

На правах рукописи



Квашенкина Ольга Евгеньевна

**КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ПРИРОДА МОТТ-ПАЙЕРЛСОВСКОГО  
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ИЗОЛЯТОР – МЕТАЛЛ В ДИОКСИДЕ  
ВАНАДИЯ**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2013г.

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук, профессор **Шадрин Евгений Борисович** *главный научный сотрудник, зав.лабораторией физики фазовых переходов в твердых телах ФТИ им.А.Ф.Иоффе.*

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, профессор **Сидоров Александр Иванович**, *старший научный сотрудник, НИИ нанофотоники и оптоинформатики СПбГУ ИТМО*  
(специальность: 01.04.05).

доктор физико-математических наук, профессор **Федоров Дмитрий Леонидович**, *декан факультета мехатроники и управления БГТУ «ВОЕНМЕХ»*  
(специальность: 01.04.07).

**Ведущая организация:** Санкт-Петербургский Государственный Университет

Защита состоится « 16 » мая 2013 г. в 14.00 часов на заседании совета Д. 212.229.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ФГБОУ ВПО Санкт – Петербургском государственном политехническом университете ( 195251, Россия, г. Санкт – Петербург, ул. Политехническая, д.29, корп. 4а, ауд.305).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО Санкт – Петербургского государственного политехнического университета (195251, Россия, г. Санкт – Петербург, ул. Политехническая, д.29, корп. 4а, ауд.305).

Автореферат разослан « 10 » апреля 2013 г.

Ученый секретарь совета  
д.т.н., профессор



Коротков А.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Настоящая диссертация посвящена исследованию физических явлений, происходящих при фазовом переходе изолятор - металл в диоксиде ванадия ( $\text{VO}_2$ ). В диссертации представлены результаты экспериментальных исследований, проведенных в Санкт-Петербургском Государственном Политехническом Университете и Физико-Техническом Институте имени А.И. Иоффе РАН в 2008 – 2012 годах.

### Введение

Диоксид ванадия – материал, испытывающий фазовый переход изолятор - металл (ФПИМ), который в монокристаллах совершается при температуре  $T_c=340$  К ( $67^\circ\text{C}$ ). Данный фазовый переход, согласно устоявшейся точке зрения, является переходом первого рода со «скрытой» теплотой перехода 4190 Дж/моль или 1000 кал/моль. При фазовом переходе изолятор-металл испытывают скачки как оптические, так и электрические константы материала. Так показатель преломления меняется от 2,5 в изолирующей фазе до 2,0 в металлической фазе на длине волны 1,06 мкм. Показатель поглощения меняется от 0,2 до 0,4. Максимальный скачок электропроводности при фазовом переходе для монокристаллов составляет  $10^5$ .

При температуре, большей  $T_c = 340$  К, материал обладает металлической проводимостью с концентрацией основных носителей заряда (электронов) около  $10^{22}$  см<sup>-3</sup> и тетрагональной симметрией решетки типа рутила ( $D_{4h}$ ). Дрейфовая подвижность основных носителей оценивается в  $0,42$  см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>.

При температуре  $T < T_c$  диоксид ванадия обладает полупроводниковыми свойствами. Температурная зависимость проводимости носит активационный характер с энергией активации  $E_a=0,45$ эВ. Переход материала в низкотемпературную полупроводниковую фазу (в зарубежной литературе характеризуемую как изолирующую) сопровождается моноклинным искажением кристаллической структуры типа рутила, понижающим симметрию решетки до  $C_{3v}$ . В результате такого искажения величина периода элементарной кристаллической ячейки вдоль тетрагональной оси удваивается.

Несмотря на обилие экспериментального материала и серьезных теоретических усилий, к моменту начала диссертационных исследований оставался дискуссионным вопрос о том, что является движущей силой фазового перехода в  $\text{VO}_2$ , а именно, первичен ли электронный механизм перехода, вызывающий структурные изменения решетки  $\text{VO}_2$ , или, наоборот, структурные изменения являются фактором, инициирующим перестройку электронного спектра материала.

Дело в том, что к настоящему моменту не подвергается сомнению утверждение, что при высокой температуре ( $T > T_c=340$  К) диоксид ванадия должен быть 3d-металлом тетрагональной симметрии, так как структура его кристаллической решетки такова, что вдоль тетрагональной оси кристаллической решетки располагаются цепочки ионов ванадия, вдоль которых в каждой ячейке направлена одна из ветвей  $3d_{x^2-y^2}$  – орбитали. Эта орбиталь, содержит единственный свободный электрон, не участвующий в

образовании решеточного остова. Таким образом, реализуется ситуация, при которой на один атом одномерной цепочки приходится один электрон. Согласно точному решению квантовомеханической задачи для одномерной цепочки атомов, энергетический уровень, соответствующий  $3d_{x^2-y^2}$  - орбитали, размывается в зону, число уровней в которой совпадает с числом атомов цепочки и числом максимумов периодического потенциала, в котором движется электрон. При этом, согласно принципу Паули, заполняется половина всех возможных состояний  $3d$ -зоны. Отсюда следует, что по  $3d$ -состояниям должна реализоваться металлическая связь, и диоксид ванадия должен быть металлом. Однако твердо установлено, что с понижением температуры ниже некоторой критической [ $T_c=340$  К ( $67^\circ$  С)] материал переходит в изолирующую фазу с шириной щели в электронном спектре, равной 0,7 эВ.

При этом сам механизм фазового перехода изолятор-металл в диоксиде ванадия остается неясным, причем о природе данного явления в литературе существуют два взаимно исключающих друг друга мнения, а именно:

I. В соответствии с одним из них, при совершении фазового превращения в  $VO_2$  доминирует корреляционный (моттовский) механизм возникновения щели в электронном спектре с понижением температуры.

Согласно этой точке зрения, впервые высказанной Н. Мотом, с понижением температуры часть уровней энергии электронов, располагающихся над уровнем Ферми, который проходит в середине упомянутой  $3d$ -зоны, опустошается и поднимается вверх по энергии благодаря корреляционному взаимодействию между электронами. Зависимость энергетического положения зон их заселенности является типичным свойством сильно коррелированных материалов [2]. Нижняя, заполненная электронами, часть  $3d$ -зоны, расположенная под уровнем Ферми, дополнительно обогащается за счет этого процесса электронами и опускается вниз по энергии по тем же корреляционным причинам. Возникает щель в электронном спектре, называемая в литературе хаббардовской щелью.

II. В соответствии с другим мнением, в  $VO_2$  при совершении фазового превращения доминирует структурный (пайерлсовский) механизм возникновения щели в электронном спектре при понижении температуры.

