

DOI: 10.18721 /JPM.10301

УДК 537.226.33

## ПОЭТАПНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОЛУПРОВОДНИК – МЕТАЛЛ В ДИОКСИДЕ ВАНАДИЯ

**А.В. Ильинский<sup>1</sup>, М.Э. Пашкевич<sup>2</sup>, Е.Б. Шадрин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Российская Федерация

Предложен алгоритм поэтапного качественного моделирования механизма фазового перехода полупроводник – металл в диоксиде ванадия. В основе модели лежит утверждение о комплексном характере перехода, состоящего из безгистерезисного, чисто электронного перехода Мотта, происходящего в широком температурном интервале, и скачкообразного по температуре структурного перехода Пайерлса, обладающего термическим гистерезисом. Начальный этап модели базируется на решении квантовомеханической задачи об электронном спектре линейной цепочки ионов ванадия. Модель завершается введением в рассмотрение корреляционных эффектов и мартенситного характера структурного перехода. Поэтапное усложнение модели осуществляется путем учета последовательного вводимых в рассмотрение экспериментальных фактов, полученных рентгеновскими, спектроскопическими, импедансметрическими и магниторезонансными методами.

**Ключевые слова:** фазовый переход; корреляционная энергия; распределение Мигдала; переход Мотта; переход Пайерлса

**Ссылка при цитировании:** Ильинский А.В., Пашкевич М.Э., Шадрин Е.Б. Поэтапное моделирование механизма фазового перехода полупроводник – металл в диоксиде ванадия // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2017. Т. 10. № 3. С. 9–17. DOI: 10.18721/JPM.10301

## STAGE-BY-STAGE MODELING OF THE MECHANISM OF SEMICONDUCTOR – METAL PHASE TRANSITION IN VANADIUM DIOXIDE

**A.V. Il'inskiy<sup>1</sup>, M.E. Pashkevich<sup>2</sup>, E.B. Shadrin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>The Ioffe Institute of the Russian Academy of Science, St. Petersburg, Russian Federation;

<sup>2</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

The algorithm of stage-by-stage qualitative modeling of the mechanism of a semiconductor – metal phase transition in vanadium dioxide has been proposed. The basis for the model is a statement that the transition is complex in character and consists of the anhysteretic, purely electronic Mott transition occurring over a wide

temperature range, and the temperature-abrupt structural Peierls transition having a thermal hysteresis. The initial stage of the model is based on the solution of a quantum-mechanical problem of an electronic spectrum of a linear vanadium-ion's chain. The model is completed by consideration of correlation effects and a martensitic character of the structural transition through taking consecutively account of results obtained by X-ray, spectroscopic, impedansmetric and magnetoresonance methods.

**Key words:** phase transition; correlation energy; Migdal distribution; Mott transition; Peierls transition

**Citation:** A.V. Il'inskiy, M.E. Pashkevich, E.B. Shadrin, Stage-by-stage modeling of the mechanism of semiconductor – metal phase transition in vanadium dioxide, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 10 (3) (2017) 9–17. DOI: 10.18721/JPM.10301

### Введение

Одной из проблем процесса моделирования является обеспечение поэтапного усложнения создаваемой модели в случае комплексного характера моделируемого физического процесса. В качестве иллюстрации к одному из вариантов решения данной проблемы в настоящей статье предлагается процедура установления соотношения между физическими свойствами нанокристаллических пленок диоксида ванадия и деталями квантовомеханической модели одномерной цепочки водородоподобных атомов, описывающей такие свойства. При этом главная роль в процессе моделирования отводится фазовому переходу (ФП) полупроводник – металл, совершающемуся при значении температуры, равном температуре равновесия полупроводниковой и металлической фаз  $T_C = 68\text{ }^\circ\text{C}$ , который происходит в нанокристаллических зернах пленок диоксида ванадия  $\text{VO}_2$  [1, 2]. При описании ФП учитывается то обстоятельство, что нанокристаллические зерна пленки  $\text{VO}_2$  имеют разные поперечные размеры, причем их численные значения распределены в широком интервале по закону Гаусса. Вследствие этого, зерна отличаются друг от друга и соотношениями вкладов поверхностной и объемной энергии в процесс ФП.

