

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ФОТОВОЗБУЖДЕННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ – ПОЛУПРОВОДНИК В ДВУОКИСИ ВАНАДИЯ ПРИ ИНИЦИРОВАНИИ ЕГО ПИКОСЕКУНДНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

А.А.Бугаев, В.В.Гудял ис, Б.П.Захарченя,
Ф.А.Чудновский

Приводятся результаты по изучению кинетики фазового перехода металл – полупроводник (ФПМП) в двуокиси ванадия, возбужденного пикосекундными лазерными импульсами с энергией кванта 1,17 и 2,34 эВ.

В работе [1] были опубликованы результаты по самосинхронизации мод, полученной с использованием нелинейного элемента на основе пленки двуокиси ванадия. Они показали, что кинетика развития ФПМП при возбуждении его короткими ($< 10^{-9}$ сек) лазерными импульсами не связана с кинетикой развития температуры пленки. По этой причине мы провели исследование процесса развития ФПМП в пикосекундном интервале времен с временным разрешением $6 \cdot 10^{-12}$ сек. Исследования проводились с помощью генератора одиночных пикосекундных импульсов длительностью $6 \cdot 10^{-12}$ сек по методу временного зондирования с предварительным возбуждением [2]. Соотношение интенсивностей зондирующего и возбуждающего пучков $1 : 10^3$. Контролируемый параметр – изменение коэффициента отражения исследуемой пленки. Нами ставились два различных эксперимента. В одном из них возбуждение ФПМП в пленке двуокиси ванадия осуществлялось на длине волны $\lambda = 1,06$ мкм ($\hbar\omega = 1,17$ эВ), в другом – на длине волны $\lambda = 0,53$ мкм ($\hbar\omega = 2,34$ эВ). Зондирование возбужденного ФПМП производилось в этих экспериментах только на длине волны $\lambda = 1,06$ мкм. В обоих случаях плотность энергии возбуждения была одинаковой и составляла $3 + 5$ мДж/см².

В качестве исследуемого объекта использовалась окисная пленка ванадия [3, 4], которая приготавливалась следующим образом. На подложку из ситалла путем вакуумного термического напыления последовательно наносились слои алюминия (толщина $\sim 1000 \text{ \AA}$) и ванадия ($300 + 400 \text{ \AA}$). Затем полученная структура отжигалась на воздухе при температуре $450 + 500^\circ\text{C}$, в результате чего на поверхности алюминия образовалась окисная пленка ванадия, содержащая, наряду с другими окислами ванадия, VO_2 . Выбор окисной пленки для исследований был не случаен. Дело в том, что стехиометричная пленка VO_2 , расположенная на прозрачной подложке, обладает малым изменением оптических свойств (пропускание или отражение) при ФПМП. Естественно, что это сильно ограничивает точность измерений. Напротив, окисная пленка ванадия, расположенная на отражающем слое алюминия, благодаря интерференционному характеру отражения, обеспечивает, например, на $\lambda = 1,06$ мкм изменение коэффициента отражения при ФПМП от 3 до 53%. Для более полной характеристики исследуемой окисной пленки на рис. 1 приведены спектральный ход коэффициента

отражения в металлическом и полупроводниковом состояниях, а также петля температурного гистерезиса. Полагая, что свойства окисной пленки ванадия [3, 4] и стехиометричной пленки VO_2 идентичны, мы, тем не менее, произвели одинаковые эксперименты как с первой, так и со второй. Полученный в экспериментах временной ход развития ФПМП в окисной пленке ванадия приведен на рис. 2. Основные результаты следующие: 1) при возбуждении пикосекундным лазерным импульсом с энергией кванта 1,17 эВ ФПМП инициируется за время $< 10^{-12}$ сек; 2) при возбуждении импульсом с энергией кванта 2,34 эВ развитие ФПМП происходит с задержкой $\sim 10^{-9}$ сек; 3) величина коэффициента отражения при возбуждении с $\hbar\omega = 1,17$ эВ для $t < (5 + 7) \cdot 10^{-10}$ сек для различных образцов может быть меньше или равна значению в металлическом состоянии, но никогда больше; 4) аналогичные результаты были получены и для стехиометричной пленки VO_2 , расположенной на кварцевой подложке.

