

- [1] Кулева Л. Б., Леонов Е. И., Орлов В. М. ФТТ, 1987, т. 29, № 7, с. 2156—2159.
 [2] Godlewski M. Acta Phys. Pol., 1985, vol. A67, N 1, p. 39—42.
 [3] Гусев В. А., Детиненко В. А., Соколов А. П. Автометрия, 1983, № 5, с. 34—44.
 [4] Рыжков С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. 496 с.
 [5] Грачев А. И. ФТТ, 1984, т. 26, № 1, с. 227—233.
 [6] Hou S. L., Lauev R. B., Aldrich R. E. J. Appl. Phys., 1973, vol. 44, N 6, p. 2652—2658.
 [7] Пенчева Т. Г., Степанов С. И. ФТТ, 1982, т. 24, № 4, с. 1214—1216.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
8 июня 1987 г.

В окончательной редакции
20 октября 1987 г.

УДК 536.631

Физика твердого тела, том 30, в. 3, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 3, 1988

УПРАВЛЕНИЕ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ПОЛУПРОВОДНИК—МЕТАЛЛ В ПЛЕНКАХ VO₂ МЕТОДОМ АДОРБЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

В. Ф. Киселев, С. Н. Козлов, Н. Л. Левшин, Н. И. Смирнов

В двуокиси ванадия при температуре 340 К происходит фазовый переход (ФП) полупроводник—металл, который сопровождается скачком проводимости на 2—5 порядков, кардинальными изменениями оптических и магнитных свойств. Эти эффекты широко используются в микро- и оптоэлектронике, голографии и автоматике [1]. Вопрос о влиянии поверхностных явлений, в частности адсорбции, на фазовые переходы такого типа до сих пор остается открытым. Особую роль эти явления могут играть в пленках, обладающих развитой внешней поверхностью. В настоящей работе исследовалось влияние на температуру ФП VO₂ адсорбции донор-

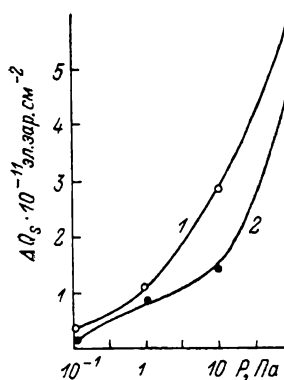


Рис. 1. Зависимость заряжения поверхности пленки VO₂ от давления паров воды (1) и аммиака (2).

ных молекул — воды и аммиака и акцепторных молекул — кислорода и тетрацианэтилена (ТЦЭ).

Использовались поликристаллические пленки VO₂ (размер кристаллитов ~500 нм) толщиной ~1 мкм и площадью 1 × 0.4 см², осажденные из газовой фазы на монокристаллы сапфира. Для измерения электропроводности на них термически напылялись алюминиевые контакты. Знак и величина заряжения (ΔQ_s) поверхности пленок при адсорбции определялись методом эффекта поля. Ячейка для измерения сопротивления пленок (R) и ΔQ_s находилась в хорошем тепловом контакте с медным теплопроводом и была окружена медным экраном. Температура пленки (T) контролировалась платиновым термометром сопротивления с точностью ±0.15 К. Для исключения побочных тепловых эффектов, связанных с изменением условий теплообмена между образцом и окружающей средой при напуске адсорбатов, все эксперименты проводились в атмосфере гелия, теплопро-

водность которого в условиях наших экспериментов почти на порядок выше, чем у использованных адсорбатов. Измерение кривых $R(T)$ проводилось после установления адсорбционного равновесия (через 2.5—3 часа после напуска паров адсорбата). Скорость изменения температуры образца вблизи ФП составляла 0.2 K мин^{-1} .

Мы ограничились областью небольших давлений адсорбатов ($P < < 100 \text{ Па}$), когда наиболее ярко проявляются химические взаимодействия адсорбированных молекул с активными центрами поверхности [2]. Адсорбция донорных молекул H_2O и NH_3 при 298 K сопровождалась положительным зарядением ее поверхности ΔQ_s . Как видно из рис. 1, заметное зарядение ($\Delta Q_s \sim 10^{10}$ эл. зар. см^{-2}) регистрировалось уже при начальных напусках паров адсорбата (давление $P \sim 0.1 \text{ Па}$). Поверхностная концентрация молекул H_2O и NH_3 (n_n) при этом давлении (P) близка по порядку величины к $n_n \sim 10^{11}$ молекул см^{-2} [2]. С ростом P заряд поверхности быстро возрастает. При одинаковых давлениях величины ΔQ_s (рис. 1), как и поверхностные концентрации молекул H_2O и NH_3 [2], близки, что указывает на сходный механизм адсорбции этих молекул.

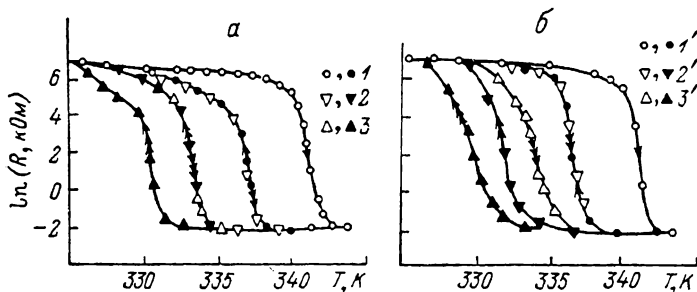


Рис. 2. Влияние адсорбции молекул воды (а) и аммиака (б) на ФП в пленке VO_2 .

