

Электрон-электронные корреляции в спектрах комбинационного рассеяния VO_2

© И.Н. Гончарук¹, А.В. Ильинский¹, О.Е. Квашенкина², Е.Б. Шадрин¹

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

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shadr@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 2012 г.)

Показано, что в монокристаллах и пленках сильно коррелированного материала — диоксида ванадия — при термостимулированном фазовом переходе из низкотемпературной моноклинной в высокотемпературную тетрагональную фазу узколинейчатый спектр комбинационного рассеяния света изолирующей (моноклинной) фазы трансформируется в широкополосный спектр, который содержит два максимума при 500 и 5000 cm^{-1} с ширинами 400 и 3500 cm^{-1} , соответственно. Установлено, что по мере приближения температуры моноклинной фазы к температуре структурного фазового перехода (340 К) контур линии фонона мягкой моды с частотой 149 cm^{-1} симметрии A_g и контур линии фонона 201 cm^{-1} симметрии A_g приобретают асимметричную форму с антирезонансом типа Фано, характерную для взаимодействия одиночного фононного колебания с сильно коррелированным электронным континуумом. Показано, что термическая трансформация максимумов в спектрах комбинационного рассеяния света металлической фазы VO_2 находится в количественном согласии с теорией комбинационного рассеяния света в сильно коррелированных материалах.

1. Введение

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в монокристаллах и пленках диоксида ванадия — материала с фазовым переходом (ФП) изолятор-металл — в его изолирующей фазе исследованы достаточно подробно [1–3]. В то же время тетрагональная металлическая фаза данного соединения не позволяла до последнего времени получить пригодные для детального анализа данные о спектре КРС ввиду отсутствия у металлической фазы типичного линейчатого спектра. Как известно [4], в металлической фазе после нагрева материала выше точки структурного ФП ($T_c = 340$ К) линейчатый спектр КРС заменяется сплошным слабоструктурированным фоном, простирающимся до частот свыше 5000 cm^{-1} . Данный факт заставлял исследователей либо предполагать существование необъяснимое исчезновение спектра КРС в металлической фазе VO_2 , либо относить появляющийся непрерывный фон КРС в металлической фазе VO_2 к рэлеевскому фону или к ошибкам эксперимента.

Однако метод КРС хорошо подходит для изучения фундаментальных возбуждений в твердом теле, таких как фононы, магны, флуктуации зарядовой плотности или смешанные фонон-плазмонные колебания [5]. Поэтому в последние годы теоретиками были предприняты серьезные усилия по моделированию нетипичных видов КРС, в частности по моделированию взаимодействия оптического излучения с плазмой свободных сильно коррелированных электронов [6–10].

В отсутствие неупругого рассеяния света поперечное сечение рассеяния оптического излучения на свободных электронах в соответствии с законом сохранения

импульса исчезающе мало (ввиду недостатка доступного фазового пространства при создании электронно-дырочной пары) [11]. Поэтому неупругое рассеяние света может происходить либо в системе с электрон-электронным взаимодействием [11], либо в системе с локальными колебаниями примеси [12]. Это обстоятельство инициировало поиск общих закономерностей КРС плазмой свободных носителей в сильно коррелированных соединениях ввиду наличия в них мощного электрон-электронного взаимодействия. Особый интерес при этом представляли сильно коррелированные материалы, обладающие ФП изолятор–металл, и в частности, такой материал, как диоксид ванадия, в котором этот переход подробно исследован. Интерес подобного рода обусловлен перспективой изучения особенностей спектра КРС по обе стороны от структурного ФП, поскольку термический ФП в VO_2 носит комплексный мотт-пайерлсовский характер [13] и сопровождается непрерывным ростом концентрации свободных электронов в широком интервале температур как до, так и после завершения структурного ФП при $T_c = 340$ К.

Создавая теоретическую модель процесса КРС в сильно коррелированных материалах с ФП, авторы [14] предложили процедуру построения теории, которая адекватно описывала трансформацию вещества от фазы металла к изолирующей фазе. Однако из-за необходимости непрерывного увеличения числа ячеек гильбертова пространства при расчете сечения неупругого рассеяния света по мере приближения к T_c количественные вычисления не были закончены ввиду математических трудностей. Справедливости ради следует заметить, что для более простой модели [15] найдено точное решение [16], даю-

шее в приближении Ферми-газа качественную интерпретацию термической трансформации характеристик коррелированного изолятора в основном состоянии. Однако большинство реальных материалов, в том числе и диоксид ванадия, содержат Ферми-жидкостную фазу в своем основном состоянии вблизи перехода металл–изолятор, тогда как модель [15] не является Ферми-жидкостной.

И только в 2001 г. задача описания КРС в сильно коррелированном материале была частично решена после появления теоретической работы, описывающей нерезонансный рамановский отклик сильно коррелированной Ферми-жидкости в приближении локальной аппроксимации динамического среднего поля (LA DMFT) для „бесконечномерной“ хаббардовской модели [17].

В работе [17] отмечено, что нерезонансное КРС в симметрии B_{2g} исчезает, а расчет сечения рассеяния для симметрии A_{1g} требует знания „local irreducible charge vertex“, а эта величина, как полагают авторы [17], вряд ли может быть рассчитана в модели Хаббарда для бесконечного кристалла. Поэтому в упомянутой работе приводятся результаты только для канала рассеяния симметрии B_{1g} . Используемый в ней гамилтониан Хаббарда содержит два члена. Первый описывает возможность прыжкового транспорта электрона по ближайшим соседям (с прыжковым интегралом t) по бесконечной решетке тетрагональной или кубической симметрии. Второй описывает взаимодействие электронов через экранированное кулоновское поле с энергией взаимодействия U в случае, когда они находятся на одном и том же узле решетки.

В работе [17] исследована эволюция спектра КРС кристаллом с наполовину заполненной электронами зоной при изменении температуры, вызывающем переход металл-изолятор. Для упрощения расчетов авторами игнорируются любые возможные магнито-упорядоченные фазы и исследуется поведение системы вблизи „чистого“ парамагнитного моттовского перехода. Это обстоятельство не является принципиальным для VO_2 , поскольку в данном материале магнитные эффекты при отсутствии легирования не обнаружены.

Согласно расчету, выполненному в [17], в спектре КРС изолирующей фазы по мере роста температуры с приближением к точке ФП появляется широкий Ферми-жидкостный максимум в области частот $0.01t$ до $0.05t$. (все энергии в данной модели приведены в единицах прыжкового интеграла t или энергии кулоновского взаимодействия U , между величинами t и U авторами [17] установлена однозначная связь). Возгорание широкого Ферми-жидкостного максимума происходит за счет перекачки в него энергии из мощного „charge-transfer“ максимума, централизованного на частоте, соответствующей $1.2U$, а также перекачки в этот максимум энергии из одиночных фононных пиков. Последнее экспериментально наблюдалось в VO_2 многими авторами и обусловлено, как показано далее, сильным электрон-фононным взаимодействием в этом материале. Авторы [17] отмечают, что предсказанное ими поведение спектров КРС пока

еще не наблюдалось экспериментально. В частности, они считают, что представляет интерес исследование особенностей термической трансформации спектров КРС системы с сильными электронными корреляциями, для которой характерен переход изолятор–металл. Такие эксперименты, по мнению авторов [17], могли бы быть выполнены если бы „charge-transfer“ максимум мог быть сдвинут в сторону низкой энергии так, чтобы он находился в пределах частотного диапазона, доступного для измерений с помощью КРС. Для диоксида ванадия это условие частично выполняется.

