

УДК 535.375.54

©1994

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ МЯГКОЙ МОДЫ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПОЛУПРОВОДНИК–МЕТАЛЛ В ДИОКСИДЕ ВАНАДИЯ

*Р.Р.Андроненко, И.Н.Гончарук, В.Ю.Давыдов,
Ф.А.Чудновский, Е.Б.Шадрин*

Обнаружена мягкая мода в спектрах комбинационного рассеяния света полупроводниковой фазы диоксида ванадия. Показано, что частота и относительная полуширина линии 145 см^{-1} степенным образом зависят от приведенной температуры с показателями степени 0.025 и 0.24 соответственно. Установлено, что существуют образцы монокристаллов и пленок, в которых уширение линий спектра не сопровождается «смягчением» частоты линии 145 см^{-1} .

Фазовый переход металл–полупроводник (ФПМП), наблюдаемый в двуокиси ванадия, остается одним из ярких и до конца не понятых явлений. При $T_c = 341\text{ К}$ в нем происходит обратимый по температуре ФПМП первого рода, сопровождаемый резким изменением типа проводимости от металлического ($T > T_c$) к полупроводниковому ($T < T_c$). При температуре фазового перехода скачком изменяется величина проводимости (на пять порядков) и резко меняются оптические характеристики, спектры электронных и фононных состояний, магнитные характеристики материала и т.п. [1,2].

Металлическая фаза VO_2 (при $T > T_c$) имеет тетрагональную структуру, а при переходе в полупроводниковую (при $T < T_c$) происходит моноклинное искажение структуры с удвоением элементарной ячейки. Изменение симметрии при фазовом переходе таково: $D_{4h}^{14} \rightarrow C_{2h}^5$.

В данный момент можно считать установленным, что межэлектронные корреляции играют очень большую роль при ФПМП в VO_2 [2,3]. Вместе с тем значительная группа экспериментальных и теоретических исследований указывает также на важность электрон-фононных взаимодействий и на возможность «смягчения» фононного спектра в процессе фазового перехода [4–7].

Однако до сих пор непосредственно наблюдать мягкую моду в диоксиде ванадия не удавалось.

Данная работа посвящена исследованию изменения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) полупроводниковой фазы диоксида ванадия при приближении температуры к точке фазового перехода $T = 67^\circ\text{С}$ со стороны полупроводниковой фазы.

1. Методика эксперимента

Исследованные нами монокристаллы диоксида ванадия выращивались методом химических транспортных реакций с использованием вещества — носителя $TiCl_4$ и люминофорно-чистого реактива V_2O_5 . Стехиометрический состав по исходной шихте соответствовал $VO_{1.952}$. Фазовый состав выращенных монокристаллов контролировался с помощью рентгеновской дифрактометрии (установка Дрон-2), а их монокристалличность подтверждалась исследованием спектров ЭПР, на основании которых было также установлено присутствие в образце неконтролируемых примесей Fe^{3+} . Синтез пленок VO_2 производился методом пиролиза металлоорганики [8].

Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов и пленок VO_2 исследовались в геометрии «назад» с использованием линии аргонового лазера ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$) и двойного монохроматора ДФС-24 со специальным устройством подавления рассеянного света, обеспечивавшего его уровень по крайней мере на пять порядков ниже стандартного для этого прибора. Диаметр светового зонда составлял 50 \mu m , варьирование температуры образца осуществлялось с помощью элемента Пельтье [9], определение истинной температуры поверхности образца в центре светового зонда производилось с помощью номограмм по методике [10] с привязкой к температуре фазового перехода 67°C , определенной из измерений температурного хода коэффициента отражения.

2. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены (после учета больцмановского фактора и вычитания релеевского фона) стоксова и антистоксова компоненты низкочастотной части спектров комбинационного рассеяния света в полупроводниковой фазе монокристаллов VO_2 при различных температурах, приближающихся к температуре фазового перехода (T_c). Изменение температуры соответствует движению по главной ветви петли температурного гистерезиса в сторону возрастания температуры.

На рис. 2 представлены стоксовы компоненты той же части спектра пленок диоксида ванадия при двух различных температурах: вдали ($T = 31^\circ\text{C}$) и в непосредственной близости ($T = 68^\circ\text{C}$) от точки фазового перехода (отметим, что данный образец пленки имел завышенную температуру перехода $T_c = 73^\circ\text{C}$).

