

УДК 538.975

©1994

## МАРТЕНСИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК В ПЛЕНКЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

*И.А.Хахаев, Ф.А.Чудновский, Е.Б.Шадрин*

На основе численного анализа петель гистерезиса отражательной способности пленок диоксида ванадия построена математическая модель образования семейств частных петель гистерезиса. Полученная на основании данной модели поверхность коэрцитивных температур отражает характерные особенности петель гистерезиса и дает распределения составных элементов пленки диоксида ванадия по ширинам элементарных петель гистерезиса и температура равновесия фаз. Совпадение сечения поверхности коэрцитивных температур, отражающего распределение элементов пленки по ширинам элементарных петель гистерезиса, с гистограммой распределения зерен по размерам показывает, что переход первого рода в пленке диоксида ванадия соответствует модели термоупругого мартенситного превращения, согласно которой характерной величиной, ограничивающей размер мартенситного зародыша в исходной фазе, является поперечник зерна.

Взаимосвязь изменений электронного и фононного спектров при фазовом переходе металл-диэлектрик (ФПМД) в диоксиде ванадия приводит к необходимости разработки моделей, учитывающих как электрон-фононное, так и электрон-электронное и спин-спиновое взаимодействия [1].

Однако в данной работе не анализируются факторы, позволяющие отдать предпочтение той или иной модели ФПМД в  $\text{VO}_2$ , а проводится феноменологический анализ гистерезисных эффектов, возникающих при ФПМД, и исследуется применимость модели мартенситных превращений для описания этих эффектов и их связи с морфологией образца  $\text{VO}_2$ .

Зависимость параметров температурного гистерезиса свойств (проводимости или коэффициентов отражения/пропускания) пленок  $\text{VO}_2$ , таких как температура перехода, ширина петли, протяженность перехода и асимметрия петли, от микроструктуры и стехиометрии пленок неоднократно демонстрировалась и обсуждалась во многих работах [2-6]. На основании анализа приведенных в этих работах данных можно сделать вывод о том, что ширина петли гистерезиса жестко связана с характерным размером элемента микроструктуры пленки (зерна).

Возникает вопрос о механизме образования петли гистерезиса в пленках. Известно [7], что в монокристаллах  $\text{VO}_2$  петля гистерезиса узкая и близка по форме к прямоугольной. В то же время в пленках

диоксида ванадия переход растянут по температуре и петля имеет ширину 5–15 К. Поэтому логично предположить, что в пленке, имеющей широкую и наклонную петлю, она формируется как сумма большого числа элементарных прямоугольных петель, некоторым образом распределенных по температурам перехода и по ширинам.

В самом деле, по данным [6], в пленке, содержащей две различные по размерам и ориентациям группы кристаллитов (с малым разбросом характерного размера кристаллита внутри группы), петля образуется как сумма двух почти прямоугольных петель с двумя разными температурами перехода и с разными ширинами. Отметим также, что по результатам измерений оптических свойств областей пленок диоксида ванадия размерами 2–5  $\mu$  [8] петля гистерезиса в поликристаллическом образце действительно складывается из набора прямоугольных элементарных петель.

Для того чтобы выявить двумерную функцию распределения микрообластей по ширинам и температурам, обратимся к работе [9]. В этой работе введена функция распределения коэрцитивных температур (ФРКТ), которая аналогична функции распределения элементарных прямоугольных петель по значениям полей смещения и коэрцитивным силам, использовавшейся в [10] при исследовании технической кривой намагничивания ферромагнетиков. В случае температурного гистерезиса, согласно [9], вид ФРКТ может быть определен экспериментально путем анализа сетки частных петель гистерезиса какой-либо характеристики среды, которая линейным образом зависит от концентрации областей, перешедших в новую фазу при ФПМД. В качестве такой характеристики нами выбрана величина отражательной способности, поскольку она пропорциональна концентрации новой фазы в области ФПМД и практически не зависит от температуры вне области перехода.