Отмеченное выше оправдывает цель настоящей работы, которая состоит, во-первых, в экспериментальном изучении трансформации спектра КРС в монокристаллах и пленках VO_2 в широком температурном интервале от 300 до 450 К, включающем области протяженного по температуре (300–430 К) электронного и скачкообразного структурного (около 340 К) ФП, а во-вторых, в сопоставлении результатов эксперимента, содержащих информацию о широких максимумах КРС, с выводами теории [17].

2. Эксперимент

Исследования спектров КРС в монокристаллах и пленках VO_2 проводились по стандартной схеме „рассеяния назад“ (в геометриях $Z(XX)Z$ и $Z(XY)Z$) с использованием в качестве возбуждающей линии 5145 Å аргонового лазера, двойного монохроматора и системы счета фотонов.

На рис. 1 представлена эволюция спектра КРС как изолирующей фазы монокристалла VO_2 по мере изменения температуры образца от комнатной до температуры структурного ФП изолятор–металл при 340 К, так и его металлической фазы в температурном интервале на 50 К выше температуры перехода.

При комнатной температуре спектр КРС в стоковой области представляет собой систему узких фононных линий, характеристики которых соответствуют литературным данным [18] (рис. 1). При повышении температуры в стоковой области спектра КРС изолирующей фазы VO_2 ясно прослеживается постепенное возгорание широкого максимума, появление первых признаков которого наблюдается уже при температуре более чем на 20 К ниже T_c структурного перехода и соответствует температуре 319 К (рис. 1). За точкой структурного ФП этот максимум продолжает возрастать и изменяет свою форму, расщепляясь на две слабо разрешенные полосы с центрами при 230 и 450 cm^{-1} . Усредненное положение данного максимума соответствует частоте 320 cm^{-1} .

Подобное явление наблюдается и в антистоксовой части спектра. В качестве иллюстрации на рис. 2 представлен спектр КРС металлической фазы монокристаллов (при $T = 369$ К) и пленок (при $T = 377$ К) VO_2 в стоковой и антистоксовой областях спектра в диапазоне частот от 100 до 1000 cm^{-1} .

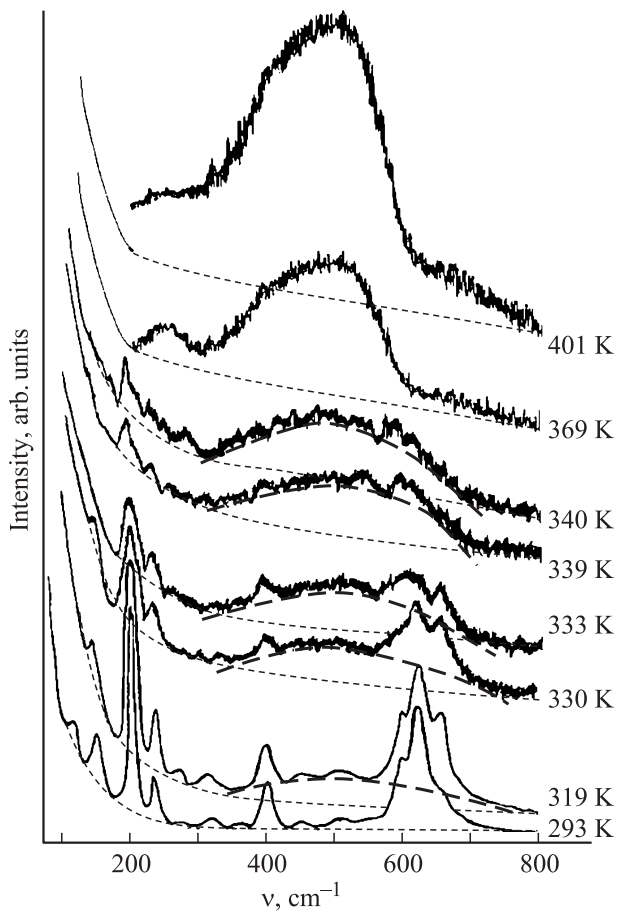


Рис. 1. Спектры КРС монокристаллов VO₂ при различных температурах. Спектры разнесены по вертикали для удобства восприятия. Штриховые кривые позволяют оценить относительные интенсивности максимумов.

На рис. 3 для двух различных поляризаций рассеянного света (при тех же температурах, что и на рис. 2) представлен спектр КРС металлической фазы монокристаллов и пленок VO₂ в более широкой области спектра. Эта область простирается до 5000 cm⁻¹ и ограничена лишь возможностями метода КРС. Обращает на себя внимание тот факт, что прослеженный нами до 5000 cm⁻¹ широкий „charge transfer,“ максимум, называемый так в соответствии с терминологией [17], наблюдается в обеих поляризациях: YY и XY (рис. 3). Относительно узкий максимум в области 200–600 cm⁻¹, обозначаемый как Ферми-жидкостный максимум, наблюдается лишь в поляризации YY (электрические векторы возбуждающей и рассеянной световых волн параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости падения).

На рис. 4,а представлен детальный спектр КРС изолирующей фазы VO₂ при T = 337 К, т.е. в непосредственной близости от T_c = 340 К. Эта температура соответствует состоянию, при котором имеет место развитый широкий максимум около 320 cm⁻¹, на фоне которого располагаются хорошо регистрируемые узкие линии спектра КРС изолирующей фазы. Обращает на

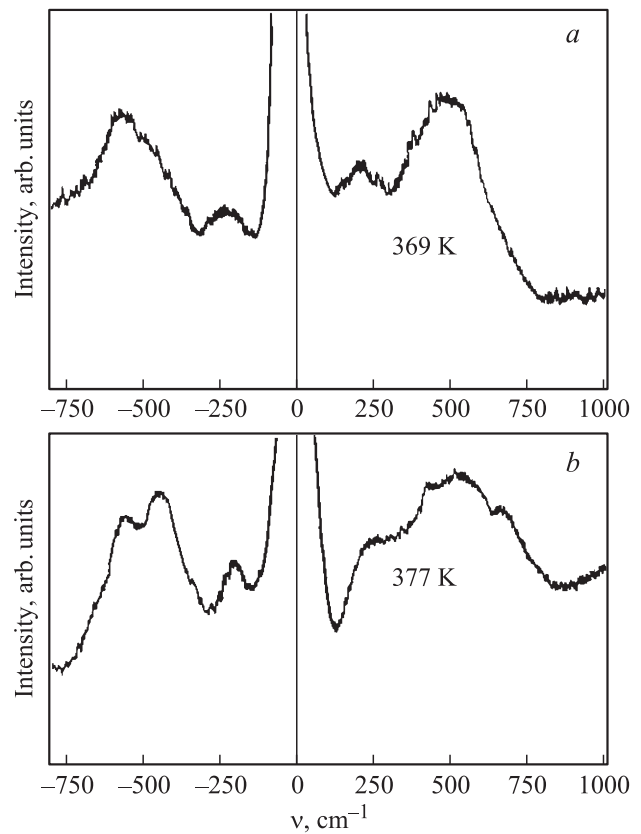


Рис. 2. Стоксова и антистоксова компоненты спектра КРС высокотемпературной металлической R-фазы монокристаллов (а) и пленок (b) диоксида ванадия.

