

Ю. Скоренький, О. Крамар, Ю. Довгоп'ятий

Ефекти сильних електронних кореляцій в плівках оксидів ванадію

Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя, Тернопіль, Україна, skorenkyv@mtu.edu.ua

Досліджено перехід метал-діелектрик в двократно орбітально виродженій моделі квазідвовимірною матеріалу на основі плівки V_2O_3 , в якому ключову роль відіграє внутрішньоатомна кулонівська взаємодія та корельований перенос електронів, що зумовлює електрон-діркову асиметрію властивостей. З застосуванням процедури проектування в методі функцій Гріна розраховано енергетичний спектр електронів, що дозволило змоделювати зміни властивостей матеріалу під дією зовнішніх впливів - тиску, легування та змін температури.

Отримані вирази для термодинамічного потенціалу та ширини енергетичної щілини дозволяють аналізувати можливі фазові переходи в системі, залежність її характеристик від зовнішніх впливів для цього класу матеріалів з сильними електронними кореляціями.

Ключові слова: перехід метал-діелектрик, сильні електронні кореляції, енергетичний спектр.

Подано до редакції 25.11.2021; прийнято до друку 24.01.2022.

Вступ

Незважаючи на більш ніж півстолітні дослідження переходу метал-діелектрик (ПМД) та магнітних фазових переходів у чистих та легованих оксидах ванадію (див. [1] для огляду), ці сполуки останнім часом привертають значну увагу. Після першого експериментальної роботи [2], де була досліджена фазова діаграма легovanого V_2O_3 , теоретики запропонували різні моделі та механізми для пояснення електричних і магнітних властивостей цих матеріалів [3-7]. Більшість цих моделей базувалися на врахуванні механізму Мотта-Габбарда. Практично до 2000 року заповнення 3d-орбіталей V (ванадій) для різних фаз оксидів ванадію ніколи не вимірювалося прямими методами, хоча ці величини були вихідними для формулювання різних теоретичних моделей. Температури ПМД у V_2O_3 та VO_2 становлять 150 K та 200-300 K відповідно, причому ці значення в 40-20 разів менші, ніж ширини енергетичних щілин, 0,66 eV та 0,3-0.5 eV [8-11].

Нещодавно були відкриті абсолютно нові властивості цих добре вивчених сполук, що свідчать

про нові можливості застосування цих систем [3], зокрема, як тонкоплівкових пристроїв з керованими фазовими переходами. Нові експерименти показали, що спін атомів ванадію у V_2O_3 дорівнює одиниці [11] і для опису ПМД у цій сполуці потрібна модель, яка враховує орбітальне виродження енергетичних рівнів. Така модель досліджувалася в [12] у наближенні LDA + DMFT (QMC). У цій роботі отримано реалістичні критичні значення внутрішньоатомної кулонівської взаємодії U і розрахований спектр відтворює експериментальні дані, на відміну від більш простого методу LDA. Можна було б припустити, що теорія ПМД у V_2O_3 фактично завершена, однак нещодавно почалися інтенсивні дослідження наносистем для розробки нових електронних пристроїв. Нові результати, отримані для тонких плівок оксидів перехідних металів, значно підвищили інтерес до оксидів ванадію, насамперед до V_2O_3 та VO_2 . У 2010 р. була виявлена неоднорідність металічної фази на субмікронному рівні [13]. При зниженні температури в V_2O_3 , легovanому Cr, спостерігається поява металічних доменів у діелектричному середовищі,

