

05:06

## Формирование петли температурного гистерезиса при фазовом переходе металл–полупроводник в пленках диоксида ванадия

© В.А. Климов,<sup>1</sup> И.О. Тимофеева,<sup>2</sup> С.Д. Ханин,<sup>2</sup> Е.Б. Шадрин,<sup>1</sup> А.В. Ильинский,<sup>3</sup> Ф. Сильва-Андрате<sup>3</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Автономный университет, Пуэбла, Мексика  
e-mail: shadr.solid@pop.ioffe.rssi.ru

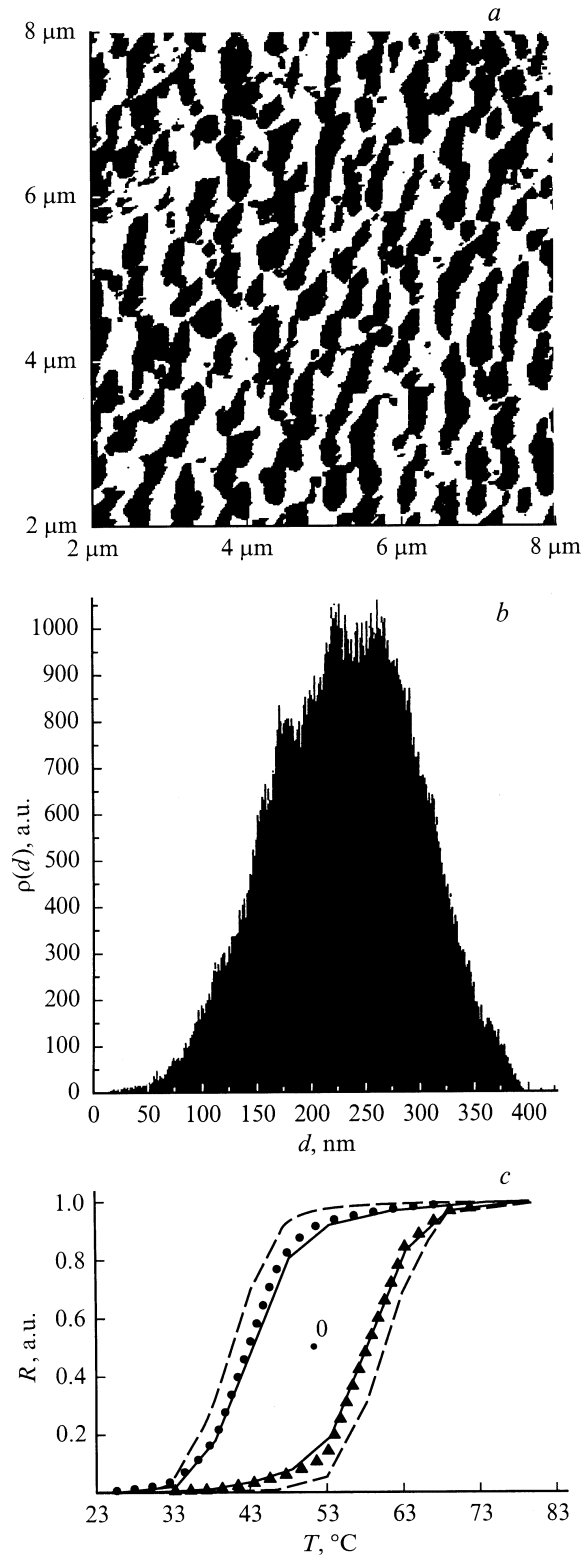
(Поступило в Редакцию 21 января 2002 г.)

Исследованы петли температурного гистерезиса отражательной способности пленок диоксида ванадия при фазовом переходе металл–полупроводник. На основе представлений о наличии разброса температур равновесия фаз и размеров зерен пленки, а также о наличии корреляции между температурами равновесия фаз в зернах и размерами самих зерен предложена последовательная схема процесса формирования главной петли исследованного гистерезиса. В рамках предложенной схемы продемонстрирована возможность получения уширенной, смещенной в сторону низких температур и асимметричной главной петли, ветви которой в отличие от ветвей петли гистерезиса монокристалла  $\text{VO}_2$  имеют протяженность по температуре и могут приобретать ступенчатую форму в случае наличия нескольких максимумов в распределении зерен по размерам. Справедливость предложенной схемы подтверждена экспериментально. Показано также, что на основании информации о распределении зерен пленки по размерам, получаемой с помощью атомно-силового микроскопа, могут быть определены параметры распределения зерен пленки по температурам равновесия фаз без построения полной сетки частных петель гистерезиса, как это требовалось ранее.