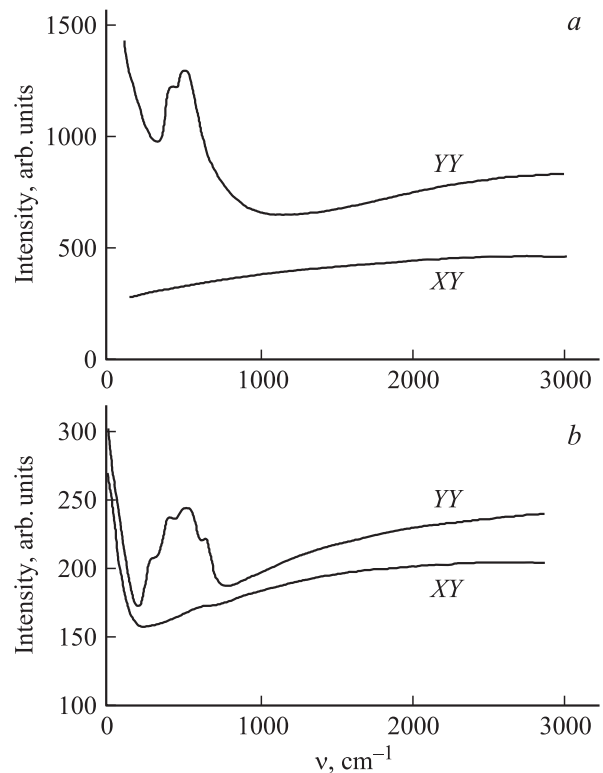


Рис. 3. Спектры КРС монокристаллов (а) и пленок (b) диоксида ванадия при T = 369 К.

себя внимание необычная форма низкочастотных линий спектра. Линия 149 cm^{-1} , соответствующая фону мягкой моды [19,20], имеет характерный провал на высокочастотной стороне контура. То же можно сказать о линии 215 cm^{-1} .

На рис. 4, *b* представлен для сравнения спектр КРС ВТСП-керамики YBaCuO [21], на котором линии 110 и 280 cm^{-1} имеют такую же характерную особенность — в виде провала на высокочастотном склоне контура, причем линии также расположены на фоне широкого максимума, центрированного на частоте 360 cm^{-1} .

На рис. 5 представлен спектр КРС гидрированной пленки VO_2 при комнатной температуре. Особо отметим, что в этом спектре линия фона мягкой моды также имеет асимметричную форму, близкую к форме данной линии в негидрированных образцах VO_2 при 337 K . Для сравнения на том же рисунке приведен спектр негидрированного VO_2 . На вставке к рис. 5 приведено детальное изображение формы линии фона

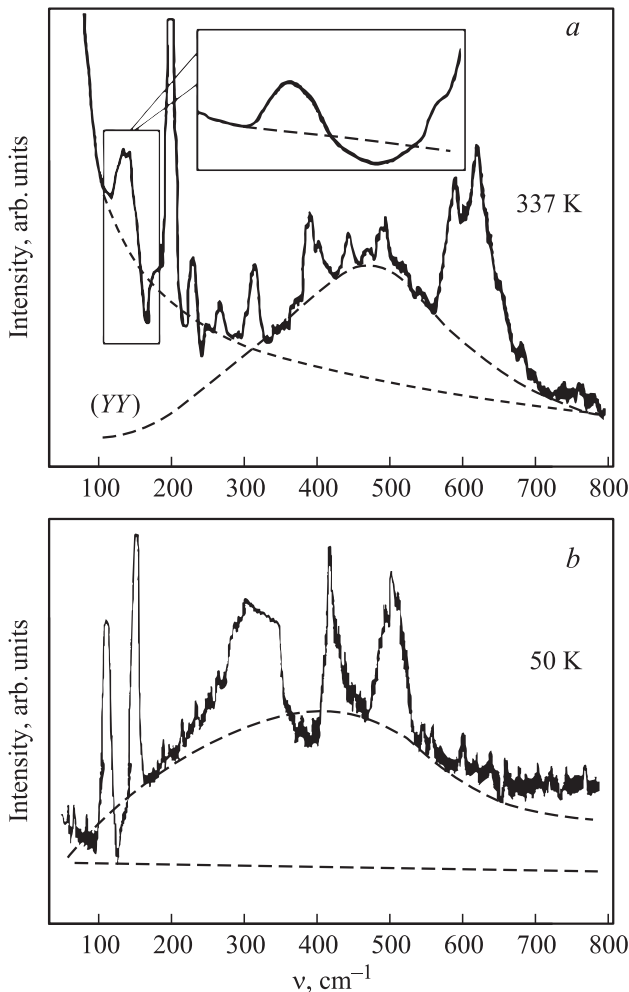


Рис. 4. Спектры КРС. *a* — для монокристалла VO_2 вблизи $T_c = 340\text{ K}$, виден широкий фон около 500 cm^{-1} и контур Фано линий 145 и 222 cm^{-1} , *b* — монокристалла YBaCuO вблизи $T_c = 90\text{ K}$ с аналогичным фоном и контуром Фано линии 115 cm^{-1} [21].

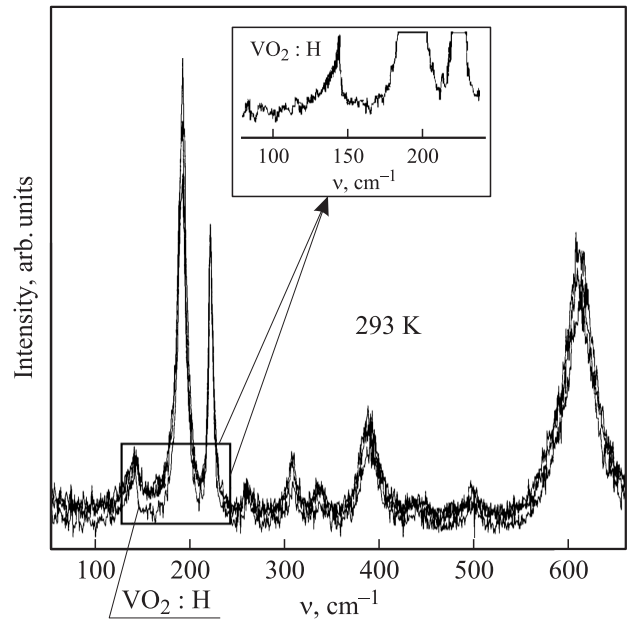


Рис. 5. Спектры КРС негидрированной (верхняя) и гидрированной (нижняя кривая) пленок диоксида ванадия при комнатной температуре.

на мягкой моды 149 cm^{-1} . Хорошо видна асимметрия контура.

В заключение данного раздела укажем, что широкий максимум в области 320 cm^{-1} в VO_2 существует при температурах как выше, так и ниже температуры структурного ФП и доминирует в спектре при температурах, непосредственно примыкающих к T_c со стороны металлической фазы.

3. Обсуждение результатов

3.1. Сопоставление теоретических и экспериментальных результатов исследования спектров КРС металлической фазы VO_2 . Полученные нами экспериментальные результаты дают возможность произвести ряд количественных оценок в рамках развитой в [17] LA DMFT-модели.

