдров образуются, как указано выше, не постоянные, а динамические $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ - и $3d_{yz}-3d_{yz}-\pi$ -связи, дважды возникающие и разрушающиеся за один период фоновых колебаний (аналогично возникновению динамических σ -связей в VO_2 [11]). Это происходит, потому что на обе связи приходится в среднем лишь один свободный электрон, а электронная плотность, соответствующая другому электрону, свободному от формирования каркаса, целиком оккупирована высокопрочными σ -связями $3d_{x^2-y^2}-3d_{x^2-y^2}-\sigma$ -димеров. Высокая прочность σ -связей определяется большим выигрышем в энергии при их образовании, намного превышающим выигрыш в энергии при образовании π -связей. Поэтому энергетический зазор между разрыхляющей и связывающей молекулярными орбиталями для σ -связей

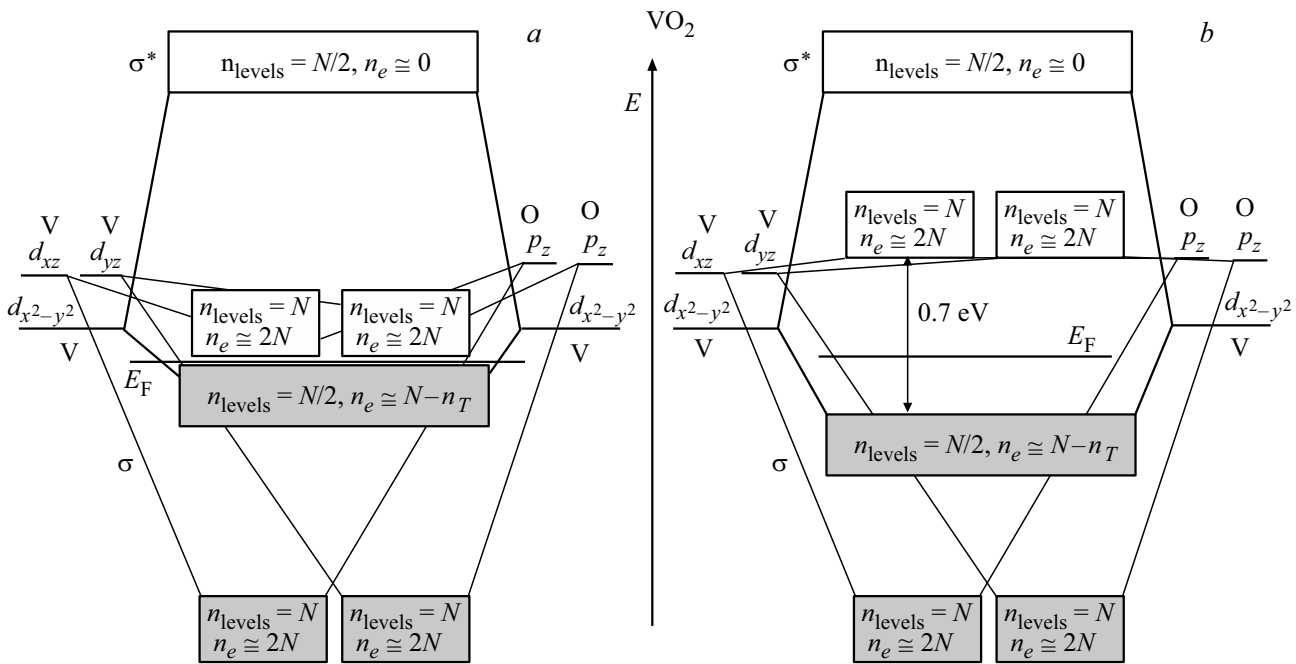


Рис. 4. Схема энергетических зон кристалла VO₂. (a) — металлическая фаза, (b) — изолирующая фаза.

как минимум на порядок больше, чем для π -связей. Это приводит к жесткой фиксации одного из свободных электронов каждого октаэдра на наинижней по энергии связывающей орбитали, соответствующей $3d_{x^2-y^2}-3d_{x^2-y^2}-\sigma$ -связи. Такая ситуация реализуется как в металлической (рис. 3, a), так и в изолирующей (рис. 3, b) фазах.