Диоксид ванадия — материал с фазовым переходом металл–полупроводник (ФПП) сохраняет к себе интерес исследователей благодаря возможности синтеза на его основе пленочных интерферометров, используемых в качестве реверсивной голографической среды, оптических лимитеров, датчиков температуры, болометров и т.п. [1–3]. Физика работы названных устройств основана на скачкообразном изменении либо оптических констант, либо проводимости диоксида ванадия при фазовом переходе [4]. Так, скачок оптических констант в пленке  $\text{VO}_2$ , помещенной между зеркалами пленочного интерферометра, изменяет разность хода лучей, отраженных от его зеркал, что приводит к скачку отражательной способности интерферометра. Кроме того, наличие петли термического гистерезиса создает возможность запоминания оптической информации. Как известно [5], для надежной работы узла оптической памяти требуется широкая (15–20°C) петля термического гистерезиса отражательной способности интерферометра и возможно меньшая протяженность (4–6°C) ее ветвей по температуре с целью обеспечения максимальной глубины модуляции считывающего излучения. Наоборот, специфика работы оптического лимитера требует использования возможно более узкой (3–5°C) петли температурного гистерезиса с большой (25–35°C) протяженностью ее ветвей по температуре, необходимой для обеспечения достаточной глубины и линейности отрицательной обратной связи, определяющей работу лимитера [2]. В связи со сказанным одной из важных практических задач является разработка методов управления параметрами петли гистерезиса пленки  $\text{VO}_2$  в

процессе синтеза, для чего необходимо выявление связи между морфологией пленки  $\text{VO}_2$ , входящей в состав интерферометра, и ее физическими свойствами.

Обращает на себя внимание то, что петля температурного гистерезиса отражательной способности окисно-ванадиевого интерферометра в несколько раз шире (около 15°C вместо 2°C) петли коэффициента отражения монокристалла  $\text{VO}_2$ , имеет протяженные по температуре ветви (порядка 20–30°C) и сдвинута в сторону низких температур (на величину 10–20°C). Объяснение причин такого отличия дано в работе [6], где гистерезисные явления при фазовом переходе описаны функцией распределения микрообластей материала по значениям температур фазовых переходов  $T_{ci}$  в них и по величинам коэциативных температур, которые показывают, на сколько необходимо отступить от  $T_{ci}$  для того, чтобы фазовый переход начал интенсивно развиваться. Согласно [7], такими микрообластями являются зерна-кристаллиты пленки, и для перехода кристаллита из одной фазы в другую необходимо такое отступление  $\Delta T$  от температуры  $T_c$  равновесия фаз, которое зависит от размера кристаллита пленки [8]. При этом элементарная петля гистерезиса каждого кристаллита „вертикальна“ по температуре. Отсюда следует, что различие параметров петель гистерезиса монокристаллов и пленок  $\text{VO}_2$  определяется наличием в пленки диоксида ванадия большого числа зерен-кристаллитов разного размера. Подтверждение факта разброса зерен по размерам дает рис. 1, где приведены АФМ-изображения пленки  $\text{VO}_2$  толщиной 1080 Å, синтезированной на подложке из монокристаллического рутила, и распределение ее зе-



**Рис. 1.** AFM-изображение поверхности пленки диоксида ванадия толщиной 1080  $\text{\AA}$ , синтезированной методом лазерной абляции на подложке из монокристаллического путила (*a*), гистограмма распределения числа зерен этой пленки по их размерам (*b*) и нормированная петля температурного гистерезиса отражательной способности пленочного  $\text{VO}_2$  интерферометра Фабри-Перо (*c*). На рис. *c* точки — эксперимент; пунктир — расчет, учитывающий только разброс зерен пленки по их размерам; сплошная кривая — расчет, дополнительно учитывающий разброс зерен пленки по температурам равновесия фаз. Совпадение с экспериментальной кривой получено при следующих параметрах распределения чисел зерен пленки по температурам равновесия фаз: форма распределения совпадает с гауссовой, максимум распределения расположен на  $28.5^{\circ}\text{C}$ , полуширина распределения равна  $24^{\circ}\text{C}$ .

рен по размерам. Укажем, что в общем случае зерна-кристаллиты имеют, помимо разброса размеров, также и разную степень нестехиометрии по кислороду.

В связи со сказанным непосредственной целью данной работы явилось выяснение факторов, контролирующих форму петли гистерезиса пленки  $\text{VO}_2$ , а также выяснение причин ее трансформации при изменении условий синтеза. Исследования показывают, что использованные нами методы синтеза приводят к заметному разбросу зерен пленки по размерам и степени их нестехиометрии по кислороду, а также к возникновению корреляции между размерами зерен и степенью этой нестехиометрии, что необходимо учитывать при интерпретации результатов исследований гистерезиса.