причому показано, що застосування зовнішнього тиску стабілізує однорідну металічну фазу. Вплив структурного безладу у V_2O_3 та VO_2 досліджувався в [14] шляхом опромінення зразків іонами кисню. При незначному опроміненні V_2O_3 діелектрична фаза швидко переходить у металічну. На противагу цьому, у VO_2 значно (на порядок) інтенсивніше опромінення та відповідне збільшення кількості дефектів ґратки слабо впливають на поступове зниження опору діелектричного зразка. Це свідчить про те, що електронні кореляції у V_2O_3 є далекоюсяжними (магнітне впорядкування), а у VO_2 - локальними (мтт-габбардівськими). Відзначимо, що ПМД у VO_2 ніколи не пояснювався на основі механізму Мотта-Габбарда через одночасний структурний фазовий перехід. У недавній експериментальній роботі [15] було показано, що в VO_2 під час ПМД спочатку з'являється металічна фаза, а лише потім відбувається структурний фазовий перехід. Це можна вважати підтвердженням мтт-габбардівського характеру ПМД у VO_2 та прикладом, який доводить, що надшвидка спектроскопія дозволяє по-новому зрозуміти складні процеси, пов'язані з ПМД. Поряд з експериментальними роботами було проведено багато теоретичних досліджень, які намагалися пояснити нові експериментальні особливості ПМД в оксидах ванадію. Наприклад, у [16] розглянуто

модифіковану вироджену модель Габбарда, що дозволяє досліджувати ПМД, індукований електричним полем. У цій роботі показано можливість існування проміжної метастабільної металічної фази. Також слід окремо виділити роботу [17], в якій методом керованої епітаксильної деформації стабілізувалися електронні та оптичні властивості тонких плівок чистого та легovanого хромом V_2O_3 у проміжних станах між металічною та діелектричною фазами (що неможливо реалізувати у об'ємних зразках). Параметр сталості ґратки в площині настроювався для контролю властивостей матеріалу. Ці результати відкривають нові перспективи для створення електронних пристроїв на основі вузькозонних мтт-габбардівських систем.

I. Модельний Гамільтоніан для плівки оксиду ванадію

У частковому випадку двократно орбітально виродженої моделі [18, 19], яка враховує істотні особливості вузьких енергетичних зон та придатна для опису d-електронної підсистеми ванадію, гамільтоніан має вигляд:

$$H = (E_d - \mu) \sum_{i\gamma\sigma} c_{i\gamma\sigma}^+ c_{i\gamma\sigma} + U \sum_{i\gamma} n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma\downarrow} + U' \sum_{i\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} + (U' - J_H) \sum_{i\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} + \sum_{ij\gamma\sigma} \left(t_{ij}(n, \bar{u}) + t_{ij}^a (n_{i\gamma\bar{\sigma}} + n_{j\gamma\bar{\sigma}}) + t_{ij}^b (n_{i\gamma\bar{\sigma}} + n_{j\gamma\bar{\sigma}}) \right) c_{i\gamma\sigma}^+ c_{j\gamma\sigma} + \sum_{\bar{q}f} \hbar\omega_f(\bar{q}) b_{\bar{q}f}^+ b_{\bar{q}f} + \frac{1}{2} N V_0 C \bar{u}^2 \quad (1)$$

Енергетичні параметри моделі та відповідні процеси проілюстровані на рис. 1. Атоми кисню не показані, однак відзначимо, що перестрибування електронів між іонами ванадію в ґратці V_2O_3 опосередковуються вузлами кисню, тому параметри перестрибування неявно включають перекриття хвильових функцій на вузлах V та O і можуть істотно вплинути на структурний безлад. Позначення у гамільтоніані відповідають стандартному представленню наближення вторинного квантування [20], де c - оператори народження та знищення електрона зі спіном σ на орбіталі γ (α чи β) даного вузла, $n_{i\gamma\sigma} = c_{i\gamma\sigma}^+ c_{i\gamma\sigma}$ оператор числа електронів та b - оператори народження та знищення фононів. У випадку двократно орбітально виродженої зони доцільно ввести три різні енергетичні параметри кореляції електронів на вузлі [18], зокрема U описує енергію кулонівського відштовхування двох електронів з протилежними спінами на тій самій орбіталі, U' описує кулонівське відштовхування двох електронів з протилежними спінами в різних орбітальних станах та найнижча за енергією гундівська двійка з двома електронами з однаковим спіном на різних орбіталах має енергію $U' - J_H$, де J_H параметр гундівської обмінної взаємодії. Зонний інтеграл переносу є концентраційно залежним внаслідок врахування корельованого переносу електронів, причому особливістю двократно виродженої моделі є наявність двох додаткових