Таким образом, в предлагаемой модели ион V^{3+} каждого октаэдра делегирует в среднем лишь один электрон на обе $3d_{xz}$ - и $3d_{yz}$ -орбитали. Наличие в высокотемпературной фазе вдоль гексагональной оси C_R квазиодномерной зигзагообразной цепочки октаэдров с одним свободным электроном, приходящимся на каждый атом металла (V), создает в V_2O_3 квазиодномерную проводимость металлического типа вдоль гексагональной оси C_R . Электронный тип металлической проводимости подтверждается знаком постоянной Холла [14].

Рис. 1, b иллюстрирует сказанное. На нем представлен фрагмент кристаллической структуры V_2O_3 , где линиями, соединяющими центры ионов V^{3+} , указаны пары ионов V^{3+} , образующие между собой π -связи благодаря взаимному перекрытию крестообразных ветвей $3d_{xz}$ - и $3d_{yz}$ -орбиталей ионов V^{3+} соседних октаэдров. Учет возможности перекрытия крестообразных ветвей $3d$ -орбиталей имеет в предлагаемой модели принципиальное значение для выявления механизма ФП „изолятор-металл“ в V_2O_3 .

В низкотемпературной изолирующей фазе образуются $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ - π -димеры, связывающие свободные электроны и приводящие к понижению симметрии решетки от ромбоэдрической к моноклинной нанокристаллита. $3d_{yz}-3d_{yz}$ - π -димеры остаются без электронов (с точ-

ностью до температурного фактора), так как уровень связывающей орбитали располагается выше уровня связывающей орбитали $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ -димеров. Рис. 1, c и 1, d иллюстрируют сказанное. На них представлены проекции крестообразных ветвей $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ -орбиталей в плоскости XZ. Видно, что при образовании π -димеров соседние ионы ванадия сближаются вдоль оси C_R , выходя из плоскостей оснований октаэдров, а период зигзагообразной цепочки удваивается.

В реальном кристалле уровни, соответствующие связывающим (π) и разрыхляющим (π^*) орбиталям, расширяясь в π - и π^* -энергетические зоны, различаются по энергетическому положению в проводящей и изолирующей фазах (рис. 3). При этом в изолирующей фазе между связывающими $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ - и $3d_{yz}-3d_{yz}$ -зонами возникает энергетическая щель (равная, по данным, экспериментов $E_g = 0.3$ eV [15]). Для сравнения на рис. 4 мы приводим здесь также энергетическую схему зон для кристаллов VO₂ (для двуокиси ванадия энергетическая щель в изолирующей фазе равна $E_g = 0.7$ eV).

2.3. Фазовый переход изолятор-металл

Само наличие энергетической щели в изолирующей фазе V_2O_3 , а также сильная зависимость ее величины от температуры, обусловлены корреляционными эффектами, поскольку V_2O_3 является материалом с сильными электрон-электронными корреляциями. В таких материалах положение энергетических зон сильно зависит от их заселенности носителями заряда [16]. Заселенности же связывающих $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ - и $3d_{yz}-3d_{yz}$ - π -зон кристалла V_2O_3 существенно отличаются друг от друга в ме-

таллической и изолирующей фазах, что представляется естественным в рамках следующих соображений.

V_2O_3 , являясь оксидом переходного металла — V (номер 23 таблицы элементов Менделеева), наследует фундаментальное свойство данного элемента — зависимость энергетического положения атомных уровней энергии от их заселенности. Это подтверждает анализ электронных конфигураций элементов K, Ca, Sc, Ti, V и Cr, последовательно располагающихся в 4 периоде таблицы Менделеева.

Действительно, уже при анализе электронной конфигурации элемента 19 (K $3d^04s^1$) обнаруживается „странность“, состоящая в том, что у него начинает заполняться вышележащая оболочка $4s$, а нижележащая $3d$ оболочка остается пустой. Это указывает на то, оболочка $4s$, принимая электрон, оказывается расположенной по энергии ниже, чем $3d$ оболочка. И только после насыщения электронами $4s$ оболочки начинается заполнение оболочки $3d$, начиная с элемента 21 (Sc $3d^14s^2$) до элемента 23 (V $3d^34s^2$). Однако при переходе к элементу 24 (Cr $3d^54s^1$) вновь нарушается последовательность заполнения, так как дополнительный по отношению к V электрон Cr понижает энергию $3d$ -уровня. Этот дополнительный электрон, заполняя $3d$ -уровень и понижая его энергию, инициирует переход на $3d$ -уровень электрона с $4s$ -уровня. Причина понижения энергии обусловлена сильными межэлектронными взаимодействиями (электрон-электронными корреляциями) наряду со взаимодействием электронов с ядром атома. Благодаря корреляциям положения атомных уровней начинают сильно зависеть от их заселенности. Способность понижать энергию при заселении передается соединениям переходных металлов, которые приобретают зависимость энергетического положения своих зон от их заселенности электронами. А поскольку как термическая, так и оптическая инициализация ФП меняет заселенность энергетических зон, то сильные электрон-электронные корреляции играют принципиальную роль при совершении ФП в окислах ванадия.