А именно, с понижением температуры уменьшается амплитуда и энергия согласованных температурных колебаний атомов V вдоль цепочки, образованной системой  $3d_{x^2-y^2}$  – орбиталей этих атомов, расположенных в плоскости оснований кислородных октаэдров. Такие колебания представляют собой одномерную дыхательную фононную моду и соответствуют попарному сближению в процессе тепловых колебаний атомов ванадия, принадлежащих соседним октаэдрам. Благодаря этому  $3d_{x^2-y^2}$  – орбитали, неся на себе по одному электрону, образуют в процессе попарного сближения со своими соседями динамические  $\sigma$ -связи, разрываемые в каждом периоде фононных колебаний. При понижении температуры ниже некоторой критической величины указанные динамические  $\sigma$ -связи уже не могут быть разорваны тепловыми колебаниями из-за недостатка тепловой энергии из-за понижения температуры. В результате образуются цепочки устойчивых V-V-димеров –

систем спаренных вдоль тетрагональной оси атомов ванадия. Вдоль этой оси вдвое увеличивается постоянная решетки. Число димеров (и соответствующих им пиков периодического потенциала одномерной цепочки) оказывается в два раза меньше числа электронов в указанной одномерной цепочке, так как каждый атом ванадия содержит один незадействованный в создании кислородного каркаса 3d-электрон. Соответственно, вдвое уменьшается число разрешенных уровней энергии в d-зоне. Электроны, число которых в два раза больше числа уровней, попарно занимают разрешенные энергетические уровни и создают ситуацию, при которой все уровни разрешенной зоны оказываются занятыми. Разрешенная зона, таким образом, становится заполненной целиком. Ближайшая свободная разрешенная зона в модели одномерной цепочки, согласно квантовой механике, отделена от заполненной энергетической щелью. Отсюда следует, что электрический ток в такой системе течь не может - материал становится изолятором. Поэтому модель одномерной цепочки предписывает возникновение с понижением температуры изолятора, обусловленное спариванием атомов ванадия. Из сказанного следует, что модель Пайерлса – это модель одномерной цепочки со щелью в электронном спектре, то есть, модель изолятора, возникающего при образовании димеров. Таким образом, имеют место два противоположных подхода к решению проблемы совершения фазового перехода в  $\text{VO}_2$ .

Существуют также «комбинированные» модели протекания ФПИМ в диоксиде ванадия. В данных моделях принимаются во внимание оба вида перехода: и электронный, и структурный. Однако в этих моделях вновь предполагается, что один из типов взаимодействия играет доминирующую роль в процессе совершения фазового перехода, в результате чего они оказываются неспособными адекватно объяснить всю полноту экспериментальных фактов.

В противоположность этому в настоящей диссертационной работе показано, что при описании механизма ФПИМ в  $\text{VO}_2$  неправомерно утверждение о доминирующей роли какого-либо одного типа взаимодействия на всех этапах ФПИМ. Сказанное подчеркивает актуальность темы предлагаемой диссертационной работы.

#### **Актуальность темы:**

Актуальность темы данной работы определяется, во-первых, практически полным отсутствием к моменту начала диссертационной работы достоверной информации о деталях процесса фазового перехода изолятор-металл в диоксиде ванадия, необходимой для решения вопроса о приоритетном механизме перехода. Во-вторых, актуальность обусловлена широким использованием тонких пленок диоксида ванадия в качестве модельных объектов при изучении корреляционных взаимодействий в окисно-ванадиевых наноструктурах. В-третьих, актуальность темы связана с богатыми возможностями применения пленок диоксида ванадия как основы элементной базы оптоэлектронной аппаратуры нового поколения, для оптимизации работы которой необходима ясная картина процессов при ФПИМ.

### **Цель диссертационной работы:**

Целью данной работы явилась разработка комплексной электронно-решеточной концепции механизма фазового перехода изолятор-металл в  $\text{VO}_2$ , адекватной всей совокупности имеющихся экспериментальных данных, а также разработка методов экспериментальной проверки справедливости предлагаемой схемы.

### **Научная новизна и теоретическая значимость:**

В диссертации выдвинута и экспериментально подтверждена единая схема комплексного механизма мотт-пайерлсовского фазового перехода изолятор-металл в диоксиде ванадия.

Предложена новая математическая модель построения элементарных петель гистерезиса оптических параметров отдельных нанокристаллитов  $\text{VO}_2$  и новая математическая модель построения главной петли температурного гистерезиса отражательной способности совокупности нанокристаллитов, слагающих пленку диоксида ванадия.

Выявлен физический механизм, определяющий зависимость параметров как элементарных петель, так и главной петли гистерезиса отражательной способности пленки диоксида ванадия от степени гидрирования. В гидрированных пленках  $\text{VO}_2$  установлено существование не наблюдавшейся ранее металлической фазы моноклинной симметрии в интервале 300 – 1,6 К.

Из анализа спектров КРС получена величина корреляционной энергии электрон-электронного взаимодействия (2,9 эВ) в диоксиде ванадия.

Обнаружено существование в пленках  $\text{VO}_2$  безгистерезисных участков частных микропетель внутри главной петли гистерезиса отражательной способности.

### **Практическая значимость:**

В диссертации разработан и реализован экспериментальный метод выявления электронной составляющей комплексного фазового перехода изолятор-металл в  $\text{VO}_2$ , а также разработан и реализован экспериментальный метод селективного управления энергетическим положением электронных зон.

Кроме этого, разработан и реализован метод увеличения чувствительности газовых и термических сенсоров на базе тонких пленок диоксида ванадия, а также предложен метод повышения быстродействия окисно-ванадиевого лазерного зеркала при пассивной синхронизации мод ИК-лазеров.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1 Фазовый переход изолятор-металл (ФПИМ) в сильно коррелированном материале - диоксиде ванадия - носит комплексный электронно-решеточный характер и состоит из двух электронных и одного структурного перехода, которые взаимно инициируют друг друга в широком температурном интервале.

2 Электронная (моттовская) составляющая ФПИМ может быть выделена и изучена независимо от пайерлсовской путем интегрирования по температуре функции, описывающей температурную зависимость тангенсов углов наклона стартовых участков частных петель гистерезиса отражательной способности.

3 Гидрирование пленки  $\text{VO}_2$  позволяет стабилизировать в температурном

интервале 1,6 К - 340 К новую кристаллическую фазу с проводимостью и оптическими параметрами тетрагональной металлической фазы, но с симметрией моноклинной изолирующей фазы.

4 Явление комбинационного рассеяния света континуумом свободных сильнокоррелированных электронов адекватно описывается в VO<sub>2</sub> теорией локальной аппроксимации динамического среднего поля (LA DMFT: Local Approximation Dynamical Mean Field Theory) и дает значение энергии электрон-электронных корреляций, равное 2,9 эВ, что при сравнении с шириной  $\pi^*$ -разрешенной зоны (1,2 эВ) - указывает на преимущественно моттовский характер энергетической щели в VO<sub>2</sub>.

#### **Достоверность результатов и обоснованность выводов исследования:**

Достоверность определяется тем, что выносимые на защиту научные положения являются результатом детального анализа экспериментальных данных, полученных комплексом современных исследовательских методов.

Достоверность результатов и обоснованность выводов, полученных в ходе работы, обеспечивается также: полнотой структурной характеристики изучаемых материалов, полученных в различных условиях синтеза; использованием современных экспериментальных методик структурных и оптических исследований; воспроизводимостью результатов при сравнительном анализе свойств материалов в различных структурных состояниях; совпадением там, где это возможно, результатов исследований с литературными данными; интерпретацией полученных результатов на основе современных представлений физики конденсированного состояния; завершенностью разработанной математической модели формирования петли термического гистерезиса макроскопических параметров материала при фазовом переходе; результатами успешного практического использования установленных закономерностей для улучшения характеристик прикладных устройств.

#### **Апробация результатов исследования:**

Основное содержание работы отражено в 11 печатных работах, из которых 5 статей в журналах ВАК.

