

# Фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл в поверхностном слое двуокиси ванадия

© А.Л. Семенов

Ульяновский государственный университет,  
432970 Ульяновск, Россия

E-mail: smnv@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2007 г.)

Теоретически исследован фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл, протекающий за время  $\Delta t < 1$  ps в поверхностном слое двуокиси ванадия. Рассмотрен нетепловой механизм развития неустойчивости. Получено уравнение для параметра порядка  $\xi$  фазового перехода металл–полупроводник в световом поле. Показано, что для перехода в металлическое состояние поверхностного слоя  $\text{VO}_2$  требуется облучение лазерным импульсом, плотность энергии  $W$  которого превышает некоторое критическое значение  $W_c$ . Фазовый переход начинается на поверхности, а затем граница фаз движется в глубь образца. Рассчитаны критическое значение  $W_c$ , скорость движения границы металлической и полупроводниковой фаз, толщина  $z_0$  и характерное время  $\Delta t$  образования металлического слоя. Полученные теоретические результаты согласуются с экспериментальными данными по облучению монокристалла двуокиси ванадия мощным лазерным импульсом.

PACS: 71.30.+h, 78.47.+p

Из эксперимента [1] известно, что под действием мощного лазерного импульса пленка двуокиси ванадия на подложке может переходить из полупроводникового состояния в металлическое за время  $\Delta t < 1$  ps, нагреваясь при этом менее чем на 10 K [2]. Данный фазовый переход имеет нетепловую природу, поскольку для развития тепловой неустойчивости требуется нагревание пленки  $\text{VO}_2$  приблизительно на 50 K (до 340 K) [3]. Рентгеноструктурные исследования [4] показали, что при облучении монокристалла двуокиси ванадия лазерным импульсом с длительностью  $\tau_p \approx 50$  fs, длиной волны 800 nm и плотностью энергии  $W \approx 15$  mJ/cm<sup>2</sup> фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл протекает в два этапа. Сначала в металлическую фазу за характерное время  $\Delta t \approx 0.5$  ps переходит поверхностный слой  $\text{VO}_2$  толщиной  $z_0 \approx 50$  nm. На временах от 1 до 3 ps толщина образовавшегося металлического слоя не меняется. На временах от 3 до 12 ps толщина металлического слоя увеличивается от 50 до 250 nm. Оптические исследования [4] показали, что при облучении тонкой (толщиной  $\approx 200$  nm) монокристаллической пленки двуокиси ванадия лазерным импульсом с плотностью энергии  $W \approx 12$  mJ/cm<sup>2</sup> металлическая фаза появляется через время  $\Delta t \approx 0.9$  ps. А при плотности энергии лазерного импульса  $W \approx 10$  mJ/cm<sup>2</sup> время появления металлической фазы увеличивается приблизительно в 10 раз до значения  $\Delta t \approx 10$  ps [4]. Эти данные позволяют утверждать, что первый этап фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл наблюдается, если плотность энергии лазерного импульса  $W$  превышает критическое значение  $W_c \approx 12$  mJ/cm<sup>2</sup>.

Теории структурного фотоиндуцированного фазового перехода, протекающего на временах  $t < 1$  ps, развиты

в работах [5–7]. Теория [5,6], основанная на учете электрон-фононного взаимодействия, объясняет образование аморфной или новой кристаллической фазы в кремнии и арсениде галлия. Теория [7] описывает структурный фазовый переход с удвоением периода кристаллической решетки и протекающий одновременно с ним фазовый переход полупроводник–металл в объеме двуокиси ванадия. Однако, насколько нам известно, экспериментальные результаты [4] по фотоиндуцированному фазовому переходу в поверхностном слое  $\text{VO}_2$  ранее не получили теоретического объяснения. Восполнению этого пробела и служит настоящая статья.