Газовая среда в рабочей ячейке: гелий (1, 1'), смесь гелия с парами воды (2, 3) и аммиака (2', 3'). Давление гелия, Па: 3 (1, 1', 2, 2'), 30 (3, 3'); давление паров воды (аммиака), Па: 1 (2, 2'), 10 (3, 3'). Стрелками отмечено направление изменения температуры.

На рис. 2 представлена типичная зависимость сопротивления пленки R от температуры T при нагревании и охлаждении ее в атмосфере гелия (кривые 1, 1'). Наблюдаемая петля гистерезиса характерна для ФП в VO_2 [1].¹ Адсорбция донорных молекул H_2O и NH_3 всегда приводила к значительному понижению температуры ФП (T_n). Напуск паров адсорбатов осуществлялся после длительной тренировки пленки в вакууме при 350 K и последующего напуска осушенного гелия. Давление гелия выбиралось в три раза большим, чем давление самого адсорбата. Как видно из рис. 2 (кривые 2, 2' и 3, 3'), гистерезисные петли смещались в область более низких температур ($\Delta T_n < 0$). С ростом давления (а следовательно, и величины адсорбции n_n) величина ΔT_n по абсолютной величине возрастала. Иницирующее воздействие адсорбции паров воды при низком давлении на фазовый переход полупроводник—металл ярко проявляется в следующем эксперименте. Пленка VO_2 помещалась в атмосферу гелия и ее температура устанавливалась на уровне 335 K (на 5 K ниже «обычной» температуры ФП). Напуск паров воды ($P \sim 1 \text{ Па}$) в рабочий объем приводил к снижению сопротивления пленки VO_2 в 200 раз из-за того, что адсорбированные молекулы H_2O инициируют фазовый переход полупроводник—металл. При следующем вымораживании паров воды из гелия ловушкой, охлажденной до температуры жидкого азота, происходит обратный ФП металл—полупроводник, и сопротивление пленки VO_2 вновь возрастает в 200 раз. Зависимости, изображенные на рис. 2, были полностью обратимыми в цикле: двухчасовой прогрев в вакууме при температуре 350 K —

¹ При увеличении скорости изменения температуры образца ширина петли гистерезиса $R(T)$ несколько увеличивалась, а T_n — уменьшалась.

напуск паров адсорбата—двухчасовой прогрев в вакууме при температуре 350 К. Предварительное вакуумирование пленки VO_2 при повышенной температуре (420 К) в течение двух часов сопровождалось повышением T_n на 1 К, очевидно, в результате удаления с поверхности прочносорбированных молекул воды.

Адсорбция молекул H_2O и NH_3 на атомах переходных элементов протекает по координационному механизму [2]. В случае ионов ванадия на инертной подложке это подтверждается спектроскопическими данными [3]. Небольшие по размерам молекулы H_2O и NH_3 входят в первую координационную сферу атомов ванадия, что сопровождается возникновением локальных деформаций на поверхности² и образованием новых дипольных медленных электронных состояний. Захват на эти состояния дырок приведет к изменению электронной подсистемы VO_2 и к рождению дополнительных фононных возбуждений. Все это может стимулировать ФП [4].

В отличие от молекул H_2O и NH_3 адсорбция акцепторных молекул O_2 и ТЦЭ не изменяла заряд поверхности и температуру ФП. Адсорбция этих молекул обычно протекает на кислородных вакансиях [2], не вызывая дополнительного смещения атомов ванадия. Отсутствие такого взаимодействия акцепторных молекул с ионами V^{4+} подтверждается и спектроскопическими измерениями [3]. Адсорбционные воздействия могут оказаться удобным инструментом управления температурой ФП и открыть новые области применения VO_2 .

Авторы выражают благодарность В. Г. Мокерову за предоставление образцов для исследования.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бугаев А. А., Захарченко Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—диэлектрик и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [2] Kiselev V. F., Krylov O. V. Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces. Springer Ser. in Chemical Phys., vol. 32. Berlin—Heidelberg—N. Y.: Springer—Verlag, 1986. 285 p.
- [3] Грицков А. М., Швец В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 4, с. 1062—1064.
- [4] Гуфан Ю. М., Дмитриев В. П., Рошаль С. Б., Чернер Я. Е. ФТТ, 1985, т. 27, № 6, с. 1742—1746.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
6 июля 1987 г.
В окончательной редакции
20 октября 1987 г.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЗАРЯДОВ В ПОЛЯРНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

М. А. Кожушнер

В жидкостях с большой диэлектрической проницаемостью ϵ_l , таких как вода и спирты, значительная доля поляризации обязана ориентации в электрическом поле постоянных дипольных моментов молекул жидкости. В твердой фазе (кристалле или стекле) повороты молекул сильно заторможены, проницаемость ϵ_s связана главным образом со сдвигом зарядов в молекуле, т. е. молекулярной поляризуемостью и поэтому $\epsilon_s < \epsilon_l$. В [1] была высказана мысль, что если заряд q_1 был в жидкости до замораживания, то конфигурация постоянных диполей среды, созданная вблизи за-

² В литературе [2] отмечалось расширение ряда дисперсных твердых тел при образовании на их поверхности координационно-связанных адсорбционных комплексов.