Основные положения и результаты докладывались на следующих конференциях и научных семинарах:

VIII международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» СПб, Физ.Тех. им.Иоффе, 2012;

“Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и северо-запада.”, СПб, Физ.Тех. Им. Иоффе, 2011

“VII Международная конференция молодых ученых и специалистов Оптика -2011”, СПб, ИТМО, 2011;

“Диэлектрики 2011”, СПб, РГПУ им. А.И.Герцена, 2011;

“XIII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике», СПб, СПбГПУ, 2011;

“Физика в системе современного образования : XI Междунар. конф.» Волгоград, ВГПУ, 2011;

«Диэлектрики 2010», СПб, РГПУ им.Герцена, 2010;

“Международная олимпиада по методике преподавания физики”, Челябинск, ЧГПУ, 2009;

“Международная студенческая конференция - НАУКА 2009”, Смоленск, СмолГУ, 2009, секция «Физика»;

“Международная студенческая конференция - НАУКА 2008”, Смоленск, СмолГУ, 2009, секция «Физика».

Данная работа является перспективной для дальнейших научных исследований. В частности, представляет интерес подробное изучение возможностей применения тонких гидрированных пленок диоксида ванадия в современных микроэлектронных устройствах.

Личный вклад автора заключается в том, что им получен экспериментальный материал, проведены необходимые математические расчеты, сформулированы выводы.

Научный руководитель Е.Б.Шадрин принимал участие в постановке задачи, обсуждении полученных результатов, редактировании печатных работ. Соавтор публикаций А.В. Ильинский участвовал в постановке и проведении исследований оптических нелинейных свойств, а также в обсуждении полученных данных. Публикации достаточно полно отражают основные положения и результаты исследования.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографии, содержащей 139 источников. Работа содержит 178 страниц текста, 39 рисунков и 4 таблицы.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследований, сформулированы цель работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также защищаемые научные положения работы.

**В первой главе**, названной «Обзор сведений о механизме фазового перехода изолятор – металл в диоксиде ванадия и о возможностях применения данного материала», представлен аналитический обзор научно-технической литературы, посвященный состоянию вопроса о природе и механизмах фазового перехода изолятор - металл в диоксиде ванадия.

**В первом** параграфе главы анализируются данные литературы, посвященные выявлению природы ФПИМ в монокристаллах и поликристаллических пленках диоксида ванадия. В том числе описывается процесс формирования петли термического гистерезиса оптических свойств пленок, основанный на учете распределения кристаллитов по размерам, по температурам равновесия фаз и их корреляции между собой.

Приведено описание существующих моделей ФПИМ в диоксиде ванадия. А именно, рассмотрена модель Мотта-Хаббарда, учитывающая межэлектронное взаимодействие на одном и том же узле кристаллической решетки, и модель Пайерлса, основанная на учете электрон-фононного взаимодействия как основного вида взаимодействия в диоксиде ванадия.

На основании анализа приведенных данных сделан вывод о том, что, несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических исследований физики фазового перехода в диоксиде ванадия, установившихся представлений о его механизме до настоящего времени не существует. В одних моделях, берущих свое начало от модели Пайерлса, инициирующим процессом выступает искажение кристаллической решетки, приводящее к перестройке электронной подсистемы. В других моделях, базирующихся на идеях Мотта, инициирующий процесс имеет электронную природу. Отмечено, что последнее представляется автору более обоснованным ввиду наличия в  $\text{VO}_2$  фотоиндуцированного сверхбыстрого фазового перехода под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов, а также наличия возможности электронного управления ФПИМ посредством инжекции в  $\text{VO}_2$  избыточных электронов. Отмечаются возможности интерпретации полученных результатов в рамках комбинированных моделей ФПИМ, предполагающих существование в  $\text{VO}_2$ , наряду со свободными носителями заряда, экситонов малого радиуса.

**Во втором** параграфе обобщены литературные данные, касающиеся теории валентных связей в применении к диоксиду ванадия.

Отмечено, что в рамках данной теории следует считать, что в элементарной ячейке  $\text{VO}_2$  каждый атом ванадия в результате  $3d^24s^14p^3$ -гибридизации образует в кристаллической ячейке шесть  $\sigma$ -связей с шестью атомами кислорода, каждый из которых имеет три  $sp^2$ -гибридные орбитали. При этом каждый ион ванадия располагается в центре основания кислородного октаэдра.

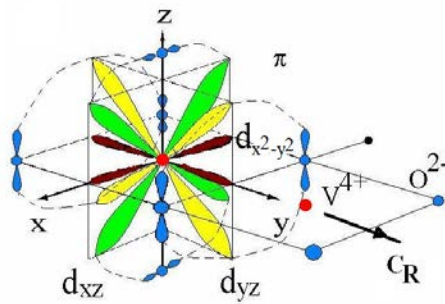


Рис.1 Схема трех негибризованных орбиталей атома V ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ), в центре октаэдра

Три оставшиеся 3d-орбитали атома ванадия (рис. 1) не участвуют в гибридизации и процессе образования каркаса  $\sigma$ -связей кислородного октаэдра, играя, тем не менее, важную роль в формировании энергетических зон материала вблизи уровня Ферми.

В **третьем** параграфе главы рассмотрены особенности физических свойств тонких пленок диоксида ванадия в сравнении со свойствами монокристаллов. Описаны методические преимущества использования тонких пленок  $\text{VO}_2$ .

В **четвертом** параграфе данной главы приведен обзор данных о применении тонких пленок и монокристаллов в оптоэлектронных устройствах. Коротко описана реверсивная среда для записи оптической информации - ФТИРОС (Фазово-Трансформационный Интерференционный Реверсивный Отражатель Света). Приведено описание возможностей использования сред на основе окислов ванадия для регистрации голограмм, а также для создания быстродействующих ограничителей мощных световых потоков.

В **пятом** параграфе на основе проведенного анализа состояния проблемы сформулированы описанные выше цели диссертационного исследования.

**Во второй главе** диссертации, названной «Описание образцов и методики эксперимента», описаны методические особенности экспериментов, проводившихся в рамках поставленных задач, и обоснованы алгоритмы их проведения. Кроме того, описаны основные свойства образцов тонких пленок диоксида ванадия, использовавшихся в исследованиях.

В **первом** параграфе описывается такой метод синтеза образцов, как метод лазерной абляции.

Во **втором** параграфе говорится об экспериментах по исследованию морфологии образцов тонких пленок диоксида ванадия. Отмечено, что для определения структуры поверхности исследуемых образцов использован метод атомно-силового сканирования, которое проводилось с помощью атомно-силового микроскопа "Quesant Scan Atomic Force Microscope".

В **третьем** параграфе рассмотрены методики насыщения образцов свободными электронами без нарушения их электронейтральности. В частности, описан метод достижения этой цели с помощью гидрирования.

