

11,10,13,09

Фотоиндуцированная гетероструктура в пленке двуокиси ванадия

© А.Л. Семенов

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: smnv@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 июня 2016 г.)

Теоретически исследован фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл, протекающий за время $\Delta t < 1$ ps в поверхностном слое пленки двуокиси ванадия на алюминиевой подложке. Рассмотрен нетепловой механизм развития неустойчивости. Показано, что в пленке VO_2 образуется гетерофазная структура, содержащая металлические и полупроводниковые слои. Вычислено время фазового перехода τ в зависимости от расстояния z до поверхности пленки. Проведено сравнение с экспериментом.

Работа выполнена в рамках задания Министерства образования и науки РФ (№ 3.175.2014К от 18 июля 2014 г.).

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44060.243

1. Введение

Из эксперимента [1] известно, что при облучении монокристалла двуокиси ванадия лазерным импульсом с длительностью $\tau_p \approx 50$ fs, длиной волны 800 nm и плотностью энергии $W \approx 15$ mJ/cm² фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл протекает в два этапа. На первом этапе, имеющем нетепловую природу, в металлическую фазу за характерное время $\tau \approx 0.5$ ps переходит поверхностный слой VO_2 толщиной $d \approx 50$ nm. На временах от 1 до 3 ps толщина образовавшегося металлического слоя не меняется. На втором этапе благодаря повышению температуры на временах от 3 до 12 ps толщина металлического слоя увеличивается от 50 до 250 nm.

Теория, объясняющая первый нетепловой этап фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл в поверхностном слое двуокиси ванадия, построена в работе [2]. В основе теории лежит модель Пайерлса [3–6], в рамках которой удается объяснить целый ряд свойств VO_2 : низкотемпературную фазу [7,8], равновесную гетерофазную структуру [9], сдвиг критической температуры фазового перехода металл–полупроводник при легировании [10].

В настоящей работе в рамках модели [2] проведено теоретическое исследование влияния алюминиевой подложки на фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл в пленке двуокиси ванадия. Интерференция отраженной от подложки волны с падающей на подложку меняет поглощаемую пленкой плотность световой энергии и, как следствие, время протекания фазового перехода.

2. Эволюционные уравнения

В электронном спектре двуокиси ванадия имеется квазиодномерная разрешенная зона, образованная бла-

годаря перекрытию $3d$ -электронных волновых функций атомов ванадия, расположенных в виде параллельных цепочек [4]. 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

$$x_n = nr_0 + \frac{(-1)^n R \xi}{2}, \quad (1)$$

где r_0 — среднее межатомное расстояние, ξ — параметр попарного сближения атомов в цепочке (параметр порядка фазового перехода металл–полупроводник), R — эффективный радиус волновой функции электрона в атоме. Эволюция параметра порядка ξ во времени при фотовозбуждении электронов в d -зоне проводимости и дырок в валентной d -зоне описывается уравнением [2]

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

где γ^{-1} — характерное время фоновой релаксации; m — масса атома ванадия; $4b$ — ширина зоны проводимости в металлической фазе (при $\xi = 0$); ξ_0 — параметр порядка фазового перехода металл–полупроводник в низкотемпературной полупроводниковой фазе; N , p , n — концентрация атомов ванадия, фотовозбужденных дырок и электронов в d -зоне соответственно.

Зависимость концентрации p фотовозбужденных дырок от времени в пренебрежении диффузией подчиняется приближенному кинетическому уравнению [11]

$$\dot{p} = \frac{q}{\hbar \omega} - \frac{p}{\tau_1}, \quad (3)$$

где ω , q — частота и плотность поглощаемой мощности светового поля соответственно; τ_1 — время жизни неравновесных дырок в валентной зоне.

3. Фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл

Используемые в эксперименте [1] фотоны с энергией $\hbar\omega \approx 1.55$ eV возбуждают дырки в валентной d -зоне и электроны в π -зоне проводимости [12]. Фотовозбужденные электроны в d -зоне проводимости отсутствуют. Поэтому в формуле (2) следует положить $n = 0$. Время жизни фотовозбужденных носителей в двуокиси ванадия $\tau_1 \approx 30$ ps [13]. Поэтому на временах $t < 1$ ps вторым слагаемым в правой части уравнения (3) можно пренебречь. Характерное время фононной релаксации при комнатной температуре $\gamma^{-1} \sim 1$ ps [12,14]. Поэтому вторым слагаемым в левой части уравнения (2) на временах $t < 1$ ps также можно пренебречь. В предположении, что длительность импульса τ_p много меньше времени фазового перехода τ , из уравнений (2), (3) на временах $t > \tau_p$ имеем

$$\ddot{\xi} = -\frac{\partial U}{\partial \xi}, \quad (4)$$

где

$$U(\xi) = \frac{8b\xi}{\pi m R^2} \left(\frac{\pi p_0}{N} + \xi \ln \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\xi}{2} \right), \quad (5)$$

$$p_0 = \frac{1}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} q dt \quad (6)$$

— концентрация фотовозбужденных дырок в валентной зоне после прохождения светового импульса.

