

УДК 536.631

1990

ОБРАЗОВАНИЕ СВЕРХРЕШЕТКИ ФАЗ ПРИ РАВНОВЕСНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ МЕТАЛЛ—ПОЛУПРОВОДНИК В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ VO_2

В. И. Емельянов, А. Л. Семенов

Предложен механизм образования сверхрешетки фаз в окрестности фазового перехода металл—полупроводник в пленках двуокиси ванадия на подложке. Показано, что сверхрешетка существует в интервале температур $T_1 < T < T_0$, где $T_0 - T_1 \sim 5$ К. Размеры полупроводниковых доменов не зависят от температуры. Размеры участков металлической фазы монотонно уменьшаются от бесконечности при $T = T_0$ до нуля при $T = T_1$. Полученные теоретические результаты соответствуют экспериментальным.

1. В монокристаллических пленках VO_2 на подложке с кристаллической осью C пленки, параллельной поверхности подложки, кроме температурного размытия фазового перехода металл—полупроводник (ФПМП) [1, 2], обнаружено возникновение одномерной сверхрешетки металлической и полупроводниковой фаз [3]. Насколько нам известно, этот эффект не получил теоретического объяснения. Обсуждавшиеся в литературе механизмы образования периодических гетероструктур при равновесных структурных фазовых переходах относятся либо к объемному случаю [4-6], либо к монослоям на подложке [7].

Основанный на учете вклада поверхностной энергии межфазной границы и энергии упругих деформаций, механизм образования сверхрешетки в объемных образцах [4-6] не в состоянии объяснить наблюдаемый в [3] эффект. По нашим оценкам, теоретическое значение периода гетероструктуры оказывается на порядок меньше измеренного в эксперименте.

Механизм, обусловленный некогерентностью границы пленка—подложка, может играть определяющую роль при возникновении сверхрешетки в монослойных пленках на подложке [7]. Но для пленок, толщина которых на три порядка превышает межатомное расстояние (как это имеет место в [3]), этот механизм становится малоэффективным.

В настоящей работе мы предлагаем механизм и на его основе проводим теоретический анализ эффекта образования сверхрешетки фаз при ФПМП. Образование сверхрешетки объясняется возникновением в пленке при ФПМП поля упругих напряжений, которое препятствует росту уже образовавшихся доменов новой фазы. Рассчитываются толщины полосок металлической и полупроводниковой фаз и их зависимость от температуры.

Поле упругих напряжений, возникающее в пленке, обусловлено расширением кристалла VO_2 вдоль оси C при переходе в полупроводниковую фазу [8]; $\alpha = (l_{\text{п}} - l_{\text{м}}) / l_{\text{м}} > 0$, где $l_{\text{п}}$, $l_{\text{м}}$ — длина свободного образца VO_2 вдоль оси C соответственно в полупроводниковой и металлической фазах.

2. Рассмотрим пленку толщины h , жестко закрепленную на подложке с кристаллической осью C , параллельной поверхности подложки. Введем систему координат так, что ось x совпадает с осью C , ось z направлена вертикально вверх, $z = 0$ соответствует границе пленка—подложка. Для описания ФПМП в такой системе вычислим суммарную свободную энергию подложки $F_{1\gamma}$ и пленки F_2

$$F = F_{1y} + F_2.$$

Учитывая, что все переменные не зависят от y , плотность упругой энергии подложки запишем в виде [9]

$$f_{1y} = \frac{E_0}{2(1+\sigma_0)} \left[\left(\frac{\partial U_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial U_z}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_x}{\partial z} + \frac{\partial U_z}{\partial x} \right)^2 + \frac{\sigma_0}{1-2\sigma_0} \left(\frac{\partial U_x}{\partial x} + \frac{\partial U_z}{\partial z} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где E_0 — модуль Юнга подложки; σ_0 — коэффициент Пуассона подложки U_x, U_z — компоненты вектора смещения подложки при деформации. В равновесии U_x, U_z удовлетворяют уравнениям упругости [9]

