

Фазовый переход и корреляционные эффекты в диоксиде ванадия

А. В. Ильинский, О. Е. Квашенкина, Е. Б. Шадрин

ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
тел: (812) 292-71-38, эл.почта: westolja@mail.ru

В настоящей работе детально и последовательно излагается концепция механизма фазового перехода (ФП) в диоксиде ванадия, справедливость которого обоснована результатами последнего десятилетия и полученными нами новыми экспериментальными результатами. Диоксид ванадия – материал, испытывающий ФП первого рода из моноклинной в тетрагональную фазу (переход полупроводник-металл), который в монокристаллах наблюдается при температуре $T_c=68^\circ\text{C}$ (340К).

При температуре $T < T_c=68^\circ\text{C}$ диоксид ванадия является полупроводником. Это обстоятельство заставляет усложнить квантовомеханическую схему одномерной цепочки водородоподобных атомов, отказавшись от идеи жесткой цепочки. Так, согласно данным рентгеноструктурного анализа [1], при $T < T_c$ соседние атомы ванадия попарно сближаются, объединяя в σ -связь свои единственные свободные электроны на d-орбиталях и образуя устойчивые пары ионов (одна пара на элементарную ячейку). Этим они искажают кристаллическую решетку, понижая ее симметрию от тетрагональной до моноклинной. Вследствие такого структурного перехода - перехода Пайерлса - в электронном спектре образуется щель. При этом $3d| |$ -зона распадается на две подзоны, каждая из которых содержит половину количества уровней исходной $d| |$ - зоны. Нижняя подзона оказывается практически полностью заполненной электронами, верхняя – практически пустой (с точностью до термического заброса через щель). Вследствие этого кристалл VO_2 становится полупроводником. В подобном образом усложненной схеме VO_2 при любых температурах должен оставаться полупроводником. Однако эксперимент говорит, что VO_2 при $T > 68^\circ\text{C}$ вновь становится металлом. Поэтому задача описания ФП усложняется, например, путем привлечения идеи Мотта о необходимости учета взаимодействия электронов между собой. Строгое решение многочастичной задачи весьма сложно, но выполненные в самое последнее время компьютерные расчеты в рамках $G_0W_0+\text{COHSEX}$ – приближения [2] показывают, что вблизи уровня Ферми в энергетическом спектре $3d$ -электронов VO_2 возможно образование щели, ширина которой зависит от степени заполнения разрешенных зон

электронами, однако сам ФП не описан. Этот существующий в данное время теоретический пробел предлагается восполнить для VO_2 описываемой ниже качественной картиной.

В диоксиде ванадия корреляционные эффекты приводят к опусканию π^* -зоны при нагреве образца по мере ее заполнения электронами [2]. При этом возникает положительная обратная связь между шириной щели и заселенностью зон: уменьшающаяся щель способствует увеличению темпа термической генерации электронов в π^* -зону, которая в свою очередь уменьшает щель. Тем не менее, термические «хвосты» фермиевского распределения электронов по уровням энергии, являясь малыми, не были бы способны, несмотря на уменьшение щели, вызвать разрушение критического количества димеров, необходимого для совершения структурного ФП. Однако известно, что корреляционное взаимодействие между электронами существенно расширяет «хвосты» распределения электронов по уровням энергии, уменьшая величину скачка функции распределения на уровне Ферми (называемым скачком Мигдала [3]). Действие этих факторов резко облегчает разрушение димеров, эффективно выкачивая из них электроны σ -связей, принадлежащих нижней $d_{||}$ -подзоне. Таким образом, в данной модели электронный переход Мотта является первичным, и именно он инициирует структурный ФП полупроводник-металл.

Справедливость изложенной концепции подтверждена экспериментально. Утверждение о первичной роли электронного перехода по отношению к структурному обосновано нами методом отдельного воздействия на энергетическое положение π^* -зоны и нижней $d_{||}$ -подзоны путем селективного заполнения π^* -зоны электронами доноров. А именно, легирование пленок VO_2 водородом сильно влияет на положение π^* -зоны и, тем самым, на температуру ФП, понижая ее на $10\text{-}15^\circ\text{C}$. Интерпретация приведенных результатов, следующая. Заполнение π^* -зоны электронами доноров приводит к уменьшению энергетической щели и, тем самым, облегчает достижение при нагреве критической концентрации разрушенных димеров, что понижает критическую температуру структурного ФП. При этом возросшая концентрация свободных электронов в π^* -зоне увеличивает стартовый уровень коэффициента отражения полупроводниковой фазы, что приводит к уменьшению скачка коэффициента отражения при переходе в металлическую фазу, обладающую предельным для данного материала коэффициентом отражения.

Литература

1. Bruckner, A-V, W Vanadiumdioxide. Academy-Verlag, Berlin, (1983).
2. Jiang, H. Phys.Rev. B, 82, (2010).

3. С.В.Вонсовский. Квантовая физика твердого тела. М., Наука.(1983).