Решая уравнение (4) с начальными условиями

$$\xi(t=0) = \xi_0, \quad \dot{\xi}(t=0) = 0, \quad (7)$$

находим время фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл (в металлическом состоянии $\xi = 0$)

$$\tau = \int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{\sqrt{2(U(\xi_0) - U(\xi))}}. \quad (8)$$

Вычисляя приближенно интеграл в (8), получаем

$$\tau = 1 / \sqrt{\frac{2b}{\pi m R^2} \left(\frac{p_0}{p_c} - 1 \right)}, \quad (9)$$

где

$$p_c = \frac{\xi_0 N}{2\pi} \quad (10)$$

— критическая концентрация фотовозбужденных дырок. Фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл происходит при условии

$$p_0 > p_c. \quad (11)$$

При увеличении концентрации p_0 (при $p_0 > p_c$) время фазового перехода τ уменьшается.

4. Концентрация p_0 фотовозбужденных дырок в валентной зоне

Введем систему координат так, что ось z направлена в глубь среды перпендикулярно поверхности. На границе пленка–воздух $z = 0$, на границе пленка–подложка $z = a$. Пусть на пленку вдоль оси z падает плоская квазимонохроматическая световая волна. Вектор напряженности электрического поля запишем в виде

$$\mathbf{E}_j = \mathbf{e}_x A_j \exp\{i(\mathbf{k}_j z - \omega t)\}, \quad (12)$$

где $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_z$ — орты осей x и z (ось x параллельна поверхности пленки); $j = 1, 2, 3$ соответствует волне, бегущей вдоль оси z в воздухе, пленке и подложке; $j = 0, 4$ соответствует волне, бегущей против оси z в воздухе и пленке; \mathbf{k}_j, A_j — комплексные волновой вектор и амплитуда j -волны. Из уравнений Максвелла [15] следует, что вектор напряженности магнитного поля в среде с магнитной проницаемостью $\mu = 1$ определяется соотношением

$$\mathbf{H}_j = \frac{c}{\omega} [\mathbf{k}_j, \mathbf{E}_j], \quad (13)$$

где c — скорость света в вакууме. Квадратные скобки в формуле (13) обозначают векторное произведение. Вектор напряженности электрического (магнитного) поля в воздухе $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_0$ ($\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_0$), пленке $\mathbf{E} = \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_4$ ($\mathbf{H} = \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_4$) и подложке $\mathbf{E} = \mathbf{E}_3$ ($\mathbf{H} = \mathbf{H}_3$) непрерывен на границах воздух–пленка и пленка–подложка [15]. Отсюда с учетом соотношений (12), (13) получаем систему уравнений

$$A_1 + A_0 = A_2 + A_4, \quad (14a)$$

$$A_2 \exp(ik_2 a) + A_4 \exp(ik_2 a) = A_3, \quad (14b)$$

$$k_1(A_1 - A_0) = k_2(A_2 - A_4), \quad (14c)$$

$$k_2(A_2 \exp(ik_2 a) - A_4 \exp(-ik_2 a)) = k_3 A_3. \quad (14d)$$

Плотность поглощаемой мощности световой волны определяется соотношением [15]

$$q = -\frac{c}{4\pi} \operatorname{div} [\operatorname{Re}(\mathbf{E}), \operatorname{Re}(\mathbf{H})]. \quad (15)$$

Подставляя выражение (15) в формулу (6) с учетом соотношений (12)–(14) находим:

$$p_0 = \frac{4|n_2|W}{\hbar\omega|1+n_2+\chi(1-n_2)|^2} \left(\alpha \cos(\varphi) (\exp^{-\alpha z} + |\chi|^2 e^{\alpha z}) + 4\beta|\chi| \sin(\varphi) \cos(2\beta z - \varphi_1) \right), \quad (16)$$

где W — плотность энергии падающего на пленку лазерного импульса, n_2 — комплексный показатель преломления пленки,

$$\chi = \frac{k_2 - k_3}{k_2 + k_3} \exp(2ik_2 a), \quad (17)$$

$\alpha = 2\operatorname{Im}(k_2)$ — коэффициент оптического поглощения пленки, $\beta = \operatorname{Re}(k_2)$, $\varphi = \arg(k_2)$, $\varphi_1 = \arg(\chi)$. При записи выражения (16) предполагалось, что показатель преломления воздуха $n_1 \approx 1$. Первое слагаемое в правой части

уравнения (16) обусловлено волной, бегущей вдоль оси z , второе — против оси z , третье — интерференцией этих волн.