$$\begin{aligned} 2(1-\sigma_0) \frac{\partial^2 U_x}{\partial x^2} + (1-2\sigma_0) \frac{\partial^2 U_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 U_z}{\partial z \partial x} &= 0, \\ 2(1-\sigma_0) \frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2} + (1-2\sigma_0) \frac{\partial^2 U_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_x}{\partial z \partial x} &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} U_x(x, z=0) &= \xi(x), \quad U_x(x, z \rightarrow -\infty) = 0, \\ U_z(x, z=0) &= \zeta(x), \quad U_z(x, z \rightarrow -\infty) = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

$\xi(x), \zeta(x)$ — продольное и поперечное смещения точек в пленке на границе пленка—подложка. Для $\sigma_0 \ll 1$ приближенное решение задачи (3) (4) имеет вид

$$U_x = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx + \mu|k|z} \xi_k dk, \quad U_z = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx + \mu|k|z} \zeta_k dk, \quad (5)$$

где $\mu = \cos \sqrt{\sigma_0/2}$; ξ_k, ζ_k — Фурье-компоненты $\xi(x), \zeta(x)$. С учетом (2), (5) получаем выражение для упругой энергии подложки

$$\begin{aligned} F_{1y} &= \int_{-\infty}^0 dz \int_{-\infty}^{\infty} dx f_{1y} = \frac{\pi E_0}{2} \left[\frac{3}{2} \left(1 - \frac{\sigma_0}{4} \right) \int |k| |\xi_k \xi_{-k}| dk + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{5}{12} \sigma_0 \right) \int |k| |\zeta_k \zeta_{-k}| dk + i(1-3\sigma_0) \int k \zeta_k \xi_{-k} dk \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

3. Выражение для плотности свободной энергии пленки f_2 запишем в виде [10]

$$f_2 = f_0(u) - gu^2 (\partial U_x / \partial x) + f_y, \quad (7)$$

где $f_0(u) = au^2/2 + bu^4/4 + cu^6/6$; u — параметр порядка ФПМП (амплитуда акустического фонона на краю зоны Бриллюэна); $a, b < 0, c > 0$ — феноменологические коэффициенты разложения Ландау. Член с коэффициентом g учитывает связь параметра порядка с деформацией вдоль оси x . Плотность упругой энергии f_y имеет вид (2), где U_x, U_z теперь — компоненты вектора смещения в пленке. Ограничимся далее рассмотрением плоской деформации пленки [9] и введем средние по толщине пленки смещения

$$C_x = \int_0^h U_x dz / h, \quad C_z = \int_0^h U_z dz / h.$$

Будем далее полагать для тонкой пленки $\bar{U}_x = \xi(x)$ и $\bar{U}_z = \zeta(x)$. Тогда из (2) имеем (так как $U_{xz} \ll U_{xx}$)

$$f_y = \frac{E}{2(1+\sigma)} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 + \frac{1-\sigma}{1-2\sigma} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 \right], \quad (8)$$

где E , σ — модуль Юнга и коэффициент Пуассона пленки. Удобно записать (7), (8) в виде

$$f_z = f_{0z} + f_{2y}, \quad (9)$$

где f_{0z} задается f_0 с заменой b на $b - 2\gamma g$, $\gamma = g/E\nu$, $\nu = (1 - \sigma)/(1 + \sigma)$ ($1 - 2\sigma$), $V = u^2$,

$$f_{2y} = \frac{E}{2(1 + \sigma)} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \frac{1 - \sigma}{1 - 2\sigma} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} - \gamma V \right)^2 \right]. \quad (10)$$

Первый член в (9) описывает ФМПП, второй соответствует плотности упругой энергии пленки. Используя (10), для упругой энергии пленки находим

$$F_{2y} = h \int_{-\infty}^{\infty} f_{2y} dx = \frac{\pi E h}{1 + \sigma} \left[\frac{1 - \sigma}{1 - 2\sigma} \left(\int k^2 \xi_k \xi_{-k} dk + \right. \right. \\ \left. \left. + \gamma^2 \int V_k V_{-k} dk + 2\gamma i \int k V_k \xi_{-k} dk \right) + \frac{1}{2} \int k^2 \zeta_k \zeta_{-k} dk \right], \quad (11)$$

