

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 536.631

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК—МЕТАЛЛ

В. И. Емельянов, Н. Л. Левшин, С. Ю. Поройков, А. Л. Семенов

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

Экспериментально исследовано влияние различных поверхностных воздействий на фазовый переход полупроводник—металл в пленках VO_2 . Показано, что адсорбция донорных молекул H_2O и NH_3 снижает критическую температуру фазового перехода T_c , адсорбция акцепторных молекул O_2 не оказывает влияния на величину T_c , адсорбция ионов кислорода приводит к возрастанию T_c . В результате УФ-облучения происходит деградация фазового перехода полупроводник—металл. Обнаружен эффект фотосенсибилизации фазового перехода. Полученные экспериментальные результаты, а также данные других исследователей по влиянию внешних воздействий на фазовый переход анализируются на основании разработанной нами модели фононного ангармонизма.

Влияние поверхности на фазовый переход в твердом теле только начинает исследоваться [1]. В частности, изучены поверхностные воздействия на сегнетоэлектрические и магнитные фазовые переходы [2, 3], реконструкцию поверхности кристалла при адсорбции [4]. В то же время практически отсутствуют работы, посвященные влиянию поверхностных возмущений на фазовый переход полупроводник—металл (ФППМ). Одним из наиболее удобных объектов для исследования фазового перехода такого типа является двуокись ванадия. ФППМ в этом материале происходит при температуре $T_c=340\text{ К}$ и сопровождается перестройкой кристаллической решетки, скачкообразным изменением электрических и оптических свойств [5].

В настоящей работе экспериментально исследовано влияние ряда поверхностных возмущений на ФППМ: адсорбции молекул и ионов, УФ-облучения, а также фотосенсибилизации. Анализ полученных экспериментальных результатов, а также литературных данных по влиянию внешних воздействий на ФППМ проводится на основании разработанной нами в [6] модели фононного ангармонизма в теории ФППМ в VO_2 .

1. Экспериментальные результаты

Изучались поликристаллические пленки VO_2 ($\rho \sim 17\text{ Ом}\cdot\text{см}$) толщиной $\sim 0,3\text{ мкм}$ на сапфировых подложках. Для проведения электрофизических измерений на поверхность VO_2 напылялись алюминиевые контакты. Температура образца контролировалась платиновым термометром сопротивления с точностью $\pm 0,15\text{ К}$. Измерения проводились в вакууме $\sim 10^{-4}\text{ Па}$ или в атмосфере тщательно очищенных адсор-

батов. Для исключения побочных тепловых эффектов, связанных с изменением условий теплообмена между образцом и окружающей средой при напуске адсорбатов, все адсорбционные измерения проводились в атмосфере гелия, теплопроводность которого почти на порядок выше, чем у использованных адсорбатов. Образцы освещались лампой ДКСШ-1000. Молекулы красителя адсорбировались на поверхность образца путем нанесения на нее спиртового раствора красителя. Масс-спектроскопические измерения проводились в безмасляном вакууме $\sim 10^{-6}$ Па.

Адсорбция нейтральных молекул

На рис. 1, а представлена типичная зависимость сопротивления пленки VO_2 от температуры при нагревании и охлаждении ее в атмосфере гелия (кривая 1). Адсорбция донорных молекул воды приво-

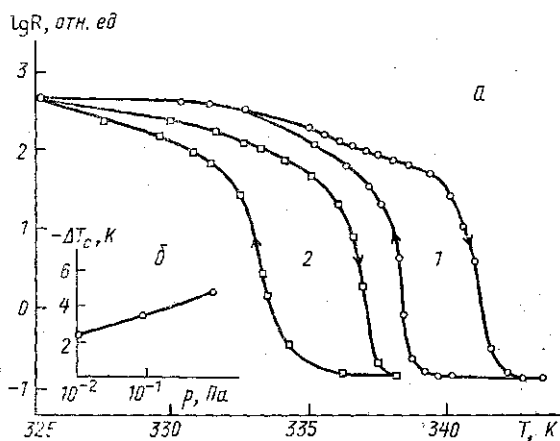


Рис. 1. а — Влияние адсорбции молекул воды на ФППМ в пленке VO_2 . Газовая среда в ячейке: гелий (1) и смесь гелия с парами воды (2). Давление гелия 3 Па, давление паров воды 1 Па. Стрелками отмечено направление изменения температуры. б — Зависимость изменения температуры ФППМ в пленке VO_2 от давления паров воды

дила к значительному понижению температуры ФППМ T_c (кривая 2). С ростом давления адсорбата (а следовательно, и величины адсорбции) значение $|\Delta T_c|$ возрастало (рис. 1, б). Предварительное вакуумирование пленки при повышенной температуре (420 К) в течение двух часов сопровождалось повышением T_c на 1 К, очевидно, в результате удаления с поверхности прочносорбированных молекул воды. В случае адсорбции молекул аммиака получены аналогичные экспериментальные данные.