Рассмотрим подробнее следствия разброса зерен по размерам. В наших рассуждениях мы будем предполагать, что каждое зерно-кристаллит пленки обладает одной присущей ему элементарной петлей термического гистерезиса и элементарные петли отдельных кристаллитов пленки „вертикальны“ по температуре, т.е. при достижении температуры  $T^*$  перехода зерна в металлическое состояние зародыш новой фазы прорастает со скоростью звука сквозь все зерно, находившееся перед этим в полупроводниковой фазе [8]. Разброс по размерам зерен приводит к распределению (в интервале от единиц до десятков градусов) температур  $T^*$  перехода зерен в металлическое состояние, а также к распределению (вообще говоря, в другом интервале) температур  $T^{**}$  обратного перехода зерен в полупроводниковое состояние. Появление разброса связано с тем, что при нагреве пленки начало устойчивого роста металлического зародыша новой фазы в толще старой полупроводниковой фазы возможно лишь при отступлении от температуры  $T_c$  равновесия фаз на величину  $\Delta T_+$ , обратно пропорциональную квадратному корню из поперечника зерна (из-за мартенситного характера фазового перехода [7]). В процессе обратного перехода начало роста полупроводникового зародыша в толще металлической фазы также возможно лишь при отступлении на величину  $\Delta T_-$ , опять-таки обратно пропорциональную квадратному корню из поперечника зерна, причем в общем случае коэффициенты пропорциональности в зависимости температурного отступления  $\Delta T$  от размера зерна не совпадают друг с другом при нагреве и охлаждении. Так как главная петля гистерезиса пленки складывается из элементарных петель ее зерен простым суммированием этих петель, то распределение температур  $T^*$  и  $T^{**}$  в широком температурном интервале приводит к появлению широкой протяженности ветвей главной петли гистерезиса по температуре (по сравнению с вертикальным температурным ходом ветвей главной петли гистерезиса монокристалла  $\text{VO}_2$ ). Кроме того, наличие у пленок значительного (десятки градусов) отступления от  $T_c$  на величины  $\Delta T_+$  и  $\Delta T_-$  (по сравнению с 1–2 градусами у монокристаллов) обуславливает существенное уширение главной петли гистерезиса пленки по сравнению с петлей монокристалла.

Рассмотрим количественно процесс формирования главной петли гистерезиса пленки путем суммирования элементарных петель гистерезиса отдельных зерен. Вначале предположим, что монокристаллические зерна пленки  $\text{VO}_2$  отличаются друг от друга по размерам, но не по степени их нестехиометрии по кислороду. Это значит, что все элементарные петли имеют одинаковые позиции на температурной шкале  $T_{ci} = T_c$ , а распределение зерен по размерам может быть постулировано или получено из анализа АФМ-изображений пленок в виде функции  $\rho(d)$  (рис. 1, *b*). Гистограмма  $\rho(d)$  позволяет определить вид функции распределения чисел  $N(\Delta T)$  зерен пленки по температурному отступлению  $\Delta T$  от температуры равновесия фаз  $T_c$  и найти параметры этой функции  $N(\Delta T)$ .

Гистограмма, приведенная на рис. 1, *b*, представляет собой наиболее простой пример распределения зерен по размерам, причем такого, что пересчитанные отсюда распределения  $N(\Delta T)$  по температурам  $\Delta T_+$  и  $\Delta T_-$  отступления от  $T_c$  могут быть аппроксимированы законом Гаусса  $N(\Delta T_+) = A_+ \exp\{-(1/2)[(\Delta T_+ - T_{\max})/\Delta T_w]^2\}$  и  $N(\Delta T_-) = A_- \exp\{-(1/2)[(\Delta T_- - T_{\max})/\Delta T_w]^2\}$ , где  $N(\Delta T)$  — число зерен с заданным отступлением по температуре, а смысл прочих параметров с очевидностью следует из определения гауссовой функции.

Для построения математической модели главной петли гистерезиса необходимо перейти к функциям  $N^*(T^*)$  и  $N^{**}(T^{**})$  распределения чисел зерен пленки по температурам их перехода в металлическое состояние из полупроводникового ( $T^*$ ) и обратно ( $T^{**}$ ). Эти функции с необходимостью имеют неаналитический вид, так как вне главной петли гистерезиса какие-либо фазовые переходы отсутствуют. Для нагревной и охлаждающей ветвей главной петли получим соответственно

$$N(\Delta T_+) = N(T^* - T_c) = N^*(T^*) = \begin{cases} 0 & \text{при } -\infty < T^* < T_c, \\ A_+ \exp\{(-1/2)(T^* - T_{\max})^2 / (\Delta T_w)^2\} & \text{при } T_c < T^* < +\infty, \end{cases} \quad (1a)$$

$$N(\Delta T_-) = N(T_c - T^{**}) = N^{**}(T^{**}) = \begin{cases} A_- \exp\{(-1/2)(T^{**} - T_{\max})^2 / (\Delta T_w)^2\} & \text{при } -\infty < T^{**} < T_c, \\ 0 & \text{при } T_c < T^{**} < +\infty, \end{cases} \quad (16)$$

где  $T_c$  — температура равновесия фаз, а  $T_{\max}^* = T_c + \Delta T_{+\max}$  и  $T_{\max}^{**} = T_c - \Delta T_{-\max}$ ,  $A_+, A_- = \text{const}$ .

