

# Время индуцированного сверхкоротким световым импульсом фазового перехода полупроводник—металл в двуокиси ванадия

© А.Л. Семенов

Ульяновский государственный университет,  
432970 Ульяновск, Россия

E-mail: smnv@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 19 октября 2006 г.)

Получено выражение для времени  $\tau$  фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник—металл пайерлсовского типа под действием сверхкороткого лазерного импульса. Показано, что 1) при уменьшении плотности энергии импульса  $W$  время  $\tau$  увеличивается; 2) для инициирования фазового перехода  $W$  должна превышать некоторое критическое значение  $W_c$ . Проведено сравнение с экспериментом по облучению пленки VO<sub>2</sub> световым полем.

PACS: 64.70.Kb, 42.70.Gi

Из эксперимента [1] известно, что под действием мощного лазерного импульса пленка двуокиси ванадия на подложке может переходить из полупроводникового состояния в металлическое, нагреваясь при этом менее чем на 10 К [2]. Данный фазовый переход имеет нетепловую природу, поскольку для развития тепловой неустойчивости требуется нагрев пленки VO<sub>2</sub> приблизительно на 50 К (до 340 К) [3]. Нетепловой ( $t < 1$  ps) и тепловой ( $t \approx 3-15$  ps) этапы развития фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник—металл экспериментально наблюдались при облучении VO<sub>2</sub> лазерным импульсом с длительностью  $\tau_p \approx 50$  fs [4]. При облучении пленки VO<sub>2</sub> лазерным импульсом с длительностью  $\tau_p \approx 15$  fs, плотностью энергии  $W \approx 50$  мДж/см<sup>2</sup> и энергией фотонов  $\hbar\omega \approx 1.6$  eV время фазового перехода  $\tau_p \approx 75$  fs [5]. При плотности энергии  $W < 25$  мДж/см<sup>2</sup> фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник—металл в пленке двуокиси ванадия не происходит [5].

В настоящей работе проведено теоретическое исследование фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник—металл в двуокиси ванадия. Рассмотрен нетепловой механизм развития неустойчивости. Получено уравнение для параметра порядка  $\xi$  фазового перехода металл—полупроводник в световом поле. Из этого уравнения найдено выражение для времени фотоиндуцированного фазового перехода  $\tau$  и проведен его анализ.

## 1. Основные уравнения

В электронном спектре двуокиси ванадия имеется квазиодномерная разрешенная зона, образованная благодаря перекрытию  $3d$ -электронных волновых функций атомов ванадия, расположенных в виде параллельных цепочек [3]. Интеграл перекрытия волновых функций вдоль цепочек существенно больше, чем в перпендикулярном направлении, что позволяет рассматривать данную систему в рамках одномерной модели. Координату  $x_n$   $n$ -го атома ванадия в цепочке запишем в форме

$$x_n = na + \frac{(-1)^n R \xi}{2}, \quad (1)$$

где  $a$  — среднее межатомное расстояние,  $\xi$  — параметр попарного сближения атомов в цепочке (параметр порядка фазового перехода металл—полупроводник),  $R$  — эффективный радиус волновой функции электрона в атоме. Эволюция параметра порядка  $\xi$  во времени описывается уравнением Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}} - \frac{\partial L}{\partial \xi} = Q, \quad (2)$$

где  $Q$  — обобщенная диссипативная сила, соответствующая обобщенной координате  $\xi$ ;  $L$  — функция Лагранжа

$$L = \sum_n \frac{m \dot{x}_n^2}{2} - F_1 - F_2 - F_c, \quad (3)$$

$m$  — масса атома,

$$F_c = \frac{A \xi^2}{2} — \quad (4)$$

свободная энергия кристаллической решетки, записанная в гармоническом приближении, учитывающем только первый исчезающий член разложения в ряд Тейлора по параметру порядка фазового перехода металл—полупроводник  $\xi$  с коэффициентом разложения  $A$  [6];  $F_j$  — свободная энергия электронной подсистемы валентной зоны ( $j = 1$ ) и зоны проводимости ( $j = 2$ ),

$$F_j = \mu_j N_j - 2k_B T \sum_k \ln \left( 1 + \exp \left( \frac{\mu_j - \varepsilon_j(k)}{k_B T} \right) \right). \quad (5)$$

Здесь  $\mu_j$ ,  $N_j$ ,  $\varepsilon_j(k)$  — соответственно квазиуровень Ферми, число электронов и закон дисперсии  $j$ -й зоны;  $T$  — температура;  $k_B$  — постоянная Больцмана. Коэффициент 2 перед знаком суммы в (5) учитывает спиновое вырождение. Закон дисперсии  $\varepsilon_j(k)$  электронов

из  $d$ -зоны для цепочки атомов ванадия (1) в двуокиси ванадия имеет вид [7]

$$\varepsilon_{1,2}(k) = \mp 2b \sqrt{\cos^2 k + \text{sh}^2 \xi}, \quad (6)$$

где  $4b$  — ширина зоны проводимости в металлической фазе (при  $\xi = 0$ );  $k = -\pi + 2\pi s/N_0$ ,  $s = 1, 2, \dots, N_0$ ;  $N_0$  — число атомов в цепочке.