Иницирующее воздействие адсорбции паров H_2O на ФППМ при низком давлении ярко проявилось в следующем эксперименте. Пленка VO_2 помещалась в атмосферу гелия, и ее температура устанавливалась на уровне 337 К (на 3 К ниже «обычной» температуры ФППМ). Напуск паров воды ($p \approx 1$ Па) в рабочий объем привел к снижению сопротивления пленки VO_2 в 200 раз из-за того, что адсорбированные молекулы H_2O инициируют ФППМ (рис. 2). При последующем вымораживании паров воды из гелия ловушкой, охлажденной до температуры жидкого азота, происходил обратный фазовый переход и сопротивление пленки VO_2 вновь возрастало в 200 раз.

Адсорбция молекул H_2O и NH_3 на атомах переходных элементов протекает по координационному механизму [7]. Небольшие по размерам молекулы H_2O и NH_3 входят в первую координационную сферу

атомов ванадия, что сопровождается возникновением локальных деформаций на поверхности VO_2 и образованием новых дипольных медленных состояний. Адсорбция донорных молекул по механизму образования водородных связей также может приводить к деформации поверхности VO_2 . Все это может стимулировать ФППМ.

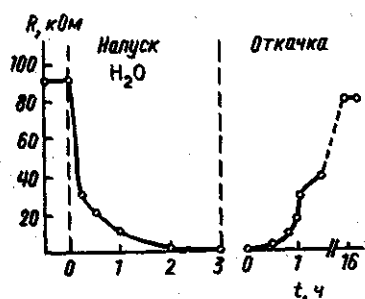


Рис. 2

Рис. 2. Изменение сопротивления пленки VO_2 при напуске и откачке паров воды ($p \approx 1$ Па). Температура измерений 337 К. Давление гелия 3 Па

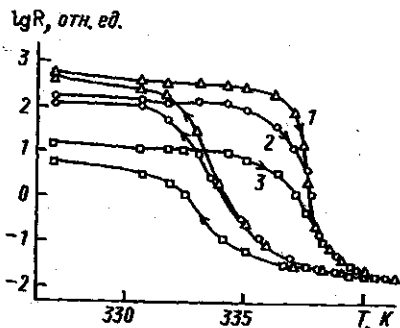


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость сопротивления пленки VO_2 от температуры. Доза облучения $D = 0 \div 5 \cdot 10^{20}$ (1); $5 \cdot 10^{21}$ (2); $8 \cdot 10^{22}$ фотон·см⁻² (3). Температура облучения 400 К

Рис. 4. Спектры термо- (1, 2) и фотодесорбции (3) молекулярного (2) и атомарного (1, 3) кислорода с поверхности пленки VO_2

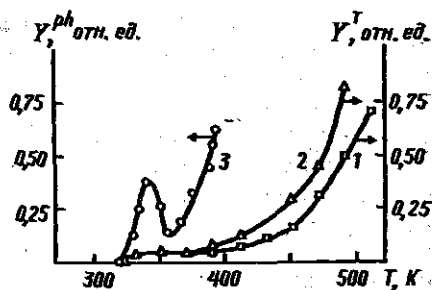


Рис. 4

В отличие от адсорбции донорных молекул H_2O и NH_3 адсорбция акцепторных молекул O_2 и тетрацианэтилена не изменяла температуру ФППМ.