Вышеизложенное убеждает в том, что механизм ФП полупроводник – металл весьма нетривиален для моделирования. Сложность связана с тем, что вблизи температуры  $T_C$  совершается не один, а два типа фазовых переходов (ФП): структурный переход Пайерлса и электронный переход Мотта [3, 4]. Это приводит к необходимости усложнить изначальную квантовомеха-

ническую модель посредством учета много-частичного взаимодействия, без которого невозможно корректно объяснить экспериментальные данные. Но, несмотря на это, диоксид ванадия, благодаря простоте его элементарной ячейки, выступает удобным объектом при отработке алгоритма моделирования процесса фазового перехода. Подчеркнем, что в диоксиде ванадия описание механизма ФП основано на квантовомеханических свойствах одномерной цепочки водородоподобных атомов.

### Поэтапное моделирование механизма ФП

**Первый этап.** Элементарная ячейка кристаллической решетки диоксида ванадия в тетрагональной фазе содержит в себе два катиона ванадия  $\text{V}^{4+}$  и четыре аниона кислорода  $\text{O}^{2-}$  [1]. Начальная стадия алгоритма моделирования сводится к фиксации свойств элементарной ячейки  $\text{VO}_2$  на базе теории валентных связей [5], согласно которой в элементарной ячейке этого соединения каждый атом ванадия в результате  $3d^24s^14p^3$ -гибридизации своих орбиталей образует шесть сигма-связей с шестью атомами кислорода, фиксированными в вершинах кислородного октаэдра. Атом ванадия расположен, согласно рентгеновским данным [1], в центре октаэдра. Каждый атом кислорода имеет три  $sp^2$ -гибридные орбитали и создает три сигма-связи с атомами ванадия, расположенными в трех элементарных ячейках, соседних с каждым октаэдром.

Остальные три  $3d$ -орбитали ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ) иона ванадия с одним электроном на них (рис. 1, а) не участвуют в процессе образования каркаса  $\sigma$ -связей октаэдра. При этом две орбитали, а именно  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ , образуют насыщенные  $\pi$ -связи с  $2p_z$ -орбиталями

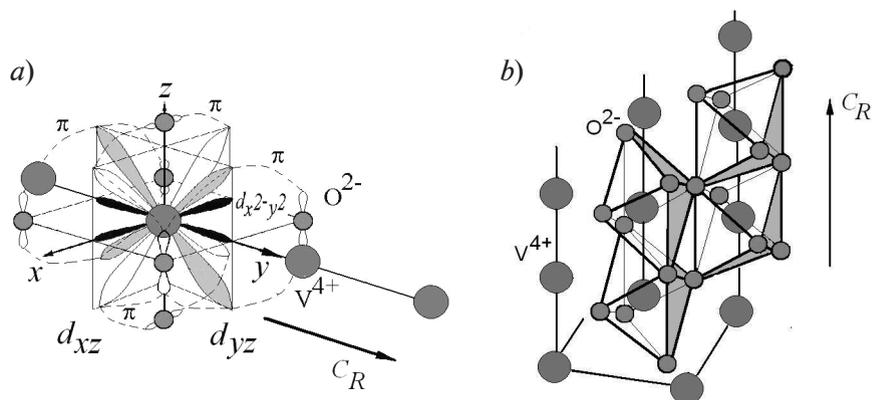


Рис. 1. Геометрия атомов элементарной ячейки (а) и структура кристаллической решетки  $VO_2$  (b). Показаны ориентации  $d$ -орбиталей иона  $V^{4+}$  в кислородном октаэдре (а);  $C_R$  — тетрагональная ось

ионов кислорода (лигандов), которые расположены в вершинах октаэдра. Эти связи формируют, согласно теории молекулярных орбиталей,  $\pi$  и  $\pi^*$ -зоны с малым (1 – 2 эВ) энергетическим зазором между ними. Третья,  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, имеет нулевое перекрытие со всеми орбиталями лигандов и аннексирует последний электрон, оставшийся на  $d$ -орбиталях.

Расположение кислородных октаэдров в кристаллической решетке  $VO_2$  таково, что тетрагональная фаза формирует одномерные цепочки ионов ванадия, параллельные тетрагональной оси  $C_R$  (как уже указывалось, ионы фиксированы в центрах кислородных октаэдров). Наличие линейных цепочек ионов ванадия далее послужит основой предлагаемого процесса моделирования. На рис. 1, b представлена кристаллическая решетка диоксида ванадия.