## 1. Основные уравнения

В электронном спектре двуокиси ванадия имеется квазиодномерная разрешенная зона, образованная благодаря перекрытию  $3d$ -электронных волновых функций атомов ванадия, расположенных в виде параллельных цепочек [3]. Интеграл перекрытия волновых функций вдоль цепочек существенно больше, чем в перпендикулярном направлении, что позволяет рассматривать данную систему в рамках одномерной модели. Координату  $x_n$   $n$ -го атома ванадия в цепочке запишем в виде

$$x_n = na + \frac{(-1)^n R \xi}{2}, \quad (1)$$

где  $a$  — среднее межатомное расстояние,  $\xi$  — параметр попарного сближения атомов в цепочке (параметр порядка фазового перехода металл–полупроводник),  $R$  — эффективный радиус волновой функции электрона в атоме. Эволюция параметра порядка  $\xi$  во времени

описывается уравнением Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}} - \frac{\partial L}{\partial \xi} = Q, \quad (2)$$

где  $Q$  — обобщенная диссипативная сила, соответствующая обобщенной координате  $\xi$ ;  $L$  — функция Лагранжа;

$$L = \sum_n \frac{m\dot{x}_n^2}{2} - F_1 - F_2 - F_c; \quad (3)$$

$m$  — масса атома;

$$F_c = \frac{A\xi^2}{2} \quad (4)$$

свободная энергия кристаллической решетки, записанная в гармоническом приближении, учитывающем только первый не исчезающий член разложения в ряд Тейлора по параметру порядка фазового перехода металл–полупроводник  $\xi$  с коэффициентом разложения  $A$  [8];  $F_j$  — свободная энергия электронной подсистемы валентной зоны ( $j = 1$ ) и зоны проводимости ( $j = 2$ ),

$$F_j = \mu_j N_j - 2k_B T \sum_k \ln \left( 1 + \exp \left( \frac{\mu_j - \varepsilon_j(k)}{k_B T} \right) \right); \quad (5)$$

$\mu_j, N_j, \varepsilon_j(k)$  — соответственно квазиуровень Ферми, число электронов и закон дисперсии  $j$ -й зоны;  $T$  — температура;  $k_B$  — постоянная Больцмана. Коэффициент 2 перед знаком суммы в (5) учитывает спиновое вырождение. Закон дисперсии  $\varepsilon_j(k)$  электронов из  $d$ -зоны для цепочки атомов ванадия (1) в двуокиси ванадия имеет вид [9]

$$\varepsilon_{1,2}(k) = \mp 2b \sqrt{\cos^2 k + \text{sh}^2 \xi}, \quad (6)$$

где  $4b$  — ширина зоны проводимости в металлической фазе (при  $\xi = 0$ );  $k = -\pi + 2\pi s/N_0$ ,  $s = 1, 2, \dots, N_0$ ;  $N_0$  — число атомов в цепочке.

Подставляя (3) в (2), с учетом (1), (4)–(6) получаем

$$\ddot{\xi} = \frac{4}{N_0 m R^2} \left( Q N_0 - A \xi - 2 \sum_{k,j} \frac{\partial \varepsilon_j(k)}{\partial \xi} n_j(k) \right), \quad (7)$$

где

$$n_j(k) = \left( 1 + \exp \left( \frac{\varepsilon_j(k) - \mu_j}{k_B T} \right) \right)^{-1} \quad (8)$$

число заполнения электронами  $k$ -го уровня  $j$ -й зоны.

Вычисляя сумму в (7), в приближении времени релаксации ( $Q \sim \dot{\xi}$ ) при  $\xi < 1$  находим

$$\begin{aligned} \ddot{\xi} + \gamma \dot{\xi} = & - \frac{4}{N_0 m R^2} \left( \frac{4bN_0}{\pi} \xi \ln \xi \right. \\ & \left. + 2b(N_0 - N_1 + N_2) + A \xi \right), \quad (9) \end{aligned}$$

где  $\gamma^{-1}$  — характерное время фононной релаксации. При  $T = 0$  в отсутствие облучения все электроны находятся в валентной зоне:  $N_1 = N_0, N_2 = 0$ , а параметр порядка фазового перехода металл–полупроводник  $\xi = \xi_0$ .