Для построения ФРКТ рассмотрим петли гистерезиса отражательной способности (рис. 1) и введем ряд понятий и определений: 1) за прямое направление изменения температуры принято ее понижение, и соответственно переход происходит из более симметричной в менее симметричную фазу; 2) ветвь петли гистерезиса, соответствующая

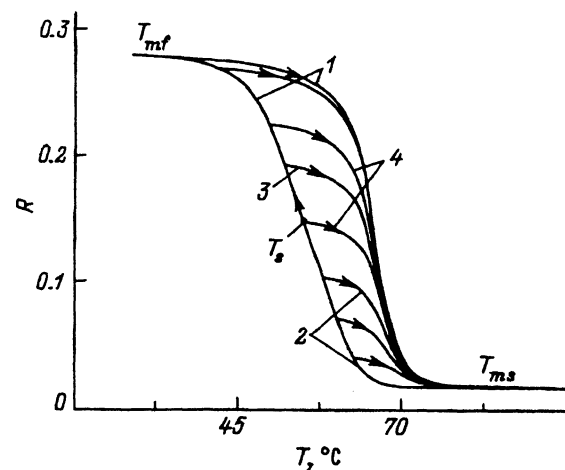


Рис. 1. Петли гистерезиса отражательной способности исследованного образца и система обозначений семейства петель температурного гистерезиса.

1 — главная петля, 2 — большая частная петля, 3 — прямые ветви, 4 — обратные ветви.

охлаждению (нагреву) образца, называется прямой (обратной); 3) прямая и обратная ветви главной петли гистерезиса ограничивают область существования гистерезиса на плоскости  $R-T$ ; 4) частные петли гистерезиса так или иначе лежат внутри области гистерезиса; 5) температурой старта главной петли  $T_{sm}$  назовем максимальную температуру, при которой существует гистерезис; 6) аналогично температура финиша главной петли  $T_{fm}$  — минимальная температура существования гистерезиса; 7) большие частные петли — это частные петли, температура старта которых  $T_s$  находится на одной из ветвей главной петли, а температура финиша  $T_f$  совпадает с  $T_{sm}$  или  $T_{fm}$ .

Таким образом, на рис. 1 показаны главная петля гистерезиса и семейство больших частных петель, температуры старта которых лежат на прямой ветви главной петли.

Тогда функция распределения коэрцитивных температур строится, согласно [9], как вторая производная отражательной способности  $R(T_s, T)$

$$F(T_0, T_{c0}) = \frac{2}{\Delta R} \frac{\partial^2 R(T_s, T)}{\partial T_s \partial T}, \quad (1)$$

где

$$T_0 = (T_s + T)/2, \quad T_{c0} = (T_s - T)/2, \quad (2)$$

$T$  — текущая температура,  $T_s$  — температура старта частной петли.

Мы исследовали ряд образцов пленок диоксида ванадия на подложках из ситалла и кремния с алюминиевым зеркальным подслоем, имеющих нарушения стехиометрии в сторону недостатка кислорода, что следует из формы и ширины температурного гистерезиса отражательной способности [5]. Для детальных исследований был выбран образец с асимметричной петлей гистерезиса со средней шириной около  $12^\circ \text{C}$ .

Исследования температурной зависимости отражательной способности проводились на длине волны  $0.72 \mu$  в диапазоне температур  $20-100^\circ \text{C}$ . Используемый для нагрева и охлаждения полупроводниковый термоэлемент Пельтье позволял варьировать скорость изменения температуры от 10 до 100 K/min. В этом диапазоне скоростей параметры петли гистерезиса не зависели от скорости изменения температуры. Температура образца контролировалась термопарой медь-константан с диаметром провода 0.05 mm. На рис. 1 приведены реальные экспериментальные результаты.