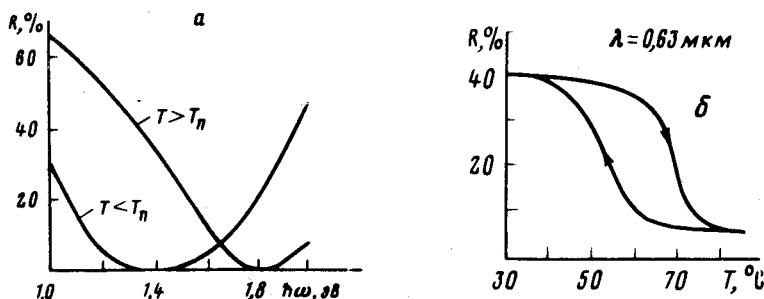


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента отражения окисной пленки ванадия (а) и петля температурного гистерезиса (б). Угол падения $\sim 10^\circ$

Ниже мы приводим рассуждения, которые, на наш взгляд, могут объяснить полученные результаты. Согласно [5 – 7] энергетический спектр VO_2 качественно может быть представлен следующим образом (см. рис. 3). В металлическом состоянии ($T > T_{\Pi}$ – температура фазового перехода) уровень Ферми лежит вдважды вырожденной узкой $d_{||}$ -зоне, произошедшей от d -орбиталей, перекрывающихся вдоль оси "С" кристалла. Эта зона перекрыта более широкой π^* -зоной, которая образована d -орбиталями, направленными к атомам кислорода и гибридизованными с $\rho\pi$ -орбиталями кислорода. В полупроводниковой фазе ($T < T_{\Pi}$) π^* -зона поднимается над уровнем Ферми, а вырождение $d_{||}$ -зоны – снижается. Дестабилизация π^* -зоны обычно связывается со смещением атомов ванадия из центра кислородного октаэдра (антисегнетоэлектрическая компонента искажения или "твистование"). Расщепление $d_{||}$ -зоны связано с двумя причинами: спаривание $V^{4+} - V^{4+}$ атомов вдоль оси "С" (пайерлсовский вклад) и возникновение корреляционной щели (мотт-хаббардовский вклад).

Имеются серьезные основания полагать, что основной вклад в энергию расщепления d -зоны вносит корреляционное взаимодействие. По различным оценкам величина мотт-хаббардовской щели в VO_2 лежит в пределах $1,0 + 1,5$ эВ [8 – 10]. По данным [11] эта величина $\sim 1,22$ эВ.

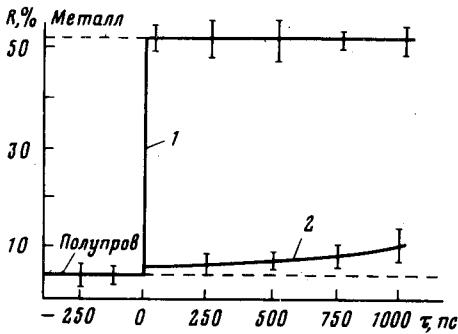


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика развития фазового перехода в окисной пленке ванадия:
1 – возбуждение с $\hbar\omega = 1,17$ эВ, 2 – возбуждение с $\hbar\omega = 2,34$ эВ. Пунктиром обозначены величины коэффициента отражения в металлическом и полупроводниковом состояниях

Рис. 3. Качественная зонная схема VO_2 . ϵ_F – уровень Ферми

Таким образом, фотовозбуждение с энергией кванта 1,17 эВ приводит к образованию $d-d$ электронно-дырочной плазмы, которая инициирует ФПМП меняя как корреляционную щель, так и ту ее часть (поглощению, малую), которая связана со спариванием $V^{4+}-V^{4+}$. Полученное в наших экспериментах значение времени инициирования ФПМП $\leq 10^{-12}$ сек позволяет утверждать, что при фотовозбуждении $d-d$ электронно-дырочной плазмы ФПМП происходит не по "обычному" тепловому механизму, когда фотовозбужденные электроны путем энергетической релаксации и безызлучательной рекомбинации производят нагрев решетки до температуры фазового перехода T_{Π} . Действительно, времена диффузии фононов всегда меньше скорости распространения звука $v_{\text{зв}}$ и для пленки толщиной d не могут быть меньше $d/v_{\text{зв}} \sim \sim 10^{-5} (\text{см})/10^5 (\text{см/сек}) = 10^{-10}$ сек.