УФ-облучение пленки VO_2

В ряде работ изучалось влияние ионного и электронного облучения на дефектообразование в пленках двуокиси ванадия (см., напр., [8, 9]). Мы исследовали воздействие ультрафиолетового облучения, поглощаемого в узкой приповерхностной области, на деградацию ФППМ в пленках VO_2 . На рис. 3 представлены зависимости $R(T)$, полученные на образце, подвергнутом различным дозам облучения. При дозах облучения $D \leq 5 \cdot 10^{20}$ фотон·см⁻² зависимость $R(T)$ не менялась (кривая 1). С увеличением дозы до $D = 5 \cdot 10^{21}$ фотон·см⁻² наблюдалось постепенное уменьшение сопротивления образца в полупроводниковой фазе (кривая 2). Существенных изменений ширины гистерезиса и температуры ФППМ не наблюдалось. Увеличение дозы облучения до $D = 8 \cdot 10^{22}$ фотон·см⁻² приводило к дальнейшему понижению сопротивления образца (примерно в 60 раз) в низкотемпературной фазе, увеличению размытия ФППМ, снижению T_c ($\Delta T_c = 1$ К) и увеличению ширины температурного гистерезиса на 1 К (кривая 3).

При освещении светом в УФ-диапазоне (3—6 эВ) наибольшему изменению подвергался скачок сопротивления при ФППМ, поскольку свет поглощался в узкой приповерхностной области ~ 20 нм (коэффициент поглощения $\sim 5 \cdot 10^5$ см $^{-1}$). Приповерхностный слой, подвергнутый облучению, слабо влиял на объемные свойства пленки (T_c), но оказывал существенное воздействие на проводимость в полупроводниковой фазе за счет параллельного включения низкоомной приповерхностной области. Из-за низкой энергии квантов света по сравнению с энергией электронов и ионов существенно увеличивалась доза облучения, которая в нашей работе была на 8—9 порядков больше, чем при ионной имплантации, и на 3—4 порядка выше, чем при электронном облучении.

Одинаковое влияние УФ-облучения, ионной имплантации и электронного облучения на ФППМ позволяет предположить, что при УФ-облучении также происходит десорбция кислорода с поверхности образца. Образовавшиеся на поверхности кислородные вакансии могут диффундировать в глубь пленки. Заполнение образовавшихся при УФ-облучении кислородных вакансий на воздухе происходит крайне медленно. За 300 сут сопротивление образца возросло с $R_1=25$ кОм до $R_2=1000$ кОм и составляло 70% от первоначального значения.

Полученные данные подтверждаются исследованиями термо- и фотодесорбции кислорода методом масс-спектропии. Термодесорбция O_2 и O регистрировалась при температурах $T > T_c$ (рис. 4). Интенсивная термодесорбция кислорода с поверхности наблюдалась лишь при температурах, больших 450 К, что значительно выше температур, при которых исследовалась адсорбция нейтральных молекул O_2 . Термодесорбция молекулярного кислорода протекала более интенсивно, чем атомарного. Вместе с тем начиная с температур ~ 320 К, соответствующих образованию зародышей металлической фазы, наблюдалась фотодесорбция атомарного кислорода, которая имела пик при критической температуре T_c . Анализ формы кривых фотодесорбции O с поверхности пленки VO_2 в области ФППМ показал, что кривая 3 на рис. 4 является производной графика термодесорбции и, следовательно, появление максимума фотодесорбции кислорода, по крайней мере частично, объясняется термическим характером фотодесорбции. Фотодесорбция молекулярного кислорода при этих температурах была незначительной. Удаление кислорода из решетки VO_2 при мощном лазерном воздействии приводило к металлизации поверхности пленки на облученном участке, что было зарегистрировано по уменьшению общего сопротивления образца с $R_3=2$ МОм до $R_4=1$ МОм.

Адсорбция ионов из коронного разряда

Адсорбция положительных и отрицательных ионов кислорода из коронного разряда приводила к увеличению температуры ФППМ на 2 К (рис. 5). После выключения коронного разряда наблюдалось стекание заряда с поверхности VO_2 в течение 2 мин. Сдвиг критической температуры ФППМ не связан с изгибом энергетических зон VO_2 под действием электрического поля. Приложение постоянного электрического поля обеих полярностей напряженностью $E \sim 3 \cdot 10^5$ В·см $^{-1}$ (как и в коронном разряде) к плоскому металлическому электроду, отделенному от образца слоем диэлектрика, не изменяло величину T_c . Отметим, что аналогичный результат был получен ранее в работе [10].

Обнаруженный эффект не является результатом специфического взаимодействия ионов кислорода с поверхностью VO_2 либо деформации пленки (как в случае адсорбции нейтральных молекул), поскольку аналогичные данные были получены нами на образцах VO_2 , покрытых слоем диэлектрика.