При моделировании механизма ФП в пленках V_2O_3 предлагаемая модель учитывает также то, что нанокристаллические зерна пленок окислов ванадия имеют поперечные размеры, численные значения которых распределены в широком интервале по закону, близкому к закону Гаусса. По этой причине зерна отличаются друг от друга по соотношениям вкладов поверхностной и объемной энергии в процесс ФП, то есть по значениям финальных температур перехода в новую фазу. Это порождает их различие по форме и ширине элементарных петель температурного гистерезиса, степени дефектности зерен, степени адгезии нанокристаллитов к подложке и, соответственно, степени и скорости релаксации механической энергии. Отсюда следует, что механизм ФП изолятор–металл в кристаллических пленках нетривиален и для своего анализа требует учета всех перечисленных факторов. Поэтому ниже в качестве начального этапа обсуждаются особенности ФП

в отдельных нанокристаллитах, формирующих процесс совершения ФП во всей пленке окисла ванадия в целом.

ФП изолятор–металл в пленках V_2O_3 протекает в общих чертах по той же схеме, что и в пленках VO_2 .

Для обоих окислов справедливо то, что температурный фактор при температурах 100–300 К не способен придать электронам, подчиняющимся распределению Ферми, энергию, большую 30 meV. То есть вплоть до комнатных температур (300 К) невозможен термический переброс через запрещенные зоны изолирующих фаз (0.3 eV, 0.7 eV) того количества электронов, которое необходимо для разрушения $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ - π -димеров (V_2O_3) или $3d_{x^2-y^2}-3d_{x^2-y^2}$ - σ -димеров (VO_2), обеспечивающих стабильность изолирующих фаз обоих окислов. Поэтому даже при комнатных температурах V_2O_3 и VO_2 должны были бы оставаться изоляторами, что противоречит результатам экспериментов [17,18]. Для устранения расхождения с экспериментом предлагаемая модель ФП привлекает известную идею Мотта, согласно которой рассмотрение задачи о поведении электрона в периодическом поле в рамках одночастичного приближения не является корректным. Необходим учет сильного многочастичного (корреляционного) взаимодействия между самими электронами, находящимися в периодическом поле решетки. В сильно коррелированном материале электроны подчиняются статистике Мигдала [19], переходящей в статистику Ферми при высокой концентрации носителей заряда. Корреляционное взаимодействие радикально изменяет ситуацию с процессом ФП, приводя даже при небольшом забросе электронов в зону проводимости к ее понижению по энергии [16], что, в свою очередь увеличивает заброс, который вызывает новое понижение и т.д. Опустошаемая зона, напротив, поднимается по энергии [16]. Таким образом, повышение температуры при наличии корреляционного взаимодействия приводит из-за встречного движения зон к эффективному уменьшению ширины запрещенной зоны и росту концентрации свободных электронов в зоне проводимости (совершается протяженный по температуре переход Мотта). Описанный процесс сопровождается в обоих окислах эффективным разрушением димеров, стабилизирующих полупроводниковую фазу, поскольку из соответствующих этим димерам связей активно выкачиваются электроны. Вследствие такого выкачивания изолирующая фаза в обоих окислах лавинообразно переходит в металлическую при достижении критической концентрации разрушенных димеров изолирующей фазы (скачкообразный переход Пайерлса). Таким образом, согласно предлагаемой модели, электронный переход Мотта инициирует в каждом зерне окислованадиевой пленки V_2O_3 (как и в VO_2) лавинообразный структурный переход Пайерлса. Отсюда следует, что переход Пайерлса связан с разрушением такого критического числа димеров, которое порождает их неспособность удержать кристаллическую решетку в низкосимметричном состоянии. Дополнительным подтверждением принципиальной роли корреляционных

эффектов в процессе ФП является тот факт, что петли температурного гистерезиса пленок как в V_2O_3 , так и в VO_2 , смещаются в сторону низких температур при гидрировании пленок [20,21]. Действительно, гидрирование увеличивает концентрацию свободных электронов, что приводит к дополнительному опусканию по энергии зоны проводимости, сужению запрещенной зоны и, тем самым, уменьшению T_c .