На рис. 3 представлен температурный ход положения и относительной ширины $\Delta\nu/\nu$ линии 145 cm^{-1} , который ясно показывает уменьшение частоты и уширение этой линии по мере приближения к T_c . Оказалось, что частота и ширина степенным образом зависят от приведенной температуры, $\theta = (T_c - T)/T_c$. Полученные при этом показатели степени относятся к классу малых критических индексов и равны по модулю 0.025 ± 0.004 и 0.24 ± 0.02 для частоты и ширины соответственно. Отметим, что все наиболее сильные линии спектра КРС также испытывают уширение при приближении температуры к точке фазового перехода, однако температурная зависимость их полуширины иная — она имеет линейный участок и, как указано в [10], описывается выражением, содержащим линейный по температуре член, а также член с

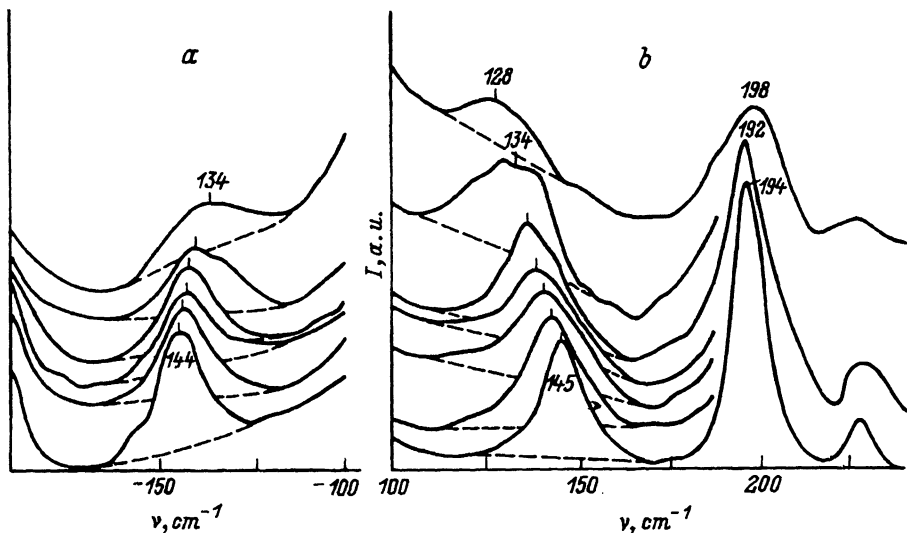


Рис. 1. Низкочастотная часть спектров КРС полупроводниковой фазы монокристаллов диоксида ванадия при различных температурах, приближающихся к температуре T_c ФМПП ($T_c = 67^\circ\text{C}$): 8, 30, 46, 52, 59, 64, 66°C соответственно начиная от нижнего спектра.

a — антистокс, *b* — стокс.

показателем степени, равным $1/2$. Здесь отмечается также, что вклад в уширение зависит от концентрации дефектов и связан с агармоническими процессами распада, идущими вблизи дефектов с нарушением закона сохранения импульса. Положение и идентификация линий соответствуют с точностью до ошибок эксперимента данным [10].

Интересно поведение линии 195 cm^{-1} при приближении температуры к точке фазового перехода: при увеличении температуры эта линия сначала испытывает небольшой сдвиг в сторону малых частот, а в непосредственной близости от точки фазового перехода она оказывается «отброшенной» в сторону высоких частот на 4 cm^{-1} , что ясно видно на рис. 1.

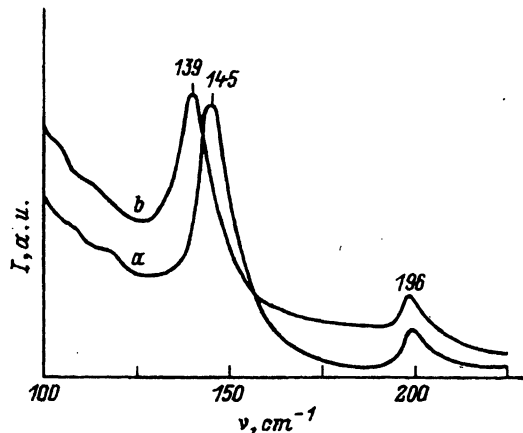


Рис. 2. Низкочастотная часть спектров КРС пленок диоксида ванадия ($T_c = 73^\circ\text{C}$) при 20 (*a*) и 61°C (*b*).

3. Обсуждение результатов

Таким образом, результаты наших исследований дают прямое подтверждение возможности смягчения фононного спектра в диоксиде ванадия при приближении температуры к точке фазового перехода как в монокристаллических, так и пленочных образцах.

