

Гистерезис фотонной зоны в фотонном кристалле VO_2 при фазовом переходе полупроводник–металл

© В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов[¶], А.В. Селькин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский*, Р. Боейнк⁺

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

* Автономный университет г. Пуэбла,
72000 Пуэбла, Мексика

⁺ Университет г. Утрехта,
3584 СС Утрехт, Нидерланды

(Получена 11 марта 2002 г. Принята к печати 13 марта 2002 г.)

Методом инфильтрации диоксида ванадия (VO_2) в кристаллы опала, с последующим вытравливанием SiO_2 , синтезированы фотонные кристаллы на основе VO_2 , обладающие фазовым переходом полупроводник–металл в области температур $55\text{--}75^\circ\text{C}$. При исследовании оптических спектров отражения таких кристаллов установлено, что они характеризуются широкой фотонной запрещенной зоной (в направлении распространения света [111]) в видимой области спектра, энергетическое положение которой меняется скачком при фазовом переходе. Измерены температурный сдвиг и гистерезис положения фотонной запрещенной зоны. В рамках модели слоистой периодической среды выполнены количественные расчеты спектров отражения фотонных кристаллов опала и VO_2 , получены численные значения геометрических параметров и оптических констант исследованных трехмерно-периодических структур.

1. Введение

Диоксид ванадия (VO_2) — материал, обладающий большим разнообразием физических свойств и поэтому представляющий особый интерес для исследователей. Прежде всего отметим, что VO_2 испытывает фазовый переход полупроводник–металл первого рода [1,2], происходящий при температуре $T_c = 67^\circ\text{C}$. Выше T_c этот материал является металлом с тетрагональной симметрией решетки, ниже T_c — полупроводником с моноклинной симметрией [2]. При этом фазовый переход в VO_2 сопровождается сильным изменением его электрических и оптических свойств [2,3], что находит свое проявление в изменении его проводимости и оптических констант. Важной особенностью VO_2 является возможность осуществления перехода полупроводник–металл за сверхкороткие времена, порядка сотен фемтосекунд [4]. Все это делает диоксид ванадия перспективным материалом для решения различного типа прикладных задач: создания на его основе модуляторов инфракрасного излучения, ограничителей интенсивности световых пучков, реверсивных сред для записи оптической информации, в частности для записи голограмм.

Настоящая работа посвящена исследованию новых особенностей фазового перехода в диоксиде ванадия, которые проявляются в оптических свойствах фотонного кристалла, синтезированного на основе VO_2 . Основным свойством фотонного кристалла, представляющего собой пространственную трехмерно-периодическую структуру, является существование фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) — спектральной области, в которой для некоторых (или для всех) направлений волнового вектора распространения электромагнитной волны невозможно [5,6]. Использование VO_2 в качестве материала

для конструирования фотонного кристалла открывает возможность управления параметрами ФЗЗ с помощью фазового перехода полупроводник–металл [7].

2. Эксперимент

Для синтеза образцов фотонных кристаллов VO_2 в работе в качестве исходной матрицы (template) использовались синтетические опалы со структурой гранцентрированной кубической решетки, которая образована плотноупакованными монодисперсными шарами аморфного SiO_2 . При этом около 26% от полного объема матрицы опала приходится на долю взаимосвязанных пор, которые доступны для заполнения другим веществом. Средний диаметр шаров составлял (230 ± 5) нм. Опалы имели полидоменную структуру, причем размеры одного домена с высокой степенью упорядоченности шаров SiO_2 варьировались в пределах 30–100 мкм. Формирование фотонного кристалла на основе VO_2 осуществлялось в 2 стадии. На 1-й стадии поры опаловой матрицы предварительно заполнялись раствором пятиоксида ванадия в азотной кислоте, а затем V_2O_5 восстанавливался до VO_2 в процессе высокотемпературного отжига образца в вакууме. На 2-й стадии проводилась операция инвертирования композита [8,9], которая осуществлялась путем вытравливания каркаса шаров SiO_2 плавиковой кислотой.