Для получения гладкой второй производной было необходимо иметь достаточное количество больших частных петель гистерезиса, для чего требуется интерполяционный алгоритм их построения. Применяв метод наименьших квадратов, мы нашли класс функций, одинаковым образом описывающих как ветви главной петли гистерезиса, так и ветви больших частных петель. Эти функции имеют вид

$$-R(T, T_s) = A(T_s) + B(T_s)/T + D(T_s) / \left( 1 + \exp \left( -\frac{(T - T_m(T_s))}{\Delta T(T_s)} \right) \right), \quad (3)$$

$$A(T_s) = a1 + b1/T_s + d1 / \left( 1 + \exp \left( -\frac{(T_s - t_{m1})}{\Delta t_1} \right) \right),$$

$$B(T_s) = a_2 + b_2/T_s + d_2 / \left( 1 + \exp \left( -\frac{(T_s - t_{m2})}{\Delta t_2} \right) \right),$$

$$D(T_s) = a_3 + b_3/T_s + d_3 / \left( 1 + \exp \left( -\frac{(T_s - t_{m3})}{\Delta t_3} \right) \right),$$

$$T_m(T_s) = a_4 + b_4/T_s + a_4 / \left( 1 + \exp \left( -\frac{T_s - t_{m4}}{\Delta t_4} \right) \right),$$

$$\Delta T(T_s) = (a_5 + c_5 \cdot T_s + e_5 \cdot T_s^2) / (1 + b_5 \cdot T_s + d_5 \cdot T_s^2).$$

Величины  $A$ ,  $B$ ,  $D$ ,  $T_m$ ,  $\Delta T$  зависят только от  $T_s$ , а все величины в приведенных формулах, обозначения которых начинаются со строчных букв, являются постоянными коэффициентами.

Аппроксимированные найденными функциями ветви петель гистерезиса демонстрируют хорошее совпадение с экспериментально измеренными зависимостями (рис. 2).

Вид полученной для данного образца функции  $F(T_0, T_{c0})$ , образующей поверхность коэрцитивных температур (ПКТ), показан на рис. 3. Существенной особенностью полученной ПКТ является наличие двух экстремумов вдоль сечения  $T_{c0} = \text{const}$  и асимметрия относительно перпендикулярного сечения ( $T_0 = \text{const}$ ).

Таким образом, мы получили распределение микрообластей пленки по ширинам элементарных петель (в предположении, что они прямоугольные и что каждой микрообласти соответствует одна петля) и по температурам перехода, где под температурой перехода понимается середина температурного интервала, охватываемого элементарной петлей.

Для физической интерпретации полученной функции распределения воспользуемся результатами работ [11,12] с учетом указаний на

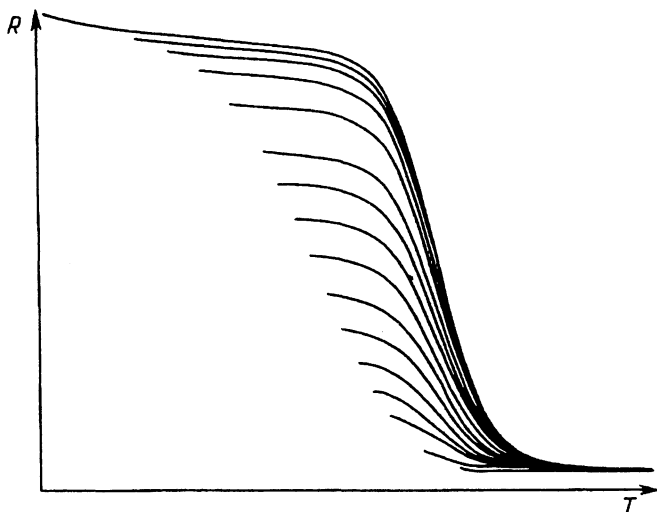


Рис. 2. Восстановленные по интерполяционному алгоритму ветви петель гистерезиса.