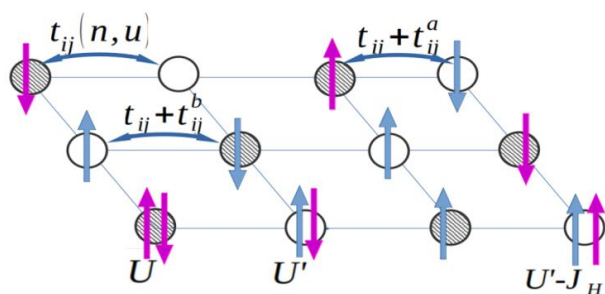


Рис. 1. Двовимірна ґратка атомів V з можливими електронними конфігураціями вузлів та різними інтегралами переносу, залежними від зайнятості вузла.

механізмів такого переносу [18]. На відміну від раніше використаних моделей електронної підсистеми з орбітальним виродженням, тут ми пов'язуємо електронну підсистему з фононою через інтеграл перестрибування, що залежить від деформації:

$$t_{ij}(n, u) = t_{ij} \left(1 + \frac{BV_0}{2w} \bar{u} \right) \quad (2)$$

де $2w$ - незбурена ширина зони ($w = z|t_k(n)|$), перенормована процесами корельованого переносу [20], B - характеристична константа для відповідної сполуки та V_0 - об'єм кристалічної комірки. Електрон-фононна взаємодія відіграє важливу роль у

динаміці сильно корельованих електронних систем, як показали дослідження моделі Хаббарда-Гольштейна. Необхідно мінімізувати енергію системи щодо параметрів ґратки з врахуванням її пружної енергії (останній член у гамільтоніані).

Середнє значення параметра деформації ґратки u розраховується самоузгоджено на основі мінімізації термодинамічного потенціалу Гіббса

$$G = F + PV = F + NPV_0(1 + \bar{u}), \quad (3)$$

де F позначає вільну енергію. На основі виразу $dF/du = \langle dH/du \rangle$ отримуємо

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial u} \right\rangle + NpV_0 = 0. \quad (4)$$

Враховуючи, що $au = \tau pV_0$, для рівноважного значення параметра деформації ґратки маємо

$$\bar{u} = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{S}{N} \sum_{\bar{k}\gamma\sigma} \langle c_{\bar{k}\gamma\sigma}^+ c_{\bar{k}\sigma} \rangle + \frac{BV_0}{2w} \frac{1}{N} \sum_{\bar{k}\sigma} t_{\bar{k}} \langle c_{\bar{k}\gamma\sigma}^+ c_{\bar{k}\gamma\sigma} \rangle \right) - \frac{PV_0}{CV_0} \quad (5)$$

де середні

$$\langle c_{\bar{k}\gamma\sigma}^+ c_{\bar{k}\gamma\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dE J(E) = \sum_{\bar{k}} \int_{-\infty}^{\infty} dE J_{\bar{k}}(E) \quad (6)$$

визначаються спектральною густиною $J(E)$ одноелектронної функції Гріна. Для дослідження індукованого деформацією ПМД, необхідно розрахувати функції Гріна та енергетичні спектри як для стану парамагнітного металу (ПМ або РМ на рисунках), так і для антиферомагнітного діелектрика (АФД або АГІ на рисунках). Нижче обмежимося розглядом низькоенергетичного сектору моделі, таким чином фактично виключаючи високоенергетичні стани вузлів ґратки.