Визуально отдельные домены инвертированной структуры выделяются на поверхности синтезированного образца в виде ярких пятен отраженного света в красной области спектра. В процессе исследований изображение такого домена проецировалось с большим увеличением ($\sim 10\text{--}20$ раз) на входную щель спектрометра. Использование диафрагмы позволяло выделять для измерения

[¶] E-mail: pevtsov@gvg.ioffe.rssi.ru

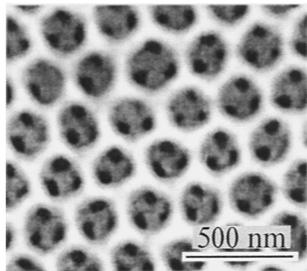


Рис. 1. Изображение фотонного кристалла диоксида ванадия со структурой инвертированного опала, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

отдельные участки домена. Спектры зеркального отражения регистрировались при угле падения $\theta = 10^\circ$ в режиме синхронного детектирования на автоматизированной установке, управляемой компьютером.

Как показали электронно-микроскопические исследования, синтезированные таким способом образцы полностью состояли из диоксида ванадия и представляли собой инвертированную реплику исходной опаловой матрицы, повторяя в пространстве ее гранецентрированную структуру (рис. 1). Отличие инвертированного образца от исходного опала заключается в том, что в инвертированном образце межшаровые пустоты опала заполнены кристаллическим VO₂, а шары SiO₂ удалены. На месте шаров располагаются теперь воздушные пустоты, окруженные каркасом из кристаллического диоксида ванадия. Этот каркас имеет отверстия в областях спекания шаров SiO₂ исходной матрицы, которые не заполняются диоксидом ванадия и через которые вытравливается SiO₂ при инвертировании. Сказанное подтверждается электронно-микроскопическим изображением поверхности синтезированного образца, которое представляет собой срез в плоскости (111) наружного слоя сферических пустот, причем решетка областей белого цвета соответствует сечению каркаса VO₂, а серые области внутри решетки изображают совокупность нижних полушар срезанного слоя. Более того, в каждой полусфере хорошо различимы темные отверстия, расположенные в областях спекания шаров SiO₂ исходной матрицы опала и соединяющие между собой сферические пустоты.

На рис. 2 приведены измеренные спектры зеркального отражения света одного из доменов синтезированного фотонного кристалла VO₂, соответствующие полупроводниковой (рис. *a*, $T = 15^\circ\text{C}$) и металлической (рис. *b*, $T = 87^\circ\text{C}$) фазам VO₂. Наблюдаемые в спектрах широкие полосы сильного отражения света являются следствием брэгговской дифракции электромагнитной волны на пространственно периодической структуре и свидетельствуют о существовании ФЗЗ для фотонных состояний в направлении распространения света [111]. Видно, что максимум отражения, соответствующий ФЗЗ, смещается при фазовом переходе полупроводник–металл в сторону коротких длин волн на 38 нм, сужаясь и уменьшаясь по интенсивности.

Качественно такое поведение спектра отражения хорошо согласуется с характером изменения диэлектрической проницаемости ϵ_{VO_2} диоксида ванадия при его фазовом переходе из полупроводникового состояния в металлическое. Известно [2], что при таком переходе действительная часть ϵ'_{VO_2} полной диэлектрической проницаемости VO₂ принимает меньшее значение. При этом уменьшается как среднее значение $\langle\epsilon\rangle$ вещественной диэлектрической постоянной рассматриваемой периодической структуры, так и ее диэлектрический контраст (см. далее). Как результат, максимум брэгговского отражения смещается в коротковолновую сторону, а полоса отражения сужается [7].

Были также измерены подобные спектры для композита опал–VO₂ [7] и инвертированного композита, заполненного глицерином (глицерин, заполняющий сферические пустоты, имеет показатель преломления $n = 1.47$, близкий к показателю преломления шаров опала). Учитывая, что глицерин — поверхностно-активное вещество, сильно понижающее температуру фазового перехода в диоксиде ванадия [10], мы предполагали использовать его как инструмент воздействия на температуру переключения фотонного кристалла. Заполнение пустот инвертированного композита возвращает, как и ожидалось, максимумы дифракционного отражения к значениям 639 нм (полупроводниковое состояние VO₂) и 598 нм (металлическое состояние VO₂), что практически совпадает с их значениями [7] для исходного композита опал–VO₂.

