

О природе фазового перехода металл–полупроводник в диоксиде ванадия

© Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shadr.solid@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 1999 г.)

С помощью техники функции распределения коэрцитивных температур показано, что в оптических экспериментах термический фазовый переход металл–полупроводник в диоксиде ванадия проявляет себя как электронный переход Мотта.

Диоксид ванадия продолжает возбуждать интерес исследователей как в прикладном, так и в фундаментальном отношении.

Прикладной интерес обусловлен возможностью синтеза на основе VO_2 тонкопленочных интерферометров, используемых в качестве реверсивной среды для записи голограмм, а также в качестве модуляторов ИК-излучения. Фундаментальный интерес обусловлен тем, что остается неясной до конца сама природа происходящего в VO_2 термического фазового перехода "металл–полупроводник".

Как известно [1], фазовый переход металл–полупроводник в диоксиде ванадия — это фазовый переход первого рода, происходящий при $T_c = 67^\circ\text{C}$: выше T_c — VO_2 — металл с тетрагональной симметрией решетки, а ниже T_c — VO_2 — полупроводник с моноклинной симметрией решетки и шириной запрещенной зоны около 0.7 eV. При этом не решен фундаментальный вопрос о том, является ли данный фазовый переход электронным переходом Мотта, а возникающие при этом структурные изменения лишь его сопровождают. Или же это переход типа Пайерлса, когда доминируют структурные изменения, а перестройка электронной подсистемы — вторичный процесс.

В данной работе показано, что шаг в прояснении природы фазового перехода в диоксиде ванадия может быть сделан на пути исследования тонкой структуры петли температурного гистерезиса фазового перехода металл–полупроводник (ФПМП), происходящего в пленке диоксида ванадия.

1. Образцы. Методика эксперимента

Основу наших экспериментов составляли исследования оптических и электрических петель термического гистерезиса данного фазового перехода.

При этом для оптических измерений на подложке из кремния или сапфира толщиной 0.8–1 mm и площадью 20×20 mm синтезировались интерференционные структуры, в состав которых входило напыленное непосредственно на подложку высокоотражающее алюминиевое зеркало толщиной 300–600 Å, несущее на себе плен-

ку VO_2 толщиной 700–1000 Å. Поверх нее наносилось второе зеркало интерферометра. Синтез интерференционной структуры осуществлялся согласно стандартной методике [2,3].

Необходимость в подобной конструкции определялась тем, что скачок коэффициента отражения в пленках VO_2 при ФПМП невелик и составляет несколько процентов [2]. Поэтому при исследовании оптических петель гистерезиса удобно использовать метод интерференционного усиления контраста, в котором пленка диоксида ванадия помещается между зеркалами интерферометра Фабри–Перро, в результате чего при фазовом переходе скачок отражательной способности интерферометра оказывается не менее 50% за счет сдвига интерференционного минимума отражательной способности интерферометра в сторону коротких длин волн. Причина этого кроется в том, что при фазовом переходе испытывают скачки оптические константы (показатель преломления изменяется (на $\lambda = 6328 \text{ Å}$) от 2.5 до 2.0, а экстинкция от 0.4 до 0.6 в полупроводниковой и металлической фазах соответственно), а также проводимость материала (от 10^{-6} до $10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$).

Имеющийся гистерезис оптических свойств диоксида ванадия порождает гистерезис отражательной способности интерферометра. Опыт показывает, что петли термического гистерезиса у монокристаллов и пленок VO_2 резко отличаются друг от друга: так, если у монокристаллов они имеют вертикальный по температуре ход, то у пленок как восходящая, так и нисходящая ветви петли имеют значительную протяженность по температуре. Такая "размытость" объясняется тем, что пленка VO_2 состоит из большого числа микрокристаллов, каждый из которых имеет свою температуру фазового перехода и свою ширину петли гистерезиса, причем сами петли распределены некоторым образом по ширинам и положению на температурной шкале. Математическое описание данного распределения осуществляется с помощью двумерной функции распределения коэрцитивных температур (ФРКТ), которая для описания свойств диоксида ванадия впервые была использована Меркуловым [4].

Экспериментально ФРКТ может быть определена следующим образом.

Выбирается для исследования какой-либо физический параметр материала, линейно зависящий от концентрации в толще образца микрообластей, совершивших фазовый переход. Затем исследуется внутренняя структура главной петли гистерезиса путем регистрации полной сетки частных петель гистерезиса. После этого выполняется дифференцирование полученных петель по двум переменным: по температуре старта частной петли и по текущей температуре. Результат такой обработки и представляет собой функцию распределения коэрцитивных температур. В случае окисно-ванадиевого интерферометра параметром, линейно зависящим от концентрации новой фазы в толще старой, служит его отражательная способность [4].