Для примера, приведенного на рис. 1, *b*, нагревная и охлаждающая ветви главной петли скачка  $\Delta R$  отражательной способности при фазовом переходе выразятся

интегралами вида

$$\begin{aligned} \Delta R_+(T) &\sim \int_{-\infty}^T N^*(T^*)(D_+ + T^* - T_c)^{-6} dT^* \\ &= \int_{T_c}^T N^*(T^*)(D_+ + T^* - T_c)^{-6} dT^*, \quad (2a) \end{aligned}$$

$$\Delta R_c(T) \sim \int_{-\infty}^T N^{**}(T^{**})(D_- + T_c - T^{**})^{-6} dT^{**}. \quad (2б)$$

Обратим внимание на то обстоятельство, что интегрирование в (2a) идет по температурам  $T^* = T_c + \Delta T_+$  перехода зерен в металлическое состояние. Функция  $N(T^* - T_c) = N^*(T^*)$  представляет собой распределение чисел зерен по температурам  $T^*$  их перехода в металлическое состояние. Эта функция имеет максимум при  $T_{\max}^* = T_c + \Delta T_{\max}$ . Дополнительные весовые множители типа  $(D_+ + T^* - T_c)^{-6}$ , где  $D = \text{const}$ , учитывают тот факт, что вклад совокупности зерен данного размера в общую петлю гистерезиса пропорционален суммарной объемной доле новой фазы в толще старой, т.е. помимо числа зерен данной совокупности, определяемой функцией распределения, также и объему металлизовавшегося зерна и, следовательно, кубу его среднего поперечника. А поскольку температурные отступления  $\Delta T_+$  и  $\Delta T_-$  от температуры  $T_c$  равновесия фаз связаны с поперечником зерна обратной корневой зависимостью [7], то совместный учет этих двух факторов и приводит к множителям  $(D_+ + T^* - T_c)^{-6}$  и  $(D_- + T_c - T^{**})^{-6}$ .

В интеграле (2b) (охлаждающая ветвь главной петли) интегрирование идет по температурам  $T^{**} = T_c - \Delta T_-$  обратного перехода зерен в полупроводниковое состояние. А функция  $N(T_c - T^{**}) = N^{**}(T^{**})$  имеет максимум при  $T_{\max}^{**} = T_c - \Delta T_{\max}$ , сдвинутый по температуре относительно  $T_{\max}^*$  на ширину главной петли гистерезиса. Здесь сделано еще одно предположение о том, что отступления  $\Delta T_+$  и  $\Delta T_-$  от температуры равновесия фаз для каждого зерна в случае нагрева и охлаждения одинаковы. В этом случае элементарные петли отдельных зерен являются симметричными по отношению к температуре  $T_c$  равновесия фаз.

Каждая из ветвей (нагревная и охлаждающая) главной петли гистерезиса, построенной по описанной схеме, имеет наклонные участки, зависящие от температуры, а также не зависящие от температуры горизонтальные участки с протяженностью, практически равной полуширине наиболее широкой элементарной петли (рис. 1, с, штриховая кривая). Сравнение построенной таким способом главной петли с данными эксперимента обнаруживает хорошее согласие с опытом (рис. 1, с, точки) в отношении ширины петли и ее положения на температурной шкале, однако не является удовлетворительным по форме ветвей петли. Более точного согласия можно добиться, если ввести в рассмотрение разброс

чисел зерен пленки по температурам равновесия фаз  $T_c$ , о котором шла речь выше.

Действительно, в общем случае в пленке имеется нестехиометрия зерен по кислороду, т.е. элементарные петли гистерезиса, присущие отдельным зернам, в дополнение к распределению по ширинам распределены и по температурам равновесия фаз (т.е.  $T_{ci}$  не равны  $T_c$ ). Дело в том, что разная степень нестехиометрии по кислороду в разных зернах, являющаяся следствием зависимости равновесного давления кислорода данного зерна от радиуса кривизны этого зерна, приводит к возникающему при синтезе пленки разбросу концентрации кислородных вакансий в зернах. Поскольку кислородные вакансии обладают свойствами доноров [9], то это в свою очередь приводит к разбросу температур равновесия фаз: эти температуры тем ниже, чем выше концентрация в зерне свободных носителей заряда, поставляемых донорами. Отметим, что зависимость температуры фазового перехода от концентрации свободных носителей заряда является базовым свойством электронного фазового перехода, каковым, в нашей точке зрения, является фазовый переход металл-полупроводник в диоксиде ванадия [10]. Математически разброс по температурам  $T_{ci}$  может быть учтен введением в процесс интегрирования дополнительного распределения (например, типа гауссова) чисел зерен пленки по температурам равновесия фаз