5. Численные расчеты, обсуждение полученных результатов и сравнение с экспериментом

При выполнении численных расчетов используем следующие значения параметров двуокиси ванадия [4,7]: концентрация атомов ванадия $N \approx 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, ширина d -зоны проводимости в металлической фазе $4b \approx 1.1 \text{ eV}$, параметр порядка фазового перехода металл–полупроводник в низкотемпературной полупроводниковой фазе $\xi_0 \approx 0.5$, масса атома ванадия $m \approx 8.5 \cdot 10^{-23} \text{ g}$, эффективный радиус атомной волновой функции электрона в $3d$ состоянии $R \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$, энергия фотонов $\hbar\omega \approx 1.55 \text{ eV}$ (длина волны в вакууме $\lambda \approx 800 \text{ nm}$), комплексный показатель преломления пленки $n_2 \approx 2.9 + 0.5i$ [1,12]. Рассмотрим пленку VO_2 на алюминиевой подложке. Такие пленки использовались в эксперименте [16] по нетепловому фотоиндуцированному фазовому переходу полупроводник–металл. Комплексный показатель преломления алюминиевой подложки $n_3 \approx 2.7 + 8.3i$ [17].

Из формулы (10) получаем критическую концентрацию фотовозбужденных дырок $p_c \approx 2.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. На рис. 1 показан график вычисленной по формуле (16) зависимости относительной концентрации фотовозбужденных дырок p_0/p_c от координаты z для различных

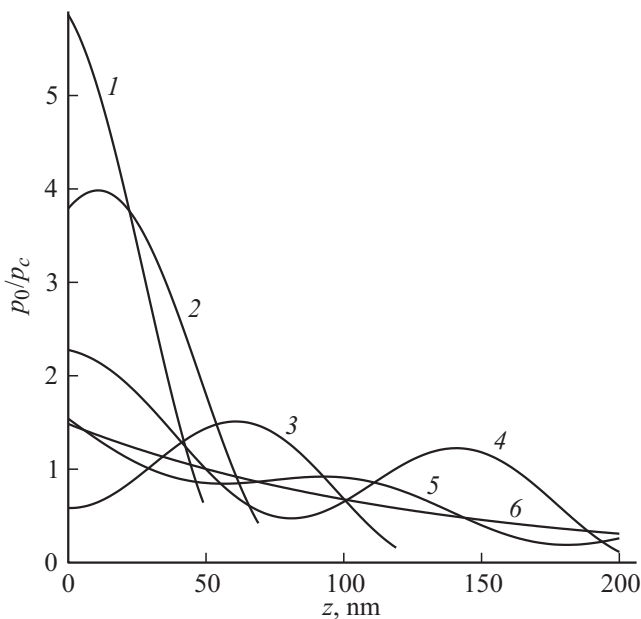


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации p_0/p_c фотовозбужденных дырок от координаты z для плотности энергии светового импульса $W = 15 \text{ mJ/cm}^2$ и значений толщины пленки $a = 50, 70, 120, 200, 300, 10^7 \text{ nm}$ (кривые 1–6 соответственно).

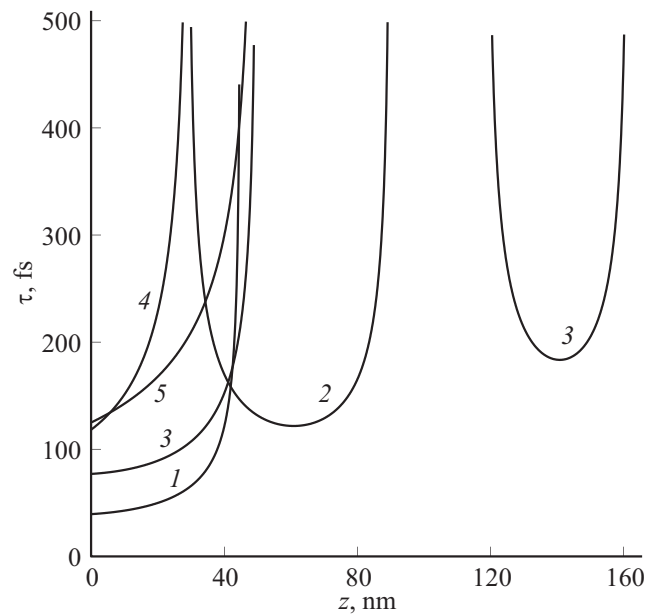


Рис. 2. Зависимость времени τ фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл от координаты z для плотности энергии светового импульса $W = 15 \text{ mJ/cm}^2$ и значений толщины пленки $a = 50, 120, 200, 300, 10^7 \text{ nm}$ (кривые 1–5 соответственно).