В данной работе кроме оптических были исследованы также петли температурного гистерезиса электропроводности пленки диоксида ванадия (на постоянном токе). Укажем, что электропроводность не является величиной, линейно зависящей от концентрации зародышей новой фазы в толще старой, и требует привлечения для экспериментального определения ФРКТ выводов теории протекания, которая дает связь между температурной зависимостью концентрации фазы, совершившей фазовый переход, и электрической проводимостью образца [5]. Эта связь не является линейной, и отклонения от линейности должны быть учтены при анализе результатов экспериментов. В целом, несмотря на громоздкость, процедура экспериментального измерения ФРКТ как в случае оптических, так и в случае электрических петель не встречает принципиальных трудностей и детально описана в [6].

Эта процедура требует, как указывалось, знания полной сетки частных петель гистерезиса, отражающих тонкую структуру главной петли (внутри которой как коэффициент отражения интерферометра, так и проводимость пленки VO_2 являются функцией двух переменных: температуры старта частной петли и текущей температуры [4]), а также наличия возможности дифференцирования сетки частных петель по указанным переменным с любым нужным шагом.

Для получения возможности детального пошагового дифференцирования сетки частных петель мы выполнили аппроксимацию полного семейства оптических петель гистерезиса (как главных, так и частных) функциями вида

$$R(T) = A(T_s) + B(T_s)/T + D(T_s)F(T),$$

где T — текущая температура, T_s — температура старта частной петли гистерезиса [1], $R(T)$ — отражательная способность интерферометра; $F(T) = 1/\{1 + \exp[-(T - T_{av})/T^*]\}$, T_{av} — температура, соответствующая середине ветви петли, а функции $A(T_s)$, $B(T_s)$ и $D(T_s)$ имеют тот же вид, что и $R(T)$, но коэффициенты A , B и D в них уже являются константами.

Экспериментальная точность определения этих констант весьма высока — ошибка составляет менее 0.1%, так как использованный процесс подгонки был связан,

как легко видеть из формулы для $R(T)$, с подстановкой экспоненты в показатель степени еще одной экспоненты.

В экспериментах по исследованию электропроводности диоксида ванадия пленка VO_2 наносилась на подложку из $\text{ZrO}_2:\text{Y}$ — суперионного проводника, служившей одновременно и одним из электродов измерительной ячейки, и ионно-кислородным насосом, позволявшим инжектировать в пленку VO_2 или экстрагировать из нее некоторую часть ионов кислорода путем изменения полярности приложенного электрического напряжения.

С помощью окисно-ванадиевого интерферометра проводились также эксперименты по пассивному внутрирезонаторному управлению параметрами излучения импульсного твердотельного лазера. Здесь интерферометр использовался в качестве глухого зеркала лазера на $\text{YAG}:\text{Nd}$, причем изучалась как возможность генерации гигантского импульса излучения, так и возможность пассивной синхронизации его мод.

2. Результаты и обсуждение

Главной идеей данной работы является показ возможности разделения электронного и решеточного вкладов в процесс фазового перехода, которое может быть осуществлено с помощью изучения кинетики процесса фазового перехода (изучалась путем помещения окисно-ванадиевого интерферометра в резонатор импульсного лазера в качестве глухого зеркала), а также путем исследования эволюции функции распределения коэрцитивных температур при различных внешних воздействиях на образец. К таким воздействиям мы отнесли: вариации условий синтеза; бомбардировку потоком электронов средних (6–10 keV) энергий; экстракцию некоторой доли кислорода из образца с последующей обратной инжекцией той же доли кислорода в образец.

2.1. Вариации условий синтеза. Варьируя условия синтеза интерферометра, можно получать разные по форме петли температурного гистерезиса: как симметричные, так и асимметричные, причем с разной степенью асимметрии, что определяется, как показывает эксперимент, степенью дефицита кислорода в пленке VO_2 (вариации условий синтеза заключались в изменении давления кислорода в реакционной камере, температуры подложки и скорости распыления мишени).

Оказалось, что симметричная петля гистерезиса имеет двумерную функцию распределения коэрцитивных температур с единственным максимумом, тогда как асимметричная — с максимумом, расщепленным в сечении, отражающем распределение элементарных петель по их ширинам (рис. 1, а). Другое сечение ФРКТ, отражающее распределение элементарных петель по их позициям на температурной шкале (термопозиционное сечение), не претерпевает изменений при вариации условий синтеза.