Справедливость предлагаемой модели ФП подтверждается тем, что как в монокристаллах, так и в пленках V_2O_3 в процессе совершения ФП наблюдается эффективная акустическая эмиссия в непосредственной близости от точки перехода T_c [20,22]. Акустическая эмиссия возникает в результате смещения ионов V^{3+} в момент совершения термического ФП. Так при совершении перехода из металлической в изолирующую фазу с понижением температуры ($T < T_c$) происходит преимущественное заполнение электронами широкой и лежащей ниже по энергии связывающей $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ - π -зоны по сравнению с вышележащей связывающей $3d_{yz}-3d_{yz}$ - π -зоной (рис. 3). Такое преимущественное заполнение приводит к понижению энергии связывающей $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ - π -зоны благодаря корреляционным эффектам и одновременно корреляционному повышению по энергии связывающей $3d_{yz}-3d_{yz}$ - π -зоны. Отсюда следует, что энергетический зазор между связывающей и разрыхляющей зонами для $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ - π -димеров возрастает при понижении температуры благодаря корреляционному „погружению“ связывающей $3d_{xz}-3d_{x'z'}$ - π -зоны, а для $3d_{yz}-3d_{yz}$ - π -димеров уменьшается из-за корреляционного „всплывания“ по энергии связывающей $3d_{yz}-3d_{yz}$ - π -зоны. Согласно теории молекулярных орбиталей, рост энергетического зазора между уровнями связывающей и разрыхляющей орбиталей соответствует росту энергии соответствующей химической связи. В то же время, согласно теории валентности, изменение энергии химической связи возможно лишь при изменении интеграла перекрытия соответствующих орбиталей, что, в свою очередь, возможно лишь при сдвиге ионов из своих первоначальных положений. Отсюда следует, что при росте энергии $3d_{x'z'}$ - $3d_{xz}$ - π -связи их длины уменьшаются из-за роста перекрытия, то есть ионы V^{3+} движутся навстречу друг другу при совершении ФП в изолирующую фазу. Небольшое увеличение длин $3d_{yz}-3d_{yz}$ - π -связей, соответствующее падению энергии $3d_{yz}-3d_{yz}$ - π -связей при ФП, могло бы иметь место, но этому препятствует высокая прочность и стабильность $3d_{x^2-y^2}-3d_{x^2-y^2}$ - π -связей, оси которых совпадают с осями $3d_{yz}-3d_{yz}$ - π -связей. При некоторой критической температуре T_c возникает ситуация, при которой более широкая связывающая $3d_{xz}^{\pi}$ -зона оказывается полностью заполненной электронами, тогда как более узкая связывающая $3d_{yz}^{\pi}$ -зона оказывается полностью опустошенной (с точностью до теплового фактора); при этой температуре T_c ее дно еще касается вершины связывающей $3d_{xz}^{\pi}$ -зоны. Согласно предлагаемой модели, при данной температуре достигается критически низкая

концентрация $3d_{x'z'}$ - $3d_{xz}$ - π -димеров, способных стабилизировать изолирующую фазу. В этот момент совершается структурный ФП из металлической в изолирующую фазу. Отсюда следует, что электронный переход Мотта инициирует структурный переход Пайерлса со скачкообразным сдвигом ионов V^{3+} из своих положений, сопровождаемый акустической эмиссией [23].

При совершении ФП из изолирующей в проводящую фазу скачкообразные сдвиги ионов V^{3+} в момент совершения структурного перехода Пайерлса происходят в обратную сторону, также сопровождаясь акустической эмиссией [23]. Таким образом, наличие сильных электрон-электронных корреляций является не только первопричиной совершения термического ФП, но и инициирует при совершении перехода в новую фазу эффективную генерацию акустических волн.