II. Результати та обговорення

2.1 Енергетичні спектри для фаз АФД та ПМ

Для розрахунку одно електронної функції Гріна використано стандартний підхід з використанням рівняння руху

$$E \langle \langle c_{p\gamma\uparrow}^+ \rangle \rangle = \frac{\delta_{pp'}}{2\pi} + \langle \langle c_{p'\uparrow}^+ \rangle \rangle, \quad (7)$$

в якому застосовано варіант методики проектування [20] для отримання замкнутої системи рівнянь

$$[c_{p\gamma\uparrow}; \sum_{ij\gamma\sigma} t_{ij}^{ef} c_{i\gamma\sigma}^+ c_{j\gamma\sigma}] = \sum_l \varepsilon_{pl} c_{l\gamma\uparrow} + \sum_l \xi_{pr} c_{r\gamma\uparrow} \quad (8)$$

причому доданки, що описують трансляційні процеси, опрацьовані в ідеології середнього поля

$$t_{ij}^{ef} = t_{ij}(n, \bar{u}) + 2t_{ij}^a n_{\bar{\gamma}\sigma} + 2t_{ij}^b n_{\gamma\bar{\sigma}} \quad (9)$$

$$E_{1,2}^{\gamma\sigma} = -\mu + \frac{1}{2}(U' - J_H)n_{\bar{\gamma}\sigma} + \frac{1}{2}\varepsilon_{\bar{k}} + \frac{1}{2}\xi_{\bar{k}} \mp \frac{1}{2}\sqrt{\left((U' - J_H)n_{\gamma\sigma} + \varepsilon_{\bar{k}} + \xi_{\bar{k}}\right)^2 + 4\varepsilon_{\bar{k}}\xi_{\bar{k}}}. \quad (11)$$

Коли під зовнішнім впливом енергетична щільність закривається, для металічного парамагнетика зонний спектр має вигляд

$$E^{\gamma\sigma} = -\mu + \frac{1}{2}(U' - J_H)n_{\bar{\gamma}\sigma} + t_{\bar{k}}^{ef}(n, \bar{u}). \quad (12)$$

У точці переходу метал-діелектрик змінюються енергетичний спектр, намагніченості підґраток, магнітна сприйнятливості, провідність, однак у даній роботі ми здійснюємо лише перевірку життєздатності підходу та досліджуємо умови закриття енергетичної щільності, залишаючи більш детальне обговорення для

Тут t_{ij}^{ef} – ефективний концентраційно- та деформаційнозалежний інтеграл переносу, введений для забезпечення розрахунку проєкційних коефіцієнтів $\varepsilon_{pl}, \xi_{pr}$ за методикою роботи [20]. Обґрунтування застосування вищевказаної процедури проектування полягає в наступному. У V_2O_3 перехід від високотемпературної фази ПМ до низькотемпературної фази АФД супроводжується появою альтернативних підґраток з протилежними проєкціями більшості спінів (їх вузли показані на рис. 1 у вигляді відкритих або заштрихованих кіл). Зворотний перехід може бути викликаний зовнішнім тиском або хімічним легуванням. Таким чином, фізично відмінні процеси перестрибування електронів з одного з двох можливих орбітальних станів (показаних стрілками різних кольорів на рис. 1) до відповідної орбіталі найближчого сусіднього вузла в півці V_2O_3 (з переважаючою протилежною орієнтацією спінів) або до наступного найближчого сусіда (з переважаючою паралельною орієнтацією спінів) мають бути представлені різними коефіцієнтами проектування [21, 22]. Для обчислення хімічного потенціалу зафіксуємо концентрацію електронів

$$\frac{1}{N} \sum_{i\gamma} (\langle c_{i\gamma\uparrow}^+ c_{i\gamma\uparrow} \rangle + \langle c_{i\gamma\downarrow}^+ c_{i\gamma\downarrow} \rangle) = n. \quad (10)$$

У підсумку квазічастинковий енергетичний спектр нижче температури переходу має вигляд

наступного дослідження.