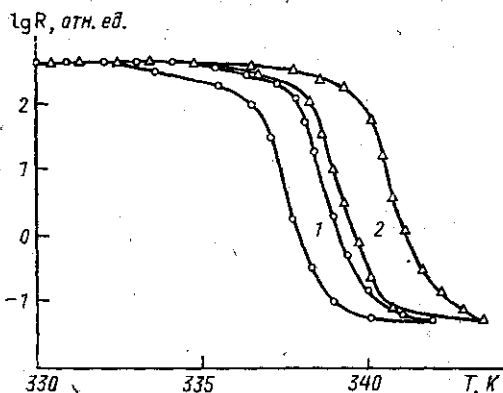


Рис. 5

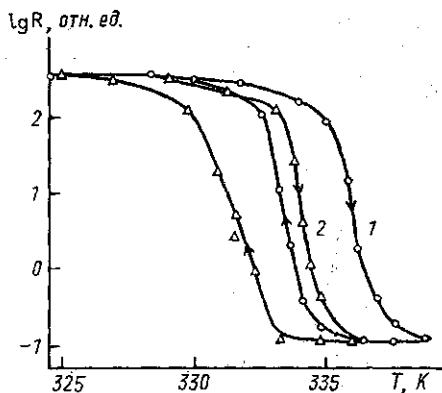


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость сопротивления пленки VO_2 от температуры: исходная кривая (1), в положительном коронном разряде (2)

Рис. 6. Зависимость сопротивления пленки VO_2 с адсорбированными молекулами РВ от температуры в темноте (1) и при освещении образца в полосе $h\nu_0^{(1)}$ (2)

Скорее всего эффект влияния ионов на ФППМ связан с действием локальных полей ионов, оказывающих поляризующее воздействие на поверхностные состояния (ПС). В случае свободной поверхности VO_2 вероятность адсорбции иона вблизи ПС достаточно велика из-за большой концентрации ПС. Источником кулоновских полей в экспериментах с пленками VO_2 , покрытыми слоем диэлектрика, по-видимому, является часть разряжающихся ловушек, свободные носители с которых переносятся через диэлектрик и разряжают ионы. Подобное действие локальных электрических полей на центры захвата и рекомбинации неоднократно отмечалось в литературе [11]. Так, например, в работе [12] было исследовано влияние точечных локальных полей на спектры флуоресценции молекул красителя, адсорбированных на поверхности Ge и Si. Штарковский сдвиг также не зависел от знака локализованных зарядов, а напряженности поля, создаваемые этими зарядами, составляли всего $E \sim 5 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. В однородных полях соответствующие штарковские сдвиги наблюдаются при $E \sim 10^8 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

Фотосенсибилизация ФППМ

На поверхности пленки VO_2 адсорбировался краситель: родамин В (РВ) или метиленовый синий (МС). Поверхностная концентрация красителя измерялась с помощью пьезорезонансных весов. Освещение пленки с адсорбированным РВ в полосе поглощения этого красителя $h\nu_0^{(1)}$ снижало температуру ФППМ на величину $\Delta T_c = 2 \text{ К}$ (рис. 6) при концентрации РВ $N_h = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. При той же концентрации красителя МС освещение в полосе поглощения $h\nu_0^{(2)}$ не вызывало сдвига T_c .

С целью исследования кинетики фотосенсибилизированного сдвига T_c мы установили начальную температуру пленки VO_2 с адсорбированным РВ на 1 К ниже T_c и поддерживали ее постоянной в течение опыта. При освещении пленки ($h\nu_0^{(1)}$) наблюдалось уменьшение R , т. е. происходил ФППМ (рис. 7). Стационарное значение R для данного T достигалось за время, превышающее 25 мин. Кинетика практически не зависела от концентрации РВ. Эксперименты показали, что при использованных интенсивностях света нагревом пленки с красителем при освещении можно пренебречь.

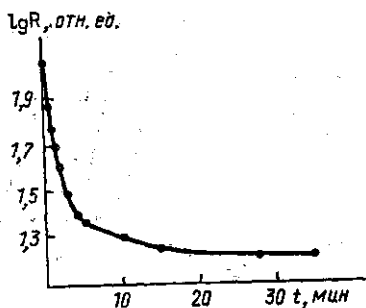


Рис. 7

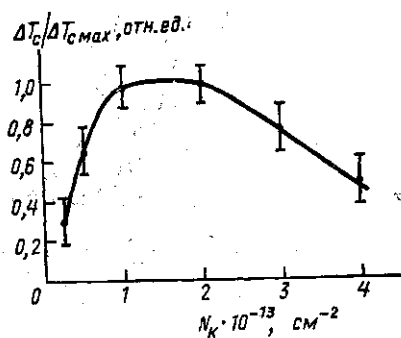


Рис. 8

Рис. 7. Кинетика изменения сопротивления пленки VO_2 с адсорбированными молекулами РВ при освещении (момент включения освещения соответствует $t=0$)