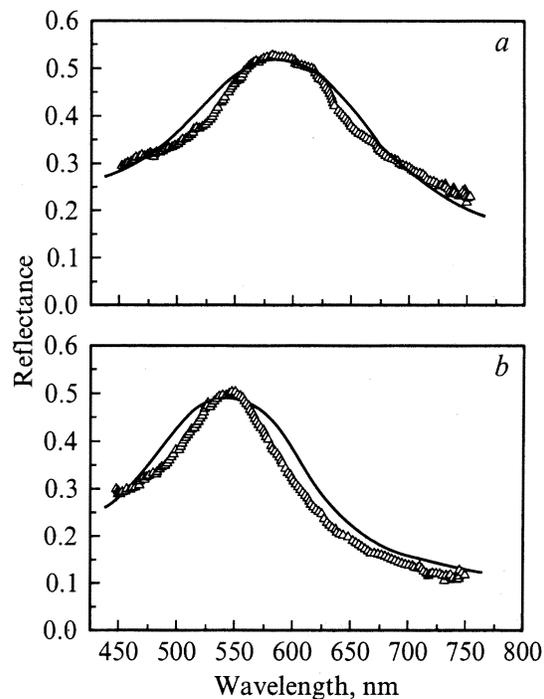


Рис. 2. Спектры оптического отражения фотонного кристалла диоксида ванадия со структурой инвертированного опала при температурах 15°C (*a*) и 87°C (*b*): точки — эксперимент, сплошные кривые — результат теоретического расчета.

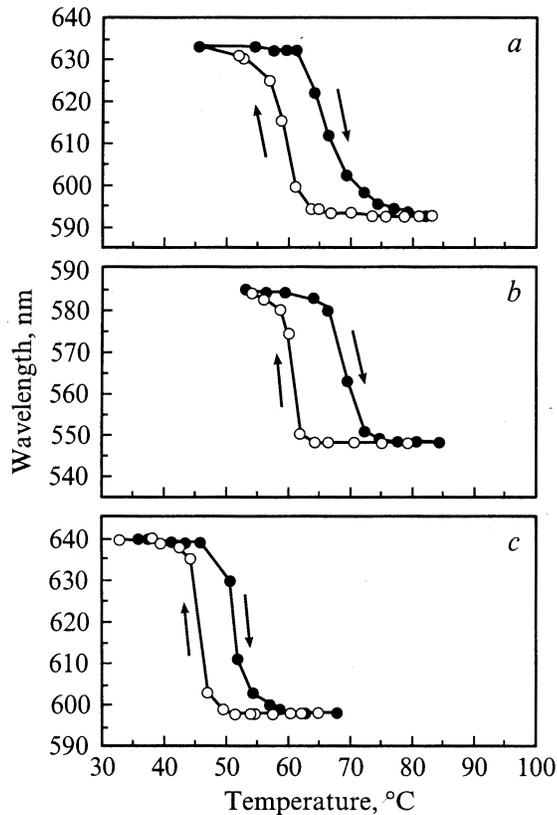


Рис. 3. Гистерезис температурной зависимости положения максимумов в спектрах отражения фотонно-кристаллических структур на основе диоксида ванадия: *a* — композит опал-VO₂, *b* — фотонный кристалл VO₂ (инвертированный композит опал-VO₂), *c* — фотонный кристалл VO₂, сферические пустоты которого заполнены глицерином. Черные точки — ветви петель гистерезиса, соответствующие нагреву образца; светлые точки — ветви, соответствующие охлаждению.

На рис. 3 представлены петли температурного гистерезиса положения максимума в спектрах отражения: фотонного композита опал-VO₂ (*a*), инвертированного композита (фотонного кристалла VO₂) (*b*) и инвертированного композита, сферические пустоты которого заполнены глицерином (*c*). На рис. 4 изображены петли температурного гистерезиса электропроводности для композита опал-VO₂ (*a*) и фотонного кристалла VO₂ (*b*).