значений толщины пленки a и плотности энергии светового импульса $W = 15 \text{ mJ/cm}^2$. Осцилляции кривых 3–5 обусловлены интерференцией отраженной от подложки и падающей на подложку волн. С увеличением толщины пленки влияние подложки снижается, поскольку из-за затухания уменьшается амплитуда отраженной от подложки волны. Для пленок с толщиной $a > 500 \text{ nm}$ зависимость p_0/p_c от z почти не отличается от кривой 6 на рис. 1.

В точках пленки, где $p_0/p_c > 1$ (см. условие (11)), реализуется нетепловой фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл. С учетом этого на рис. 1 видно, что в пленке с толщиной $a = 120 \text{ nm}$ образуется гетерофазная структура полупроводник–металл–полупроводник, а в пленке с толщиной $a = 200 \text{ nm}$ — гетерофазная структура металл–полупроводник–металл–полупроводник.

На рис. 1 видно, что в случае объемных образцов (когда $a > 10^7 \text{ nm}$) толщина образующегося на поверхности полупроводника металлического слоя $d \approx 50 \text{ nm}$, что согласуется с экспериментальным значением $d \approx 40–60 \text{ nm}$, измеренным для монокристаллов VO_2 [1]. Для пленки с толщиной $a = 300 \text{ nm}$ толщина образующегося на поверхности полупроводника металлического слоя $d \approx 30 \text{ nm}$, т.е. в данном случае подложка подавляет фотоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл.

На рис. 2 показан график вычисленной по формуле (9) зависимости времени τ фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл от координаты z для различных значений толщины пленки a и плотности

энергии светового импульса $W = 15 \text{ mJ/cm}^2$. Видно, что фазовый переход наиболее быстро происходит вблизи поверхности пленки с толщиной $a = 50 \text{ nm}$. Для пленки с толщиной $a = 120 \text{ nm}$ фазовый переход начинается в середине пленки на глубине $z_0 \approx 60 \text{ nm}$. Затем межфазные границы движутся к краям пленки, не достигая их. При толщине пленки $a = 200 \text{ nm}$ фазовый переход происходит на поверхности и в глубине пленки. Для пленки с толщиной $a = 10^7 \text{ nm}$ металлический слой толщины $d \approx 50 \text{ nm}$ образуется за время $\tau \approx 0.5 \text{ ps}$, что согласуется с экспериментальным значением $\tau \approx 0.5 \text{ ps}$, измеренным для монокристаллов VO_2 [1].

6. Заключение

В настоящей работе показано, что под действием короткого лазерного импульса в пленке двуокиси ванадия на алюминиевой подложке образуется гетерофазная структура, содержащая металлические и полупроводниковые слои. Время жизни гетероструктуры не превышает 3 ps из-за наступления теплового фотоиндуцированного фазового перехода полупроводник–металл [1]. Полученные теоретические результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными [1] по нетепловому фотоиндуцированному фазовому переходу полупроводник–металл в двуокиси ванадия.

Список литературы

- [1] A. Cavalleri, Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 23, 237 401 (2001).
- [2] А.Л. Семенов. *ФТТ* **49**, 12, 2196 (2007).
- [3] Л.Н. Булаевский. *УФН* **115**, 2, 263 (1975).
- [4] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979).
- [5] А.Л. Семенов. *ЖЭТФ* **114**, 4 (10), 1407 (1998).
- [6] А.Л. Семенов. *ЖЭТФ* **116**, 6 (12), 2154 (1999).
- [7] А.Л. Семенов. *ЖЭТФ* **117**, 6, 1175 (2000).
- [8] А.Л. Семенов. *ФТТ* **42**, 10, 1842 (2000).
- [9] В.И. Емельянов, А.Л. Семенов. *ФТТ* **32**, 10, 3083 (1990).
- [10] В.И. Емельянов, Н.Л. Левшин, А.Л. Семенов. *ФТТ* **31**, 10, 261 (1989).
- [11] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*. Глав. ред. физ.-мат. лит., М. (1990).
- [12] A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H.H. Chong, J.C. Kieffer, R.W. Schoenlein. <http://www.arxiv.org/cond-mat/0403214>; *Phys. Rev. B* **70**, 12, 161 102(R) (2004).
- [13] Н.Р. Белашенков, В.Б. Карасев, А.А. Солунин, И.А. Хакаев, К.Ш. Цибадзе, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **36**, 8, 2475 (1994).
- [14] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978). С. 236.
- [15] М.Б. Виноградова, О.В. Руденко, А.П. Сухоруков. *Теория волн*. Наука, М. (1990).
- [16] А.А. Бугаев, В.В. Гудялис, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Письма в ЖЭТФ* **34**, 8, 452 (1981).
- [17] В.М. Золотарев, В.Н. Морозов, Е.В. Смирнова. *Оптические постоянные природных и технических сред*. Справочник. Химия, Л. (1984). С. 182.