При анализе изложенных результатов возникает вопрос: почему в нашем случае удается наблюдать «смягчение» колебательного спектра, в то время как в других случаях этого не наблюдалось?

Существуют, с нашей точки зрения, по крайней мере две причины такого положения, заключающиеся как в специфике исследованных нами образцов, так и в характере использованной экспериментальной установки.

Первая причина состоит в том, что, согласно представлениям о мартенситном характере фазового перехода в диоксиде ванадия [2], он происходит путем образования тонких пластин зародышей новой фазы в толще старой, причем существует конечная температурная область сосуществования фаз, внутри которой при каждой температуре между фазами устанавливается термоупругое равновесие [11]. Это означает, что при приближении к T_c резко возрастает релейевская компонента рассеянного света, обусловленная наличием зародышей. Центрами образования зародышей в реальном кристалле служат дефекты решет-

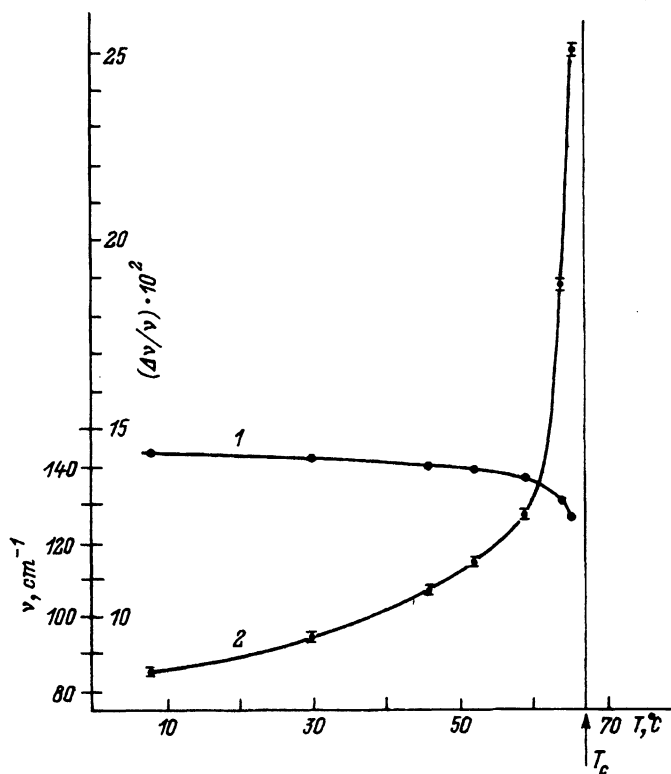


Рис. 3. Температурная зависимость положения (1) и относительной полуширины (2) линии 145 cm^{-1} спектра КРС монокристаллов диоксида ванадия.

ки [12]. Поэтому структурное совершенство кристалла является принципиально важным для успешного наблюдения низкочастотных линий в спектрах КРС VO_2 .

Сравнительный анализ спектров КРС VO_2 в работах других авторов [13] убеждает, что в них линия 145 см^{-1} уже вдали от T_c либо находится на сильном фоне рассеянного света, либо вообще не зарегистрирована.

В нашем случае оказался возможен отбор образцов с пониженным уровнем рассеянного света в них, что несомненно следует отнести к достижению технологии синтеза малодефектных кристаллов диоксида ванадия. Это обстоятельство в сочетании с высококачественной оптической установкой, приближающейся по уровню рассеянного света к тройному монохроматору, но лишенной его главного недостатка — потери сигнала за счет дополнительной оптики, может рассматриваться как одна из причин успеха эксперимента.

Вторая причина проявления «мягкой» моды в исследованных нами кристаллах и пленках VO_2 может состоять в присутствии в образце примесей, локально повышающих температуру фазового перехода, что, согласно развитой в последнее время теории [14], может приводить к дополнительному смягчению фононного спектра.

Как было указано, в исследованных нами монокристаллах VO_2 обнаружено присутствие заметного количества ионов Fe^{3+} , которое, как известно [2], повышает температуру фазового перехода в VO_2 .