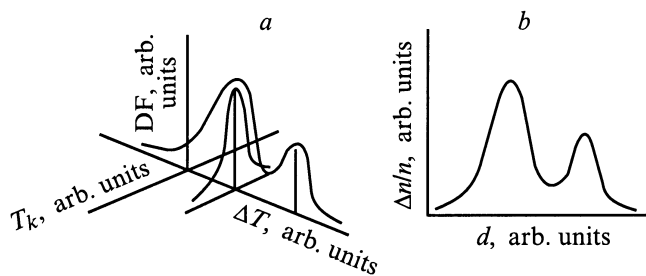


Рис. 1. Иллюстрация соответствия между особенностями ФРКТ и морфологией пленки диоксида ванадия: *a* — сечение ФРКТ плоскостями, отражающими распределение петель по их ширинам (ΔT) и по их позициям на температурной шкале (T_k) для петли гистерезиса, асимметрия которой создана вариацией условий синтеза интерферометра; DF — амплитуда ФРКТ; *b* — гистограмма распределения по размерам зерен пленки VO_2 , входящей в состав интерферометра, $\Delta n/n$ — относительное число кристаллитов данного размера, d — размер кристаллита.

Выяснилось, что причина обнаруженного расщепления заложена в мартенситном характере данного фазового превращения. К такому выводу приводят следующие соображения.

При мартенситном превращении новая фаза возникает в толще старой в виде тонких зародышевых пластин, строго ориентированных по кристаллографическим направлениям, причем для того чтобы зародыш приобрел возможность роста, необходимо отступление от энергии термодинамического равновесия фаз на величину, обратно пропорциональную корню квадратному из характерного размера, ограничивающего рост мартенситной пластины. Для идеального монокристалла таковым является расстояние до соседнего зародыша, а для пленки — это поперечник зерна, поскольку в одном зерне возникает один зародыш, если оно достаточно мало [7].

Тот факт, что фазовый переход в диоксиде ванадия является мартенситным превращением, подтверждается тем, что гистограмма распределения зерен пленки по их размерам (рис. 1, *b*) повторяет для асимметричной петли особенности расщепленного сечения ФРКТ, подтверждая тем самым применимость в данном случае мартенситной модели. Проведенная обработка в рамках этой модели всех доступных нам литературных данных подтвердила справедливость вывода о мартенситном характере фазового перехода металл–полупроводник в диоксиде ванадия.

Таким образом, в энергетику перехода, благодаря его реализации через образование зародышей, вносит большой вклад упругая энергия наружной границы зерна, т. е. величина, характеризующая состояние кристаллической решетки материала.

Возвращаясь к основному вопросу о характере данного фазового превращения, заметим, что пайерловская природа перехода, согласно которой при понижении температуры ниже точки перехода решетка претерпевает

такие искажения, при которых ее период по крайней мере удваивается, что и является причиной образования энергетической щели в электронном спектре [2], предполагает ведущую роль решеточного вклада в энергетику перехода. Повышение температуры выше T_c приводит к исчезновению этих искажений, повышению симметрии решетки от моноклинной до тетрагональной (что определяется симметрией термодинамического потенциала) и исчезновению щели в электронном спектре.

Моттовский же характер перехода предполагает наличие щели в электронном спектре, обусловленное узостью энергетических d -зон, в том числе и зоны проводимости, причем, согласно расчетам [8], энергия кулоновского отталкивания свободного электрона от электронов атомного остова, на который свободный электрон "приходит" при попытке осуществить дрейф по зоне проводимости и обеспечить электропроводность материала (энергия электрон–электронных корреляций), оказывается по величине на порядок больше, чем ширина разрешенной зоны проводимости, так что электрон оказывается выброшенным по энергии в зону запрещенных состояний, чем и блокируется проводимость. Материал становится моттовским изолятором.

В связи с изложенным выше представляло интерес исследование влияния селективного возмущения кристаллической решетки материала на фазовый переход при наличии полной уверенности в отсутствии при этом воздействия на его электронную подсистему, и наоборот.

Экспериментальное построение двумерной функции распределения коэрцитивных температур как раз и представляло такую возможность, так как позволяло контролировать наличие или отсутствие искажений кристаллической решетки при различных внешних воздействиях на образец по наличию или отсутствию искажений соответствующего измерения двумерной ФРКТ.

2.2. Экстракция-инжекция кислорода с помощью суперионного насоса. Селективное возмущение решеточной подсистемы кристалла без затрагивания электронной осуществлялось следующим образом.

С помощью суперионного кислородного насоса была произведена экстракция некоторой части кислорода из пленки диоксида ванадия (конструкция насоса описана в [9]). Экстракция кислорода проводилась до увеличения на два порядка концентрации свободных носителей в результате возникновения при такой экстракции, как это обычно бывает при удалении ионов кислорода, дефектов донорного типа [2] в результате нарушения зарядового баланса решетки, спонтанное восстановление которого сопровождается возрастанием проводимости.

После этого реверсом напряжения питания суперионника была произведена обратная инжекция кислорода в образец до полного восстановления исходного значения проводимости и возврата температуры фазового перехода, сдвинувшейся после экстракции в область низких температур, к прежнему значению. Петля гистерезиса оказалась после такого воздействия резко уширенной

(с 4 до 25°C). Что касается ФРКТ, то у нее резко уширенным оказалось первое распределение элементарных петель — по их ширинам, а второе — термпозиционное — в пределах ошибок эксперимента не изменилось.