3. Обсуждение результатов

3.1. Спектры отражения

По спектральному положению λ_m максимума в спектре отражения можно грубо оценить значение $\langle \epsilon \rangle$, если воспользоваться формулой Брэгга

$$\lambda_m = 2d_{111} \sqrt{\langle \epsilon \rangle - \sin^2 \theta},$$

где d_{111} — пространственный период структуры вдоль направления [111], а θ — угол падения света на

плоскость (111) внешней границы фотонного кристалла. С другой стороны,

$$\langle \epsilon \rangle = (1 - f)\epsilon_a + f\epsilon_b,$$

где $f \approx 0.74$ — объемный фактор заполнения структуры шарами, а ϵ_a и ϵ_b — диэлектрические постоянные заполненного VO₂ межшарового пространства и материала шаров (в конкретном случае — воздуха $\epsilon_b = 1$) соответственно. Таким образом, оценив значение $\langle \epsilon \rangle$ по формуле Брэгга, можно привести и некоторую оценку для ϵ_a , а следовательно, и для ϵ_{VO_2} , если VO₂ достаточно плотно заполняет межшаровые пустоты.

Строго говоря, такого рода оценки достаточно точны только в случае малого диэлектрического контраста

$$q \equiv \left| \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + \epsilon_b} \right| \ll 1,$$

когда периодическую часть диэлектрической проницаемости структуры можно рассматривать как малое возмущение. В рассматриваемом нами случае условие

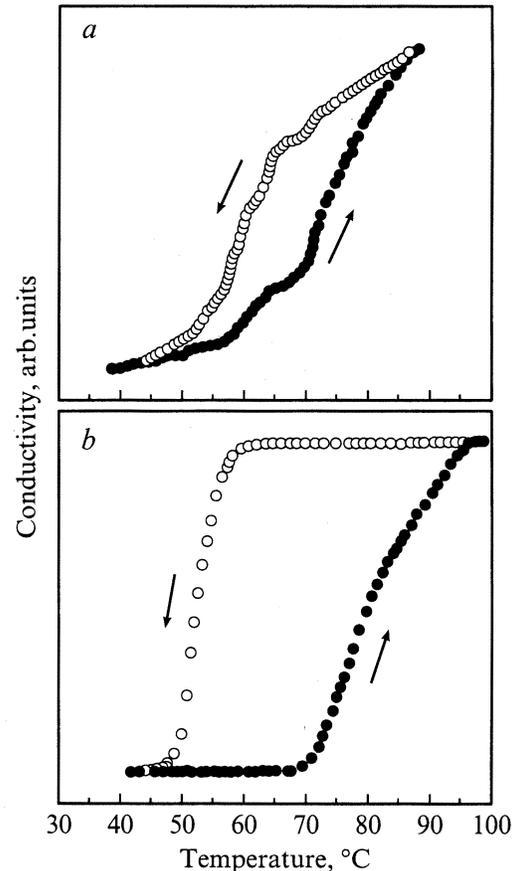


Рис. 4. Гистерезис температурной зависимости электропроводности фотонно-кристаллических структур на основе диоксида ванадия: *a* — композит опал-VO₂, *b* — фотонный кристалл VO₂ со структурой инвертированного опала. Черные точки — ветви петель гистерезиса, соответствующие нагреву образца; светлые точки — ветви, соответствующие охлаждению.

слабого контраста явно не соблюдается и для более точных количественных измерений требуется иной подход к проблеме отражения света от фотонного кристалла, основанный на более полном анализе спектрального контура отражения.