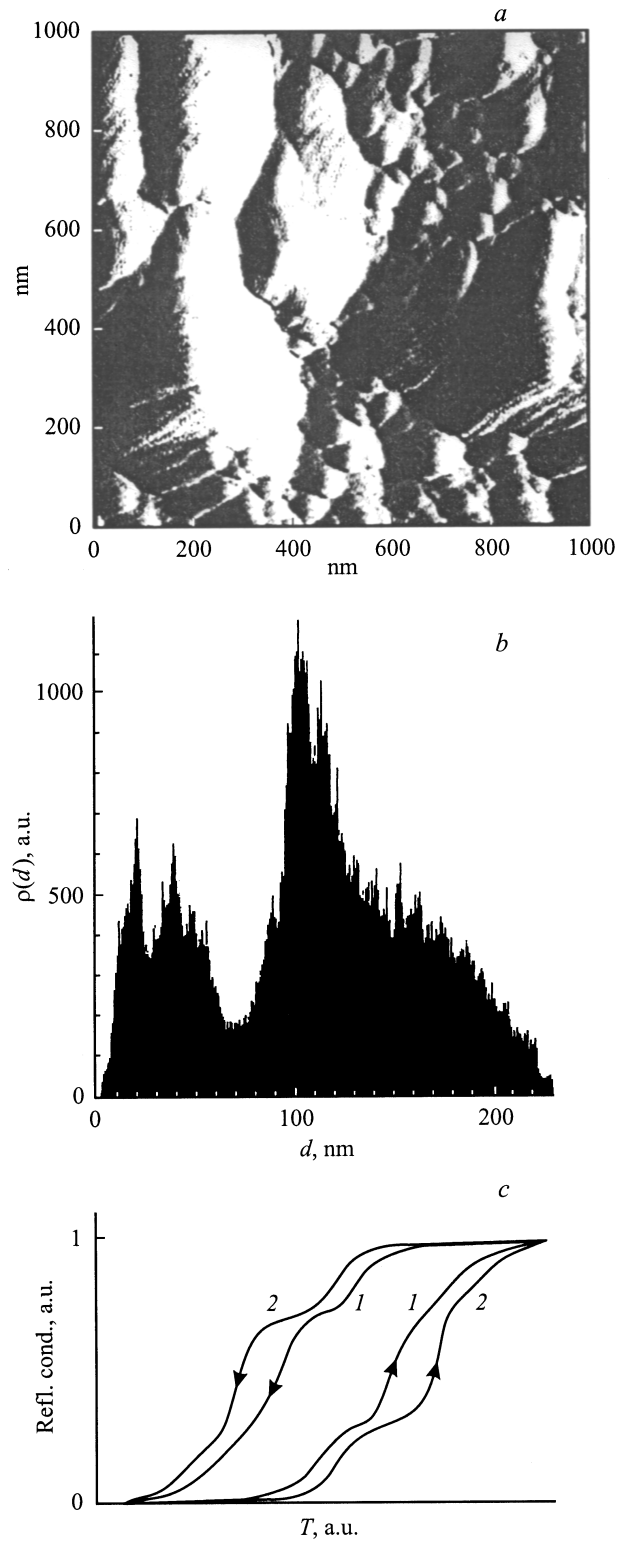
$$\begin{aligned} \Delta R_+(T_c) &\sim \int_{-\infty}^T \left[ \int_{T_c}^T N^*(T^*)(D_+ + T^* - T_c)^{-6} dT^* \right] \\ &\times \exp\left[(-1/2)(T_c - T_{c\max})^2/(\Delta T_c)^2\right] dT_c, \quad (3a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta R_-(T_c) &\sim \int_{-\infty}^T \left[ \int_{-\infty}^T N^{**}(T^{**})(D_- + T_c - T^{**})^{-6} dT^{**} \right] \\ &\times \exp\left[(-1/2)(T_c - T_{c\max})^2/(\Delta T_c)^2\right] dT_c, \quad (3б) \end{aligned}$$

где второе интегрирование ведется по температурам  $T_c$  равновесия фаз, а смысл констант  $T_{c\max}$  и  $\Delta T_c$  очевиден из определения гауссовой функции.

Введение распределения чисел зерен по  $T_c$  приводит к важной особенности главной петли: вместо горизонтальных участков ветвей появляются участки, „наклонные“ по температуре. На рис. 1, с сплошной линией показаны ветви главной петли гистерезиса, построенной по формулам (3). Эта петля хорошо согласуется с данными эксперимента при параметрах распределения чисел зерен по  $T_c$ , приведенных в подписи к рисунку.