Рис. 8. Зависимость изменения ΔT_c от концентрации адсорбированных молекул РВ

Характерной особенностью флуоресценции адсорбированных молекул является наличие двух каналов миграции энергии дезактивации фотовозбужденных молекул: внутри адсорбционной фазы (канал М) и из адсорбционной фазы в твердое тело (канал Т). При одном и том же N_k , т. е. при одинаковой эффективности канала М, интенсивность флуоресценции РВ на поверхности кварца была почти в 50 раз выше, чем на поверхности VO_2 . Последнее говорит о высокой концентрации акцепторов энергии в VO_2 . С целью проверки этого мы исследовали концентрационную зависимость сдвига ΔT_c ФППМ (рис. 8), которая имела характерный для систем с конкурирующими каналами М и Т максимум при $N_k = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. При больших N_k эффективность фотосенсибилизации падала за счет включения конкурирующего канала М.

Нам кажется наиболее вероятным примесный механизм наблюдаемого фотосенсибилизированного ФППМ, характеризуемого крайне замедленной кинетикой его протекания (см. рис. 7). Известно, что на неупорядоченной поверхности поликристаллической пленки должна быть высокой концентрация дефектов, энергетический спектр которых, как правило, квазинепрерывен, и плотность ПС резко убывает от краев разрешенных зон в глубь запрещенной зоны. Фотовозбужденные молекулы красителя на поверхности пленки эффективно сенсибилизируют перезарядку этих состояний за счет передачи энергии от молекул к ПС по индуктивно-резонансному механизму. Энергия дезактивации фотовозбужденных молекул РВ ($h\nu_{\text{ph}}^{(1M)} = 2,05 \text{ эВ}$ и $h\nu_{\text{ph}}^{(1D)} = 1,85 \text{ эВ}$) вполне достаточна для стимулирования переходов от O_{2p} -зоны к ло-

вушкам вблизи зоны проводимости VO_2 . Это соответствует более сильному гашению флуоресценции на пленках VO_2 по сравнению с кварцем. В случае МС ($h\nu_{ph}^{(2)} = 1,75$ эВ) могут сенсibilizироваться только переходы из O_{2p} -зоны на глубокие ловушки запрещенной зоны, концентрация которых существенно ниже.

2. Теоретические расчеты

В основе модели фононного ангармонизма лежит пайерлсовская неустойчивость решетки [13], обусловленная электрон-фононным взаимодействием [14, 15], стабилизация которой, однако, в отличие от предыдущих моделей [14—19], осуществляется благодаря ее ангармонизму (фононный ангармонизм). Подгоночные параметры теории (три параметра разложения свободной энергии решетки в ряд по смещению решетки) находятся с помощью трех экспериментальных величин: $T_c = 340$ К, $E_{g0} = 0,6$ эВ, ширина петли гистерезиса $\Delta T = 3$ К. После этого развития в [6] теория оказывается в состоянии с единой точки зрения качественно и количественно объяснить целый ряд наблюдаемых характеристик ФППМ в VO_2 : характер ФППМ в VO_2 (первого рода), зависимость E_g от температуры T , влияние одноосного (вдоль оси c) давления S_c и гидростатического давления p на температуру ФППМ. В работе [6] получено выражение для ширины запрещенной зоны E_g в полупроводниковой фазе в зависимости от одноосного и гидростатического давлений.

Хорошее согласие модели фононного ангармонизма с перечисленными экспериментальными данными позволяет использовать ее и для интерпретации данных по влиянию поверхностных воздействий на ФППМ, что и делается в настоящей работе.

Влияние примесей замещения на температуру ФППМ

В ряде работ было проведено исследование влияния примесей Nb, Mo, W на ФППМ в двуокиси ванадия [5]. Эти примеси, замещающие атомы V в кристаллической решетке VO_2 , снижают температуру T_c , причем $\partial T_c / \partial y \approx -1200$ К, где $y = N_1 / N_0$, N_1 — концентрация узлов, занятых примесными атомами, N_0 — концентрация атомов V в беспримесном VO_2 . В настоящей работе мы проводим строгий учет диагональных и недиагональных матричных элементов оператора возмущения H_1 , обусловленного введением примесных атомов замещения. Диагональные элементы H_1 соответствуют изменению электронной энергии узла с примесью, недиагональные — вероятности перескока электрона с примесного узла на соседние.