где V_k — Фурье-компонента параметра порядка, возведенного в квадрат. С учетом (6), (11) для упругой энергии системы пленка—подложка F_y окончательно получаем

$$F_y = F_{1y} + F_{2y},$$

$$F_y = \int A_k \xi_k \xi_{-k} dk + \int C_k \zeta_k \zeta_{-k} dk + \int D_k V_k V_{-k} dk + \int G_k \zeta_k \xi_{-k} dk + \int H_k V_k \xi_{-k} dk, \quad (12)$$

$$A_k = \frac{3}{4} \pi E_0 \left(1 - \frac{1}{4} \sigma_0 \right) |k| + \pi E h \nu k^2, \quad C_k = \frac{3}{4} \pi E_0 \left(1 - \frac{5}{12} \sigma_0 \right) |k| + \pi E h \frac{k^2}{2(1 + \sigma)}$$

$$D_k = \pi E h \nu \gamma^2, \quad G_k = \frac{i}{2} \pi E_0 (1 - 3\sigma_0) k, \quad H_k = 2i \pi E h \nu \gamma k. \quad (13)$$

4. В равновесном состоянии F_y принимает минимальное значение. Приравнявая нулю вариацию (12) по ξ_{-k} , ζ_{-k} , приходим к уравнениям

$$2A_k \xi_k + G_k \zeta_k + H_k V_k = 0, \quad 2C_k \zeta_k + G_{-k} \xi_k = 0. \quad (14)$$

Отсюда находим Фурье-компоненты смещений ξ_k , ζ_k и упругую энергию системы

$$\xi_k = - \frac{2H_k C_k}{4A_k C_k - G_k G_{-k}} V_k, \quad (15)$$

$$\zeta_k = - \frac{H_k G_{-k}}{4A_k C_k - G_k G_{-k}} V_k, \quad (16)$$

$$F_y = \int \left(D_k - \frac{H_k H_{-k} C_{-k}}{4A_k C_k - G_k G_{-k}} \right) V_k V_{-k} dk. \quad (17)$$

Приближенные расчеты (17) при заданных значениях коэффициента Пуассона пленки и подложки ($\sigma = 0.31$, $\sigma_0 = 0$) приводят к следующей формуле:

$$F_y = \int \int dx dx' V(x) V(x') Q(x - x'), \quad (18)$$

где

$$Q(x - x') = \frac{A}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\cos(k(x - x'))}{k + k_1} dk, \quad (19)$$

$$A \approx 1.15 E_0 \gamma^2, \quad k_1 \approx 0.84 (E_0/Eh). \quad (20)$$

5. В реально существующих пленках всегда есть различные неоднородности и дефекты (трещины, царапины и т. д.). Именно эти участки пленки начинают первыми переходить в полупроводниковую фазу при понижении температуры [3]. Рассмотрим процесс образования зародыша

полупроводниковой фазы размером a в металлической пленке. В этом случае будем считать, что параметр порядка всюду в полупроводниковой фазе постоянен

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & |x| \leq a/2, \\ 0, & |x| > a/2. \end{cases} \quad (21)$$

Предполагая, что скачок плотности свободной энергии пленки при ФМПП первого рода равен $\Delta f_{02} < 0$, для F_{02} получаем следующее выражение:

$$F_{02} = \int_0^h dx \int_{-a/2}^{a/2} dz \Delta f_{20} = \Delta f_{20} a h. \quad (22)$$

Поверхностная энергия межфазной границы появляется скачком при образовании зародыша за счет возникновения поверхности полупроводник—металл в пленке. Эта часть поверхностной энергии не зависит от a (при $a > 0$) и при дифференцировании по a пропадает. Другая часть поверхностной энергии обусловлена контактом полупроводникового домена с подложкой и линейно зависит от a . Поэтому эту часть можно эффективно учесть формулой (22).