Относительно процесса дефектообразования можно сказать, что как экстракция, так и инжекция кислорода происходят через зону контакта кристаллитов пленки с подложкой, выполняющей функции кислородного насоса, т. е. через поверхность зерен. Температура, при которой производились экстракция и последующая инжекция кислорода, была около 200°C, что определялось стандартным режимом работы суперионика. Эта температура была далека от температуры синтеза пленки VO₂ (470°C). Таким образом, воздействие на пленку производилось в сильно неравновесных условиях, причем возмущенной оказывалась поверхность кристаллитов, через которую шел поток ионов кислорода. То обстоятельство, что по окончании процесса инжекции проводимость пленки вернулась к исходно низкому значению, говорит о том, что дефекты донорного типа, возникшие при экстракции, оказались залеченными, в то время как прочие дефекты типа, например междоузельных атомов, сконцентрированные на поверхности кристаллитов пленки, продолжали вносить дополнительный вклад в энергетику образования мартенситных зародышей, что привело к появлению большого числа уширенных элементарных петель (о чем говорило поведение ФРКТ) и, как результат, к уширению главной петли гистерезиса. Заметим, что при инжекции кислорода для восстановления исходного значения проводимости потребовалось пропустить через суперионный насос заряд, на порядок больший, чем при экстракции. Это говорит о том, что эффективность процесса залечивания донорных дефектов составляет не более одной десятой доли эффективности их образования. Оставшиеся девять десятых ионов кислорода, подошедшие к границе контакта VO₂–ZrO₂, эффективно возмущали поверхность кристаллитов пленки диоксида ванадия.

Варьирование процедуры экстракции-инъекции кислорода показало, что, возмущая решетку, но не меняя концентрации носителей и не возмущая тем самым электронную подсистему материала (что можно было однозначно контролировать по поведению соответствующего сечения ФРКТ), невозможно ни вызвать принудительный фазовый переход металл–полупроводник в VO₂, ни сколь-нибудь существенно изменить его положение на температурной шкале. Это свидетельствует, с нашей точки зрения, о второстепенной роли решеточных возмущений в процессе перехода.

2.3. Облучение потоком электронов средних энергий. Селективное возмущение электронной подсистемы материала без затрагивания решеточной удалось сделать введением донорных дефектов при облучении пленки VO₂ потоком электронов средних энергий.

Хорошо известно, что облучение электронами порождает в пленке VO₂ дефекты донорного типа [10].

Механизм дефектообразования можно схематически представить себе следующим образом.

Поток электронов с энергией 7 keV практически без взаимодействия пронизывает пленку VO₂ толщиной около 1000 Å и внедряется в подложку на глубину около 1 μm, как показывают оценки, выполненные тремя различными методами [11]. Это внедрение помимо нагрева вызывает каскад вторичных электронов с весьма широким энергетическим спектром [12]. Вторичные электроны, взаимодействуя с пленкой VO₂, приводят к дефектообразованию по всей толще зерен в отличие от случая экстракции кислорода через контакт пленка–подложка.

При этом возрастание концентрации свободных носителей, порождаемых донорами, сдвигает температуры фазового перехода в кристаллитах пленки в сторону низких температур.

Эксперимент показал, что такое повышение концентрации действует на другое — термпозиционное измерение двумерной функции распределения коэргитивных температур, не оказывая в пределах точности эксперимента влияния на первое измерение — распределения петель по ширинам (рис. 2).

При этом главная петля гистерезиса приобретает асимметрию, сходную по внешнему виду с асимметрией для случая дефицита кислорода, вводимого при синтезе. Однако морфология получаемых пленок VO₂ в обоих случаях принципиально различается: в первом случае возникает разная степень окисления зерен разной величины и, как результат, трансформация гистограммы распределения поперечника занятых диоксидом ванадия областей зерен пленки и изменение формы ширинного сечения ФРКТ; во втором — образование донорных дефектов, резко повышающих концентрацию свободных носителей в зоне проводимости, без трансформации гистограммы и без изменения сечения ФРКТ, отражающего распределение петель по ширинам, но с изменением температур фазовых переходов отдельных кристаллитов, образующих пленку, и изменением тем самым термпозиционного сечения ФРКТ.

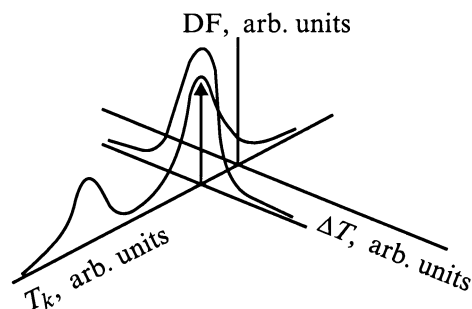


Рис. 2. Термпозиционное и ширинное сечения ФРКТ пленки диоксида ванадия, асимметрия петли гистерезиса которой получена бомбардировкой потоком электронов средних энергий (7 keV) исходного образца с симметричной петлей; обозначения соответствуют рис. 1.