Для того чтобы теоретически описать спектры зеркального отражения света в области ФЗЗ, мы провели расчеты спектров в рамках модели слоистой периодической среды, выполнив послойное усреднение трехмерно-периодической диэлектрической проницаемости среды $\varepsilon(x, y, z)$ в направлениях, перпендикулярных направлению z [111]. В результате такого усреднения диэлектрическая проницаемость становится периодической функцией только одной пространственной координаты z , т.е. $\varepsilon = \varepsilon(z) = \varepsilon(z + d_{111})$. Количественные расчеты спектров отражения выполнялись методом матрицы переноса путем аппроксимации $\varepsilon(z)$ ступенчатой функцией: в пределах каждого периода d_{111} диэлектрическая среда рассматривалась как многослойная, состоящая из системы N одинаковых по толщине однородных диэлектрических слоев. Вычисления дают устойчивый (практически не зависящий от N результат), если $N > 50$. Количество периодов принималось равным 100, что позволяло рассматривать модельную систему практически как полубесконечную в направлении оси z .

Заметим, что используемая нами процедура послойного усреднения $\varepsilon(x, y, z)$ фактически выполнена в рамках схемы, предложенной в работе [11], где только вместо $\varepsilon(x, y, z)$ в качестве усредняемой величины использовался соответствующий показатель преломления $n(x, y, z)$ и анализировались спектры пропускания опала. Наша схема расчета включает в себя также эффекты сжатия (спекания шаров SiO₂) опаловой матрицы, связанные с взаимным пересечением сфер. Количественно такие эффекты могут быть описаны введением коэффициента сжатия $\eta \equiv \Delta a/a$, где a — постоянная решетки фотонного кристалла, а Δa — ее уменьшение за счет сжатия. При расчете спектров отражения в качестве варьируемых параметров теории использовались диаметр сфер D , диэлектрические постоянные ε_a и ε_b , а также коэффициент сжатия η . Кроме того, к полной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(z)$ добавлялась мнимая часть $i\varepsilon''$, которая эффективно учитывала влияние процессов рассеяния и поглощения света на формирование спектров.

На рис. 2 проводится сопоставление рассчитанных (сплошные кривые) спектров отражения с экспериментальными данными. Следует отметить, что при построении теоретических кривых на рис. 2 фактически подгонялись только 2 параметра: ε_a и ε'' . Значение ε_b для сферических пустот полагаем равным 1. Численные значения остальных параметров $D = 228$ нм и $\eta = 0.01$ определялись из анализа спектров отражения света исходного опала, использовавшегося для приготовления инвертированной структуры — фотонного кристалла VO₂. Наилучшее согласие между теорией и экспериментом достигается при $\varepsilon_a = \varepsilon'_{VO_2} = 7.5$,

$\varepsilon'' = 0.48$ для полупроводниковой фазы (рис. 2, а) и при $\varepsilon_a = \varepsilon'_{VO_2} = 6.1$, $\varepsilon'' = 0.36$ для металлической фазы (рис. 2, б).

Действительно, согласно известным закономерностям фазового перехода в материале VO₂ [2], диэлектрическая проницаемость ε'_{VO_2} уменьшается с повышением температуры синтезированного фотонного кристалла в области точки фазового перехода VO₂. При этом в соответствии с экспериментом рассчитанная полоса отражения заметно смещается в коротковолновую область спектра и одновременно сужается. Что касается мнимой части диэлектрической проницаемости, то она принимает меньшее значение в области высокотемпературной фазы. Такое поведение ε'' , по-видимому, отражает тот факт, что в высокотемпературной фазе, вследствие уменьшения значения ε_a , уменьшается вклад в коэффициент экстинкции, связанный с рассеянием света (за счет уменьшения диэлектрического контраста в структуре [12]). Отметим, что теоретические спектры оказываются несколько шире по сравнению с экспериментальными. Следует также заметить, что анализ спектров отражения фотонного кристалла VO₂ мы проводили без учета частотной дисперсии оптических констант. Но такое приближение является не очень точным при изучении спектров в столь широком (вся видимая область) спектральном интервале. Кроме того, могут проявляться определенные ограничения на интерпретацию результатов эксперимента в рамках используемой теоретической модели, связанные с тем, что при расчете не учитывались эффекты перерассеяния света, статистический разброс размеров глобул и нарушения регулярности в их пространственном расположении [13].