Резюмируя, отметим, что имеющиеся отличия ФП в V_2O_3 от ФП в VO_2 обусловлены более сложной кристаллической структурой такого окисла, как V_2O_3 (так координационное число иона кислорода в V_2O_3 равно 4, а не 3 как в VO_2 — см. рис. 1, *e* и 2, *d*), а также наличием более слабых связей в π -димерах по сравнению с прочными связями σ -димеров в VO_2 , ответственных за стабилизацию изолирующей фазы. Поэтому процесс ФП в V_2O_3 протекает при пониженных по сравнению с VO_2 температурах (140 вместо 340 К), изменение симметрии решетки менее выражено (имеется меньшее число элементов симметрии в высокосимметричной фазе при том же числе элементов симметрии низкосимметричной фазы), петля температурного гистерезиса оказывается более узкой, ветви ее более протяженны по температуре, а скачок концентрации свободных электронов в металлической фазе V_2O_3 при ФП значительно больше, чем в VO_2 . Причина узости петли гистерезиса заключена в более крупных нанокристаллитах пленки V_2O_3 , что определяется условиями синтеза. Более крупные зерна имеют менее широкие элементарные петли гистерезиса, что обеспечивает узость суммарной петли гистерезиса. Этот факт является дополнительным подтверждением того, что ФП в V_2O_3 носит мартенситный характер, как и в VO_2 [24]. Существенно большая протяженность ветвей петли указывает на более широкий разброс температур равновесия фаз в нанокристаллических зернах пленок, что естественно для недоокисленных зерен, каковыми являются нанокристаллиты V_2O_3 , имеющих на четверть меньше ионов кислорода, чем зерна VO_2 . Недоокисление зерна в процессе синтеза неизбежно порождает увеличение зависимости степени окисления зерна от его объема. Последнее, в свою очередь, приводит к увеличению разброса концентрации кислородных вакансий в зернах, которые, как известно, обладают допорными свойствами, приводя к большому разбросу температур T_c равновесия фаз. И, наконец, большой скачок величины проводимости при ФП, связан с большим, чем в VO_2 , численным значением концентрации свободных носителей заряда в зоне проводимости. А более высокая концентрация свободных электронов определена

существенно меньшей шириной разрешенных энергетических зон в V_2O_3 , что при сравнимом с VO_2 числом уровней в разрешенных зонах приводит к значительно более высокой плотности состояний, приходящейся на единичный интервал энергии. Следовательно, при одном и том же численном значении „хвоста“ распределения Мигдала–Ферми (при данной температуре) такой „хвост“ способен забросить из валентной зоны в зону проводимости значительно большее количество носителей заряда и обеспечить большую проводимость металлической фазы. Кроме того, проводимость изолирующей фазы V_2O_3 существенно ниже, чем VO_2 , из-за зигзагообразного строения проводящей цепочки октаэдров изолирующей фазы, что увеличивает сечение рассеяния электронов проводимости на фононах.

3. Заключение

Согласно разработанной в настоящей статье модели, термический ФП изолятор–металл в пленках V_2O_3 , протекая в общих чертах по той же схеме, что и в VO_2 , демонстрирует, тем не менее, радикальное отличие в принципиально значимых деталях механизма совершения.

Установлено следующее:

– Главная причина отличия параметров ФП в V_2O_3 от параметров ФП в VO_2 заключена в более сложной кристаллической структуре V_2O_3 (так из-за меньшего числа ионов кислорода, приходящихся на один ион ванадия, координационное число иона кислорода в V_2O_3 равно 4, а не 3, как в VO_2), а также в наличии менее „прочных“, чем в VO_2 , димеров, ответственных за стабилизацию изолирующей фазы (π -димеров вместо σ -димеров).

– π -димеры, имея меньшую энергию связи, разрушаются при более низкой температуре, чем σ -димеры. Это приводит к пониженной по сравнению с VO_2 температуре перехода из изолирующей в металлическую фазу (140 К вместо 340 К).

– При повышении температуры в сторону точки перехода T_c увеличивается концентрация свободных электронов в зоне проводимости и постепенно уменьшается ширина запрещенной зоны вследствие корреляционных эффектов, что представляет собой протяженный по температуре электронный переход Мотта, который инициирует в каждом зерне пленки скачкообразный структурный переход Пайерлса.

– Переход Пайерлса связан с разрушением критического числа π -димеров (а не σ -димеров, как в VO_2), что приводит к неспособности оставшихся π -димеров удержать решетку в низкосимметричном состоянии.

– Скачок проводимости при ФП в V_2O_3 значительно больше, чем в VO_2 , так как концентрация электронов в изолирующей фазе ниже, чем в VO_2 , что обусловлено сложным зигзагообразным строением проводящей цепочки октаэдров изолирующей фазы, увеличивающим

(по сравнению с VO_2) сечение рассеяния электронов на фононах, что снижает проводимость изолирующей фазы.