Из приведенного описания элементарной ячейки следует, что содержащая один электрон  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь каждого иона ванадия, имея ветви, расположенные в плоскости  $xy$  октаэдра вдоль осей  $Ox$  и  $Oy$  (см. рис. 1, a), способна перекрываться лишь с аналогичной орбиталью ионов  $V^{4+}$ , соседних по цепочке октаэдров; в принципе эта орбиталь могла бы образовывать вдоль оси  $C_R$  одномерные цепочки прочных сигма-связей. Но этому препятствует взаимное расположение атомов ванадия: каждый из них находится в центре октаэдра и равноудален от своих соседей по цепочке. Поэ-

тому, не имея предпочтения в образовании сигма-связи с каким-либо из соседей, атом ванадия должен был бы образовывать две сигма-связи с двумя ближайшими соседями по цепочке. Однако такая ситуация запрещена общими правилами квантовой механики. Поэтому в полностью стационарном случае, т. е. при температуре абсолютного нуля (0 К), каждый атом ванадия неподвижно фиксирован (без учета нулевых колебаний) в начале координат плоскости  $xy$  кислородного октаэдра без образования орбиталью  $d_{x^2-y^2}$  сигма-связей с ближайшими соседями.

Таким образом, для диоксида ванадия имеет место тот уникальный случай, при котором одномерная цепочка водородоподобных атомов, содержащих каждый по одному электрону на внешней орбитали, стабилизирована в пространстве за счет других орбиталей того же атома.

**Второй этап.** Данный этап процесса моделирования механизма ФП полупроводник – металл в диоксиде ванадия базируется на утверждении, согласно которому единственный электрон расположен в рассматриваемой структуре не на сферически симметричной  $s$ -орбитали, подобно атому водорода, а на  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, имеющей крестообразные ветви. Вследствие этого в одномерной цепочке атомов ванадия с единственным электроном на указанной орбитали возникает связь металлического типа вдоль оси  $C_R$ .

Таким образом, на втором этапе моделирования каждый нанокристаллит пленки  $\text{VO}_2$  при низких температурах представляет собой металлическое зерно. Напомним, что зерна имеют размеры, численные значения которых распределены по закону Гаусса. Они остаются металлическими при любой температуре и не могут совершать фазовые переходы. Из этого следует, что на начальных этапах моделирования кристаллическую структуру диоксида ванадия можно представить описанным выше образом.

**Третий этап.** Одномерная цепочка катионов ванадия не может совершать каких-либо ФП, но способна совершать фоновые колебания. В такой модели свойства нанокристаллитов диоксида ванадия вблизи уровня Ферми можно описать с позиций квантовой механики с помощью модели жесткой квазиодномерной цепочки атомов, имеющих по одному электрону на внешней электронной оболочке.

Уравнение Шредингера для такой цепочки с гамильтонианом, учитывающим взаимодействие лишь с ближайшими соседями, допускает точное решение [4] и имеет следующий вид:

$$[d^2\Psi(x) / dx^2] + (2m / \hbar^2)[E - V(x)]\Psi(x) = 0,$$

где  $V(x)$  – потенциальная энергия, равная сумме потенциальных энергий электронов отдельных ионов.

Если отыскивать  $\Psi(x)$  в виде разложения по системе волновых функций основного состояния изолированного атома, то теория приведет к системе уравнений для коэффициентов этого разложения. Квадраты модулей этих коэффициентов, согласно общему правилу квантовой механики, равны вероятностям нахождения электрона в соответствующих состояниях. Найденная волновая функция электрона в цепочке имеет вид плоской волны, амплитуда которой модулирована с периодом цепочки:

$$\Psi(x) = U(x)\exp(ikx),$$

где  $k$  – волновое число, а функция  $U(x)$  периодична с периодом цепочки, т. е.

$$U(x) = U(x + nd)$$

( $d$  – период цепочки, а значение  $n$  меняет-

ся от 1 до  $N$  ( $N$  – число атомов цепочки)).

Выражение для энергии электрона, получаемое из этих выкладок, имеет вид

$$E = E_0 - \alpha + 2 |\beta_i| \cos(kd),$$

где  $E_0$  – энергия основного состояния орбитали  $d_{x^2-y^2}$ ;  $\alpha$  – интеграл перекрытия, равный энергии взаимодействия электрона данного атома с электронами соседей;  $\beta_i$  – интеграл переноса, также имеющий размерность энергии и пропорциональный вероятности перехода электрона к соседнему узлу.