Форма исследованного нами спектра КРС металлической (тетрагональной) фазы VO_2 совпадает с формой одной из теоретических кривых (кривая T_4 на рис. 4 работы [17]), представляющих собой частотные зависимости интенсивности элементов спектра КРС в сильно коррелированном металле при различных температурах. Каждое семейство подобного рода кривых, членами которого являются расчетные спектры КРС при различных температурах, приведено в [17] для некоторого набора критических температур T_c перехода материала из изолирующего в металлическое состояние.

Совпадение полученной экспериментальной кривой с теоретической имеет место для единственной кривой (соответствующей температуре $T = 0.12t$), и принадлежащей семейству кривых, рассчитанных для критиче-

ской температуры ФП $T_c = 0.011t$. Здесь t — прыжковый интеграл (температура, как указывалось, выражена авторами [17] в энергетических единицах). Перевод температуры в градусы Кельвина осуществлялся нами путем деления энергетической температуры на постоянную Больцмана: $T_c = 0.011t/k_B$.

Принимая это совпадение за основу нашего анализа, а также учитывая тот факт, что критическая температура ФП изолятор–металл в VO₂ составляет $T_c = 340$ К, получаем $k_B T_c = 32$ meV ($508 \cdot 10^{-23}$ J), что соответствует $k_B T_c = 270$ cm⁻¹. Это позволяет оценить по соотношению $k_B T_c = 0.011t$ величину прыжкового интеграла t , который оказывается равным $\sim 24\,550$ cm⁻¹ (~ 2.9 eV).

На вставке к рис. 4 теоретической работы [17] более детально приведено несколько кривых семейства спектров КРС металлической фазы сильно коррелированного материала с ФП металл–изолятор при различных температурах (от $0.353t$ до $0.024t$). Отметим, что на трех из них, соответствующих температурам $T_1 = (0.064t)/k_B$, $T_2 = (0.039t)/k_B$, $T_3 = (0.034t)/k_B$, ясно виден максимум, называемый в работе [17] Ферми-жидкостным. Этот максимум при указанных температурах расположен на частотах ν_1, ν_2, ν_3 , каждая из которых тем больше, чем выше температура. Это позволяет построить практически линейную зависимость частотного положения максимума от температуры и экстраполировать эту зависимость к тому положению, которое он должен занимать в наблюдавшемся нами спектре (320 cm⁻¹).

Для выполнения экстраполяции мы аппроксимировали теоретические кривые, показанные на рис. 4 работы [17], функциями вида

$$A \exp\left\{-\left[(\nu^2 - \nu_{1\max})/\sigma_1\right]^2\right\} + B \exp\left\{-\left[(\nu - \nu_{2\max})/\sigma_2\right]^2\right\}.$$

Здесь первый член представляет собой асимметричную функцию типа гауссовой, степень асимметрии которой определяется показателем степени n в выражении ν^n . Этот член аппроксимирует Ферми-жидкостный максимум спектра КРС. Второй член представляет собой симметричную гауссову функцию, которая аппроксимирует „charge-transfer“ максимум спектра КРС. Величины $\nu_{1\max}$ и $\nu_{2\max}$ фиксируют частотные положения максимумов, величины σ_1 и σ_2 определяют их полуширины, коэффициенты A и B являются нормировочными константами.

Так, для спектра, соответствующего 401 К, были получены следующие параметры: $n = 0.52$, $\nu_{1\max} = 326$ cm⁻¹, $\sigma_1 = 160$ cm⁻¹, $\nu_{2\max} = 21\,800$ cm⁻¹, $\sigma_2 = 9550$ cm⁻¹, $A = 1$, $B = 0.45$ (рис. 6).

Данная экстраполяция позволяет получить численное теоретическое значение температуры, которой соответствует экспериментальное положение максимума, и сравнить это значение с реальной температурой эксперимента, при которой регистрировался спектр. Полученное значение $T_{\text{theor}} = (0.012t)/k_B$ оказалось равным 401 К, что в пределах ошибок совпало со значением температуры $T_{\text{exp}} = 398$ К, при которой получена экспериментальная кривая.

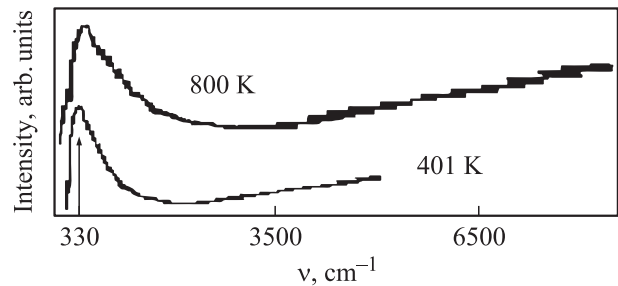


Рис. 6. Результат экстраполяции серии кривых, приведенных на рис. 4 в работе [17], к кривой при $T = 401$ К для металлической фазы VO₂.

Заметим, что, как указывалось выше, чрезвычайно широкий максимум, по расчетам работы [17] центрированный в металлической фазе около $1.1t$ (что соответствует для VO₂ значению $32\,000$ cm⁻¹), обозначаемый в этой работе как „charge transfer“ максимум), был зарегистрирован нами экспериментально, но прослежен лишь до 5000 cm⁻¹, что ограничивалось возможностями метода КРС.

Укажем далее, что, согласно [17], широкий „charge-transfer“ максимум спектра КРС центрируется на такой частоте, при которой его энергия почти равна хаббардовской энергии электрон-электронного взаимодействия. На основе соотношения $U = 1.1t$, учитывая установленное выше значение прыжкового интеграла $t = 2.9$ eV, находим для хаббардовской энергии в VO₂ величину $U = 3$ eV, что с точностью до 3% совпадает с экспериментальным результатом 2.9 eV, полученным в работах [22,23].

В заключение этого подраздела отметим, что, согласно теории, при понижении температуры и приближении ее к T_c со стороны металлической фазы интенсивность „charge-transfer“ максимума понижается, а интенсивность Ферми-жидкостного максимума повышается; это также в соответствии с теорией наблюдалось нами в эксперименте (рис. 3).

Таким образом, хорошее согласование поведения рассчитанных теоретически и наблюдаемых экспериментально кривых спектрального распределения особенностей КРС, а также их температурная трансформация, свидетельствуют, по нашему мнению, о правомочности применения развитой в [17] теории к такому материалу, как VO₂.

Совпадение теоретической и полученной нами экспериментально оценки хаббардовской энергии для VO₂ в (3 eV) дополнительно подтверждает вывод о корреляционной природе щели в электронном спектре изолирующей фазы диоксида ванадия, т.е. вывод о том, что диоксид ванадия при комнатной температуре является на 80% моттовским изолятором.