А именно, указано, что в изолирующей фазе благодаря спариванию и твистованию атомов V возникает локальная «негладкость» распределения электронной плотности [1]. При выходе ионов ванадия из

центров оснований октаэдров между парами ионов ванадия образуется локальный избыток положительного заряда вдоль тетрагональной оси, в результате чего происходит такое перераспределение электронной плотности, что часть ее возвращается от V к p<sub>z</sub>-орбиталям лигандов благодаря  $\pi$ -взаимодействию между V и O. В результате этого вблизи лигандов образуется локальный избыток отрицательного заряда. Такое распределение зарядовой плотности подобно электрическому квадруполью, потенциал поля которого имеет, по крайней мере, два минимума между парами ионов ванадия. Протон, вводимый в материал при гидрировании, оказывается локализованным в одном из таких минимумов, будучи окружен «шубой», образованной электронами проводимости. Эта «шуба» окутывает одновременно два иона ванадия в паре. Локализация иона водорода в кристаллической ячейке понижает положительный эффективный заряд ионов, порождая в V-V паре один ион V<sup>3+</sup> на каждую кристаллическую ячейку, содержащую протон.

Отмечено, что в изолирующей фазе миграция протона затруднена благодаря его локализации в одном из упомянутых минимумов. Указано далее, что электрон, принесенный протоном при гидрировании, локализуется при низких температурах в той же кристаллической ячейке, что и протон. С повышением температуры и ее приближении к T<sub>c</sub> этот электрон попадает в  $\pi^*$ -зону, так что концентрация свободных электронов в обеих фазах оказывается для гидрированных кристаллов выше, чем для негидрированных. Это является причиной снижения температуры ФПИМ в гидрированных образцах.

В **четвертом** параграфе рассмотрены использованные в диссертации методики проведения экспериментов по изучению спектров комбинационного рассеяния света, выполнявшиеся в геометриях Z(XX)Z и Z(XY)Z с использованием линии излучения аргонового лазера в длине волны 5145 Å, двойного монохроматора и системы счета фотонов. Установка содержала также специальную систему подавления релеевского фона. Дополнительные возможности снижения релеевского фона открыл примененный в диссертации метод подготовки образцов путем бомбардировки поверхности образцов пучком электронов средних энергий (12-15 кэВ).

В **пятом** параграфе данной главы описана компьютеризированная установка для снятия петель гистерезиса коэффициента отражения тонких пленок VO<sub>2</sub>.

В **шестом** параграфе подробно описан метод прецизионной регистрации начальных участков частных петель температурного гистерезиса коэффициента отражения тонких пленок диоксида ванадия. Данная серия экспериментов проводилась посредством использования нагревательного элемента с компьютерным управлением и электронной системой контроля температуры образца, являвшихся составной частью автопрофилируемого сервисного центра MS9000SAN компании MSC. Данная установка предоставляла возможность прецизионной компьютерной регулировки температуры в диапазоне от 5 °C до 400 °C с точностью 0,01 °C.

**В третьей главе** под названием «Разработка и экспериментальное

обоснование общей схемы механизма фазового перехода изолятор – металл в диоксиде ванадия», представлены результаты исследования физических свойств монокристаллов и пленок  $\text{VO}_2$  в области ФПИМ, а также их интерпретация.

В начале данной главы сформулирована главная рабочая гипотеза, суть которой сводится к следующему.

Детальный анализ всей совокупности литературных данных позволяет выдвинуть предположение о том, что причина неудач при построении общей непротиворечивой модели ФПИМ в диоксиде ванадия кроется в неправомочности тезиса о доминировании одного из механизмов – электронного или структурного – как главной движущей силы фазового перехода. В развитие этой идеи выдвигается предположение о том, что фазовый переход изолятор-металл в  $\text{VO}_2$  носит комбинированный характер, представляя собой единый электронно-решеточный процесс, так что на различных стадиях совершения фазового перехода доминирующую роль играют разные подсистемы кристалла  $\text{VO}_2$ : на одних стадиях - электронная, на других - решеточная.

Для проверки данной гипотезы была использована методика, позволившая воздействовать на одну из подсистем материала, не затрагивая другую. При этом было использовано главное отличительное свойство диоксида ванадия, состоящее в том, что  $\text{VO}_2$  – соединение с сильными электрон-электронными корреляциями. Центральным моментом здесь явилось то, что у подобных соединений энергетическое положение разрешенных электронных зон сильно зависит от их заселенности [2]. Это создавало возможность управления энергетическим положением зон  $\text{VO}_2$  варьированием степени их заселенности.

Корректность проведения эксперимента диктовала необходимость заселения одной из незаполненных зон, в частности, зоны проводимости, без какого бы то ни было изменения заселенности валентных зон. Требовалось также оставить в неприкосновенности кристаллическую структуру материала с тем, чтобы легированием не спровоцировать структурных изменений, способных замаскировать результат воздействия. Проще всего этого было добиться путем насыщения диоксида ванадия таким универсальным донором, как водород, поставляющим электрон в зону проводимости, а своим протоном минимально искажающим кристаллическую структуру.

Из сказанного следует, что алгоритм проведения экспериментов на данном этапе сводился к исследованию зависимости численных значений возможно большего числа параметров фазового перехода, таких как положение и ширина петли термического гистерезиса физических характеристик материала, величина скачка и спектральное положение максимумов коэффициента отражения и т.п. от степени легирования водородом.

В первом параграфе третьей главы приведены основные результаты экспериментов и отмечено, что вся совокупность экспериментов была разделена на несколько серий.

Серия №1: сравнительное исследование температурного гистерезиса

коэффициента отражения негидрированных и гидрированных пленок диоксида ванадия на фиксированной длине волны; серия №2: исследование спектра отражения негидрированных и гидрированных пленок  $\text{VO}_2$  при фиксированной температуре; серия №3: исследование спектров комбинационного рассеяния света в негидрированных и гидрированных пленках  $\text{VO}_2$ ; серия №4: сравнительное исследование температурного гистерезиса коэффициента оптического пропускания негидрированных и гидрированных пленок диоксида ванадия; серия №5: изучение характеристик начальных участков частных петель гистерезиса отражательной способности пленок диоксида ванадия.

Полученные в каждой из серий результаты обладают рядом особенностей, которые не наблюдались ранее. А именно:

В **1 серии** характерной особенностью являлся сдвиг петли температурного гистерезиса в сторону низких температур при увеличении концентрации носителей зарядов, внедренных в пленку диоксида ванадия путем ее гидрирования. Также с увеличением степени гидрирования наблюдалось уменьшение максимального скачка коэффициента оптического отражения. При этом зависимости сдвига петли коэффициента отражения от степени гидрирования носит линейный характер с характерной особенностью вблизи 1,25 ат. % (рис. 2а, б), а зависимость максимального скачка коэффициента отражения, начиная с той же концентрации приобретает гиперболический характер.

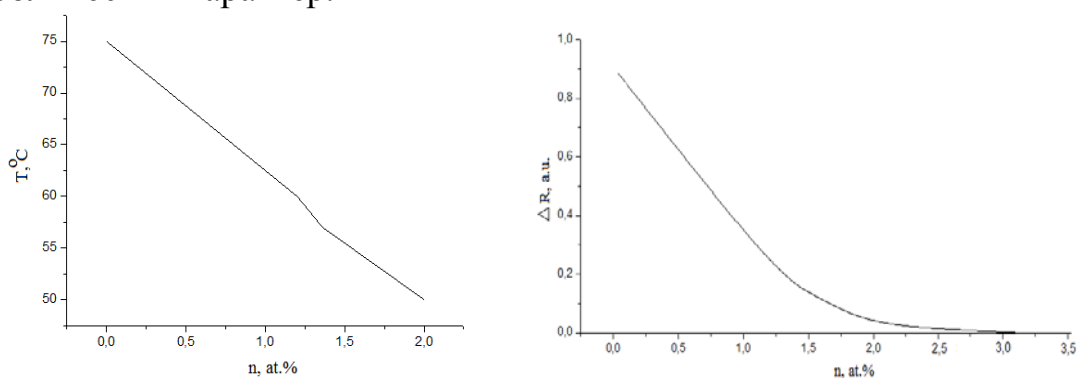


Рис. 2. а - зависимость положения центра петли гистерезиса коэффициента отражения при ФПИМ в пленке  $\text{VO}_2$  от концентрации носителей заряда; б - зависимость скачка коэффициента отражения пленки  $\text{VO}_2$  при ФПИМ на фиксированной длине (1,5 мкм) от концентрации носителей заряда.