При образовании связанной цепочки атомов трансформация в энергетическую зону одиночного уровня энергии основного состояния изолированного атома ванадия происходит следующим образом: энергия  $E_0$  сначала понижается на величину  $\alpha$ , а затем размывается в зону шириной  $4\beta_i$ . Электроны  $d$ -орбиталей занимают низшие состояния и, согласно принципу Паули, заселяют половину из  $N$  уровней энергетической зоны. Вторая половина зоны остается свободной подобно тому, как это имеет место в типичном металле, т. е.  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали ионов ванадия образуют связи металлического типа, взаимодействуя с соседями по цепочке, аналогично тому, как это происходит в металлах, где каждый атом имеет на внешней орбитали один электрон. Ясно, что в такой схеме металлическая проводимость вдоль одномерной цепочки должна сохраняться при любых температурах.

Однако, как показывает опыт, при температурах меньших, чем  $T_c = 68$  °С, диоксид ванадия является полупроводником, а не металлом. Это заставляет усложнить описанную простую модель, отказавшись от идеи жесткой цепочки. Этот отказ соответствует переходу к следующему этапу моделирования процесса фазового перехода в диоксиде ванадия.

**Четвертый этап.** На данном этапе нами в рассмотрение включаются колебания атомов одномерной цепочки, и тем самым мы отступаем от модели неподвижных атомов. Среди различных типов фоновых колебаний важную роль играют полносимметричные, при которых две подсистемы

атомов ванадия, фиксированных попарно через один атом, колеблются как целое навстречу друг другу, оставляя неподвижным центр масс всей системы. Другими словами, в каждом полупериоде колебаний атомы ванадия попарно сближаются друг с другом, создавая образования в виде димеров. Предполагается, что ближайшие соседи одномерной цепочки сближаются так, что внутри димера возможно образование обычной сигма-связи, а между димерами  $d_{x_2-y_2}$ -орбитали настолько отдаляются друг от друга, что их перекрытие стремится к нулю. Тогда модель одномерной цепочки дополняется идеей образования «динамических» сигма-связей, образующихся и разрывающихся в течение одного полупериода фоновых колебаний. Для периодического разрыва указанных связей необходимо, чтобы величина энергии фононов была бы больше или равна численному значению энергии сигма-связей. Это возможно лишь при некоторой отличной от нуля температуре  $T_C$ , при которой энергия фононов оказывается достаточной для разрыва упомянутых связей. Таким образом, данная идея несет в себе возможность совершения фазового перехода при достижении критической температуры  $T_C$ .

Действительно, если при  $T < T_C$  энергия фононов недостаточна для разрыва сигма-связей, то соседние атомы ванадия попарно сближаются и фиксируются в таком состоянии, объединяя в сигма-связи свои единственные свободные электроны на  $d$ -орбиталях и образуя устойчивые пары ионов – димеры. Этим они искажают кристаллическую решетку, понижая ее симметрию от тетрагональной до моноклинной. При этом расстояние между ионами ванадия внутри димера меньше, чем расстояние между парами, поэтому период решетки вдоль цепочки удваивается по сравнению с первоначальным. Вследствие такого структурного перехода, позиционируемого в литературе как переход 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 запол-

ненной электронами, верхняя – практически пустой (с точностью до термического заброса через щель). По этой причине кристалл  $VO_2$  и становится полупроводником (рис. 2, *b*). Следует отметить, что пайерлсовское искажение решетки устойчиво, так как энергия кристалла при таком искажении понижается.

Эксперимент показывает, что минимальный энергетический зазор между высшей по энергии зоной, заполненной электронами (нижняя  $d_{||}$ -подзона) и ближайшей к ней пустой зоной, готовой к принятию электронов ( $\pi^*$ -зона), составляет 0,7 эВ. Энергии фононов, близкой к  $k_B T$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана), недостаточно (при температурах вплоть до 500 К) для переброса через такой зазор необходимого количества электронов и разрушения тем самым нужного количества сигма-связей димеров для совершения ФП полупроводник – металл. Поэтому в усложненной (через рассмотрение взаимного положения энергетических зон  $VO_2$ ) вышеописанной модели этот материал при любых температурах должен оставаться полупроводником. Однако эксперимент показывает, что диоксид ванадия при температурах свыше 68 °С становится металлом. Многочисленные экспериментальные данные (по рентгеноструктурному анализу, ЭПР- и ЯМР-исследованиям, спектроскопии ком-