Рассмотрим ФППМ в беспримесной системе. При переходе в полупроводниковую фазу в электронном спектре образуется запрещенная зона $E_g = 2\theta u$ [6], где θ — константа электрон-фононного взаимодействия, u — параметр порядка ФППМ. В металлической фазе $u = 0$, в полупроводниковой $u > 0$.

Плотность свободной энергии системы F , зависящую от u , разобьем на две составляющие: $F(u) = F_{e1}(u) + F_0(u)$, где F_{e1} — плотность свободной энергии электронной подсистемы [20]; F_0 — часть свободной энергии, обусловленная вкладом решетки:

$$F_{el} = \mu N - kT \int_{-\infty}^{\infty} \rho(E) \ln \left[1 + \exp \left\{ \frac{\mu - E}{kT} \right\} \right] dE. \quad (1)$$

$$F_0 = \frac{Au^2}{2}, \quad (2)$$

μ — химический потенциал; N — концентрация электронов в зоне; $\rho(E)$ — плотность электронных состояний зоны; $A = \partial^2 F_0 / \partial u^2(0)$ — коэффициент при первом ненулевом члене разложения $F_0(u)$. Плотность состояний $\rho(E)$ в приближении двухуровневой системы (ДС) имеет вид

$$\rho(E) = N [\delta(E - \theta u) + \delta(E + \theta u)], \quad (3)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция. В случае наполовину заполненной зоны значения N в (1) и (3) совпадают. Подставляя (3) в (1) и дифференцируя F по u , находим уравнение для параметра порядка ФППМ:

$$\text{th} \frac{\theta u}{2kT} = \frac{Au}{N\theta}. \quad (4)$$

Отсюда получаем температуру T_0 ФППМ в беспримесной системе:

$$T_0 = \frac{N\theta^2}{2Ak}. \quad (5)$$

Рассмотрим теперь влияние примеси на ФППМ. Электронная часть гамильтониана одномерного кристалла в приближении сильной связи имеет вид [6]

$$H = H_0 + H_1 = \sum_n \varepsilon_n a_n^\dagger a_n + \sum_n B_{n,n+1} (a_n^\dagger a_{n+1} + a_{n+1}^\dagger a_n) + H_1, \quad (6)$$

где ε_n — электронная энергия узла n ; $B_{n,n+1}$ — интеграл перескока между узлами n и $n+1$; a_n^\dagger , a_n — соответственно операторы рождения и уничтожения электрона на n -м узле; H_1 — гамильтониан примеси.

Пусть примесный атом узла l приводит к изменению электронной энергии узла l на величину ε , а интеграла перескока электронов с узла l на два ближайших соседа — на величину b . Тогда матричные элементы H_1 записываются в виде

$$\langle m | H_1 | n \rangle = \varepsilon \delta_{n,l} \delta_{m,l} + b \sum_{i=l \pm 1} (\delta_{n,i} \delta_{m,l} + \delta_{n,l} \delta_{m,i}), \quad (7)$$

где $|n\rangle$ — волновая функция электрона, локализованного на узле n . Запишем стационарное уравнение Шрёдингера:

$$(E - H_0)\psi = H_1\psi, \quad (8)$$

где E , ψ — собственное значение и собственная функция. Отсюда получаем

$$(1 - GH_1)\psi = 0, \quad (9)$$

где $G = (E - H_0)^{-1}$ — функция Грина, которая в узельном представлении имеет вид

$$G_{l,l'} = \frac{1}{N} \sum_p \frac{\exp \{i(r_l - r_{l'}) \cdot p\}}{E - E(p)}, \quad (10)$$

$E(p)$ — дисперсионная зависимость для электронов в беспримесном кристалле; r_l — координата узла l . Условием существования нетривиального решения (9) ($\psi \neq 0$) является равенство нулю соответствующего определителя. Отсюда с учетом (7) получаем

$$\begin{vmatrix} 1 - bg_{-1} & -b(g_0 + g_{-2}) - \varepsilon g_{-1} & -bg_{-1} \\ -bg_0 & 1 - b(g_1 + g_{-1}) - \varepsilon g_0 & -bg_0 \\ -bg_1 & -b(g_2 + g_0) - \varepsilon g_1 & 1 - bg_1 \end{vmatrix} = 0, \quad (11)$$

где введено обозначение $g_{l,l'} \equiv G_{l-l',0}(E) = G_{l,l'}(E)$.