3.2. Гистерезис оптических и электрических свойств

Природа петель температурного гистерезиса положения ФЗЗ (рис. 3) и электропроводности (рис. 4) определяется, как уже говорилось, гистерезисом физических свойств диоксида ванадия при фазовом переходе из полупроводниковой фазы в металлическую при нагревании образца и обратно — при его охлаждении. При этом новая фаза возникает в толще старой в виде зародышей, которые приобретают возможность роста при некотором отступлении ΔT по температуре от температуры равновесия фаз T_c . Для монокристалла величина $\Delta T \approx 2-3^\circ\text{C}$, и узкая петля гистерезиса имеет практически вертикальные по температуре „нагревную“ и „охлаждающую“ ветви.

Для поликристаллической пленки VO₂ петля гистерезиса намного шире ($20-30^\circ\text{C}$) и имеет протяженные по температуре ветви [3]. Это связано с тем, что пленка состоит из большого числа зерен — кристаллитов, имеющих значительный разброс как по размерам, так и по степени их дефектности. В свою очередь это приводит к значительному разбросу как по ширине (из-за мартенситного характера данного фазового перехода),

так и по положению на шкале температур петель гистерезиса каждого конкретного зерна пленки, называемых элементарными [3]. Главная петля пленки VO_2 , получаемая в результате суммирования всех элементарных петель, приобретает большую ширину и протяженные по температуре нагревную и охлаждающую ветви.

Возвращаясь к фотонному кристаллу VO_2 , отметим, что петля гистерезиса, полученная в данной работе для положения ФЗЗ одного из доменов (рис. 3, *b*), существенно уширена и имеет протяженные по температуре нагревную и охлаждающую ветви по сравнению с узкой и практически прямоугольной петлей монокристалла. В то же время она заметно уже, а ее ветви менее протяженные по температуре, чем петли, получаемые для поликристаллических пленок VO_2 . Это говорит, во-первых, о том, что размерные эффекты (мартенситность) имеют место и в инвертированном композите VO_2 -опал (так как петля шире, чем у монокристалла), а также о том, что синтезированные фотонные кристаллы диоксида ванадия менее дисперсны в отношении размеров кристаллитов диоксида ванадия по сравнению с поликристаллическими пленками.

Петли температурного гистерезиса проводимости синтезированных образцов также свидетельствуют о том, что нам удалось синтезировать кристаллический диоксид ванадия внутри полостей опала. Петля, соответствующая неинвертированному композиту опал- VO_2 (рис. 4, *a*), имеет в некоторых исследованных нами образцах ступенчатые нагревную и охлаждающую ветви, что, по нашему мнению, связано с размерными эффектами, обусловленными наличием внутри исходного опала нескольких типов пустот различного, но фиксированного размера. Кристаллы VO_2 , находящиеся в пустотах, испытывают фазовый переход при различных, но фиксированных температурах, каждая из которых связана с соответствующим типом пустот. Петля, соответствующая фотонному кристаллу VO_2 (рис. 4, *b*), ступеней не имеет.

Возможной причиной исчезновения ступеней является сильная чувствительность развитой поверхности каркаса VO_2 к воздействию поверхностно-активных веществ (плавиновая кислота, олеиновая кислота, глицерин и т. п.). Вследствие этого в VO_2 появляются доноры, концентрации которых оказываются распределенными в широком интервале, что приводит к общему снижению и разбросу температур равновесия фаз в элементах каркаса VO_2 . Наличие такого разброса и приводит к размыванию ступенчатой структуры петли.

Ярким свидетельством воздействия второй причины является то, что петля температурного гистерезиса положения брэгговского максимума отражения для фотонного кристалла VO_2 (рис. 3, *c*) значительно (на 15°C) смещена в сторону низких температур по сравнению с петлей гистерезиса для композита опал- VO_2 (рис. 3, *a*). Это можно объяснить (в соответствии с нашим предположением) влиянием поверхностно-активного вещества, а именно тем, что глицерин, заполняя сферические

пустоты инвертированного кристалла, инжектирует в диоксид ванадия ионы водорода, которые играют роль доноров. Повышение концентрации свободных электронов в кристалле VO_2 приводит к снижению температуры фазового перехода [14], что является дополнительной возможностью управления свойствами фотонного кристалла.