2.2 Деформація решітки та перехід метал-діелектрик

Стиснення ґратки під впливом зовнішнього тиску або при хімічному легуванні є важливим для індукування переходу, який змінює як характеристики провідності, так і магнітну природу сполуки. Для чисельного розрахунку та прискорення обчислень використовувалася модельна прямокутна густина електронних станів, хоча для таких квазідвовимірних систем, в принципі, доступні і

більш реалістичні форми густин станів. Це обмеження, однак, не впливає на обґрунтованість наших висновків, оскільки критерій щільності використовується для виявлення точки переходу, яка є досить нечутливою до форми густини станів [23].

Виявлено, що деформація ґратки u слабо залежить від зміни прикладеного тиску та експоненціально зростає поблизу до точки переходу. Разом з тим навіть невелика зміна сталої ґратки може викликати перехід і повністю перебудувати одноелектронний енергетичний спектр.

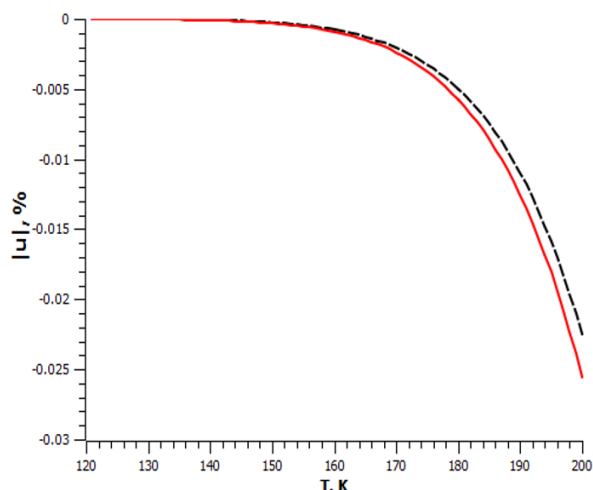


Рис. 2. Деформація ґратки як функція прикладеного зовнішнього тиску. Верхня крива (пунктирна чорна лінія) відповідає $pV_0/w=2$, нижня (суцільна червона лінія) – побудована для випадку $pV_0/w=2.1$

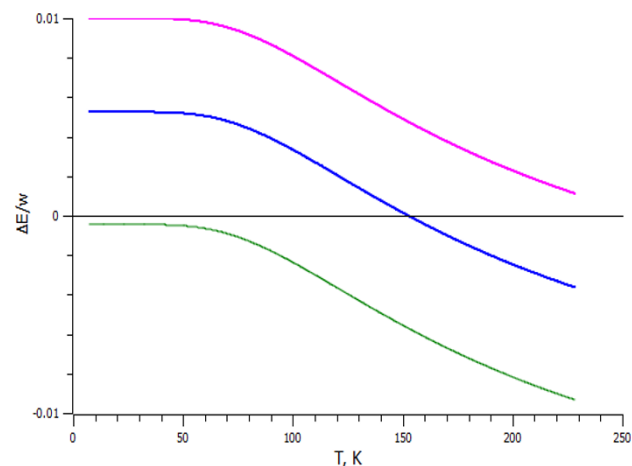


Рис. 3. Температурні залежності енергетичної щільності у спектрі. Верхня крива відповідає випадку $pV_0/w=2$, середня крива побудована для $pV_0/w=2.05$, нижня – $pV_0/w=2.1$.

Температурні залежності енергетичної щільності в спектрі наведені на рис. 3 для близьких значень зовнішнього тиску. Варто відзначити, що наш підхід дозволяє відтворити три різні режими. Верхня крива відповідає антиферомагнітному стану з енергетичною щільною; середня відповідає переходу, а нижня крива (з від'ємними значеннями, що означає відсутність щільності в спектрі) відповідає стану металічного парамагнетика.