Для ДС из (10) находим

$$g_0 = \frac{E}{E^2 - (\theta u)^2} \equiv \frac{1}{x}, \quad g_1 = \frac{E}{\pi(E^2 - (\theta u)^2)}, \quad g_2 = 0. \quad (12)$$

Расписывая определитель (11) с учетом (12) и используя обозначение $x \equiv 1/g_0$, получаем

$$x^2 - \left(\varepsilon + \frac{4b}{\pi} \right) x - b^2 \left(2 - \frac{1}{\pi^2} \right) = 0. \quad (13)$$

Решение уравнений (12), (13) имеет вид

$$E_{1,2}^{\pm} = \frac{x_{1,2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{x_{1,2}}{2} \right)^2 + (\theta u)^2}, \quad (14)$$

где

$$x_{1,2} = \left(\frac{\varepsilon}{2} + \frac{2b}{\pi} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{2} + \frac{2b}{\pi} \right)^2 + b^2 \left(2 - \frac{1}{\pi^2} \right)}. \quad (15)$$

Таким образом, атом примеси замещения отщепляет четыре уровня от ДС (14). Каждый из четырех уровней дважды вырожден по спину. Уровни E_1^{\pm} при $b \rightarrow 0$ переходят в примесные уровни модели Костера—Слэтера [21]. Уровни E_2^{\pm} стремятся к θu при $b \rightarrow 0$. Они отщеплены от ДС значительно меньше уровней E_1^{\pm} и характеризуют эффективное размытие подзон, обусловленное изменением интеграла перескока $B_{n,n+1}$.

С учетом (14) плотность электронных состояний примесного кристалла принимает вид

$$\rho(E) = N(1 - 4y) [\delta(E - \theta u) + \delta(E + \theta u)] + 2Ny \sum_{i=1,2} [\delta(E - E_i^+) + \delta(E - E_i^-)]. \quad (16)$$

Подставляем (16) в (1), дифференцируем $F = F_0 + F_{e1}$ по u и получаем уравнение для параметра порядка ФППМ. Из него в линейном приближении по y находим температуру T_c ФППМ в системе с примесями:

$$T_c = T_0 \left[1 - 2y \left(2 - \sum_{i=1,2} \frac{2kT_0}{x_i} \operatorname{th} \left(\frac{x_i}{2kT_0} \right) \right) \right]. \quad (17)$$

При $|b| \sim |\varepsilon| \gg kT_0$ или $|b| > |\varepsilon| \gg kT_0$ из (17) приближенно получаем

$$\partial T_c / \partial y \approx -4T_0. \quad (18)$$

Проведем оценки и сравнение с экспериментом. В VO_2 $T_0=340$ К, тогда из (18): $\partial T_c/\partial y \approx -1360$ К. Учитывая небольшой вклад деформационного механизма, который сдвигает T_c с коэффициентом $\partial T_c/\partial y \sim 100$ К [22], получаем хорошее соответствие с экспериментальным значением $(\partial T_c/\partial y)_{\text{exp}} \approx -1200$ К [5].

Сдвиг температуры T_c при адсорбции донорных молекул

Для объяснения эффекта сдвига T_c мы предположили, что при адсорбции изменяется механическое напряжение σ_c в пленке VO_2 вдоль оси c , которое может быть обусловлено целым рядом факторов: взаимодействием пленки с подложкой, границами зерен поликристалла, наличием примесей и пор. Отметим, что ранее изменение механического напряжения при адсорбции H_2O и других молекул экспериментально наблюдалось в пленках хрома и ряде других адсорбентов [23, 24]. Величину сдвига T_c можно представить в виде

$$\frac{\partial T_c}{\partial p} = \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_c} \frac{\partial \sigma_c}{\partial p}, \quad (19)$$