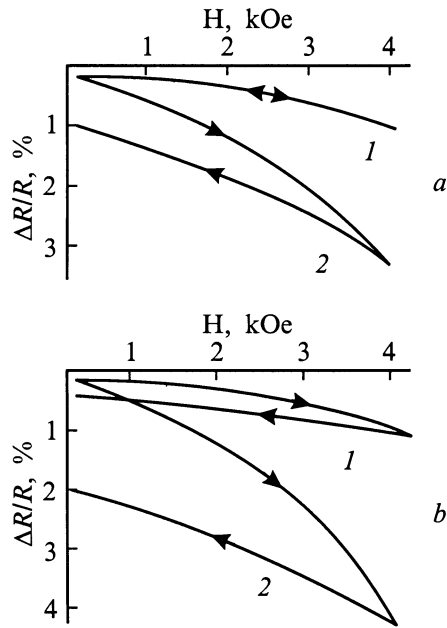


Рис. 3. Гистерезисные явления в отрицательном магнитосопротивлении облученной электронами пленки VO_2 : *a* — направление магнитного поля перпендикулярно поверхности пленки; *b* — направление магнитного поля параллельно поверхности пленки; *T*, К: 1 — 4.2; 2 — 1.2.

Зависимость температуры перехода от концентрации носителей — это ключевое свойство электронного перехода Мотта. Данный эксперимент показал, что сколь угодно серьезного возмущения кристаллической решетки при введении донорных дефектов бомбардировкой потоком электронов не происходит. В противном случае сечение ФРКТ, отражающее распределение петель по ширинам и чувствительное к упругим возмущениям, должно было бы претерпеть изменения.

Доказательство возможности генерации дефектов с донорными свойствами, слабо возмущающих решетку, является принципиально важным в экспериментах по дефектообразованию в диоксиде ванадия, так как позволяет селективно использовать основное свойство доноров — поставку носителей в зону проводимости.

Оказалось, что облучением потоком электронов можно перевести пленку VO_2 в металлическое состояние, индуцировав принудительный фазовый переход диэлектрик–металл, в широком интервале температур: от $T_c = 340$ К (67°C) до $T = 1.6$ К, причем неизменность сечения ФРКТ, отражающего распределение петель по ширинам, свидетельствует о том, что возмущение решетки полем дефектов, возникающих при облучении, мало.

Это означает, что в таком эксперименте удастся в чистом виде наблюдать электронный ФП в диоксиде ванадия.

Облучение электронами пленки диоксида ванадия дает возможность наблюдать ряд дополнительных эффектов.

Оно позволяет металлизировать пленку VO_2 в такой степени, что она сохраняет металлические свойства вплоть до температуры 1.6 К. Нами было показано, что при максимальных дозах облучения образец представляет собой пленочную полупроводниковую матрицу, пронизанную сеткой одномерных проводящих нитей толщиной несколько десятков ангстрем [13]. Было также установлено, что здесь существует слабая локализация носителей заряда благодаря флуктуациям потенциала, возникшим в результате электронной бомбардировки.

Обнаружить существование локализации можно, помещая образец в магнитное поле с целью ее срыва, что и было проделано. Нами было исследовано магнитосопротивление облученных электронами пленок VO_2 в полях до 35 кОе. В пределах ошибок эксперимента магнитосопротивление не зависело от ориентации образца, что подтверждает факт одномерности проводящих токонесущих образований.

Магнитосопротивление (ОМС) оказалось отрицательным, и его величина при 4.2 К в среднем составляла 2%, а при 1.6 К достигала 7%.

Зависимость величины отрицательного магнитосопротивления от напряженности магнитного поля хорошо подчинялась формуле, полученной в теории Аронова–Альтшулера для слабой локализации носителей в одномерных проводящих нитях [14],

$$\Delta R_H/R_{H=0} = K\{[1 + (H/H_c)^2]^{-1/2} - 1\},$$

где K — постоянный множитель, зависящий от температуры и геометрии образца, а H_c — критическое поле делокализации, которое для дозы облучения 10^{19} e/cm² оказалось равным 50 кОе, а для $6 \cdot 10^{19}$ e/cm² — 95 кОе.

Дальнейшие эксперименты показали, что имел место гистерезис отрицательного магнитосопротивления по магнитному полю, величина которого сильно зависела от температуры (рис. 3).