Действительно, эксперимент, результаты которого приведены в [15], дает для энергетической ширины разрешенной и наполовину заполненной электронами $3d_{||}$ -зоны VO₂ величину 1.2 eV. Следовательно, хаббар-

довская энергия отталкивания возбужденного через запрещенную зону электрона проводимости от валентных электронов того же узла решетки (оцененная в настоящей работе с помощью спектров КРС как $U = 3 \text{ eV}$ и подтверждающая оценку, полученную в [22,23]) более чем вдвое превышает ширину разрешенной зоны, заполненной электронами наполовину в соответствии с принципом Паули [24]. При половинном заполнении разрешенной электронной зоны материал, как известно, должен быть металлом. Таким образом, тот факт, что энергия электрон-электронного отталкивания более чем вдвое превышает ширину наполовину заполненной разрешенной $3d_{\parallel}$ -зоны [25], указывает на то, что VO_2 в изолирующей фазе представляет собой моттовский „изолятор“ с расщеплением разрешенной зоны на две хаббардовские подзоны $3d_{\parallel}^{\text{top}}$ и $3d_{\parallel}^{\text{bott}}$ и величиной моттовской запрещенной зоны $2.9\text{--}3.0 \text{ eV}$.

Следует заметить, что вдали от T_c при комнатной температуре реальная ситуация оказывается несколько сложнее описанной: при понижении температуры наряду с непрерывным переходом Мотта, совершающимся в широком температурном интервале $300\text{--}430 \text{ K}$ и имеющим максимально крутой по температуре ход около 340 K [24], при $T_c = 340 \text{ K}$ дополнительно происходит скачкообразный структурный ФП, приводящий к искажению тетрагональной решетки и понижающий ее симметрию до моноклинной. Подробнее этот вопрос обсуждается в подразделе 3.3.

3.2. Трансформация спектров КРС изолирующей фазы при повышении температуры до T_c . Опишем процесс трансформации спектров КРС при подходе к $T_c = 340 \text{ K}$ (температуре перехода из моноклинной фазы в тетрагональную) со стороны низких температур. Начнем с комнатной температуры $T = 293 \text{ K}$.

При этой температуре материал находится в моноклинной фазе. Моноклинная фаза является изолирующей, поэтому вдали от T_c в спектрах КРС уверенно регистрируются узкие фоновые пики моноклинной фазы, так как континуум свободных электронов, дающий мощный фон КРС, способный поглотить эти линии, отсутствует.

Для полноты картины мы детально исследовали полный предсказываемый теорией и зафиксированный другими авторами экспериментально [26] спектр КРС, рекордно приблизившись к возбуждающей лазерной линии на частоте 50 cm^{-1} , и надежно зарегистрировали линию 149 cm^{-1} (идентифицированную нами в одной из предыдущих работ [19] как мягкую моду), а также проследили ее температурную трансформацию (см. далее). Отметим, что при исследованиях спектров КРС VO_2 , результаты которых приведены в литературе, приблизиться к возбуждающей лазерной линии менее чем на $150\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ не удавалось из-за сильного рэлеевского фона. Нам, однако, удалось это благодаря электронно-лучевой обработке поверхности монокристалла и применению спектральной аппаратуры с оптической системой подавления

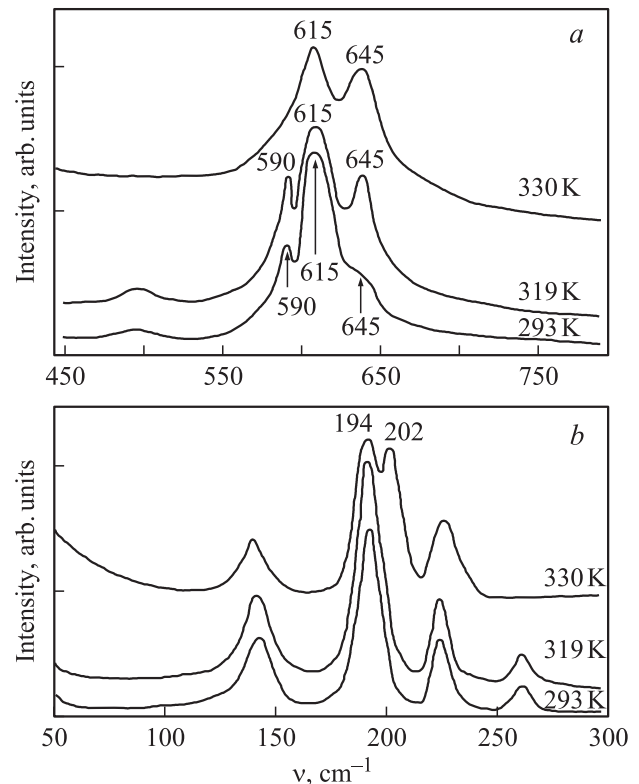


Рис. 7. Детализированные высокочастотные (а) и низкочастотные (б) спектры КРС моноклинной изолирующей фазы VO_2 при различных температурах.

рэлеевского фона. Это позволило выявить небольшие дополнительные особенности спектра КРС VO_2 . В качестве иллюстрации отмеченного на рис. 7 приведены полученные нами в высокочастотной и низкочастотной областях детальные спектры КРС монокристаллов VO_2 при трех температурах: 293, 319 и 330 К. Обращает на себя внимание изменение соотношения интенсивностей линий спектра при повышении температуры по мере приближения к ФП при $T_c = 340 \text{ K}$.

Мы связываем появление дополнительных линий в спектре КРС с возникновением в монокристалле VO_2 моноклинной фазы второго типа, а именно $M2$ -типа [27], и соответственно сосуществованием в VO_2 вблизи T_c моноклинных фаз обоих типов: $M1$ и $M2$. Фоновые спектры указанных фаз несколько отличаются друг от друга, что и приводит к кажущемуся расщеплению наиболее сильных линий спектра КРС. Фаза $M2$, как показывают литературные данные последних лет, может возникать не только в легированном [2], но и нелегированном диоксиде ванадия [28]. Возникновение фазы $M2$ может быть инициировано при отсутствии легирования либо нестехиометрией материала по кислороду, либо механическими напряжениями, неизбежно возникающими в образце вблизи ФП.

Заметим, что корреляционные эффекты в спектрах КРС моноклинной изолирующей фазы нелегированного VO_2 при 293 K не проявляются.