Упругая энергия (18) при учете (21) принимает вид

$$F_y = \frac{2AV_0^2}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sin^2(ka/2)}{(k+k_1)k^2} dk. \quad (23)$$

Минимизируя энергию $F_{02} + F_y$ по a , находим уравнение для a

$$\Delta f_{02} h + \frac{AV_0^2}{\pi^2 k_1} \left[\frac{\pi}{2} - J(k_1 a) \right] = 0, \quad (24)$$

где

$$J(x) \equiv \cos(x) \left[\frac{\pi}{2} - \text{Si}(x) \right] + \sin(x) \text{Ci}(x). \quad (25)$$

Образовавшийся домен полупроводниковой фазы вызывает деформацию пленки. Ее можно рассчитать, используя формулы (15), (16). Для продольных смещений приближенно получаем

$$\xi(x) = \int \xi_k e^{ikx} dk = \frac{1.7a}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin(ka/2) \sin(kx)}{(k+k_1)k} dk. \quad (26)$$

Отсюда для продольной деформации находим

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{0.85a}{\pi} [J(k_1(x+a/2)) - J(k_1(x-a/2))], \quad (27)$$

где $J(x)$ — введенная ранее функция (25).

6. Найдем приближенное решение уравнения (24). Функция $J(x)$ на отрезке $[0.1, 20]$ достаточно хорошо аппроксимируется функцией $f(x) = 1.07/(x+0.73)$. Используя эту аппроксимацию, находим

$$a = \frac{1}{\pi k_1} \left[\frac{2.14 AV_0^2}{AV_0^2 + 2\pi k_1 h \Delta f_{02}} - 0.73\pi \right]. \quad (28)$$

Для оценки Δf_{02} воспользуемся формулой, полученной из обобщенного уравнения Клапейрона—Клаузиуса [4], $\Delta f_{02} = \lambda \Delta T / T_0$, где λ — скрытая теплота ФМПП ($\lambda < 0$), T_0 — температура ФМПП, ΔT — ширина петли гистерезиса. Положив $\lambda = -1$ ккал/моль, $T = 340$ К, $\Delta T \sim 1$ К, $E \sim 5E_0$, из (28) тогда получаем $a \sim 10h$, что согласуется с экспериментальным значением размера полупроводникового домена [8]. Оценим продольную деформацию металлического участка пленки вблизи полупроводникового домена ($x = a/2$). Из (27) при $a \sim 10^{-3}$ получаем $d\xi/dx \sim -5 \cdot 10^{-4}$.

Из (27) следует, что металлическая фаза вблизи границы с полупроводниковым доменом сильно сжата и это сжатие постепенно убывает при удалении от домена. Известно, что продольное сжатие понижает температуру ФПМП, т. е. стабилизирует металлическую фазу [1, 11]. Поэтому при дальнейшем понижении температуры размер полупроводниковых доменов увеличиваться не может. Вместо этого начинают образовываться новые домены на некотором удалении от уже имеющих.

Отметим, что здесь имеется определенная аналогия с отталкиванием линейных дефектов на поверхности кристалла, которое обусловлено упругим взаимодействием в твердых телах [12].

7. Пусть при температуре T_0 образовалось несколько достаточно удаленных друг от друга полупроводниковых доменов. Учитывая, что $J(x)$ быстро убывает с увеличением x , и используя (27), найдем поле упругих напряжений между двумя соседними доменами, расположенными в точках $x = \pm b/2$

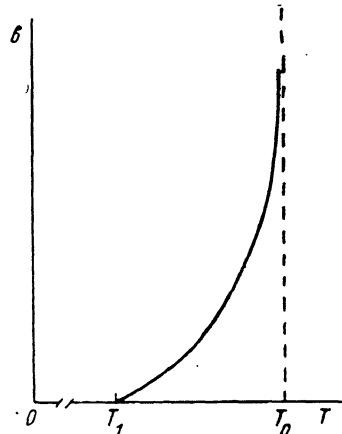


График зависимости ширины b металлических полосок от температуры T .

