

30, 31, 32 ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ – ИЗОЛЯТОР В V_2O_3
В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

К.А.Валиев, Ю.В.Копеев, В.Г.Мокеров,
А.В.Раков, С.Г.Соловьев

Наиболее интересными особенностями физических свойств V_2O_3 являются фазовый переход изолятор – металл при $T = 150^\circ\text{K}$ и аномалия температурной зависимости электропроводности вблизи 530°K [1]. Недавно появилось сообщение о переходе металл – изолятор в V_2O_3 с примесью хрома при вариации концентрации Cr и давления [2].

Нами обнаружен аналогичный фазовый переход металл – изолятор при воздействии электрического поля на кристалл V_2O_3 . Исследование влияния электрического поля на свойства V_2O_3 проводилось методом электроотражения (ЭО) [3]. Спектры ЭО измерялись в интервале энергий фотонов $1,1 \leq \hbar\omega \leq 6,0$ эв при различных температурах $300^\circ \leq T \leq 360^\circ\text{K}$. Для сравнения регистрировался спектр обычного отражения $R(\hbar\omega)$ в области $0,5 \leq \hbar\omega \leq 6,0$ эв (рис. 1).

Как видно из рис. 1, пики ЭО заметно сдвигаются по шкале $\hbar\omega$ при изменении постоянного смещения $U_{\text{п}}$, но интенсивность спектра ЭО мало зависит от $U_{\text{п}}$ для $U_{\text{п}} < 1,7$ в. Большая амплитуда сигнала и сдвиги пиков ЭО резко отличаются от соответствующих значений для типичных полупроводников [3], но на-

ходятся в согласии со спектрами ЭО сегнетоэлектриков выше и ниже точки Кюри [4]. Некоторое несоответствие структуры спектров ЭО и $R(\hbar\omega)$ на рис. 1 при $U_{\Pi} = 0$ очевидно связано со сдвигом зон в электрическом поле поверхностного барьера. Для значений $U_{\Pi} \geq 1,8$ в спектрах ЭО резко возрастает амплитуда

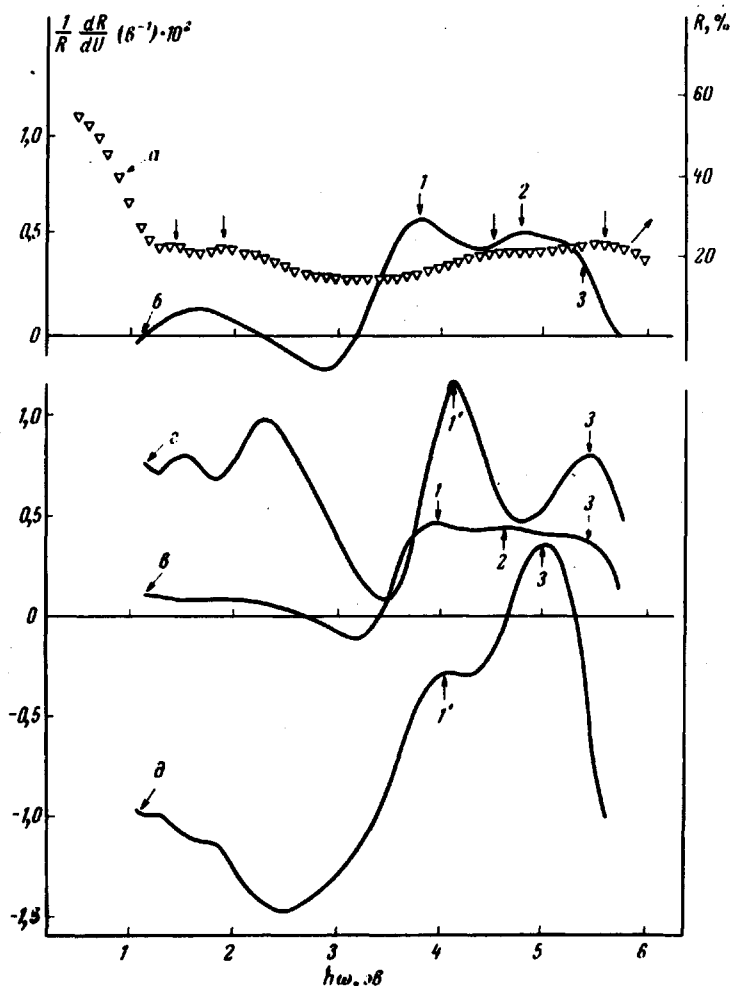


Рис. 1. Спектральное распределение $R(\hbar\omega)$ и ЭО монокристаллов V_2O_3 при $T = 300^\circ K$: а - $R(\hbar\omega)$; б - спектр ЭО при $U_{\Pi} = 0$; в - спектр ЭО при $U_{\Pi} = 1,6$ в; г - спектр ЭО при $U_{\Pi} = 2,2$ в; д - спектр ЭО при $U_{\Pi} = 2,6$ в