В качестве более сложного примера распределения зерен по размерам приведем АФМ-изображение пленки диоксида ванадия толщиной  $(480 \pm 80) \text{ \AA}$ , синтезированной на кварцевой подложке методом лазерной абляции и гистограмму распределения ее зерен по размерам (рис. 2, а и б). Как явствует из гистограммы, распределение зерен по размерам имеет по крайней мере два



**Рис. 2.** AFM-изображение поверхности пленки диоксида ванадия толщиной 480 Å, синтезированной на кварцевой кристаллической подложке методом лазерной абляции (*a*), гистограмма распределения чисел зерен этой пленки по их размерам (*b*) и нормированная петля температурного гистерезиса отражательной способности пленочного VO<sub>2</sub> интерферометра Фабри–Перо, построенная на основании данных гистограммы рис. 2, *b* в предположении отсутствия разброса температур равновесия фаз в зернах (*c*, петля 1) и нормированная экспериментальная петля гистерезиса электропроводности данной пленки (*c*, петля 2). Гистограмма имеет два ярко выраженных максимума, что приводит к ступенчатой форме ветвей теоретической и экспериментальной петли термического гистерезиса.

ярко выраженных максимума, т.е. в данной пленке присутствуют зерна двух преимущественных размеров 35 и 110 nm, что и нужно принимать во внимание при построении главной петли гистерезиса. На рис. 2, *c* представлена петля гистерезиса со ступенчатыми ветвями, построенная, согласно (1), в рамках предлагаемой простой модели, которая в данном примере не учитывает разброса температур равновесия фаз для разных зерен. При детальном сравнении полученной таким образом расчетной петли с экспериментально измеренной вновь с помощью формул (3) можно получить информацию о распределении зерен по температурам равновесия фаз, т.е. о распределении по зернам степени их нестехиометрии по кислороду.

Подводя предварительный итог, скажем, что на основании достаточно простой модели (разброса зерен пленки по размерам и степени их дефектности), базирующейся на выводах работы [6], удастся объяснить такие факты, как то, что главная петля гистерезиса скачка  $\Delta R$  коэффициента отражения пленки в сравнении с петлей гистерезиса монокристалла уширена, смещена в сторону низких температур и имеет „наклонные“ и четко „вертикальные“, характерных для монокристалла. При этом, несмотря на асимметрию своих ветвей, главная петля гистерезиса сама остается симметричной, имея ось симметрии второго порядка в точке  $O$ .

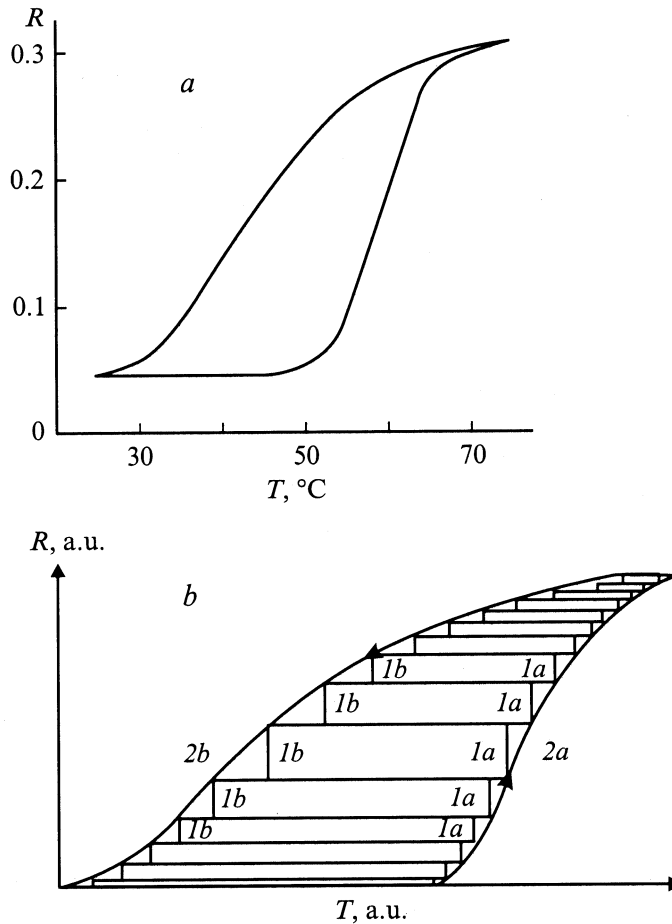
В то же время существует больше количество экспериментов [11], в которых петля гистерезиса коэффициента отражения окисно-ванадиевого интерферометра является асимметричной, т.е. температурные ходы нагревной и охлаждающей ветвей петли не совпадают между собой. На рис. 3, *a* представлена асимметричная петля гистерезиса  $\Delta R$  интерферометра с пленкой диоксида ванадия толщиной 680 Å, синтезированной на ситалловой подложке. Синтез производился методом электронно-лучевого испарения металлического ванадия с последующим отжигом полученной металлической пленки в кислородной атмосфере в сильно неравновесных условиях (с общим дефицитом кислорода).