4. Заключение

Таким образом, впервые синтезирован и исследован фотонный кристалл, представляющий собой трехмерно-периодическую инвертированную опалоподобную структуру из кристаллического диоксида ванадия. Относительно большое значение диэлектрической проницаемости VO_2 и ее заметное изменение при фазовом переходе полупроводник-металл обеспечивают существование в структуре широкой температурно-управляемой фотонной запрещенной зоны в видимой области спектра. Возможность быстрого развития фазового перехода под действием внешних факторов (по оценкам, за времена порядка сотен фемтосекунд) позволяет рассматривать синтезированный материал как основу для создания систем сверхбыстрого управления световым потоком.

Авторы выражают благодарность за поддержку работы фондом INTAS (№ 01-0642), программе РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“, программе Министерства науки „Физика твердотельных наноструктур“.

Список литературы

- [1] Н.Ф. Мотт. *Переходы металл-изолятор* (М., Наука, 1979) с. 342. [Пер. с англ.: N.F. Mott. *Metal-insulator transitions* (London, Taylor and Francis LTD, 1974)].
- [2] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Фазовый переход металл-полупроводник и его применение* (Л., Наука, 1979) с. 183.
- [3] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский. ФТТ, **42**, 1092 (2000).
- [4] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 237401-1 (2001).
- [5] *Photonic Band Gap Materials*, ed. by C.M. Soukoulis. Advanced Studies Institute of NATO, Ser. E, **315**, (Kluwer, Dordrecht, 1996).
- [6] A. Birner, R.B. Wehrspohn, U.M. Gösele, K. Busch. *Adv. Matter.*, **13**, 377 (2001).
- [7] V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, V.A. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2127 (2001).
- [8] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu. *Adv. Mater.*, **12**, 693 (2000).
- [9] В.Г. Голубев, В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. ФТП, **35**, 710 (2001).
- [10] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reicheld, E.I. Terukov, F.A. Tschudnovskii, E. Wolf. *Vanadium Oxide* (Akademy Verlag, Berlin, 1983) p. 251.
- [11] Yu.A. Vlasov, M.A. Kaliteevski, V.V. Nikolaev. *Phys. Rev. B*, **60**, 1555 (1999).

- [12] H.S. Sözüer, J.W. Haus, R. Inguva. Phys. Rev. B, **45**, 13 942 (1992).
- [13] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.Z. Karimov, M.F. Limonov. Phys. Rev. E, **61**, 5784 (2000).
- [14] Е.И. Никулин, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин, Д.А. Мясников. ЖТФ, **58** (12), 2411 (1988).

Редактор Т.А. Полянская

Photonic band gap hysteresis in VO₂ photonic crystal under semiconductor–metal phase transition

*V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov,
A.V. Sel'kin, E.B. Shadrin, A.V. Il'inski*, R. Boeyink[†]*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* BUAP, Puebla,

72000 Pue, Mexico

[†] University of Utrecht,

Dept. of Physics and Astronomy,
3584 CC Utrecht, The Netherlands

Abstract VO₂ photonic crystals possessing semiconductor–metal phase transition ranging in 55–75°C were synthesized by infiltration of opal matrices with VO₂ and subsequent etching out SiO₂ from opal–VO₂ composites. The Bragg reflection spectra from the (111) planes of the crystals were measured. It was found that crystals had broad photonic band gaps (in [111] light propagation direction) in the visible spectral range. The spectral location of the photonic band gap changed drastically under the phase transition. A temperature–induced displacement and thermal hysteresis loop of the photonic band gap position due to the phase transition in VO₂ were observed. A theoretical model of the periodic layer medium was proposed to describe quantitatively the reflection spectra of the synthesized photonic crystals. The values of geometrical parameters and dielectric constants of the synthesized three-dimensional periodic structures were found.