dR/RdU в области $\hbar\omega < 2,5$ эв и существенно увеличиваются сдвиги пиков $\Delta\hbar\omega$ в области $\hbar\omega > 2,5$ эв. Так изменение U_{Π} на 0,1 в вблизи $U_{\Pi} = 2$ в дает $\Delta\hbar\omega = 0,18$ эв, тогда как при $0 \leq U_{\Pi} \leq 1,7$ в соответствующий сдвиг составляет всего лишь 0,025 эв. Около $U_{\Pi} = 1,8$ в пики 1 и 2 (рис. 1) сливаются в один и с дальнейшим ростом число пиков остается постоянным ($\hbar\omega > 3$ эв).

На рис. 2, б представлена зависимость интервала $\Delta\hbar\omega$ между пиками 1' и 3 от U_{Π} . Наиболее резкое изменение амплитуды сигнала ЭО при увеличении U_{Π} наблюдается для $\hbar\omega \leq 2,5$ эв (см. рис. 1 и 2). Если при $U_{\Pi} < 1,8$ в амплитуда

ЭО практически не зависит от U_{Π} , то вблизи $U_{\Pi} = 2 \text{ в}$ она возрастает почти на порядок в узком интервале $\Delta U_{\Pi} = 0,1 \text{ в}$. Следует отметить, что при значениях U_{Π} , соответствующих аномальному изменению dR/RdU , резко возрастает переменное напряжение на ячейке с электролитом (рис. 2, в). Это свидетельствует о скачке сопротивления поверхностного слоя V_2O_5 .

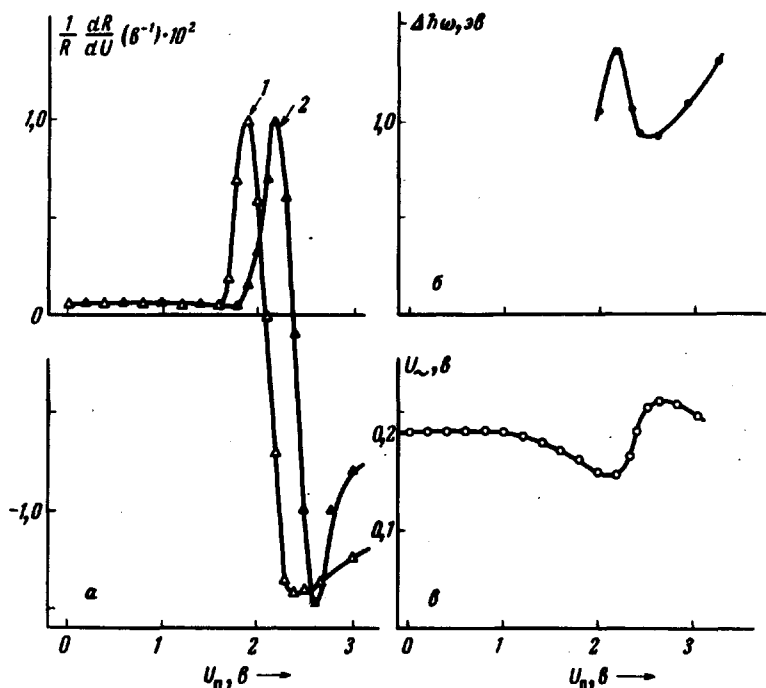


Рис. 2. Зависимость амплитуды сигнала ЭО, интервала между пиками 1' и 3 ($\Delta h\omega$) и амплитуды переменного напряжения U на ячейке с электролитом от постоянного смещения U_{Π} :

$a - \frac{1}{R} \frac{dR}{dU}$ при $h\omega = 2,2 \text{ эВ}$ для $T = 360^\circ\text{K}$ (кривая 1) и

$T = 300^\circ\text{K}$ (кривая 2); $b -$ зависимость $\Delta h\omega$ (пики 1' и 3) от U_{Π} при $T = 300^\circ\text{K}$; $в -$ зависимость U от U_{Π} при $T = 300^\circ\text{K}$

Полученные результаты позволяют предположить, что в этой области U_{Π} имеет место фазовый переход металл — изолятор, который наблюдался в [2] для V_2O_5 с примесью хрома при изменении давления и температуры. Как видно из рис. 2, а при повышении температуры аномалия $R^{-1}dR/dU$ сдвигается в сторону меньших U_{Π} . Это соответствует тому, что изоляторная фаза является высокотемпературной, как и в [2], а действие электрического поля аналогично расширению кристалла (отрицательное давление).