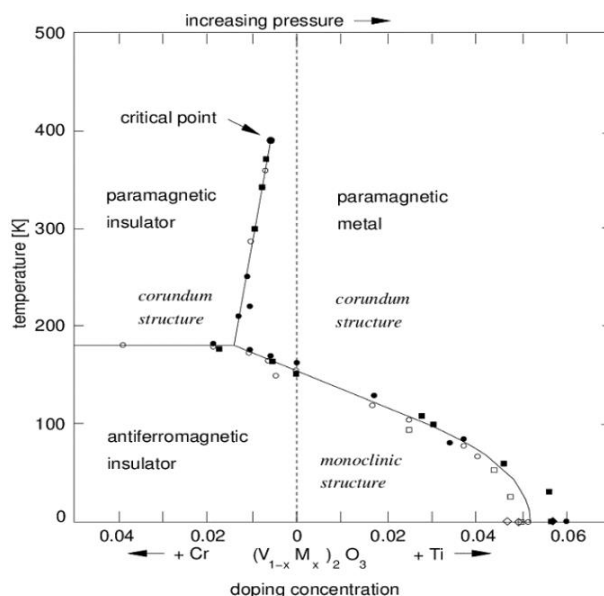


Рис. 4. Експериментальна фазова діаграма з роботи [24].

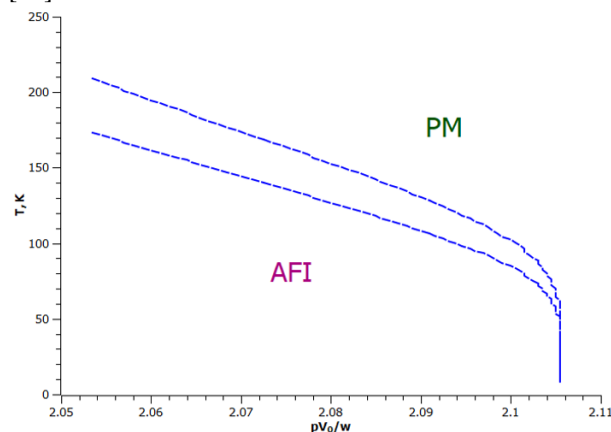


Рис. 5. Межі фаз ПМ/АФД, розраховані в рамках розглянутої моделі.

На рис. 5 показана отримана фазова діаграма переходу зі стану антиферомагнітного діелектрика (АФІ) у фазу парамагнітного металу (ПМ) із широкими межами перехідної області через певну невизначеність експериментальних даних для параметрів моделі, які ми використовували. Для порівняння на рис.4. наведена експериментальна фазова діаграма з роботи [24]. На цих діаграмах можна побачити якісне узгодження меж фаз ПМ/АФД (PM/AFI).

Висновки

У двократно виродженій моделі сильно корельованої електронної системи процедура проектування дозволяє описати переходи метал-діелектрик, а також стабілізацію магнітного впорядкування в узагальненій моделі Габбарда (з електронно-дірковою асиметрією). Існує важлива відмінність цієї моделі від невиродженої, а саме - найнижча енергія двійкової конфігурації в стані гундівського спінового триплету, що значно зменшує енергетичну вигоду від наявності альтернативних

антиферомагнітних підґраток, якщо перенос наростає при підвищенні температури.

Наші результати підтверджують висновки роботи [18], які відкривають нові перспективи використання інженерії деформації ґратки для розробки нових електронних пристроїв. Отримана фазова діаграма дозволяє якісно пояснити перехід, тому запропонована модель може послужити основою для більш детальних досліджень.

Скорецький Юрій - завідувач кафедри фізики Тернопільського національного технічного університету;
Крамар Олександр - доцент кафедри фізики Тернопільського національного технічного університету;
Довгоп'ятий Юрій - асистент кафедри фізики Тернопільського національного технічного університету.