Рассмотрим теперь модельные представления, позволяющие объяснить наличие асимметрии главной петли гистерезиса такой пленки.

Асимметрия главной петли, построенной суммированием элементарных петель, возникает тогда, когда различаются между собой функции распределения чисел зерен пленки по температурам  $T^*$  перехода из полупроводникового состояния в металлическое (нагревная ветвь главной петли) и по температурам  $T^{**}$  обратного перехода (охлаждающая ветвь). Одной из физических причин различия функций распределения зерен по  $T^*$  и  $T^{**}$  может выступать корреляция между размерами зерен и степенью их нестехиометрии по кислороду. Другими словами, корреляционная модель возникновения асимметрии главной петли предполагает, что зерну данного размера присуща вполне определенная концентрация свободных носителей заряда, поставляемых до-

норами, и тем самым заданная температура равновесия фаз. Зерно же другого размера характеризуется другой концентрацией свободных носителей и соответственно другой температурой равновесия фаз. Такое утверждение представляется естественным. Действительно, при анализе процесса синтеза пленок  $VO_2$  в условиях дефицита кислорода разумно предположить, что мелкие зерна имеют более высокую концентрацию кислородных вакансий, обладающих донорными свойствами (и соответственно меньшую  $T_c$ ), чем крупные. Дело в том, что равновесное давление паров над искривленной поверхностью вещества, будь то жидкость или твердое тело, всегда выше, чем над плоской поверхностью, причем это превышение тем больше, чем больше кривизна поверхности [12]. Это означает, что работа выхода атомов кислорода сквозь искривленную поверхность ниже, чем сквозь плоскую, что и приводит к более высокому давлению насыщенных паров (напомним, что при формальном устремлении работы выхода атомов материала к бесконечности равновесное давление паров устремляется к нулю [13]). Следовательно, при синтезе пленок  $VO_2$  в атмосфере с дефицитом кислорода процесс образования кислородных вакансий коснется в первую очередь зерен с малой работой выхода, требующих для обеспечения стехиометричного состава повышенного давления газа, т.е. мелких зерен (с наибольшей кривизной поверхности). Эти зерна, имея пониженную температуру равновесия фаз, формируют в основном низкотемпературную часть главной петли гистерезиса. В самом деле, при синтезе пленки малая работа выхода атомов кислорода из мелких зерен повышает по сравнению с крупными зернами вероятность образования в мелких зернах кислородных вакансий с донорными свойствами, наличие которых и понижает температуру равновесия фаз. Отметим, что все использованные нами методы синтеза пленок диоксида ванадия включают в себя стадию окисления зерен металлического ванадия, предварительно нанесенных на подложку (при резистивном, электронно-лучевом, магнетронном распылении) или же доокисления низших окислов ванадия (при лазерном распылении) [14]. На этой стадии и появляется корреляция между размерами зерен пленки и степенью их нестехиометрии.

С учетом указанной корреляции между размерами зерен и степенью их нестехиометрии при интегрировании в формулах (3а) и (3б) необходимо суммировать элементарные петли гистерезиса так, что каждый последующий член интегральной суммы, соответствующий группе зерен большего размера и большей температуре равновесия фаз, получает температуру  $T^* = T_c + \Delta T_+(T_c)$  перехода из полупроводникового состояния в металлическое, мало отличающуюся от таковой для предыдущего члена (рис. 3, *b*, ломаная линия *1a*), что порождает более „круглой“ температурный ход нагревной ветви главной петли по сравнению с охлаждающей ветвью. А именно увеличение температуры  $T_c$  равновесия фаз оказывается сильно скомпенсированным уменьшением температур-



**Рис. 3.** *a* — экспериментальная асимметричная петля гистерезиса коэффициента отражения; *b* — процедура формирования корреляционной асимметрии петли гистерезиса коэффициента отражения: ломаная линия *1* — схема суммирования нескольких групп элементарных петель, ширина  $\Delta T$  которых линейно связана с температурой  $T_c$  равновесия фаз (отмечена штрихами в основаниях прямоугольников); высоты элементов ломаной пропорциональны числу петель в группе (определяются распределением Гаусса); *1a* — нагревная ветвь, *1b* — охлаждающая ветвь; кривая *2* получена теоретически согласно формулам (3а) и (3б) (нагревная ветвь) и (3б) (охлаждающая ветвь) в предположении линейной зависимости  $\Delta T_+ = \Delta T_- = \Delta T$  от  $T_c$ ; стрелки показывают направление изменения температуры.