Нами установлено также, что в облученных образцах VO_2 наряду с гистерезисом наблюдалась также зависимость величины ОМС от времени и предыстории образца (рис. 4). Так, в поле 20 кОе при 2 К в образце, изначально не имевшем гистерезиса (что подтверждалось возвратом его сопротивления к значению при нулевом магнитном поле после его выключения), наблюдается дрейф ОМС в сторону увеличения его величины, причем за 40 минут ОМС увеличивалось на 25%. При повторном включении магнитного поля величина ОМС оказалась меньшей (1% вместо бывших 1.6%), временной дрейф сохранился и, кроме того, возникал гистерезис по магнитному полю. При нагреве до комнатной температуры указанные явления исчезали.

Укажем, что такого рода поведение проводимости в зависимости от времени (медленный дрейф без признаков насыщения) и магнитного поля (гистерезис, зависящий от предыстории образца) является типичным для спиновых стекол [15].

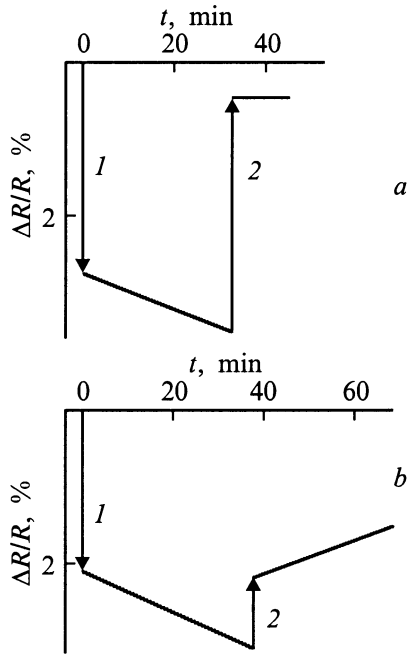


Рис. 4. Релаксация величины отрицательного магнитосопротивления пленки диоксида ванадия ($T = 1.2 \text{ K}$), облученной потоком электронов средних энергий: *a* — первое включение магнитного поля $H = 20 \text{ kOe}$; *b* — повторное включение магнитного поля той же напряженности; выдержка между состояниями *a* и *b* равна 20 минутам; 1 — поле включено, 2 — поле выключено.

Наличие стекольного состояния было нами теоретически предсказано и экспериментально обнаружено в другой серии экспериментов [16], обсуждение которых выходит за рамки данной работы.

Результаты описанных экспериментов с кислородным насосом свидетельствуют, с нашей точки зрения, о второстепенной роли решеточных возмущений в процессе данного фазового перехода.

И наоборот, возмущая электронную подсистему, но не затрагивая кристаллическую решетку, удается индуцировать фазовый переход металл–полупроводник в VO_2 в очень широком температурном интервале. Это, с нашей точки зрения, является свидетельством в пользу главенствующей роли электронной подсистемы в процессе перехода.

2.4. Генерация импульсов пассивной синхронизации мод. Дополнительным доводом в пользу электронной природы данного фазового перехода явилось получение с помощью окисно-ванадиевого интерферометра пассивной синхронизации мод импульсного ИК-лазера.

В данном эксперименте VO_2 -интерферометр использовался как глухое зеркало резонатора лазера на $\text{YAG}:\text{Nd}$ ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$).

При этом оказалось, что при плотности энергии излучения внутри резонатора порядка 20 J/cm^2 на выходе оптической системы возникает гигантский импульс излу-

чения за счет скачка коэффициента отражения зеркала при фазовом переходе полупроводник–металл. Длительность импульса излучения составляла около 60 ns и определялась скоростью сброса скрытой теплоты перехода в подложку интерферометра [17].

Опыты показали, что (в отличие от данных работы [18]) снижение средней энергии в резонаторе на порядок приводит к появлению на выходе резонатора импульсов пассивной синхронизации мод длительностью $20\text{--}30 \text{ ps}$ с фронтами $3\text{--}5 \text{ ps}$.

В наших исследованиях температура стабилизации интерферометра составляла 22°C , диаметр лазерного луча был равен 1 mm , коэффициент отражения выходного зеркала лазера равнялся 52% , коэффициент отражения глухого зеркала в полупроводниковом состоянии составлял 12% , в металлическом — 46% , выходная энергия импульса была равна $112 \mu\text{J}$. Анализ осциллограммы выходных импульсов, полученных в таких условиях, позволил оценить энергию первого, самого слабого импульса пассивной синхронизации мод, равной $0.4 \mu\text{J}$ ($4 \cdot 10^{-7} \text{ J}$).

В то же время, взяв удельную теплоемкость диоксида ванадия равной $80 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, скрытую теплоту фазового перехода, равной 1000 cal/mol , температуру начала нелинейных процессов — 55°C , плотность диоксида ванадия — 4.7 g/cm^3 , толщину слоя VO_2 в составе зеркала — 1000 \AA , получим, что в этих условиях для переключения в металлическое состояние необходимо подвести энергию около $4 \cdot 10^{-5} \text{ J}$, т.е. величину, на два порядка большую, чем энергия в первом импульсе синхронизации.