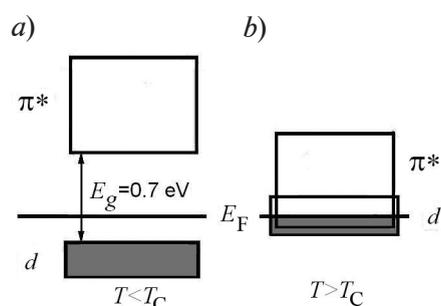


Рис. 2. Схемы энергетических зон ( $d$ ,  $\pi^*$ ) диоксида ванадия, находящегося в различных структурных фазах: низкотемпературной моноклинной полупроводниковой (*a*) и тетрагональной металлической (*b*); фазы определяются температурами ниже (*a*) и выше (*b*) точки равновесия фаз  $T_C$

бинационного рассеяния и др.), подтверждают факт образования димеров. Подтверждается также понижение симметрии решетки от тетрагональной до моноклинной при  $T < T_C$  и возврат к металлу тетрагональной симметрии при  $T > T_C$ . Таким образом, на данном этапе модель нежесткой одномерной цепочки также не может объяснить факт наличия температурного ФП полупроводник – металл при достижении материалом температуры термодинамического равновесия полупроводниковой и металлической фаз  $T_C = 68$  °С.

Подчеркнем еще раз, что повышение температуры до критического значения точки равновесия фаз при зазоре 0,7 эВ между заполненной электронами нижней  $3d$ -подзоной и пустой  $\pi^*$ -зоной не может привести к разрушению того числа сигма-связей димеров, которое необходимо для совершения структурного фазового перехода Пайерлса. Поэтому модель, принятая на четвертом этапе моделирования процесса ФП, требует дальнейшего усложнения.

**Пятый этап.** На этом этапе моделирования разумно воспользоваться известной идеей Мотта [3], согласно которой для адекватного описания процесса фазового перехода недостаточно рассматривать задачу о поведении электрона в поле одномерной цепочки в рамках одночастичного приближения. Следует учитывать многочастичное взаимодействие, т. е. взаимодействие между самими электронами, находящимися в периодическом поле решетки. Эффекты, обусловленные таким взаимодействием, относят к корреляционным, а вызванную ими поправку к энергии зон – к корреляционной энергии [4].

Строгое аналитическое решение многочастичной задачи, поставленной на этом этапе моделирования, в данное время невозможно. Но численное решение задачи уже было получено, и компьютерные расчеты в рамках  $(G_0W_0 + \text{COHSEX})$ -приближения [6] показали, что вблизи уровня Ферми в энергетическом спектре  $3d$ -электронов диоксида ванадия образуется энергетическая щель. Принципиально важно то, что, согласно расчетам, ширина щели при учете корреляционных эффектов зависит от сте-

пени заполнения разрешенных зон электронами. Конкретно для диоксида ванадия расчеты *ab initio* («из первопринципов») показали, что корреляционные эффекты приводят к опусканию  $\pi^*$ -зоны при нагреве образца по мере ее заполнения электронами [6], причем ширина энергетической щели становится равной нулю при  $T_C = 68$  °С (341 К). **Очевидно, что при этом имеет место положительная обратная связь между шириной щели и заселенностью зон:** сужающаяся щель способствует росту темпа термической генерации электронов в  $\pi^*$ -зону, которая в свою очередь уменьшает ширину щели за счет корреляционных эффектов. Уменьшение зазора между  $\pi^*$ -зоной и нижней  $3d$ -подзоной резко облегчает разрушение сигма-связей димеров, эффективно «выкачивая» из них электроны нижней  $3d_{||}$ -подзоны. Таким образом, в данной модели электронный переход Мотта инициирует структурный ФП.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что наличие положительной обратной связи, если она велика, как это имеет место в случае  $\text{VO}_2$ , должно приводить к генерационным эффектам, при которых даже небольшая флуктуация заселенности зон сопровождается схлопыванием щели за счет корреляционных эффектов. Но в реальности этого не происходит ввиду трансформации в таком сильно коррелированном материале, как  $\text{VO}_2$ , распределения Ферми в распределение Мигдала, что, во-первых, обеспечивает эффективный переход электронов через щель, а во-вторых, исключает лавинообразное схлопывание. Подробнее, распределение Ферми при температуре 341 К давало бы чрезвычайно слабый переход электронов через сравнительно широкую щель шириной 0,7 эВ, тогда как «хвосты» распределения Мигдала как минимум на порядок шире «хвостов» распределения Ферми. В результате обеспечивается эффективный переход электронов через щель.