– Увеличение числа элементов симметрии решетки V_2O_3 (5) при переходе из низкосимметричной (изолирующей) фазы в высокосимметричную (металлическую) фазу меньше, чем в VO_2 (8), так как высокосимметричная ромбоэдрическая фаза V_2O_3 имеет меньшее число элементов симметрии (8), чем высокосимметричная тетрагональная фаза VO_2 (11). Это обстоятельство, наряду с узкой запрещенной зоной, способствует снижению в V_2O_3 температуры T_c структурного перехода Пайерлса, так как требует менее радикальных сдвигов ионов V низкосимметричной фазы для обеспечения меньшего числа элементов точечной симметрии высокосимметричной фазы, чем в VO_2 .

– Новая информация о механизмах ФП изолятор–металл в обоих оксидах ванадия увеличивает возможности практического использования окисно-ванадиевых пленочных структур, позволяя конструировать комбинированные системы запоминания, обработки и хранения цифровой информации, более совершенные по сравнению с прежними устройствами, благодаря снижению при низких температурах (140 К) тепловых шумов и расширению возможностей управлением параметрами комбинированных устройств с различающимися T_c .

– Полученная в настоящей работе дополнительная информация о механизмах ФП в нанокристаллитах пленок окислов ванадия позволяет, кроме того, оптимизировать процессы синтеза тонкопленочных окисно-ванадиевых структур, использующих в прикладном отношении мартенситный характер ФП.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.G. Golubev, V.Yu. 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).
- [2] Zhe Wang, Wei Hong, Qian Chen, Guohua Gu, Jun Lu. *Conf. Lasers Electro-Optics. Pacific Rim (Optical Society of America, 2015)*, **27**, 15 (2015).
- [3] Hong Ye, Hujun Wang, Qilin Cai. *J. Quantitative Spectroscopy Rad. Transfer* **158**, 119 (2015).
- [4] Fei Fan, Yan Liu, Jining Li, Xiang-Hui Wang, Sheng-Jiang Chang. *Opt. Commun.* **336**, 59 (2015).
- [5] D. Wegkamp, J. Stähler. *Prog. Surf. Sci.* **90**, 464 (2015).
- [6] A. Tselev, A. Kolmakov, N. Lavrik, S. Kalinin. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 2635 (2013).
- [7] P. Schilbe. *Phys. B Condens. Matter.* **316**, 600 (2002).
- [8] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. *ФТП* **54**, 4, 331 (2020).
- [9] Г.В. Фетисов. *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ.* Физматлит, М. (2007). 672 с.

- [10] Xiaogang Tan, Tao Yao, Ran Long, Zhihu Sun, Yajuan Feng, Hao Cheng, Xun Yuan, Wenqing Zhang, Qinghua Liu, Changzheng Wu, Yi Xie, Shiqiang Wei. *Sci. Rep.* **2**, 466 (2012).
- [11] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. *ФТП* **46**, 4, 439 (2012).
- [12] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. *ФТП* **54**, 2, 153 (2020).
- [13] К. Хаускрофт, Э. Констэбл. *Современный курс общей химии*. Мир, М. 539 (2002).
- [14] Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, A.H. MacDonald, N.P. Ong. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2, 1539 (2010).
- [15] G. Keller, K. Held, V. Eyert, D. Vollhardt, V.I. Anisimov. *Phys. Rev. B* **70**, 205116 (2004).
- [16] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 266402 (2007).
- [17] A.D. Weber, Ch. Schwickert, A. Senyshyn, M. Lerch. *J. Mater. Res.* **32**, 12, 2397 (2017).
- [18] Y. Shimazu, T. Okumura, T. Tsuchiya, A. Shimada, K. Tanabe, K. Tokiwa, M. Kobayashi, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Higuchi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 064701 (2015).
- [19] В.В. Вальков, Д.М. Дзедзисашвили. *ФТТ* **51**, 5, 833 (2009).
- [20] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. *ФТТ* **59**, 12, 2413 (2017).
- [21] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. *ФТП* **45**, 9, 1197 (2011).
- [22] S.L. Mc Bride, T.S. Hutchison, R. Murphy. *Scripta Metallurgica* **8**, 431 (1974).
- [23] В.Н. Андреев, В.А. Никулин, Д.И. Фролов. *ФТТ* **42**, 2, 322 (2000).
- [24] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский. *ФТТ* **42**, 6, 1092 (2000).

Редактор К.В. Емцев