ного отступления  $\Delta T_+$  от  $T_c$ . Это уменьшение, как было сказано, порождено корреляцией. В противоположность этому, температура  $T^{**} = T_c - \Delta T_-(T_c)$  обратного перехода из металлического состояния в полупроводниковое для каждого последующего члена интегральной суммы, соответствующего группе зерен большего размера, наоборот, сильно сдвинута в сторону высоких температур. Этот усиленный сдвиг возникает одновременно как за счет уменьшения отступления  $\Delta T_-$  от  $T_c$ , так и за счет увеличения самой  $T_c$  (рис. 3, ломаная линия *1b*), что порождает для нагревной ветви петли „пологий“ температурный ход. Совокупное действие описанных факторов и приводит в конечном счете к асимметрии главной петли.

Математически выражение для обеих ветвей несимметричной главной петли гистерезиса может быть получено следующим образом. Выше мы предположили равенство отступлений  $\Delta T_+$  от  $\Delta T_-$  для данного зер-

на  $\Delta T_+ = \Delta T_- = \Delta T$ . Тогда, разрешая выражения  $T^* = T_c + \Delta T_+(T_c)$  и  $T^{**} = T_c - \Delta T_-(T_c)$  относительно  $T^*$  и  $T^{**}$  соответственно и производя замену переменной в интегралах (3а) и (3б), сведем двойные интегралы к повторным, причем получим различные подынтегральные выражения в формулах (3а) и (3б), характеризующих нагревную и охлаждающую ветви соответственно, несмотря на равенство  $\Delta T_+ = \Delta T_-$ . Это приведет к различию форм нагревной  $\Delta R_+(T)$  и охлаждающей  $\Delta R_-(T)$  ветвей главной петли, т.е. к ее асимметрии.

На рис. 3, *b* представлена асимметричная главная петля, полученная согласно формулам (3а) и (3б) (рис. 3, кривые *2a* и *2b*) в предположении линейной зависимости  $\Delta T_+$  и  $\Delta T_-$  от  $T_c$ . Конкретный вид корреляционной зависимости между шириной элементарной петли зерна и температурой равновесия фаз в зерне должен задаваться из физических соображений.

Сравнение экспериментальных асимметричных петель гистерезиса с петлями, рассчитанными по предложенной схеме, может дать важную физическую информацию о механизмах воздействия на пленку диоксида ванадия таких порождающих нестехиометрию факторов, как облучение мощными потоками частиц или проникающей радиации, термический или лазерный отжиг и т.п., создающих асимметрию главной петли гистерезиса. Изучение данного комплекса явлений явится предметом дальнейших исследований.

Таким образом, на основе конкретных модельных допущений (в основной своей части подтвержденных прямыми методами исследования на АФМ-микроскопе) в данной работе предложена последовательная схема процесса формирования главной петли температурного гистерезиса отражательной способности пленочного интерферометра на основе диоксида ванадия. Такими допущениями являются предположения о том, что в одном зерне возникает только один зародыш фазы, спонтанно разрастающийся до заполнения целиком всего зерна при достижении температуры перехода в новую фазу, и о том, что зародыш прорастает всю толщину зерна при фиксированной температуре, что выражается в „вертикальности“ температурного хода ветвей элементарной петли гистерезиса зерна. Главной особенностью предложенной схемы является учет того обстоятельства, что пленка  $VO_2$  в отличие от монокристалла состоит из большого числа зерен, имеющих одновременно разброс по размерам и степени нестехиометрии кристаллической решетки по кислороду.

## Список литературы

- [1] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. // Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. С. 183.
- [2] Belousov V.P., Belousova I.M., Danilov O.B. et al. // SPIE Procc. 1998. Vol. 3263. P. 124–130.
- [3] Зернов В.Ю., Куликов Ю.В., Леонов В.Н. и др. // Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 5. С. 8–12.
- [4] Bruckner W., Opperman H.F., Reichelt W. et al. // Vanadiumdioxide. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. P. 252.
- [5] Гальперин В.Л., Хахаев И.А., Чудновский Ф.А. и др. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 10. С. 194–196.
- [6] Ланская Т.Г., Меркулов И.А., Чудновский Ф.А. // ФТТ. 1978. Т. 20. С. 1201–1206.
- [7] Хахаев И.А., Чудновский Ф.А., Шадрин Е.Б. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 6. С. 1643–1649.
- [8] Ройтбурд А.Л. // УФН 1974. Т. 113. С. 69–101.
- [9] Leone A., Trione A., Junga F. // IEEE Trans. on Nuclear Sci. 1990. Vol. 37. P. 1739–1743.
- [10] Ильинский А.В., Шадрин Е.Б. // ФТТ 2000. Т. 42. С. 1092–1099.
- [11] Шадрин Е.Б. Докт. дис. СПб. 1997. С. 556.
- [12] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1995. С. 605.
- [13] Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. С. 544.
- [14] Андреев В.Н., Гурвич М.А., Климов В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. С. 63–65.