Причина же указанного расширения «хвостов» состоит в том, что в аналитическом выражении распределения Мигдала в показатель экспоненты входит, помимо энергии Ферми, также и корреляционная



энергия, которая в диоксиде ванадия весьма велика. Таким образом, существование в диоксиде ванадия мигдаловского (вместо фермиевского) распределения электронов по энергиям обеспечивает эффективный переброс электронов через энергетическую щель. При этом такое известное свойство распределения Мигдала, как резкое сужение его «хвостов» при заполнении свободной зоны электронами, играет роль динамической отрицательной обратной связи, блокирующей генерационные эффекты.

**Шестой этап.** Последний этап процесса моделирования носит оценочный характер в плане перспектив теоретического описания фазового перехода полупроводник – металл в нанокристаллитах диоксида ванадия. Он связан с учетом мартенситного характера указанного ФП. Предполагается введение в многочастичный гамильтониан слагаемого, относящегося к энергии поверхностного натяжения наружных границ нанокристаллитов с учетом их Гауссова распределения по размерам. Гауссов разброс приводит к различию температур структурных ФП в нанокристаллитах из-за влияния внешнего поверхностного давления на число разрушенных димеров. В данном случае, согласно общим принципам квантовой механики, требуется переход к идеологии матрицы плотности при квантомеханическом описании механизма ФП, поскольку отсутствует полный набор данных, необходимых для построения волновой функции. Таким образом, введение в модель ФП полупроводник – металл информации о мартенситном характере структурного ФП в диоксиде ванадия является делом будущего.

### Заключение

Следует отметить, что, сделав первый шаг моделирования механизма ФП полупроводник – металл, основанный на использовании простой модели одномерной цепочки атомов, мы заканчиваем это рассмотрение введением понятия корреляционной энергии и идеи зависимости положения энергетических зон от их заселенности. В связи со столь радикальным усложнением модели приведем ряд дополнительных экспериментальных фактов, которые оправ-

дывают необходимость введения корреляционных эффектов в модель исследуемого механизма фазового перехода.

Так например, оказалось, что при гидрировании диоксида ванадия [7] или при создании в его нанокристаллитах кислородных вакансий донорного типа путем облучения пленок  $\text{VO}_2$  пучком электронов низкой энергии [8], а также при всестороннем сжатии монокристаллов  $\text{VO}_2$  [9], в  $\pi^*$ -зоне создается высокая концентрация электронов. Как следствие роста концентрации,  $\pi^*$ -зона опускается по энергии вплоть до касания ее дном вершины нижней  $3d$ -подзоны; это обстоятельство служит причиной явления металлизации низкотемпературной моноклинной фазы диоксида ванадия при ее насыщении донорами или под сверхвысоким давлением без перехода в тетрагональную фазу. Другими словами, материал испытывает в этих условиях чисто электронный ФП, не сопровождающийся структурным переходом. Такой ФП проявляется в «металлизации» характеристик материала, однако без повышения симметрии решетки до тетрагональной [10]. Кроме того, эксперимент показал, что чисто электронный переход определяет сверхбыстрый (100 фс) отклик диоксида ванадия на импульсное фотовозбуждение в опытах по пассивной синхронизации мод [7] и в кинетических экспериментах фемтосекундной спектроскопии, обнаруживших фемтосекундное безгистерезисное схлопывание энергетической щели [10 – 12]. Укажем, что структурный ФП протекает в сотни раз медленнее, а именно, за время порядка нескольких пикосекунд [10]. Разница в скорости отклика различных типов переходов (Мотта и Пайерлса) позволяет выделить в чистом виде электронную (моттовскую) составляющую перехода и убеждает в необходимости учета корреляционных эффектов при моделировании.