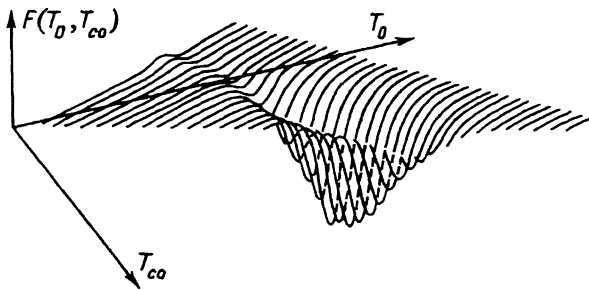


Рис. 3. Вид двумерной функции  $F(T_0, T_{c0})$  распределения коэрцитивных температур для исследованного образца.

мартенситный характер ФМПП в  $\text{VO}_2$  [2]. В [11] развита теория, согласно которой фазовый переход с понижением симметрии происходит путем образования зародышей, имеющих форму тонкой пластины, причем ее плоскость есть плоскость наилучшего сопряжения фаз. Согласно этой теории, фазовый переход происходит тогда, когда имеет место отступление от термодинамического равновесия фаз на величину энергии  $\Delta\mu$

$$\Delta\mu = KL^{-1/2}, \quad (4)$$

где  $L$  — характерный размер, ограничивающий увеличение толщины такой мартенситной пластины;  $K$  — размерный коэффициент, учитывающий соотношение объемной, поверхностной и линейной энергий. В связи с этим логично предположить, что в пленке таким характерным размером является размер элементарного кристаллита (зерна).

Анализ ФРКТ, с одной стороны, и использование следствий из теории мартенситных превращений [11,12] — с другой, позволяют сделать вывод о том, что в случае зернистой пленки экстремальное сечение ПКТ плоскостью  $T_{c0} = \text{const}$  должно отражать распределение зерен пленки по размерам.

Для проверки этого факта мы обработали электронную микрофотографию исследованного образца (рис. 4) и построили гистограмму распределения зерен пленки по размерам (рис. 5). Как видно из рис. 5, гистограмма демонстрирует те же характерные особенности, что и вышеупомянутое экстремальное сечение ПКТ.

Таким образом, получен важный довод в пользу того, что гистерезисные эффекты в пленке диоксида ванадия могут быть описаны с помощью модели термоупругого мартенситного превращения. Кроме того, мартенситный характер образования зародышей при ФМПП в  $\text{VO}_2$  экспериментально подтверждается как результатами исследований дифракции света в момент фазового перехода в тонких монокристаллах [13], так и изучением аномального сдвига Найта в спектрах ЯМР [14].

Из применимости модели мартенситного превращения следует ряд соображений, позволяющих объяснить ранее обнаруженные особенности проявления фазового перехода в тонких поликристаллических и монокристаллических слоях  $\text{VO}_2$  [3-6,13].



Рис. 4. Электронная микрофотография поверхности исследованного образца.

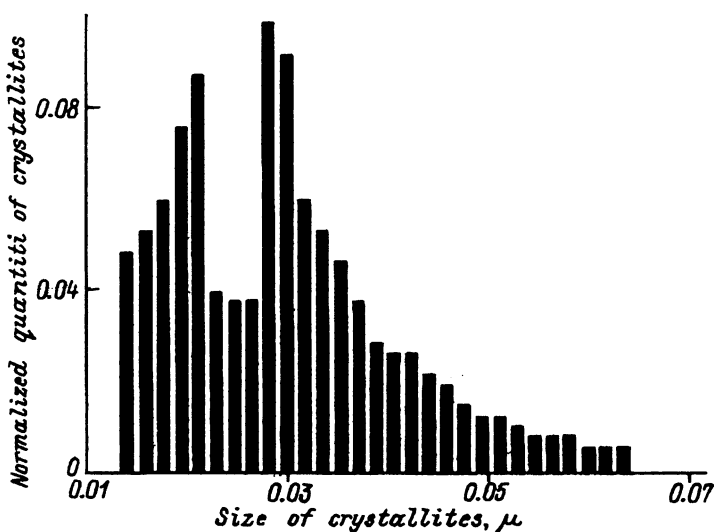


Рис. 5. Гистограмма распределения зерен пленки по размерам.