Подставляя (3) в (2), с учетом (1), (4)–(6) получаем

$$\ddot{\xi} = \frac{4}{N_0 m R^2} \left( Q N_0 - A \xi - 2 \sum_{k,j} \frac{\partial \varepsilon_j(k)}{\partial \xi} n_j(k) \right), \quad (7)$$

где

$$n_j(k) = \left( 1 + \exp \left( \frac{\varepsilon_j(k) - \mu_j}{k_B T} \right) \right)^{-1} \quad (8)$$

число заполнения электронами  $k$ -го уровня  $j$ -й зоны.

Вычисляя приближенно сумму в (7), в приближении времени релаксации ( $Q \sim \dot{\xi}$ ) при  $\dot{\xi} < 1$  приближенно находим

$$\ddot{\xi} + \gamma \dot{\xi} = - \frac{4}{N_0 m R^2} \times \left( \frac{4b N_0}{\pi} \xi \ln \xi + 2b(N_0 - N_1 + N_2) + A \xi \right), \quad (9)$$

где  $\gamma^{-1}$  — характерное время фононной релаксации. При  $T = 0$  в отсутствие облучения все электроны находятся в валентной зоне:  $N_1 = N_0$ ,  $N_2 = 0$ , а параметр порядка фазового перехода металл–полупроводник  $\xi = \xi_0$ . Тогда из (9) получаем

$$A = - \frac{4b N_0}{\pi} \ln \xi_0, \quad (10)$$

$$\ddot{\xi} + \gamma \dot{\xi} = \frac{16b}{\pi m R^2} \left( \xi \ln \frac{\xi_0}{\xi} - \frac{\pi}{2N} (n + p) \right), \quad (11)$$

где  $N$ ,  $n$ ,  $p$  — концентрации атомов ванадия, электронов в  $d$ -зоне проводимости и дырок в валентной  $d$ -зоне соответственно.

Зависимость концентрации дырок от времени подчиняется кинетическому уравнению [8]

$$\dot{p} = \frac{(1-r)\alpha I}{\hbar\omega} - \frac{p}{\tau_1}, \quad (12)$$

где  $\alpha$ ,  $r$  — коэффициенты оптического поглощения и отражения соответственно;  $\omega$ ,  $I$  — частота и интенсивность светового поля;  $\tau_1(p, \xi)$  — время рекомбинации. Предполагается, что толщина пленки много меньше длины затухания оптического излучения  $1/\alpha$ .

## 2. Время $\tau$ фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл

В условиях эксперимента [5] под действием фотонов с энергией  $\hbar\omega \cong 1.6 \text{ eV}$  электроны возбуждались из валентной  $d$ -зоны в  $\pi$ -зону проводимости. При концен-

трации неравновесных электронов  $n_\pi \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [2] их эффективное время жизни в  $\pi$ -зоне проводимости  $\sim 10^{-9} \text{ s}$  [1]. Поэтому при концентрации  $n_\pi \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  на временах  $t < 10^{-13} \text{ s}$  вторым слагаемым в правой части уравнения (12) можно пренебречь. В (11) концентрация электронов в  $d$ -зоне проводимости  $n \ll p$ . Характерное время фононной релаксации при комнатной температуре  $\gamma^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ s}$  [9]. Поэтому вторым слагаемым в левой части (11) на временах  $t < 10^{-13} \text{ s}$  также можно пренебречь. В предположении, что длительность импульса  $\tau_p \ll \tau$ , из уравнений (11), (12) на временах  $t > \tau_p$  имеем

$$\ddot{\xi} = \frac{\partial U}{\partial \xi}, \quad (13)$$

где

$$U(\xi) = \frac{16b}{\pi m R^2} \left( \frac{\pi p_0}{2N} \xi + \frac{\xi^2}{2} \ln \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\xi^2}{4} \right), \quad (14)$$

$$p_0 = \frac{(1-r)\alpha W}{\hbar\omega} \quad (15)$$

концентрация дырок в валентной зоне после прохождения импульса с плотностью энергии

$$W = \int_{-\infty}^{\infty} I dt. \quad (16)$$

Решая уравнение (13) с начальными условиями

$$\xi(t=0) = \xi_0, \quad \dot{\xi}(t=0) = 0, \quad (17)$$

находим время фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл

$$\tau = \int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{\sqrt{2(U(\xi_0) - U(\xi))}}. \quad (18)$$