Таким образом, проведенное поэтапное моделирование механизма фазового перехода полупроводник – металл в диоксиде ванадия указывает на возможность успешного описания комплексных физических процессов, происходящих в этом модельном соединении.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruckner W., Opperman H., Reichelt W., Terukov E.I., Tschudnovskii F.A. Vanadiumdioxide. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. 252 s.
2. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл – полупроводник и его применение. Ленинград: Наука, 1979. 183 с.
3. Мотт Н.Ф. Переходы металл – изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
4. Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И. Квантовая физика твердого тела. М.: Наука, 1983. 336 с.
5. Марел Дж., Кеттл С., Тендер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968. 520 с.
6. Hong Jiang, Gomez-Abal R.I., Rinke P., Scheffler M. First principles modeling of located  $d$  states with the GW@LDA+U approach // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. No. 4. P. 045108.
7. Ильинский А.В., Ханин С.Д., Шадрин Е.Б. Электронные процессы при фазовом переходе диэлектрик – металл в гидрированных пленках диоксида ванадия // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2009. № 11 (79). С. 61 – 76.
8. Шадрин Е.Б., Ильинский А.В. О природе фазового перехода металл – полупроводник в диоксиде ванадия // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. Вып. 6. С. 1092–1099.
9. Arcangeletti E., Baldassarre L., Di Castro D., et al. Evidence of a pressure induced metallization process in monoclinic  $\text{VO}_2$  // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98. No. 19. P. 196406.
10. Cavalleri A., Dekorsy Th., Chong H.H., et al. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in  $\text{VO}_2$ : A view from the ultrafast timescale // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. No. 16. P. 161102(R).
11. Kübler C., Ehrke H., Huber R., et al. Coherent structural dynamics and electronic correlations during an ultrafast insulator-to-metal phase transition in  $\text{VO}_2$  // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99. No.11. P. 116401.
12. Mazurenko D.A., Kerst R., Akimov A.V., et al. Subpicosecond shifting of the photonic band gap in a three-dimensional photonic crystal // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. No. 4. P. 041114.

*Статья поступила в редакцию 13.04.2017, принята к публикации 12.05.2017.*

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ИЛЬИНСКИЙ Александр Валентинович** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
ilinskiy@mail.ioffe.ru

**ПАШКЕВИЧ Марина Эрнстовна** – старший преподаватель Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
margash@yandex.ru

**ШАДРИН Евгений Борисович** – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
jenjasha@yandex.ru

### REFERENCES

- [1] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, E.I. Terukov, Vanadiumdioxide, A-V, Berlin (1983).
- [2] A.A. Bugayev, B.P. Zakharchenya, F.A. Chudnovskiy, Metal-semiconductor phase transition and its application, Nauka, Leningrad (1979).
- [3] N.F. Mott, Metal-insulator phase transition, Nauka, Moscow (1979).
- [4] S.V. Vonsovskiy, M.I. Katsnelson, Quantum physics of solid state, Nauka, Moscow (1983).
- [5] J. Marek, S. Kettl, D. Tender, Valence theory, Mir, Moscow (1968).
- [6] Hong Jiang, I.R. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler, First principles modeling of located  $d$  states with the GW@LDA+U approach, Phys. Rev. B. 82 (4) (2010) 045108.
- [7] A. Ilinskiy, S. Khanin, E. Shadrin, Electronic processes at metal – insulator phase transition in hydrogenated vanadium dioxide films, Izvestiya RGPU im. A.I. Gertsena. No. 11 (79) (2009) 61–76.



[8] **E.B. Shadrin, A.V. Ilinskiy**, On the nature of metal – semiconductor phase transition in vanadium dioxide, *Physics of the Solid State*. 42 (6) (2000) 1126–1133.

[9] **E. Arcangeletti, L. Baldassarre, D. Di Castro, et al.**, Evidence of a pressure induced metallization process in monoclinic VO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 98 (19) (2007) 196406.

[10] **A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H.H. Chong, et al.**, Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO<sub>2</sub>: A view from the

ultrafast timescale, *Phys. Rev. B*. 70 (16) (2004) P. 161102(R).

[11] **C. Kübler, H. Ehrke, R. Huber, et al.**, Coherent structural dynamics and electronic correlations during an ultrafast insulator-to-metal phase transition in VO<sub>2</sub> // *Phys. Rev. Lett.* 99 (11) (2007) 116401.

[12] **D.A. Mazurenko, R. Kerst, A.V. Akimov, et al.**, Subpicosecond shifting of the photonic band gap in a three-dimensional photonic crystal, *Appl. Phys. Lett.* 2005. 86 (4) (2005) 041114.

*Received 13.04.2016, accepted 12.05.2017.*

#### THE AUTHORS

**IL'INSKIY Aleksander V.**

*The Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation  
ilinskiy@mail.ioffe.ru

**PASHKEVICH Marina E.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
marpash@yandex.ru

**SHADRIN Eugeni B.**

*The Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation  
jenjasha@yandex.ru