Во **2 серии** экспериментов наблюдался сдвиг максимума отражательной способности пленки  $\text{VO}_2$  в сторону коротких длин волн.

В **3 серии** были отмечены следующие особенности: а) независимость спектров КРС пленок диоксида ванадия от степени гидрирования; б) Увеличение выраженности контура Фано низкочастотных линий спектра при увеличении степени гидрирования пленки.

В **4 серии** экспериментов наблюдались особенности, подобные особенностям 2 серии.

Наконец **5 серия** экспериментов показала наличие наклона начальных участков частных петель гистерезиса отражательной способности пленки диоксида ванадия, зависящего от температуры старта частной петли.

В начале **второго** параграфа изложена качественная модель процессов,

протекающих в  $\text{VO}_2$  при ФПИМ. Далее приведена интерпретация полученных экспериментальных результатов, которые доказывают, что выдвинутая гипотеза находит свое экспериментальное подтверждение.

Суть качественной модели поясняет рис. 3а, на котором приведена схема электронных зон изолирующей фазы диоксида ванадия, впервые сформулированная в данной диссертационной работе путем комбинирования выводов теории молекулярных орбиталей с результатами недавних (2007 г.) расчетов функции плотности электронных состояний  $\text{VO}_2$  COHSEX – методом (Coulomb hole (COH) and statically screened exchange (SEX)) [2]. Данный метод представляет собой вариант решения фундаментальной системы уравнений Хедина [3] с помощью многочастичной теории возмущений в GW – приближении, где собственная энергия системы представляет собой произведение одноэлектронной функции Грина  $G$  на энергию динамически экранируемого кулоновского взаимодействия  $W$ . Результаты вычислений функции плотности состояний COHSEX – методом надежно подтверждены экспериментально [4]. На рис. 3б-3е приведена разработанная в диссертации трансформация схемы зон и функции плотности состояний при изменении температуры в широком интервале (20-130 °C), включающем прохождение через точку фазового перехода вглубь металлической фазы. Детали процессов при ФПИМ сводятся к следующему. При нагреве изолирующей фазы (в интервале от  $T_{\text{комн}}$  до  $T_c=67$  °C) рост температуры приводит к росту концентрации свободных электронов в нижней незаполненной зоне  $\pi^*$ -зоне из-за усиления термического заброса в эту зону электронов из верхней заполненной  $3d_{\parallel\text{bott}}$ -подзоны.

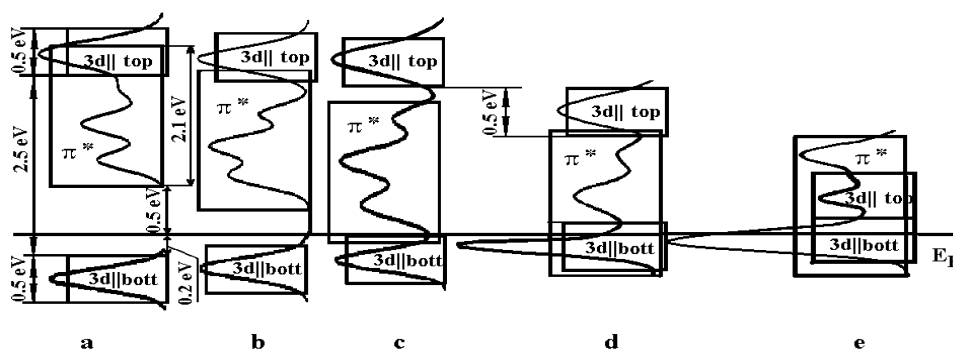


Рис. 3. Температурная эволюция энергетических зон и функции плотности состояний диоксида ванадия в области ФПИМ: (а-с) – первый переход Мотта; (с-д) – переход Пайерлса; (д-е) – второй переход Мотта.

Благодаря корреляционным эффектам  $\pi^*$ -зона «опускается», а  $3d_{\parallel\text{bott}}$ -подзона поднимается по энергии, и в момент одновременного прохождения уровня Ферми дном  $\pi^*$ -зоны и потолком  $3d_{\parallel\text{bott}}$ -подзоны начинается ускоренная передача электронов из последней в  $\pi^*$ -зону, что соответствует обеднению электронами  $\sigma$ -связей V-V – димеров, то есть инициации их разрушения. Этот процесс трактуется как протяженный по температуре первый переход Мотта. При достижении некоторой критической концентрации разрушенных димеров при  $T_{\text{критич}}=T_c+\Delta T$  (добавка  $\Delta T$  связана с мартенситным характером фазовых

превращений в  $\text{VO}_2$ ) происходит скачкообразный структурный ФП из моноклинной фазы в тетрагональную (переход Пайерлса – исчезновение пайерлсовской щели). Одновременно с этим верхняя  $3d_{||\text{top}}$ -подзона благодаря переходу Пайерлса скачком опускается на 0.5 эВ, в свою очередь скачкообразно ускоряя совершение перехода Мотта: дальнейшее заселение электронами и обусловленное этим корреляционное опускание  $3d_{||\text{top}}$ -подзоны. Таким образом, на первом этапе перехода материала из моноклинной фазы в тетрагональную электронный переход инициирует структурный, совершение которого, в свою очередь, ускоряет совершение последующего протяженного по температуре электронного перехода, обозначаемого как второй переход Мотта. Дальнейшее повышение температуры сопровождается, соответственно, дальнейшим корреляционным понижением положения  $d_{||}^{\text{top}}$ -зоны по энергии вплоть до исчезновения моттовской псевдощели между верхней и нижней  $3d_{||}$ -подзонами. Отметим, что электронные фазовые переходы как до, так и после структурного, являются безгистерезисными, тогда как структурный ФП обладает термическим гистерезисом шириной  $2\Delta T$ , которая определяется, согласно надежно подтвержденной мартенситной модели, размером микрокристаллита [4].

Предлагаемая в диссертации комплексная многостадийная схема процессов, протекающих в  $\text{VO}_2$ , основанная на фундаментальных идеях Мотта, Пайерлса, Мигдала (характеризует распределение по энергии ансамбля сильно коррелированных электронов, заменяя распределение Ферми) и подтвержденная результатами проведенных в диссертации экспериментов, может рассматриваться как важный шаг на пути построения детальной картины механизма термического ФП изолятор-металл в диоксиде ванадия. Кроме того, данная комплексная схема объясняет совокупность специфических особенностей процесса ФП, проявляющихся при дополнительных по отношению к нагреву и легированию воздействиях на материал, таких как всестороннее сжатие, одноосная деформация, воздействие электрического поля и др [5,6].