3.3. Трансформация спектров КРС металлической фазы VO_2 при понижении температуры до T_c . Несмотря на то что при температурах ниже $T_c = 340$ К VO_2 находится в изолирующей моноклинной фазе, при моделировании процесса ФП до сих пор мы ограничивались сравнительно простой моделью моттовского ФП металл–изолятор, не связанного с изменением при ФП симметрии кристаллической решетки, т. е. не связанного со структурным ФП. Однако, как указывалось, для VO_2 реальная ситуация намного сложнее такой модели: $3d_{||}$ -зона уже при $T \leq 400$ К, т. е. намного выше $T_c = 340$ К структурного ФП, расщепляется на две хаббардовские подзоны, зазор между которыми постепенно увеличивается с понижением температуры от 0 (при 400 К) до 2.9 eV (при 293 К). Отметим, что при $T_c = 340$ К вследствие корреляционных эффектов эта зона уже расщеплена на две хаббардовские подзоны ($3d_{||}^{top}$ и $3d_{||}^{bott}$) с зазором около 2.5 eV. Кроме $3d$ -зоны в диоксиде ванадия существует дополнительная так называемая π^* -зона. Происхождение ее обусловлено наличием π -связей между d_{xz} и d_{yz} -орбиталями иона V и P_z -орбиталями ионов кислорода [2,24,25], а по энергии она располагается при $T = 293$ К на 0.7 eV выше нижней $3d_{||}^{bott}$ -подзоны. При комнатной температуре π^* -зона практически пуста. Из-за наличия корреляционных взаимодействий между электронами энергетическое положение π^* -зоны, так же как и положение хаббардовских подзон, меняется при изменении ее заселенности электронами. С ростом заселенности при нагреве образца, находящегося в моноклинной фазе, она опускается по энергии, а при охлаждении поднимается. Характер поведения именно π^* -зоны (а не двух хаббардовских $3d_{||}$ -подзон) определяет температуру, при которой происходит ФП Мотта из металлической в изолирующую фазу и наоборот. Иными словами, фактически существуют два перехода Мотта. Один связан с разъединением при охлаждении (со сближением при нагреве) π^* -зоны и нижней $3d_{||}^{bott}$ -подзоны, и он является ключевым в формировании физических свойств VO_2 . Другой связан с разъединением или сближением $3d_{||}^{top}$ - и $3d_{||}^{bott}$ -подзон. Как в первом, так и во втором переходе Мотта имеет место термическое возбуждение электронов в π^* -зону и верхнюю $3d_{||}^{top}$ -зону из $3d_{||}^{bott}$ -подзоны при повышении температуры, т. е. постепенное разрушение V–V-димеров моноклинной изолирующей фазы [2,24] при росте T (и соответственно образование димеров при понижении температуры). Это подготавливает почву для совершения структурного ФП. При $T_c = 340$ К концентрация димеров достигает своего критического значения, и происходит скачкообразный структурный ФП — переход Пайерлса.

Подчеркнем, что для адекватной интерпретации спектров КРС принципиально важно, что вблизи T_c , причем как выше, так и ниже нее, имеет место высокая концентрация свободных сильно коррелированных электронов, достаточная для ее проявления в спектрах КРС. Так, при T , меньшей T_c на несколько градусов, диоксид ванадия находится в состоянии так называемого π -металла,

когда металлическая проводимость осуществляется по π^* -зоне, соприкасающейся на энергетической шкале с $3d_{||}^{bott}$ -подзоной. Первый переход Мотта в металлическое состояние уже произошел, а переход Пайерлса (опускание $3d_{||}^{top}$ -подзоны на 0.5 eV [15,16]) и второй переход Мотта (соприкосновение $3d_{||}^{top}$ - и $3d_{||}^{bott}$ -подзон) еще не произошли.

В рамках описанной схемы интерпретация спектров КРС, в которых имеют место три явления (термическая трансформация параметров широких максимумов, возникновение контура Фано у низкочастотных линий спектра КРС и смягчение частоты моды 149 cm^{-1}), может быть выполнена следующим образом.

1. Падение интенсивности Ферми-жидкостного максимума при понижении температуры в область, расположенную ниже T_c структурного ФП (340 К), происходит, как мы полагаем, в соответствии с падением концентрации свободных электронов в π^* -зоне, поднимающейся вверх по энергии благодаря корреляционным эффектам.

2. Понижение температуры сопровождается исчезновением „charge-transfer“ максимума в соответствии с теорией.

3. Понижение температуры сопровождается появлением узких фононных линий, характерных для спектра КРС моноклинной изолирующей фазы VO_2 , также в соответствии с теорией.

Обращает также на себя внимание то, что вблизи T_c низкочастотные линии спектра КРС моноклинной фазы VO_2 (рис. 4, а) имеют асимметричную форму с провалом на высокочастотном склоне контура, что проявляется при температурах на 1–2 К ниже T_c , когда еще достаточно сильно развит Ферми-жидкостный максимум в спектре КРС и узкие фононные линии оказываются расположенными на его фоне.

Характерный провал на высокочастотном склоне линий спектра КРС известен в литературе как проявление резонанса Фано (иногда называемого антирезонансом), а сам контур линии назван контуром Фано [29,30].

Квантово-механическое описание резонанса Фано сводится, как показал сам Фано, к рассмотрению суперпозиции процессов возбуждения электронов в состояния непрерывного континуума и их возбуждения в дискретные состояния квантовых осцилляторов, взаимодействующих с излучением в твердом теле. Контур линии, соответствующей возбуждению дискретных состояний, содержит параметр асимметрии, который пропорционален отношению вероятностей возбуждения электронов в состояния континуума к вероятности возбуждения дискретных состояний [29,30]. При близости этого параметра к единице указанные вероятности близки друг к другу, и контур линии дискретного состояния приобретает асимметричную форму. Отметим, что, если по каким-либо причинам переходы в состояние непрерывного спектра запрещены, параметр асимметрии равен нулю, и линия дискретного перехода является симметричной.

Отсюда следует, что асимметрия линии спектра КРС, соответствующей переходу в дискретные со-

стояния [31,32], может служить индикатором неравенства нулю вероятности возбуждения состояний континуума.

Появление резонанса Фано в спектрах нелегированного VO_2 в первую очередь указывает на возможность взаимодействия в VO_2 дискретных фоновых состояний с непрерывными состояниями электронного КРС-континуума, т.е. о большой константе электрон-фононной связи в данном материале. А факт наличия в спектрах КРС широкого Ферми-жидкостного максимума свидетельствует о наличии сильного корреляционного взаимодействия электронов друг с другом, снимающего запрет на возбуждение состояний континуума, накладываемый законом сохранения импульса.

Резюмируя, можно сказать, что при наблюдаемом в диоксиде ванадия резонансе Фано дискретные фоновые состояния деструктивно интерферируют с состояниями сильно коррелированного электронного континуума, возникшего вблизи T_c . Такая интерференция приводит к появлению асимметрии линий спектра КРС и возникновению антирезонанса в виде провала в спектре. Наиболее чувствительны к этому самые низкочастотные линии спектра КРС — линии, порожденные колебаниями ионов ванадия (сильно коррелированного атома).

В заключение данного подраздела остановимся коротко на причинах смягчения фононного спектра, обнаруженного авторами настоящей работы в 1994 г. [19] и подтвержденного результатами исследований немецких авторов в 2004 г. [20]. Наличие смягчения самой низкочастотной линии спектра КРС может быть объяснено на основе простой модели.

Речь идет о поведении линии 149 cm^{-1} (4.2 THz) симметрии A_{1g} (идентификация согласно данным [26]) при приближении температуры материала к $T_c = 340 \text{ K}$ — температуре структурного ФП в VO_2 . Происхождение данной линии определяется фононом мягкой моды, причем ее частота демонстрирует критическое поведение, резко уменьшаясь при приближении температуры образца к T_c . Частота фонона мягкой моды по степенному закону зависит от приведенной температуры $\Theta = (T_{\text{crit}} - T)/T_{\text{crit}}$ с показателем степени 0.025, который относится к классу малых критических индексов, а T_{crit} оказывается равной 345 K [19], так что смягчение частоты при $T = T_c = 340 \text{ K}$ происходит не к нулевому значению, а к значению около $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$.

Линия 149 cm^{-1} располагается с низкочастотной стороны от наиболее интенсивного дублета спектра КРС, центрированного вблизи 201 cm^{-1} (6 THz). Указанный дублет обязан своим происхождением колебаниям ионов ванадия типа динамическое спаривание—твистование, вдоль оси C_R тетрагональной фазы [33]. Поскольку частота колебаний осциллятора, соответствующего фононной моде 201 cm^{-1} , определяется в общем случае приведенной массой колеблющихся элементов и константой упругой связи возвращающей силы, по нашему мнению, правомочна следующая схема рассуждений.