- [1] P.A. Metcalf et al, Thin Solid Films 515(7-8), 3421 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.003>.
- [2] D.B. McWhan, J.P. Remeika, Phys. Rev. B 2, 3734 (1970); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.3734>.
- [3] J.B. Goodenough, Annu. Rev. Mater. Sci. 1, 101 (1971); <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.01.080171.000533>.
- [4] W.F. Brinkman and T.M. Rice, Phys. Rev. B 2, 4302 (1970); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.4302>.
- [5] C. Castellani et al, Phys. Rev. B 18, 4945 (1978); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.4945>.
- [6] N.F. Mott, Metal-insulator transition (Pergamon Press Ltd, 1979).
- [7] M.J. Rozenberg et al, Phys. Rev. Lett. 75, 105 (1995); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.105>.
- [8] G. A. Thomas et al, Phys. Rev. Lett. 73, 1529 (1994); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1529>.
- [9] H. Kuwamoto, J. M. Honig, J. Appl. Phys. Rev. B 22, 2626 (1980); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.2626>.
- [10] K.E. Smith, V.E. Henrich, Phys. Rev. B 50, 1382 (1994); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.1382>.
- [11] J.-H. Park et al, Phys. Rev. B 61, 11506 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11506>.
- [12] K. Held et al, Phys. Rev. Lett. 86, 5345 (2001); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5345>.
- [13] S. Lupi et al, Nat Commun 1, 105 (2010); <https://doi.org/10.1038/ncomms1109>.
- [14] J.G. Ramirez et al, Phys. Rev. B 91, 205123 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.205123>.
- [15] Hyun-Tak Kim et al, Phys. Rev. Lett. 97, 266401 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.266401>.
- [16] G. Mazza, A. Amaricci, M. Capone, M. Fabrizio, Phys. Rev. Lett. 117, 176401 (2016); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.176401>.
- [17] P. Homm et al, APL Materials. 9, 021116 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0035865>.
- [18] L. Didukh, V. Hankevych, O. Kramar, Yu. Skorenkyy, J. Phys.: Condens. Matter, 14(4), 827 (2002); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/4/315>.
- [19] Yu. Skorenkyy, O. Kramar, Yu. Dovyhopaty, Condens. Matter Phys. 23, 43714 (2020); <https://doi.org/10.5488/CMP.23.43714>.
- [20] L. Didukh, Yu. Skorenkyy, O. Kramar, Condens. Matter Phys. 11(3), 443 (2008); <https://doi.org/10.5488/CMP.11.3.443>.
- [21] Yu. Skorenkyy, O. Kramar, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 639(1), 24 (2016); <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254507>.
- [22] Yu. Skorenkyy, O. Kramar, Condens. Matter Phys. 9(1), 61 (2006); <https://doi.org/10.5488/CMP.9.1.161>.
- [23] L. Didukh, O. Kramar, Fizika Nizkikh Temperatur (Kharkov), 28(1), 42 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1449182>.
- [24] G. Keller et al, Phys. Rev. B 70, 205116 (2004); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205116>.

Yu. Skorenkyy, O. Kramar, Yu. Dovyhopaty

Strong correlation effects in vanadium oxide films

Ternopil Ivan Puluji National Technical University, Ternopil, Ukraine, skorenkyy@mtu.edu.ua

In the present work the metal-insulator transition in doubly orbitally degenerated model of quasi-two-dimensional material based on V_2O_3 film, in which a crucial role is played by on-site Coulomb interaction and correlated hopping of electrons, has been investigated. With use of a projection procedure in the Green function method the energy spectrum of electrons has been calculated to model variations of the material properties at the temperature changes, the external pressure application and doping.

The obtained expressions for thermodynamic potential and the energy gap widths allow analyzing the possible phase transitions in a system, the dependency of characteristics on the external actions for this strongly correlated material.

Keywords: Metal-Insulator Transition, Strong Electron Correlations, Energy Spectrum.