Второй пункт данного параграфа третьей главы посвящен описанию новой математической модели формирования главной петли температурного гистерезиса коэффициента отражения совокупности нанокристаллитов, слагающих пленку диоксида ванадия.

В начале параграфа приводится оригинальная математическая модель элементарной петли гистерезиса коэффициента отражения отдельного нанокристаллита пленки, разработанная на основе предложенной в диссертации многостадийной схемы ФПИМ.

Далее подробно описывается новая математическая модель главной петли гистерезиса термических изменений коэффициента отражения полной совокупности микрокристаллитов пленки, распределенных по ширинам  $2\Delta T$ ; элементарных петель в широком интервале температур.

При построении главной петли гистерезиса пленки предполагается, что общее изменение коэффициента отражения  $\Delta R(T)$  пленки определяется принципом суперпозиции, то есть арифметической суммой вкладов в это

изменение температурных изменений коэффициентов отражения  $\Delta R_i$  отдельных микрокристаллитов пленки. При суммировании по индексу  $i$  учтены: различие вкладов в коэффициент отражения зерен разных размеров, распределение чисел зерен по размерам и связанное с этим распределение чисел элементарных петель по их ширинам и высотам. Приведенные ниже формулы представляют сказанное.

$$\Delta R = \left( \begin{array}{l} \Delta R_{heating}(T) = \left\{ \sum_{i=1}^n [p(i) \cdot \Delta r_{iheating}(T) \cdot (i/n)^2] \right\} / D_1 \\ \Delta R_{cooling}(T) = \left\{ \sum_{i=1}^n [p(i) \cdot \Delta r_{icooling}(T) \cdot (i/n)^2] \right\} / D_2 \end{array} \right) \quad (3)$$

где  $p(i) = \exp[-0.5(i-i_m)^2/\beta^2]$  - функция Гаусса с максимумом при  $i = i_m$  и полушириной  $\beta$ . Она описывает распределение чисел зерен по размерам. С введением этой функции под  $i$  следует понимать номер группы зерен одинакового размера, причем число зерен в группе пропорционально  $p(i)$ ;  $n$  — общее число групп микрокристаллических зерен одинаковых размеров. Зерна разного размера отличаются как величинами температурных отступлений  $\Delta T_i$  от  $T_c$ , необходимых для совершения структурного ФП, так и величинами скачков  $h_i$  в точке совершения структурного ФП. При этом выражения

$$\begin{aligned} \Delta r_{i(heating)}(T) &= (g(T) + h_i \Theta[T - (T_c + \Delta T_i)]) / B_3 \\ \Delta r_{i(cooling)}(T) &= (g(T) + h_i \Theta[T - (T_c + \Delta T_i)]) / B_4 \end{aligned} \quad (4)$$

описывают нагревную и охлаждающую ветви элементарной петли  $i$ -той группы зерен с учетом распределения внутри групп чисел элементарных петель по их высотам  $h_i$  и ширинам  $2\Delta T_i$ :  $h_i = h \cdot i/n$ ,  $\Delta T_i = T(1 - i/n)$

Константы нормировки  $D_{1,2}$ ,  $B_{3,4}$  равны, соответственно:

$$D_{1,2} = \lim_{T \rightarrow \infty} (\Delta R(T)) \quad , \quad B_{3,4} = \lim_{T \rightarrow \infty} (\Delta r_i(T))$$

В третьем пункте данного параграфа рассматривается построение частных петель температурного гистерезиса коэффициента отражения.

Для математического построения частных петель функции, описывающие нагревную и охлаждающую ветви (3) главной петли, представлены в виде двух слагаемых с разбиением суммы  $\Delta R_{heating}(T)$  и  $\Delta R_{cooling}(T)$  по индексу  $i$  на интервалы  $[1, k]$  и  $[k+1, n]$ , то есть разбиением всего температурного интервала на интервалы  $(T \leq T_k)$  и  $(T > T_k)$ .

Характерной особенностью всех частных петель является то, что при небольшом (на  $2-3^\circ\text{C}$ , что меньше полуширины  $\Delta T$  самой узкой элементарной петли) отступлении по охлаждающей или нагревной ветвям главной петли от температуры  $T_k$  старта частной петли ни одно зерно пленки не испытывает структурного ФП (даже при небольшом разбросе чисел элементарных петель по  $T_c$ ). Это обстоятельство лежит в основе использованного в диссертации метода выделения электронной составляющей ФП. А именно, поскольку структурного фазового перехода не происходит при отступлении по температуре вдоль частной петли на величину  $2-3^\circ\text{C}$  от ее стартовой точки на



главной петле, то все температурные изменения коэффициента отражения пленки определяются лишь электронной (моттовской) частью ФП.

В рамках данной идеологии в четвертом и пятом пунктах второго параграфа 3 главы проведена интерпретация результатов по исследованию частных петель гистерезиса коэффициента отражения пленки  $\text{VO}_2$ , а также дан сравнительный анализ термического изменения положений максимумов спектров коэффициента отражения гидрированных и негидрированных пленок  $\text{VO}_2$ .

Температурная зависимость тангенсов углов наклона начальных безгистерезисных участков частных петель (рис. 4) представляет собой ход производной от функции  $R(T)$  ( $R$  – коэффициент отражения) по температуре. Интегрирование этой функции по  $T$  дает ход зависимости изменения коэффициента отражения чисто электронной составляющей ФПИМ с ростом температуры (рис. 5).

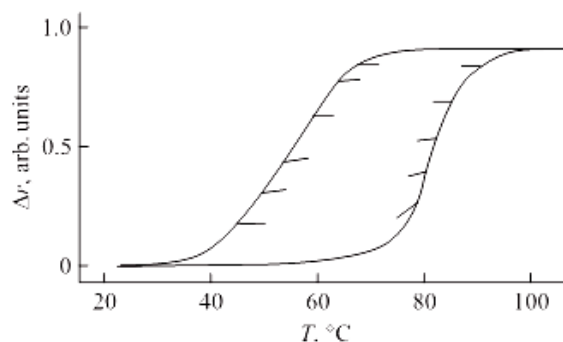


Рис. 4. Пример расположения безгистерезисных начальных участков частных петель.

Приведенные экспериментальные результаты показывают, что, строго говоря, для корректного описания результатов измерений в процессе математического моделирования электронные составляющие необходимо аппроксимировать тремя функциями Гаусса. Эти три гауссовы функции должны были бы входить в подынтегральное выражение для функции  $g(T)$ . Такая интерпретация непосредственно вытекает из разработанной в диссертации схемы процессов, протекающих при ФП изолятор-металл (рис. 2). В соответствии с этим, первые два максимума функции  $d(\Delta R)/dT$  при низких и средних температурах и соответствующие им ступени функции  $\Delta R(T) = \int_{-\infty}^T d(\Delta R)$  отражают процесс термического сближения  $\pi^*$ -зоны с нижней  $3d_{||}$ -подзоной и, соответственно, процесс последующего перекрытия этих зон с учетом мультиплетной структуры функции плотности состояний в  $\pi^*$ -зоне [2]. Третий высокотемпературный ( $T > T_c$ ) максимум отражает дополнительный вклад второго электронного перехода Мотта в рост коэффициента отражения, обусловленный термическим сближением верхней и нижней  $3d_{||}$ -хатбардовских подзон. Таким образом, приведенные результаты экспериментально подтверждают справедливость разработанной в диссертации схемы процессов, протекающих при ФПИМ в  $\text{VO}_2$ .