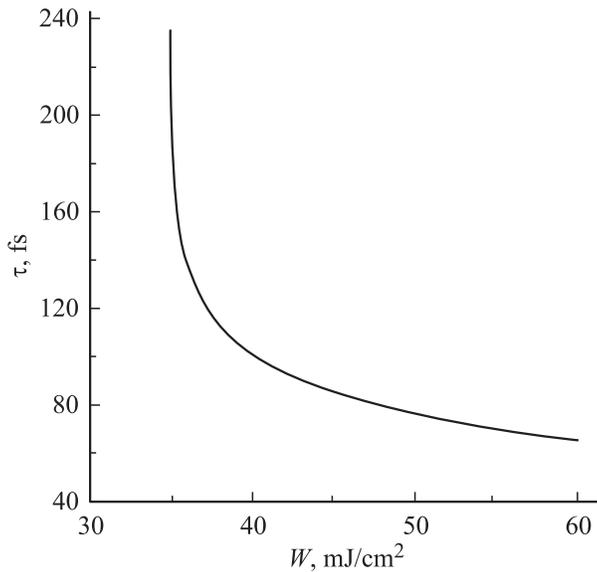
Подставляя (14), (15) в (18), окончательно имеем

$$\tau = \sqrt{\frac{\pi m R^2}{32b}} \int_0^{\xi_0} \left[ \frac{\pi \alpha (1-r) W}{2N \hbar \omega} (\xi_0 - \xi) - \frac{\xi^2}{2} \ln \left( \frac{\xi}{\xi_0} \right) - \frac{\xi_0^2 - \xi^2}{4} \right]^{-1/2} d\xi. \quad (19)$$

Необходимым условием фазового перехода является неотрицательность выражения в квадратных скобках формулы (19). Это, как показал численный анализ, дает ограничение на плотность энергии  $W$  лазерного импульса:  $W > W_c$ , где

$$W_c \cong \frac{0.53 \xi_0 N \hbar \omega}{\pi (1-r) \alpha} \quad (20)$$

критическое значение плотности энергии лазерного импульса.



Зависимость времени фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл в двуокиси ванадия от плотности энергии сверхкороткого лазерного импульса. Расчет по формуле (19).

### 3. Результаты численных расчетов и сравнение с экспериментом

Численные расчеты проводились для следующих значений параметров [3,10]: концентрация атомов ванадия  $N \cong 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , ширина  $d$ -зоны проводимости в металлической фазе  $4b \cong 1.1 \text{ eV}$ , ширина запрещенной зоны электронного спектра (6) в низкотемпературной полупроводниковой фазе  $\varepsilon_0 = 4b \text{ sh } \xi_0 \cong 0.6 \text{ eV}$ , масса атома ванадия  $m \cong 8.5 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ , эффективный радиус атомной волновой функции электрона в  $3d$ -состоянии  $R \cong 4.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$ . Для фотонов с энергией  $\hbar\omega \cong 1.6 \text{ eV}$  коэффициент оптического отражения  $r \cong 0.2$  [5], коэффициент оптического поглощения  $\alpha \cong 2.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Результаты расчета времени фазового перехода  $\tau$  (19) в зависимости от плотности энергии лазерного импульса представлены на рисунке. Видно, что при уменьшении  $W$  время  $\tau$  растет и стремится к бесконечности, когда  $W \rightarrow W_c \cong 34.9 \text{ mJ/cm}^2$ .

Экспериментальная зависимость времени фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл в пленке двуокиси ванадия от плотности энергии сверхкороткого лазерного импульса, насколько нам известно, в литературе отсутствует. В работе [5] имеются две экспериментальные точки: 1) критическое значение плотности лазерного импульса  $W_c \cong 25 \text{ mJ/cm}^2$ ; 2) время фазового перехода  $\tau \cong 75 \text{ fs}$  при облучении пленки  $\text{VO}_2$  лазерным импульсом с длительностью  $\tau_p \cong 15 \text{ fs}$ , плотностью энергии  $W \cong 50 \text{ mJ/cm}^2$  и энергией фотонов  $\hbar\omega \cong 1.6 \text{ eV}$ . Эти экспериментальные данные близки к теоретическим результатам  $W_c \cong 34.9 \text{ mJ/cm}^2$  и  $\tau \cong 76 \text{ fs}$ , рассчитанным в настоящей работе.

В заключение отметим, что сверхбыстрые ( $t \sim 10^{-13} \text{ s}$ ) фотоиндуцированные фазовые переходы в новое кристаллическое или аморфное состояние экспериментально наблюдались в Si и GaAs. В основе механизма данных переходов лежит электрон-фононное взаимодействие [8,11].

### Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, В.В. Гудялис, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Письма в ЖЭТФ **34**, 452 (1981).
- [2] А.Л. Семенов. ФТТ **40**, 2113 (1998).
- [3] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979).
- [4] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer. Phys. Rev. Lett. **87**, 237 401 (2001).
- [5] A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H.H. Chong, J.C. Kieffer, R.W. Schoenlein. <http://www.arxiv.org/cond-mat/0403214>; Phys. Rev. B **70**, 161 102 (2004).
- [6] Л.Н. Булаевский. УФН **115**, 263 (1975).
- [7] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **111**, 1398 (1997).
- [8] В.И. Емельянов, Д.В. Бабак. ФТТ **41**, 1462 (1999).
- [9] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). С. 236.
- [10] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **117**, 1175 (2000).
- [11] V.I. Emelyanov, D.V. Babak. Laser Phys. **7**, 514 (1997).