В интервале $T_1 < T < T_0$ имеется сверхрешетка металлической и полупроводниковой фаз. При $T < T_1$ имеется однородная полупроводниковая фаза, при $T > T_0$ — однородная металлическая фаза.

$$\frac{d\xi}{dx} = -\frac{0.85a}{\pi} \left[J\left(k_1\left(\frac{b}{2} + x\right)\right) + J\left(k_1\left(\frac{b}{2} - x\right)\right) \right]. \quad (29)$$

Температура T_c , при которой появляется неустойчивость металлической фазы в точке x , зависит от деформации в этой точке

$$T_c = T_0 - E \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_c} \frac{d\xi}{dx} = T_0 + \Gamma \frac{d\xi}{dx}, \quad (30)$$

где σ_c — механическое напряжение пленки вдоль оси C . Коэффициент $\partial T_c / \partial \sigma_c = -1.2 \cdot 10^{-9}$ К·см²/дин найден экспериментально [13]. При $E = 3.8 \cdot 10^{12}$ дин/см² имеем $\Gamma = 4560$ К. Используя (25), (29), (30), получаем, что неустойчивость металлической фазы при понижении температуры должна появляться в середине участка при температуре T , определяемой из условия

$$T = T_0 - 1.16a\Gamma / (k_1 b + 1.46). \quad (31)$$

Отсюда находим зависимость ширины металлической полоски от температуры

$$b = b(T) = \frac{hE}{E_0} \left(\frac{1.4a\Gamma}{T_0 - T} - 1.74 \right). \quad (32)$$

При температуре $T_1 = T_0 - 0.8 a\Gamma$ металлическая фаза исчезает, так как $b=0$. ФПМП происходит в интервале температур между T_1 и T_0 . При $a \sim 10^{-3}$ получаем оценку $T_0 - T_1 \sim 5$ К.

График зависимости $b = b(T)$ изображен на рисунке. Он дает следующую картину ФПМП в пленке на подложке при понижении T . При $T \approx T_0$ появляются отдельные полупроводниковые домены с размером a (28) ($a \sim 10h$), расположенные далеко друг от друга. С понижением температуры число полупроводниковых доменов растет и расстояние между ними уменьшается. При $T = T_1$ вся пленка становится полупроводниковой. Эта картина ФПМП соответствует эксперименту [3]. При $T < T_1$ имеется однородная полупроводниковая фаза, а при $T > T_0$ однородная металлическая фаза. Как видно из полученных результатов, интервал размытия ФПМП в пленке VO_2 на подложке составляет величину $T_0 - T_1 \sim 5$ К.

- [1] Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука. 1979. 183 с.
- [2] Гербштейн Ю. М., Смирнова Т. В., Теруков Е. И., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 2. С. 503—505.
- [3] Валиев К. А., Мокеров В. Г., Сарайкин В. В., Петрова А. Г. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 9. С. 1537—1544.
- [4] Ройтбурд А. Л. // УФН. 1974. Т. 133. № 1. С. 69—104.
- [5] Корженевский А. Л. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1223—1225.
- [6] Чачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- [7] Талапов А. Л. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 1. С. 442—445.
- [8] Kawakubo T., Nakagawa T. // J. Phys. Soc. Jap. 1964. V. 19. N 4. P. 517—519.
- [9] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
- [10] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984. 408 с.
- [11] Емельянов В. И., Левшин Н. Л., Семенов А. Л. // Вестник МГУ. Сер. 3, физ., астрон. 1989. Т. 30. № 5. С. 52—55.
- [12] Марченко В. И., Паршин А. Я. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 1. С. 257—260.
- [13] Ladd L. A., Paul W. // Sol. St. Comm. 1969. V. 7. N 2. P. 425—428.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
26 января 1990 г.
В окончательной редакции
14 мая 1990 г.