В шестом пункте второго параграфа приведена интерпретация результатов по исследованию спектров комбинационного рассеяния света (КРС) металлической фазой  $\text{VO}_2$ , также подтверждающая вывод о

правомочности описанной выше концепции ФПИМ в данном соединении. А именно, приведенные результаты со всей определенностью указывают на продолжающееся возрастание степени металличности материала при росте температуры в интервале от  $T_c=67$  °С до 128 °С вглубь металлической фазы (рис. 6). В рамках предлагаемой концепции это соответствует совершению в металлической фазе в широком температурном интервале второго безгистерезисного перехода Мотта при корреляционном сближении верхней и нижней хаббардовских  $d_{||}$ -подзон. Результаты эксперимента по КРС позволяют путем их сопоставления с теоретическими расчетами спектров в рамках LA DMFT (Local Approximation Dynamical Mean Field Theory) оценить величину хаббардовской корреляционной энергии, которая равна 2,9 эВ.

Интересен также результат, состоящий в обнаружении у линии фонона мягкой моды  $149$   $\text{см}^{-1}$  контура Фано. Резонанс Фано развивается одновременно с развитием в спектре КРС широкого корреляционного максимума, на фоне которого расположена линия  $149$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 6).

В заключение укажем, что контур линии  $149$   $\text{см}^{-1}$  приближается к контуру Фано также и в гидрированных пленках  $\text{VO}_2$  вдали от точки ФПИМ, несмотря на то, что при этом в спектрах КРС широкий максимум светорассеяния на ансамбле сильно коррелированных электронов непосредственно не наблюдается. Появление контура Фано служит индикатором сильного электрон-фононного взаимодействия не только вблизи, но и вдали от температуры ФПИМ.

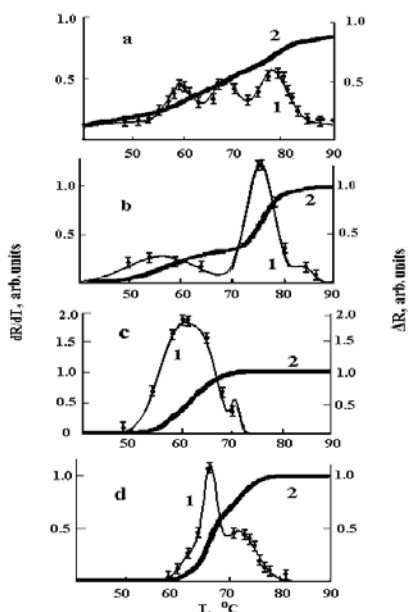


Рис.5

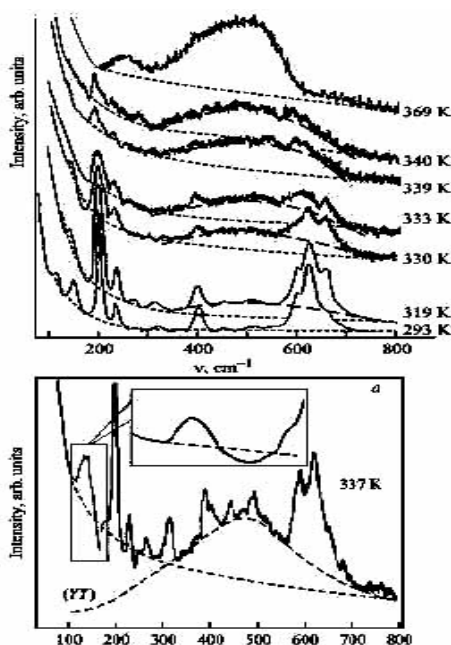


Рис. 6

Рис. 5. Экспериментальные температурные зависимости электронной составляющей ФПИМ в  $\text{VO}_2$ :  $dR/dT$  - кривые 1 и  $R(T)$  – кривые 2

Рис. 6. Возгорание корреляционного максимума в спектрах КРС диоксида ванадия (верхний рисунок); контур Фано линии фонона мягкой моды (нижний рисунок)

В заключение описаны краткие выводы к главе 3.

**Четвертая глава данной работы** под названием «Применение полученных результатов», посвящена описанию возможностей практического использования полученных результатов.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы для улучшения технических параметров и расширения функциональных возможностей различных оптоэлектронных приборов на основе диоксида ванадия. Сюда можно отнести:

Устройства визуализации тепловых полей; термохромные буквенно-цифровые индикаторы; быстродействующие голографические реверсивные запоминающие устройства; быстродействующие ограничители мощных световых потоков; оптические локаторы; оптические сенсоры - датчики температуры и концентрации вредных газов в атмосфере; болометрические приемные матрицы.

В **первом** параграфе данной главы рассмотрены основные параметры устройств визуализации тепловых полей на основе использования среды  $\text{Al-VO}_2\text{-Д}$ , и способы их улучшения посредством описанной в работе методики селективного заполнения зоны проводимости электронами доноров, что селективно снижает температуру фазового перехода в зоне гидрирования. Конфигурация этой зоны может быть сколь угодно сложной.

Подобные устройства используются, в частности, в аэродинамике при исследовании изменения конфигурации тепловых потоков на обдуваемых элементах конструкции [7]. Для достижения указанных целей необходимы крупногабаритные пленочные термохромные материалы, обладающие малой инерционностью, теплостойкостью, механической прочностью и достаточной контрастностью изображения. Высокого контраста путем селективного гидрирования легко добиться на детали сколь угодно сложной формы, имеющей различную температуру на различных зонах поверхности.

Во **втором** параграфе приведено описание способа увеличения скорости работы термохромного индикаторного Модуля за счет его гидрирования.

**Третий** параграф посвящён описанию методики увеличения чувствительности визуализатора оптического излучения. Регулирование термического положения петли путем гидрирования пленки диоксида ванадия дает широкий выбор температуры термостатирования, и, как следствие, расширяет возможности использования  $\text{VO}_2$  - сред в качестве весьма чувствительных визуализаторов оптического излучения.

В **четвертом** параграфе описываются возможности улучшения свойств  $\text{VO}_2$ -оптических ограничителей - элементов защиты фотоприемных матриц от ослепляющего действия импульсного лазерного излучения ближнего и среднего ИК диапазона.

В **пятом** параграфе идет речь о возможности улучшения характеристик лазерного затвора при пассивной синхронизации мод импульсного ИК-лазера. В случае оптимизации с помощью гидрирования изменений электронной подсистемы диоксида ванадия под действием внутрирезонаторных импульсов излучения, параметры процесса пассивной синхронизации мод могут быть подобраны так, что это улучшает и расширяет

возможности применения тонких пленок  $\text{VO}_2$  в качестве пассивных затворов генераторов когерентного излучения.

Резюмируя, еще раз подчеркнем, что **главным прикладным результатом** выполненной диссертационной работы является разработка метода прецизионного управления шириной запрещенной зоны диоксида ванадия и, тем самым, температурой ФПММ.