Отсюда из (9) получаем

$$A = - \frac{4bN_0}{\pi} \ln \xi_0, \quad (10)$$

$$\ddot{\xi} + \gamma \dot{\xi} = \frac{16b}{\pi m R^2} \left( \xi \ln \frac{\xi_0}{\xi} - \frac{\pi}{2N} (n + p) \right), \quad (11)$$

где  $N, n, p$  — концентрации атомов ванадия, электронов в  $d$ -зоне проводимости и дырок в валентной  $d$ -зоне соответственно.

Зависимость концентрации дырок  $p$  от времени в пренебрежении диффузией и дрейфом подчиняется кинетическому уравнению [6,10]

$$\dot{p} = \frac{(1-r)\alpha I_0 \exp\{-\alpha z\}}{\hbar\omega} - \frac{p}{\tau_1}, \quad (12)$$

где  $\alpha, r$  — соответственно коэффициенты оптического поглощения и отражения; ось  $z$  направлена в глубь среды перпендикулярно поверхности так, что на поверхности  $z = 0$ ;  $\omega, I_0$  — частота и интенсивность светового поля, падающего на среду вдоль оси  $z$ ;  $\tau_1$  — время жизни дырок в валентной зоне.

## 2. Фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл

Время жизни фотовозбужденных носителей в двуокиси ванадия  $\tau_1 \approx 30$  ps [11]. Поэтому на временах  $t < 1$  ps вторым слагаемым в правой части уравнения (12) можно пренебречь. При возбуждении электронов из валентной  $d$ -зоны в  $d$ -зону проводимости в (11) концентрация электронов в  $d$ -зоне проводимости  $n = p$ . Характерное время фононной релаксации при комнатной температуре  $\gamma^{-1} \sim 1$  ps [12]. Поэтому вторым слагаемым в левой части (11) на временах  $t < 1$  ps также можно пренебречь. В предположении, что длительность импульса  $\tau_p$  много меньше времени фазового перехода  $\tau$ , из уравнений (11), (12) на временах  $t > \tau_p$  имеем

$$\ddot{\xi} = - \frac{\partial U}{\partial \xi}, \quad (13)$$

где

$$U(\xi) = \frac{16b}{\pi m R^2} \left( \frac{\pi p_0}{N} \xi + \frac{\xi^2}{2} \ln \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\xi^2}{4} \right), \quad (14)$$

$$p_0 = \frac{(1-r)\alpha W \exp\{-\alpha z\}}{\hbar\omega} \quad (15)$$

концентрация дырок в валентной зоне после прохождения импульса, с плотностью энергии

$$W = \int_{-\infty}^{\infty} I_0 dt. \quad (16)$$

Решая уравнение (13) с начальными условиями

$$\xi(t=0) = \xi_0, \quad \dot{\xi}(t=0) = 0, \quad (17)$$

находим время фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл (в металлическом состоянии  $\xi = 0$ )

$$\tau = \int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{\sqrt{2(U(\xi_0) - U(\xi))}}. \quad (18)$$

Вычисляя приближенно интеграл в (18), получаем

$$\tau = 1 / \sqrt{\frac{2b}{\pi m R^2} \left( \frac{4\pi p_0}{N\xi_0} - 1 \right)}. \quad (19)$$

Анализ формулы (9) с учетом (15) показывает, что при уменьшении плотности энергии лазерного импульса  $W$  время фазового перехода  $\tau$  ( $z = 0$ ) увеличивается и стремится к бесконечности при  $W \rightarrow W_c$  сверху, где

$$W_c = \frac{\xi_0 N \hbar \omega}{4\pi \alpha (1 - r)}. \quad (20)$$

Таким образом, фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл имеет пороговый характер ( $W > W_c$ ).