Таким образом, мы видим, что в моноимпульсе пассивной синхронизации мод нет условий для полноценного фазового перехода пленки VO_2 в металлическое состояние, во-первых, из-за недостатка энергии, составляющего два порядка величины, а во-вторых, ввиду того, что сброс скрытой теплоты фазового перехода в подложку за пикосекундный промежуток времени невозможен, о чем говорит предыдущий опыт по генерации гигантского импульса излучения, в котором совершился полноценный фазовый переход полупроводник–металл. Здесь сброс скрытой теплоты перехода происходит за время, на три порядка большее, а именно за наносекунды (10^{-9} s).

Оценки показывают, что отнести скачок коэффициента отражения ванадиевого зеркала на счет реакции плазмы свободных носителей также нельзя, так как ее концентрация в таком полупроводнике, как VO_2 , слишком мала для того, чтобы обеспечить скачок коэффициента отражения зеркала величиной 38% , что определяется свойствами полупроводниковой фазы диоксида ванадия [2]. Здесь недостает по крайней мере трех порядков.

Наконец, можно было бы думать, что данный эффект связан с тем обстоятельством, что для получения импульсов пассивной синхронизации мод требуется, как известно, лишь 10% -ное изменение коэффициента отражения нелинейного зеркала по сравнению с его изменением, необходимым для генерации гигантского импульса [1]. Анализ заставляет отбросить и это предположение.

Действительно, простые оценки показывают, что для адиабатического нагрева VO_2 -зеркала от комнатной температуры (22°C), при которой проводились опыты, до температуры начала изменений коэффициента отражения пленки (55°C) требуется приблизительно такая же энергия, какая требуется для того, чтобы зеркало совершило 100%-ный фазовый переход в металлическую фазу, находясь при температуре 55°C . Это значит, что сниженная на два порядка энергия в моноимпульсе пассивной синхронизации мод заведомо не в состоянии нагреть зеркало от комнатной температуры до температуры перехода, не говоря уже о том, чтобы этот переход инициировать.

Остается предположить, что нелинейные свойства VO_2 -зеркала, проявляющиеся при его возбуждении излучением с длиной волны $1.06\ \mu\text{m}$ (почти точно соответствующей краю собственного поглощения диоксида ванадия [2]), обусловлены селективной реакцией на оптическое возбуждение электронной подсистемы материала в состоянии, предшествующем полноценному фазовому переходу полупроводник–металл. При этом перестройка кристаллической решетки, являющаяся завершающей стадией процесса фазового перехода, отстает во времени в своей реакции. Быстрый (единицы пикосекунд) возврат зеркала в исходное состояние при пассивной синхронизации мод объясняется в такой концепции сбросом энергии возбуждения электронной подсистемы в кристаллическую решетку материала, а не в подложку, как было бы, если бы решетка была также возбуждена.

Данный вывод находится в согласии с выводами работы [20], в которой показано, что воздействие столь коротких световых импульсов слишком слабо для сколь-нибудь существенной модуляции оптических констант, вызывающих наблюдаемые импульсы излучения лазера. Далее в этой работе отмечается, что ключевым моментом здесь является повышение концентрации электронов в зоне проводимости. Однако о механизме, вызывающем сильные изменения оптических констант благодаря такому повышению, сказано, что он требует дальнейшего изучения.

Полагаем, что результаты наших экспериментов проливают свет на этот механизм.

Суть его заключается в том, что за счет повышения концентрации свободных носителей заряда возникает кулоновская экранировка электрон–электронных корреляций на одном и том же узле решетки, как это обычно происходит при электронном переходе Мотта [21]. Эта экранировка понижает корреляционную энергию в VO_2 приблизительно на порядок [8], так что свободные носители попадают по энергии внутрь зоны проводимости, и материал приобретает металлическую проводимость. Одновременно с этим меняется высокочастотная диэлектрическая проницаемость, т.е. оптические константы материала. При этом, если в других материалах с

фазовым переходом такая экранировка возникает лишь в непосредственной близости от температуры фазового перехода, то в диоксиде ванадия, как показано в нашей работе [16], электронный параметр порядка способен существенно изменяться, начиная с температуры 8°C , т.е. на шестьдесят градусов ниже температуры фазового перехода. Причем при комнатной температуре (23°C), при которой выполнялись эксперименты, кулоновская экранировка может уже весьма заметно давать о себе знать.