1. Возникающая в момент фазового перехода дифракция света, проходящего через тонкий монокристалл [13], по-видимому, связана с образованием и разрастанием мартенситных пластин (см. выше).

2. Наблюдаемое в [6] уширение петли гистерезиса при появлении зерен меньшего размера прекрасно удовлетворяет выражению (4), поскольку для размеров кристаллитов, различающихся в 10 раз, ширины петель отличаются примерно в три раза.

3. Наблюдаемые в [3] зависимости ширины и наклона полной петли от толщины пленок тоже укладываются в нашу концепцию, так как при уменьшении толщины пленки увеличивается доля зерен малых размеров, что приводит к уширению петли гистерезиса и, как показано в

теории мартенситных переходов [11,12], к увеличению разброса температур перехода  $T_0$  в каждом зерне.

Концепция образования петель гистерезиса как совокупности элементарных прямоугольных петель в каждом зерне, распределенных по температурам  $T_0$  и по ширинам, объясняет возникновение перколяционного кластера в пленке  $\text{VO}_2$  [15] как последовательное «включение» при повышении температуры различных групп зерен с данными  $T_0$  и  $T_{c0}$ , образующих бесконечный кластер. Скачок в проводимости наступает, когда доля перешедших в металлическую фазу зерен составит критическую величину  $0.45 \pm 0.02$  [16].

Таким образом, в данной работе показано, что фазовый переход металл-полупроводник в диоксиде ванадия может быть описан как термоупругое мартенситное превращение, что позволяет объяснить многие общеизвестные особенности гистерезисных явлений при этом фазовом переходе.

В заключение авторы хотели бы выразить признательность И.А. Меркулову за ценные замечания и плодотворное обсуждение результатов данной работы и С.П. Никанорову за полезные дискуссии.

### Список литературы

- [1] Pequet D., Leroux-Hugon P. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 11. P. 5284–5301.
- [2] Chudnovskii F.A. // Sov. Phys. Tech. Phys. 1976. V. 20. N 8. P. 999–1012.
- [3] Александров Ю.А., Барышников Ю.Ю., Захаров И.Л., Макин Г.И., Терман М.Ю. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1987. Т. 23. № 9. С. 1572–1575.
- [4] Case F.C. // J.Vac. Sci. Technology. 1988. V. 6. N 3. P. 2010–2014.
- [5] Jang S.-J., Ye C.-B., Khan M.S.R., Granqvist C.-C. // Applied Optics. 1991. V. 30. N 7. P. 847–851.
- [6] Haidinger W., Gross D. // Thin Solid Films. 1972. V. 12. P. 433–438.
- [7] Brückner W., Moldenhauer W., Wich H., Wolf E., Opperman H., Gerlach U., Reihelt W. // Phys. Stat. Solidi A. 1975. V. 29. P. 63–70.
- [8] Егоров Ф.А., Темиров Ю.Ш., Соколовский А.А., Дворянкин В.Ф. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 18. С. 47–50.
- [9] Lanskaaya T.G., Merkulov I.A., Chudnovskii F.A. // Sov. Phys. Solid State. 1978. V. 20. N 2. P. 193–197.
- [10] Preisach F. // Z. Phys. 1935. V. 94. P. 277–329.
- [11] Ройтбурд А.Л. // УФН. 1974. Т. 113. № 1. С. 69–104.
- [12] Бойко В.С., Косевич А.М., Лободюк В.А. // Металлы. 1992. № 1. С. 95–118.
- [13] Валиев К.А., Мокеров В.Г., Сарайкин В.В., Петрова А.Г. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 9. С. 1537–1544.
- [14] Андроненко Р.Р. // Автореф. канд. дис. Казань, 1989.
- [15] Аброян И.А., Величко В.Я., Чудновский Ф.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1667–1670.
- [16] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. // УФН. 1975. Т. 117. № 3. С. 401–435.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
7 декабря 1993 г.