Константа упругой связи определяется в тетрагональной фазе VO_2 взаимодействием ионов ванадия с окружением. Взаимодействие зависит от степени перекрытия

гибридизованных sp^3d^2 -орбиталей иона ванадия с sp^2 -гибридизованными орбиталями лигандов (образующими кислородный каркас), от степени перекрытия негибридизованных d_{xz} -, d_{yz} -орбиталей иона ванадия с негибридизованными P_z -орбиталями лигандов и, наконец, от перекрытия $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей соседних ионов V вдоль тетрагональной оси [2,24]. Главный вклад в приведенную массу упомянутого осциллятора, как показывает детальный анализ, вносят в тетрагональной фазе ионы ванадия. Вклад ионов кислорода мал (не более 10%).

Эксперимент показывает, что в моноклинной фазе VO_2 в отличие от тетрагональной появляется дополнительная фононная мода 149 cm^{-1} (4.2 THz), частота которой в $2^{1/2}$ раз меньше частоты моды 201 cm^{-1} . Такое соотношение частот возможно, например, в результате удвоения приведенной массы осциллятора, соответствующего моде 149 cm^{-1} , при сохранении неизменной величины константы его упругой связи.

Развивая данную идеологию, следует отметить, что, согласно данным работ [24,25], спаривание ионов V с образованием димеров и соответствующим понижением симметрии происходит в моноклинной фазе за счет возникновения внутри димеров весьма прочной σ -связи, искажающей решетку и способной преодолеть симметризирующее воздействие сил со стороны кислородных октаэдров, стремящихся вернуть ионы V в симметричное положение (в центры оснований октаэдров). Поэтому выглядит разумным предположение о том, что при образовании димеров, соединенных прочной σ -связью, возникают новые массивные осцилляторы с удвоенной приведенной массой. И потому междимерные колебания (с удвоенной массой) отвечают в рамках предлагаемой схемы фононной моде 149 cm^{-1} , тогда как внутридимерные колебания отвечают фононной моде 201 cm^{-1} . Такой вывод справедлив для низкочастотной области спектра КРС, где вклад масс лигандов (ионов O) в общую приведенную массу мал.

Относительно константы упругой связи осциллятора, соответствующего междимерным колебаниям, следует отметить, что она определяется перекрытием лишь sp^3d^2 -орбиталей ионов ванадия с sp^2 -орбиталями лигандов и d_{xz} -, d_{yz} -орбиталей ионов ванадия с p -орбиталями лигандов, но не содержит вклада взаимного перекрытия $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей ионов V, создающих прочную внутридимерную σ -связь.

Теперь обратим внимание на следующее принципиально важное обстоятельство. В рамках предлагаемой модели зависимости константы упругой связи от концентрации свободных электронов в π^* -зоне для внутридимерных и междимерных колебаний резко различаются: рост концентрации электронов приводит, как известно [24,25], к понижению энергетического положения π^* -зоны благодаря электронным корреляционным эффектам, т.е. приводит к уменьшению зазора между связывающей π - и разрыхляющей π^* -орбиталями. Согласно теории молекулярных орбиталей [34], уменьшение энергетического зазора соответствует уменьшению энергии

взаимодействия иона металла (ванадия) с лигандами (ионами кислорода), что влечет за собой уменьшение вклада π -взаимодействия в константу упругой связи вплоть до нулевого значения и, следовательно, уменьшение эффективного коэффициента жесткости осциллятора, соответствующего междимерным колебаниям.

Таким образом, уменьшение запрещенной зоны по мере роста температуры и ее приближения к T_c должно в моноклинной фазе сопровождаться уменьшением частоты междимерных колебаний благодаря резкому уменьшению π -вклада в константу связи по корреляционным причинам, т.е. к смягчению фонона 149 см^{-1} спектра КРС, что и наблюдается в эксперименте. И наконец, укажем, что вклад валентных сил кислородного каркаса в константу связи осциллятора междимерных колебаний не зависит от температуры, поэтому термическое смягчение частоты фонона мягкой моды не приходит к нулевому значению при $T = T_c$, что и наблюдается экспериментально.

3.4. Спектры КРС гидрированных пленок VO₂ при $T = 293\text{ К}$. Представляет также интерес результат, полученный нами при исследовании спектров КРС гидрированных пленок диоксида ванадия. Этот результат, по нашему мнению, подтверждает справедливость предлагаемой схемы интерпретации особенностей спектра КРС. В основе анализа спектров КРС, согласно данной схеме, лежит возможность селективного управления энергетическим положением π^* -зоны путем насыщения материала нейтральными атомами водорода. Такой процесс сопровождается ростом концентрации свободных носителей в π^* -зоне, пропорциональным степени легирования. Более детально данная концепция изложена в нашей работе [25], в которой указано, что электронную составляющую перехода материала в металлическую фазу можно инициировать насыщением зоны проводимости VO₂ электронами в результате гидрирования.

В настоящей работе установлено, что спектры КРС гидрированного образца совпадают со спектрами КРС негидрированного образца, находящегося в изолирующей моноклинной фазе (рис. 5). Данный факт свидетельствует, о том, что структурный ФП в тетрагональную фазу при достигнутой в наших экспериментах степени гидрировании не происходит, т.е. не происходит схлопывания пайерлсовской щели ($0.2\text{--}0.5\text{ eV}$) в электронном спектре. Однако корреляционное схлопывание моттовской щели, вызванное насыщением π^* -зоны электронами доноров (моттовская часть перехода — π -металлизация материала), совершается при гидрировании в полной мере. На это указывает спектр оптического отражения гидрированной пленки, почти точно совпадающий со спектром отражения пленки, металлизированной при нагреве (рис. 8). Металлизация образца должна сопровождаться появлением в спектрах КРС максимума, соответствующего формированию электронного континуума. Континуум, однако, наблюдается в спектрах КРС гидрированного образца VO₂ в слабо выраженном виде

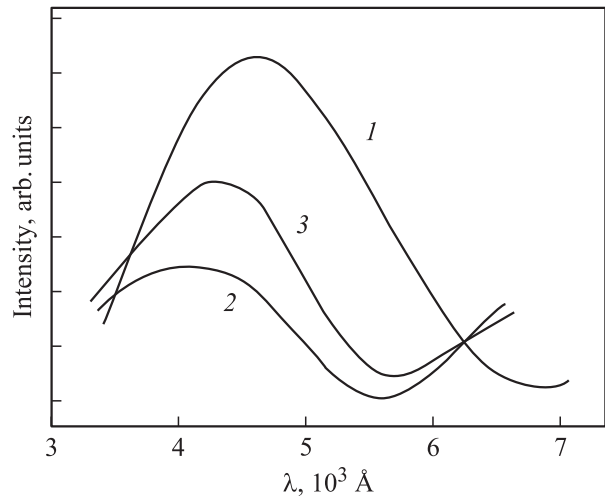


Рис. 8. Интерференционные спектры отражения тонкой пленки диоксида ванадия, нанесенной на алюминиевый подслоу. 1 — негидрированная пленка при $T = 293\text{ К}$, 2 — негидрированная пленка при $T = 363\text{ К}$, 3 — гидрированная пленка при $T = 293\text{ К}$.