Это означает, что, поглощая импульс излучения с длиной волны $1.06\ \mu\text{m}$, соответствующей краю фундаментального поглощения диоксида ванадия [2] и наиболее эффективно генерирующей свободные носители, электронная подсистема переходит в возбужденное состояние. Концентрация свободных носителей в зоне проводимости возрастает по мере поглощения все новых оптических квантов, и начинается процесс моттовского электронного фазового перехода. Вслед за этим кристаллическая решетка, реагируя на изменения в электронной подсистеме, также начинает перестраиваться, и кристалл выходит из минимума термодинамического потенциала. Описанные процессы приводят к изменению оптических констант. Однако, поскольку поглощенная материалом энергия недостаточна для преодоления потенциального барьера, разделяющего полупроводниковую и металлическую фазы материала, кристалл быстро возвращается к исходному состоянию, соответствующему минимуму термодинамического потенциала полупроводниковой фазы, а резонатор лазера реагирует на это генерацией импульса пассивной синхронизации мод. При этом полноценного фазового перехода, сопровождаемого перестройкой как электронной, так и решеточной подсистем кристалла и фиксацией материала в новом, металлическом состоянии, не происходит.

Иначе говоря, согласно нашей концепции, начальная стадия фазового перехода полупроводник–металл состоит в быстрой перестройке подсистемы валентных электронов материала (передаче электронной плотности лиганду, согласно терминологии [21,8]), вызванной резким повышением концентрации свободных носителей заряда в зоне проводимости диоксида ванадия при поглощении наиболее сильного импульса излучения гауссова стохастического процесса в резонаторе лазера [19], что предшествует явлению пассивной синхронизации мод. Причем происходит это при температурах, значительно меньших (23°C), чем температуры окрестности точки фазового перехода (67°C), что определяется температурной зависимостью электронного параметра порядка VO_2 [16].

Этот процесс подобен процессам сверхбыстрых вибранных фазовых переходов в обычных полупроводниках типа Si, GaAs или InSb [22] с той, однако, разницей, что в случае упомянутых полупроводников для совершения сверхбыстрого фазового перехода необходимо размягчение фононного спектра, инициируемое высокой концентрацией плазмы свободных носителей заряда. В

нашем же случае фоновый спектр смягчается независимо от концентрации плазмы свободных носителей при приближении температуры к точке фазового перехода полупроводник–металл [16], причем это смягчение начинается с температуры 8°С, т.е. на шестьдесят градусов ниже температуры перехода. Детальная картина трансформации сверхбыстрого вибронного фазового перехода под действием коротких лазерных импульсов в фазовый переход полупроводник–металл по мере приближения температуры к точке этого фазового перехода явится предметом дальнейшего изучения.

Таким образом, из описанных экспериментов следует основной вывод работы: по крайней мере в данной серии опытов фазовый переход металл–полупроводник в диоксиде ванадия ведет себя как электронный фазовый переход в том смысле, что его начальной стадией является перестройка электронной подсистемы материала, а неизбежно возникающие при этом изменения в кристаллической решетке носят вторичный характер в том отношении, что являются стадией процесса перехода образца из полупроводникового состояния в металлическое, непосредственно следующей за возбуждением электронной подсистемы материала.

Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnovskii. Vanadiumdioxide. Akamemie-Verlag, Berlin (1983). S. 252 (1994).
- [3] В.Л. Гальперин, И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ЖТФ **61**, 10, 194 (1991).
- [4] Т.Г. Ланская, И.А. Меркулов, Ф.А. Чудновский. ФТТ **20**, 1201 (1978).
- [5] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. УФН **117**, 401 (1975).
- [6] И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **36**, 6, 1643 (1994).
- [7] А.Л. Ройтбурд. УФН **113**, 69 (1974).
- [8] T. Altanhan. J. Phys. C: Sol. State Phys. **20**, L949 (1987).
- [9] С.Е. Никитин, И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **35**, 10, 2815 (1993).
- [10] A. Leone, A. Trione, F. Junga. IEEE Trans. on Nuclear Sci. **37**, 6, 1739 (1990).
- [11] Е.Б. Шадрин. Автореф. докт. дисс. СПб (1997).
- [12] А.Р. Шульман, С.А. Фридрихов. Вторично-электронные методы исследования твердого тела. Наука, М. (1977). 552 с.
- [13] Е.И. Никулин, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин, Д.А. Мясников. ЖТФ **58**, 12, 2411 (1988).
- [14] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов. Письма в ЖЭТФ **33**, 10, 515 (1981).
- [15] В.С. Доценко. УФН **6**, 1, 151 (1993).
- [16] В.С. Вихнин, И.Н. Гончарук, В.Ю. Давыдов, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **37**, 12, 3580 (1995).
- [17] А.А. Бугаев, В.В. Гудялис, А.В. Клочков. ФТТ **26**, 5, 1463 (1984).
- [18] И.А. Белашенков, П.А. Солунин, И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, К.Ш. Цибадзе. ФТТ **36**, 8, 2032 (1994).
- [19] И. Херман, Б. Вильгельми. Лазеры сверхкоротких световых импульсов. Мир, М. (1986). 386 с.
- [20] N.K. Berger, R. Shuker. Appl. Phys. Lett. **74**, 19, 2770 (1999).
- [21] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979). 342 с.
- [22] В.И. Емельянов, Д.В. Бабак. ФТТ **41**, 8, 1462 (1999).