Из (15), (19) видно, что зависимость координаты  $z$  границы раздела металлической и полупроводниковой фаз от времени имеет вид

$$z = -\frac{1}{\alpha} \ln \left| \frac{W_c}{W} \left( 1 + \frac{\pi m R^2}{2bt^2} \right) \right|. \quad (21)$$

Фазовый переход начинается на поверхности в момент времени

$$t_0 = 1 / \sqrt{\frac{2b}{\pi m R^2} \left( \frac{W_0}{W} - 1 \right)} \quad (22)$$

и движется в глубь среды со скоростью

$$v(t) = \frac{2}{\alpha t} \left( 1 + \frac{2bt^2}{\pi m R^2} \right)^{-1}. \quad (23)$$

Максимальная толщина образующегося металлического слоя

$$z_0 = \frac{1}{\alpha} \ln \left| \frac{W}{W_c} \right|. \quad (24)$$

Время образования слоя толщиной  $\eta z_0$  ( $\eta \leq 1$ )

$$\Delta t = 1 / \sqrt{\frac{2b}{\pi m R^2} \left( \left( \frac{W}{W_c} \right)^{1-\eta} - 1 \right)} \quad (25)$$

при  $\eta \rightarrow 1$  стремится к бесконечности.

### 3. Численные оценки и сравнение с экспериментом

Численные расчеты проведем для следующих значений параметров [3,13]: концентрация атомов ванадия  $N \approx 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , ширина  $d$ -зоны проводимости

в металлической фазе  $4b \approx 1.1 \text{ eV}$ , ширина запрещенной зоны электронного спектра (6) в низкотемпературной полупроводниковой фазе  $\varepsilon_0 = 4b \text{ sh } \xi_0 \approx 0.6 \text{ eV}$  ( $\xi_0 \approx 0.5$ ), масса атома ванадия  $m \approx 8.5 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ , эффективный радиус атомной волновой функции электрона в  $3d$ -состоянии  $R \approx 4.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$ . Для фотонов с энергией  $\hbar\omega \approx 1.55 \text{ eV}$  коэффициент оптического отражения  $r \approx 0.2$ , коэффициент оптического поглощения  $\alpha \approx 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Подставляя численные значения в (20), получаем критическое значение плотности энергии лазерного импульса  $W_c \approx 12.7 \text{ mJ/cm}^2$ . Из (15) вблизи поверхности ( $z \approx 0$ ) для  $W \approx 15 \text{ mJ/cm}^2$  находим концентрацию дырок после прохождения лазерного импульса:  $p_0 \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Оценки по формулам (22)–(25) дают: время начала фазового перехода  $t_0 \approx 160 \text{ fs}$ , начальная скорость границы раздела фаз  $v(t_0) \approx 6 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ , максимальная толщина образующегося металлического слоя  $z_0 \approx 60 \text{ nm}$ , время образования металлического слоя толщиной  $0.8z_0$ :  $\Delta t(\eta = 0.8) \approx 400 \text{ fs}$ . Полученные теоретические результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными работы [4]:  $W_c \approx 12 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $p_0 \approx 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $z_0 \approx 50 \text{ nm}$ ,  $\Delta t \approx 500 \text{ fs}$ . Таким образом, предлагаемая модель объясняет результаты эксперимента [4] по фазовому переходу полупроводник–металл в поверхностном слое двуокиси ванадия под действием короткого мощного лазерного импульса.

### Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, В.В. Гудялис, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Письма в ЖЭТФ **34**, 452 (1981).
- [2] А.Л. Семенов. ФТТ **40**, 2113 (1998).
- [3] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979).
- [4] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer. Phys. Rev. Lett. **87**, 237 401 (2001).
- [5] V.I. Emel'yanov, D.V. Babak. Laser Phys. **7**, 514 (1997).
- [6] В.И. Емельянов, Д.В. Бабак. ФТТ **41**, 1462 (1999).
- [7] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **116**, 2154 (1999).
- [8] Л.Н. Булаевский. УФН **115**, 263 (1975).
- [9] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **111**, 1398 (1997).
- [10] В.И. Емельянов, И.Ф. Уварова. ЖЭТФ **94**, 255 (1988).
- [11] Н.Р. Белашенков, В.Б. Карасев, А.А. Солунин, И.А. Хакаев, К.Ш. Цибадзе, Ф.А. Чудновский. ФТТ **36**, 2475 (1994).
- [12] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). С. 236.
- [13] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **117**, 1175 (2000).