Иная ситуация складывается при фотовозбуждении ФПМП квантами с энергией 2,34 эВ. Здесь происходит рождение электрона в $d_{\text{ш}}$ -зоне и дырки в низколежащей зоне $02p$. Возникновение электронно-дырочной плазмы, состоящей из d -электронов и p -дырок, в отличие от $d \times d$ электронно-дырочной плазмы не приводит к изменению корреляционной щели до тех пор, пока p -дырки не отрелаксируют по энергии и не превратятся в d -дырки. Это время релаксации может быть причиной наблюдаемого времени задержки, которое меньше или порядка 10^{-9} сек. С другой стороны, релаксация горячих дырок приводит к рождению фононов и нагреву пленки. Поэтому, "обычный" тепловой механизм также не исключен в этих условиях. Незначительное увеличение коэффициента отражения для времен $t < 5 \cdot 10^{-10}$ сек ($\hbar\omega = 2,34$ эВ) связано с изменением диэлектрической проницаемости, вызванным увеличением концентрации свободных носителей в зоне проводимости пленки VO_2 в полупроводниковом состоянии.

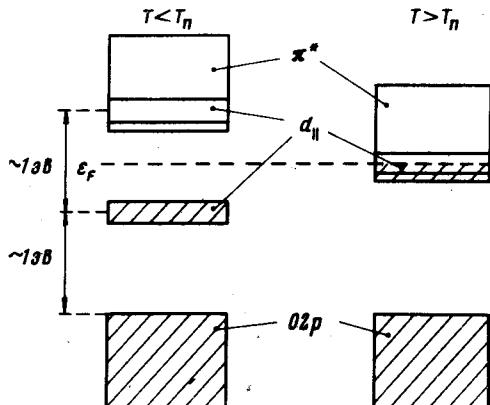


Рис. 3

В настоящий момент мы не в состоянии объяснить тот факт, что при энергии кванта 1,17 эВ не на всех образцах реализуется изменение коэффициента отражения, соответствующее полному ФПМП. Возможно это связано с тем, что не вся освещаемая область сразу переходит в металлическое состояние. Это может быть обусловлено либо тривидальной неоднородностью пленки, возникшей при изготовлении, либо образованием электронно-дырочных, капель. Отметим, что освещенность пленки была однородной и специально контролировалась. Естественно, что этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Итак, ФПМП в VO_2 может быть инициирован за времена меньшие 10^{-12} сек и может быть осуществлен без нагрева решетки до температуры ФПМП. Этот факт, а также селективный характер наблюдавшегося явления свидетельствуют о большой роли электронно-дырочного взаимодействия в $d - d$ -зонах в механизме фазового перехода VO_2 .

Авторы глубоко признательны А.Г.Аронову за плодотворные дискуссии и обсуждение результатов настоящей работы.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 августа 1981 г.

Литература

- [1] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Письма в ЖЭТФ, 33, 1981, 643.
- [2] Иппен Э., Шенк Ч. Методы измерений. Сб. "Сверхкороткие световые импульсы" под ред. С.Шапиро, М.: Мир, 1981.
- [3] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Квантовая электроника, 6, 1979, 1459.
- [4] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл — полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979.
- [5] Goodenough J.B. Proc. Tenth Conf. on Phys. of Semicond. Ed. S.P.Keller, J.C.Hensel, F.Stern. Boston, p. 304, 1970.
- [6] Caruthers E., Kleinman L., Zhang H.J. Phys. Rev., 137, 1973, 3753.
- [7] Sommers N., De Croot R., Kaplan D., Zylberstein A. J. Phys. Lett., 36, 1975, 157.
- [8] Rice T.M., Mc Whan D.B., Brinkman W.F. Proc. Tenth Conf. on Phys. of Semicond Ed. S.P.Keller, I.C.Hensel, F.Stern. Boston. p. 293, 1970.
- [9] Zylberstein A., Mott N.F. Phys. Rev., B11, 1975, 4383.
- [10] Paquet D., Leroux-Hugon P. Phys. Rev., B22, 1980, 1284.
- [11] Sommers C., Doniach S. Solid State Comm., 28, 1978, 133.