Рассмотрим более подробно зависимость $R^{-1}dR/dU = f(U_{\Pi})$. Амплитуда сигнала ЭО весьма чувствительна к соотношению глубин проникновения света и электрического поля. Поле управляется только часть отраженного света:

$$R_{\text{эф}} \sim \rho d_0, \quad (1)$$

где ρ — коэффициент отражения, отнесенный к единице толщины поверхностного слоя; d_0 — глубина проникновения электрического поля. Так как вольт-амперная характеристика системы электролит — V_2O_3 имеет обычный диодный вид, то по-видимому, в этом случае применима модель барьера Шоттки. Тогда глубина проникновения поля $d_0 \sim \sqrt{\epsilon/N}$, где ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость, N — концентрация свободных носителей. Подставляя в (1) значение d_0 и дифференцируя, получим:

$$\frac{1}{\rho} \frac{dR}{dU} \sim \sqrt{\frac{\epsilon}{N}} \left[\frac{1}{2\epsilon} \frac{d\epsilon}{dU} - \frac{1}{2N} \frac{dN}{dU} + \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dU} \right]. \quad (2)$$

В обычных полупроводниках ϵ не зависит, а N слабо зависит от внешнего поля и первый и второй члены в (2) не дают вклада в $\mathcal{R}O$. Однако, эти члены могут оказаться существенными, если $\epsilon = \epsilon(U)$ например, в случае сегнетоэлектриков и $N = N(U)$, при переходе металл — изолятор под действием электрического поля. Скачок $N(U)$ при фазовом переходе приведет только к всплеску амплитуды $\mathcal{R}O$ при $U_{\Pi} = U_{\text{крит}}$, но не даст изменения знака.

Аномальная зависимость $R^{-1}dR/dU = f(U_{\Pi})$ может быть объяснена, если $\epsilon(U_{\Pi})$ в интервале изменений U_{Π} проходит через максимум. Тогда наблюдаемый ход амплитуды $\mathcal{R}O$ будет соответствовать характеру зависимости $d\epsilon/dU$ от U_{Π} . Наличие максимума $\epsilon(U)$ и его смещение с изменением температуры наблюдалось при фазовом переходе первого рода в сегнетоэлектрических материалах [5]. В нашем случае критическое поле также зависит от температуры (рис. 2, а). Температурное смещение аномалии $\mathcal{R}O$ соответствует случаю, когда высокотемпературная фаза сегнетоэлектрическая, а низкотемпературная пара-электрическая (антисегнетоэлектрическая) [5].

Отметим, что изменение амплитуды сигнала $\mathcal{R}O$ с увеличением U_{Π} зависит от $\hbar\omega$. По аналогии с VO_2 [6] можно предположить, что при $\hbar\omega < 2,5 \text{ эв}$ поглощение света связано с оптическими переходами между пустыми и заполненными $3d$ -подзонами, а при $\hbar\omega > 2,5 \text{ эв}$ с оптическими переходами между $2p$ -зоной кислорода и $3d$ -зоной ванадия. Согласно данным, полученным нами на VO_2 , при $\hbar\omega < 2,5 \text{ эв}$ глубина проникновения света $\ell \approx 10^{-4} \text{ см}$, а при $\hbar\omega > 2,5 \text{ эв}$ $\ell = 10^{-5} + 10^{-6} \text{ см}$. Так как для V_2O_3 $N \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, то, по-видимому, глубина проникновения поля d_0 при малых U_{Π} не превышает 10^{-6} см . Отсюда следует, что максимальное изменение сигнала $\mathcal{R}O$ должно проявиться при $\hbar\omega < 2,5 \text{ эв}$, где $d_0 \ll \ell$ (при малых U_{Π}), что и наблюдается в эксперименте.

В заключении следует отметить, что, по-видимому, обнаруженный фазовый переход в электрическом поле соответствует переходу из металлического состояния в изоляторное с одновременным переходом из несегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние. Из зависимости критического электрического поля от температуры можно предположить, что причиной перехода является сегнетоэлектрическое превращение.

Поступила в редакцию
28 мая 1970 г.

Литература

- [1] F.I.Morin . Phys. Rev. Lett., 3, 34, 1959.
 - [2] D.B.McWhan, T.M.Rice, I.P.Remeike. Phys. Rev. Lett., 23, 1384, 1969.
 - [3] K.L.Shaklee, F.H.Pollak, M.Cardona. Phys. Rev. Lett., 15, 883, 1965.
 - [4] A.Frova, P.J.Boddy. Phys. Rev., 153, 606, 1967.
 - [5] Г.С. Жданов. Физика твердого тела, Изд. Московского университета, 1962, стр. 251 – 288.
 - [6] В.Г.Мокеров, А.В.Раков. ФТТ, 11, 197, 1969.
-