Относительно спектров КРС пленок двуокиси ванадия, в которых линия 145 см^{-1} также перемещается в сторону малых частот при приближении температуры к T_c (рис. 2), скажем, что положение с релеевски рассеянным светом здесь значительно хуже, чем в спектрах монокристаллов. Надежно регистрировать указанную линию удастся лишь потому, что она является доминирующей в этих спектрах, что характерно только для пленок VO_2 , синтезированных методом пиролиза металлоорганики. Причина такого явления не ясна, однако измерения проводимости показывают резко завышенное значение T_c таких пленок, что может быть либо следствием присутствия в образце примесей, повышающих T_c , либо влиянием на T_c межзеренных границ, упругая энергия которых также способна сдвинуть температуру ФПМП [11]. Для этих пленок вообще характерен сдвиг восходящей ветви температурного гистерезиса в сторону повышения температуры [8]. Заметим, что влияние сетки межзеренных границ, повышающих температуру перехода, подчеркивается авторами [14] как фактор, способствующий «смягчению» спектра колебаний решетки.

В заключение заметим, что вопрос о том, является ли наблюдение мягкой моды в VO_2 случайным явлением, обязанным удачной комбинации свойств данной партии кристаллов, или нет, оказывается принципиально важным для проблемы расшифровки механизма ФПМП в диоксиде ванадия. А именно, если это явление случайно, то структурные изменения в решетке и электрон-фононное взаимодействие не играют существенной роли в механизме ФПМП. Это означает также, что теоретически предсказанное [15] смягчение фононного спектра, косвенно проявляющееся во многих экспериментах, не является «движущей силой» ФПМП, а представляет собой сопутствующее ему явление. Укажем также на недавнее наблюдение ФПМП в струк-

турно разупорядоченном VO_2 [16], которое свидетельствует о том, что дальнедействующие взаимодействия не отвечают за фазовый переход в диоксиде ванадия. Основной движущей силой перехода являются электрон-электронные корреляции [17], а смягчение спектра и структурные превращения представляют собой сопутствующие переходу процессы.

Таким образом, как синтез малодефектного кристалла, так и фоновонно-фононное взаимодействие фигурируют в качестве причин, способствующих наблюдению «смягчения» фононного спектра двуокиси ванадия. Постановка экспериментов, позволяющих отдать предпочтение одной из них, является вопросом дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] Mott N.F., Devis A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1971. P. 287.
- [2] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. С. 183.
- [3] Cyrot M. // *Physica*. 1977. V. 9113. P. 141-147.
- [4] Kucharczyk D., Niklewsky T. // *J. Appl. Cryst.* 1979. V. 12. N 2. P. 370-381.
- [5] Prieur J.Y., Sez nec P., Ziolkiewicz S. // *J. Phys. Lett.* 1977. V. 38. N 1. P. L25-L29.
- [6] Weiss L. // *Bericht Zentralinstitut fur Kernforschung. Rossendorf.* 1975. V. 295. P. 92-102.
- [7] Marezio M., McWhan D.B., Remeika J.P., Dernier P.D. // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. N 7. P. 2541-2554.
- [8] Александров Ю.А., Барышников Ю.Ю., Захаров И.Л., Макин Г.И., Терман М.Ю. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1987. Т. 23. В. 9. С. 1572-1575.
- [9] Гальперин В.Л., Хахаев И.А., Чудновский Ф.А., Шадрин Е.Б. // *Письма в ЖТФ.* 1992. Т. 18. № 10. С. 74-78.
- [10] Пехович А.И., Жидких В.М. *Расчеты теплового режима твердых тел.* Л.: Энергия, 1968. С. 351.
- [11] Ройтбурд А.Л. // *УФН.* 1974. Т. 113. № 1. С. 69-102.
- [12] Бойко В.С., Косевич А.М., Лободюк В.А. // *Металлы.* 1992. № 1. С. 95-118.
- [13] Аронов А.Г., Мирлин Д.Н., Решина И.И., Чудновский Ф.А. // *ФТТ.* 1977. Т. 19. № 1. С. 193-200; Srivatsava R., Chase L.L. // *Phys. Rev. Lett.* 1971. V. 27. N 1. P. 727-730; Гершунов И.Я., Решина И.И., Стефанович Г.Б. // *ЖТФ.* 1987. Т. 56. № 9. С. 1845-1846.
- [14] Shwabl F., Tauber U.C. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. N 13. P. 11112-11137.
- [15] Gervais F., Kress W. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 31. N 8. P. 4809-4814.
- [16] Chudnovskii F.A., Stefanjvich G.B. // *J. Sol. St. Chem.* 1992. V. 98. N 1. P. 137-141.
- [17] Paquet D., Leroux-Hugon P. // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 22. N 11. P. 5284-5301; Shin S. et al. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 8. P. 4993-5009.

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

Поступило в Редакцию
17 января 1993 г.