Метод позволяет улучшать параметры прикладных устройств, повышая их чувствительность, оптимизируя оптический рабочий диапазон к зонам прозрачности атмосферы, повышая точность калибровки и градуировки сенсоров, создавая возможность генерации полихромных изображений, снижая порог чувствительности сигнализаторов опасности и болометрических матриц, расширяя оптические рабочие диапазоны устройств распознавания образов и систем защиты приемников изображения.

**В заключении** описаны основные результаты диссертационной работы и сделан вывод о достижении поставленной в начале работы цели. Основные результаты работы состоят в следующем:

1. Предложена непротиворечивая схема процессов, протекающих в  $\text{VO}_2$  при ФПММ, рассматривающая фазовый переход как комплексный электронно-решеточный процесс.

2. Проведен комплекс экспериментальных исследований, подтверждающий справедливость предложенной схемы.

3. Построены новые математические модели петель гистерезиса отдельного нанокристаллита пленки  $\text{VO}_2$ , главной петли гистерезиса и частных петель гистерезиса отражательной способности совокупности нанокристаллитов пленки  $\text{VO}_2$ .

4. Предложен оригинальный метод выделения электронной составляющей ФПММ в  $\text{VO}_2$ , основанный на анализе частных петель гистерезиса.

5. Доказана возможность создания в гидрированном образце пленки  $\text{VO}_2$  стабильной металлической фазы моноклинной симметрии.

6. В спектрах КРС  $\text{VO}_2$  установлено существование по обе стороны от  $T_c$  ФПММ широкого максимума, обусловленного континуумом свободных сильно коррелированных электронов, интенсивность которого растет с ростом температуры, что обусловлено уменьшением ширины моттовской щели с ростом температуры.

7. Показано, что температурная трансформация спектра КРС адекватно описывается LA DMFT-теорией КРС сильно коррелированных материалов с наполовину заполненной электронами зоной разрешенных состояний.

8. Произведена оценка величины мотт-хаббардовской энергии электрон-электронного взаимодействия в  $\text{VO}_2$  ( $U \sim 2,9$  eV), выполненная путем сопоставления особенностей спектров КРС с результатами расчета спектров в рамках LA DMFT-теории КРС сильно коррелированными материалами.

9. Обнаружено появление антирезонанса Фано как в нелегированных, так и гидрированных пленках диоксида ванадия, что свидетельствует о типичном ферми-жидкостном поведении континуума сильно коррелированных электронов и о наличии в  $\text{VO}_2$  большой константы электрон-фононной связи.

10. Экспериментально показано, что приближение температуры материала к  $T_c$  не сопровождается исчезновением узких линий спектра КРС моноклинной фазы  $\text{VO}_2$ , а имеет место перекачка их "спектрального веса" в пользу широкого ферми-жидкостного максимума, центрированного на  $320 \text{ cm}^{-1}$ , что находится в соответствии с выводами LA DMFT – теории.

11. Предложена качественная модель процесса термического смягчения фонона мягкой моды ( $149 \text{ cm}^{-1}$ ) в диоксиде ванадия, согласно которой процесс смягчения лимитируется свойствами междимерных фононных колебаний.

### Цитируемая литература

1. Bruckner, W. Vanadium dioxide / W. Bruckner, H. Opperman, F. Reichelt, E.I. Terukov, F.A.Tschudnovskii. – Berlin: Akademie -Verlag, 1983. – 252 p.
2. Gatti, M. Understanding Correlations in Vanadium Dioxide from First Principles / M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. // Phys.Rev.Lett. – 99. – 2007. – 266402 p.
3. Hedin, L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem / L.Hedin // Phys. Rev. – 139. – 1965. – 796 p.
4. Shin, S. Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , and  $\text{V}_2\text{O}_3$  / S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi. // Phys. Rev. – B. 41. – 1990. – 10155.
5. Шадрин, Е.Б. Размерные эффекты при фазовых переходах в окисно-ванадиевых наноконструкциях / Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, А.И. Сидоров, С.Д. Ханин. // ФТТ. – 52 (11). – 2010. – 2269-2276 с.
6. Kim, H-T. Monoclinic and Correlated Metal Phase in  $\text{VO}_2$  as Evidence of the Mott Transition: Coherent Phonon Analysis / H-T. Kim, Y. Lee, B.-J. Kim, B.-G. Chae, S. J. Yun, K.-Y. Kang, K.-J. Han, K.-J. Yee, Y.-S. Lim. // Phys. Rev. Lett. – 97. – 2006. – 266401.
7. Олейник А.С. Плёнки диоксида ванадия в устройствах индикаторной техники и микроэлектроники : автореф. дис. д.ф.-м.н. : 05.27.01 / Олейник Анатолий Семенович. – Саратов, 2008г. – 36 с.

### Основные публикации автора

1. Квашенкина, О.Е. Особенности электронного фазового перехода в  $\text{VO}_2$  / О.Е. Квашенкина // "Научно-технические ведомости СПбГПУ", серия "Физико-математические науки", раздел "Физика конденсир. состояния". – №3. – 2012. – 34-42с.
2. Гончарук, И.Н. Электрон-электронные корреляции в спектрах комбинационного рассеяния  $\text{VO}_2$  / И.Н. Гончарук, А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин // ФТТ. – т. 55. – в. 1. – 2013. – 147-156 с.
3. Ильинский, А.В. Природа электронной составляющей термического фазового перехода в пленках  $\text{VO}_2$  / А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин // ФТП. – т. 46. – в. 9. – 2012. – 1194 – 1208 с.
4. Ильинский, А.В. Фазовый переход и корреляционные эффекты в диоксиде ванадия / А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин // ФТП. – т. 46. – в. 4. – 2012. – 439 – 446 с.
5. Ильинский, А.В. Металлизация гидрированием моноклинной фазы в пленках  $\text{VO}_2$  / А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин // ФТП. – т.45. – в. 9. – 2011. – 1197 – 1202 с.
6. Ильинский, А.В. Изучение квантовой теории одномерной цепочки атомов на примере фазового перехода в диоксиде ванадия / А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин // Волгоград: Физика в системе современного образования, Материалы XI Междунар. конф. – т. 1. – 2011. – 234 с.

8. Квашенкина, О.Е.. Оптика фазового перехода металл-полупроводник в пленках диоксида ванадия / О.Е. Квашенкина // СПб.: «Оптика–2011», Сборник трудов VII Международной конференции молодых ученых и специалистов. – 2011. – 64 с.
9. Квашенкина, О.Е. . Фазовый переход и корреляционные эффекты в пленках диоксида ванадия / О.Е. Квашенкина // СПб.: Сборник тезисов XIII Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто-и наноэлектронике. – 2011. – 216с.
10. Квашенкина, О.Е. Фазовый переход и корреляционные эффекты в диоксиде ванадия / О.Е. Квашенкина // СПб.: «Физика и астрономия», Сборник трудов конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и северо-запада. – 2011. – 13 с.
11. Квашенкина, О.Е.. Фазовый переход металл-полупроводник в пленках  $VO_2$  / О.Е. Квашенкина // Смоленск: Сборник трудов IX международной практической конференции «Наука 2008». – 2008. – 32 с.
12. Квашенкина, О.Е. Особенности электронного фазового перехода металл-полупроводник в пленках диоксида ванадия / О.Е. Квашенкина // Смоленск: Сборник трудов X международной практической конференции «Наука 2009». – 2009. – 19 с.