(рис. 5). Данный факт свидетельствует о недостаточной развитости электронного континуума в гидрированном образце. И тем не менее наличие даже слабо выраженного электронного континуума в гидрированном образце моноклинной симметрии выявляется по резкой асимметрии линии 149 см^{-1} спектра КРС (рис. 5), форма которой приближается к контуру Фано.

Итак, имеет место следующий важный, с нашей точки зрения, результат: приближение к контуру Фано формы наиболее чувствительной к воздействиям линии (149 см^{-1}) спектра КРС вдали от T_c при комнатной температуре в гидрированных образцах VO₂ указывает на начало формирования непрерывного электронного континуума при заселении разрешенных электронных зон электронами доноров; до присутствия ярко выраженного резонанса Фано состояние материала не доходит ввиду недостаточной развитости электронного континуума. Это определяется, по нашему мнению, быстрой потерей протонов образцом после гидрирования (за времена порядка нескольких часов), что подтверждается литературными данными [35]. Таким образом, можно считать, что присутствие взаимодействия фононных состояний со слабо выраженным в спектре КРС континуумом сильно коррелированных электронов может быть зафиксировано по искажению контура низкочастотных линий спектра КРС.

4. Заключение

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Как до, так и после критической температуры T_c структурного ФП в спектрах КРС монокристаллов и пленок VO₂ наблюдается существование широкого мак-

симула, обусловленного континуумом сильно коррелированных электронов. Этот максимум зарождается еще в изолирующей фазе моноклинной симметрии, а его интенсивность растет с ростом температуры по мере уменьшения ширины моттовской щели.

2. Температурная трансформация экспериментально измеренного спектра КРС хорошо описывается теорией КРС сильно коррелированных материалов с половиной заполненной электронами зоной разрешенных состояний [17].

3. На основе сопоставления экспериментальных результатов с результатами расчетов спектров КРС сильно коррелированного электронного континуума [17] оценена величина мотт-халбардовской энергии электрон-электронного взаимодействия в VO_2 (~ 3 eV), совпадающая в пределах ошибок эксперимента с известными литературными данными для U , полученными из спектров УФ-отражения монокристаллов диоксида ванадия [22,23].

4. Появление антирезонанса Фано как в нелегированных, так и в легированных водородом пленках диоксида ванадия свидетельствует о типичном Ферми-жидкостном поведении континуума сильно коррелированных электронов и наличии большой константы электрон-фононной связи в VO_2 , что совпадает с выводами большинства работ других авторов [2].

5. При приближении температуры материала к T_c узкие линии спектра КРС VO_2 не исчезают, как полагали ранее [2]. Имеет место лишь перекачка их спектрального веса в пользу широкого Ферми-жидкостного максимума, центрированного на частоте 320 cm^{-1} , что находится в полном соответствии с LA DMFT-теорией [17].

Список литературы

- [1] R. Srivastava, L.L. Chase. Phys. Rev. Lett. **27**, 727 (1971).
- [2] J.C. Parker. Phys. Rev. B **42**, 3164 (1990).
- [3] M. Pan, J. Liu, H. Zhong, S. Wang, Zh. Li, X. Chen, W. Lu. J. Cryst. Growth **268**, 178 (2004).
- [4] W. Bruckner, H. Opperman, F. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnovskii. Vanadiumdioxide. Akademie-Verlag. Berlin (1983). 252 s.
- [5] В.С. Горелик, М.М. Сушинский. УФН **98**, 237, (1969).
- [6] A. Zawadowski, M. Cardona. Phys. Rev. B **42**, 10 732, (1990).
- [7] E.U. Donev, J.I. Ziegler, R.F. Haglund, L.C. Feldman. J. Opt. A **11**, 125 002 (2009).
- [8] A. Virosztek, J. Ruvalds. Phys. Rev. Lett. **67**, 1657, (1991).
- [9] B.S. Shastry, B.I. Shraiman. Int. J. Mod. Phys. B **5**, 365, (1991).
- [10] T.P. Devereaux, A.P. Kampf. Phys. Rev. B **59**, 6411, (1999).
- [11] M. Opel, R. Nemeschek, C. Hoffmann, R. Philipp, P.F. Muller, R. Hackl, I. Tutto, A. Erb, B. Revaz, E. Walker, H. Berger, L. Forro. Phys. Rev. B **61**, 9752 (2000).
- [12] C. Trallero-Giner, A. Cantarero, M. Cardona, M. Mora. Phys. Rev. B **45**, 6601 (1992).
- [13] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП, **46**, 439, (2012).
- [14] B.S. Shastry, B.I. Shraiman. Phys. Rev. Lett. **65**, 1068 (1990).
- [15] L.M. Falicov, J.C. Kimball. Phys. Rev. Lett. **22**, 997 (1969).
- [16] J.K. Freericks, T.P. Devereaux. Phys. Rev. B **64**, 125 110 (2001).
- [17] J.K. Freericks, T.P. Devereaux, R. Bulla. Phys. Rev. B **64**, 233 114, (2001).
- [18] X.-B. Chen. J. Korean Phys. Soc. **58**, 1, 100 (2011).
- [19] Р.Р. Андроненко, И.Н. Гончарук, В.Ю. Давыдов, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **36**, 2082, (1994).
- [20] P. Schilbe, D. Maurer. Mater. Sci. Eng. A **370**, 449 (2004).
- [21] F. Slakey, M.V. Klein, J.P. Rice, D.M. Ginsberg. Phys. Rev. B **42**, 2643 (1990).
- [22] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi. Phys. Rev. B **41**, 4993 (1990).
- [23] T.C. Koethe, Z. Hu, M.W. Haverkort, C. Schüßler-Langeheine, F. Venturini, N.B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. Phys. Rev. Lett. **97**, 116 402(1) (2006).
- [24] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **46**, 1194 (2012).
- [25] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП, **45**, 1197, (2011).
- [26] E.U. Donev, R. Lopez, L.C. Feldman, R.F. Haglund. Nano Lett. **9**, 2, 702 (2009).
- [27] Hyun-Tak Kim, Yong-Wook Lee, Bong-Jun Kim, Byung-Gyu Chae, Sun Jin Yun, Kwang-Yong Kang, Kang-Jeon Han, Ki-Ju Yee, Yong-Sik Lim Cond-mat/0608085 **1** (2006).
- [28] A.C. Jones, S. Berweger, J. Wei, D. Cobden, M.B. Raschke. Nano Lett. **10**, 1574, (2010).
- [29] U. Fano. Nuovo Cimento **12**, 154, (1935).
- [30] U. Fano. Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [31] Y.S. Joe, A.M. Satanin, C.S. Kim. Phys. Scripta **74**, 259 (2006).
- [32] A.E. Miroshnichenko, S.F. Mingaleev, S. Flach, Yu.S. Kivshar. Phys. Rev. E **71**, 036 626 (2005).
- [33] C. Kubler, H. Ehrke, R. Huber, R. Lopez, A. Halabica, R.F. Haglund, Jr., A. Leitenstorfer. Phys. Rev. Lett. **99**, 116 401 (2007).
- [34] R.S. Mulliken. Spectroscopy, molecular orbitals and chemical bonding. Nobel Lectures (1966). P. 131–160.
- [35] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **54**, 562 (2012).