где p — давление паров воды, а $\partial T_c/\partial \sigma_c$ определяется формулой (27) из работы [6] с учетом, что $\sigma_c = -S_c$. Пленки VO_2 были исследованы в электронном микроскопе *Hitachi-800* с максимальной разрешающей способностью ~ 30 А. Размеры кристаллитов составляли ~ 5000 А, пленка имела большое количество сквозных пор диаметром до 500 А. Небольшие по размеру молекулы H_2O и NH_3 могут легко проникать в пленку через поры и по границам между кристаллитами. Образование водородных связей между молекулами адсорбата и поверхностью должно приводить к уменьшению напряжения в пленке с ростом p ($\partial \sigma_c/\partial p < 0$) [24]. Отметим, что именно такой знак $\partial \sigma_c/\partial p$ наблюдался в пленках хрома при адсорбции H_2O [23]. Как видно из рис. 1, б, экспериментальное значение $\partial T_c/\partial p$ равно

$$(\partial T_c/\partial p)_{\text{exp}} = -155 \text{ К} \cdot \text{Тор}^{-1} = -1,16 \cdot 10^{-1} \text{ К} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{дин}^{-1}. \quad (20)$$

С другой стороны, из работы [25] $(\partial T_c/\partial \sigma_c)_{\text{exp}} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ К} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{дин}^{-1}$. Отсюда предполагаемое значение $\partial \sigma_c/\partial p = -10^8 = -1,3 \cdot 10^{11} \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2} \times \text{Тор}^{-1}$. Отметим, что в работе [23] для пленки хрома значение $\partial \sigma_c/\partial p$ в области давлений от 10^{-7} до 10^{-4} Тор изменялось от $-2 \cdot 10^{15}$ до $-1 \cdot 10^{13} \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{Тор}^{-1}$ и резко уменьшалось по модулю при дальнейшем увеличении давления.

Неравновесный ФППМ в VO_2

Выше мы рассматривали систему, в которой распределение электронов по энергетическим уровням подчиняется статистике Ферми. Однако ФППМ можно инициировать путем нарушения равновесия в распределении электронов. Неравновесная населенность зон может быть создана с помощью мощного освещения образца или каким-либо другим способом. Мы проведем расчет зависимости критической температуры T_c от неравновесной разности населенностей ΔN в приближении узких зон (ширина каждой зоны много меньше kT_0).

Обозначим через N_i концентрацию электронов в i -й зоне, N — концентрацию уровней в каждой зоне с учетом спинового вырождения (а

также концентрацию электронов в системе). Будем предполагать, что время релаксации электронов в зоне много меньше времени межзонной релаксации. Введем величину $\overline{\Delta N}$ (отклонение разности населенностей электронов в зонах от равновесного значения), характеризующую степень интенсивности внешнего воздействия:

$$\overline{\Delta N} = \Delta N - \Delta N_0, \quad (21)$$

где ΔN , ΔN_0 — соответственно разности населенностей электронов в системе под действием внешнего воздействия и в равновесии.

Квазиуровни Ферми μ_i (i — индекс зоны) определяются из условия квазинейтральности:

$$\int_{-\infty}^0 \rho(E) f_1(E) dE = N_1, \quad (22)$$

$$\int_0^{\infty} \rho(E) f_2(E) dE = N_2, \quad (23)$$

где $f_i(E)$ — функция Ферми для i -й зоны ($i=1,2$). Отсчет нулевого значения энергии E взят таким образом, что верхняя зона лежит в области $E > 0$, а нижняя — в области $E < 0$.

Используя (22) и (23) и учитывая, что $\rho(E) = \rho(-E)$, получаем

$$\overline{\Delta N} = \int_0^{\infty} \rho(E) [(f_2(E) - f_0(E)) - (f_1(-E) - f_0(-E))] dE, \quad (24)$$

где $f_0(E)$ — функция Ферми в равновесном случае.

В линейном приближении по $\mu_i/(kT)$:

$$\overline{\Delta N} = \int_0^{\infty} \rho(E) \frac{\mu_2 - \mu_1}{-4kT \operatorname{ch}^2(E/2kT)} dE. \quad (25)$$

Связь между μ_1 и μ_2 находим из (22) и (23) при учете соотношения $N_1 + N_2 = N$:

$$\int_0^{\infty} \rho(E) [(f_2(E) - f_0(E)) + (f_1(-E) - f_0(-E))] dE = 0. \quad (26)$$

Отсюда в линейном приближении по $\mu_i/(kT)$ получаем

$$\mu_2 = -\mu_1 = \mu. \quad (27)$$

Подставляя (27) в (25) в приближении узких зон, получаем

$$\mu = \frac{2kT \overline{\Delta N}}{N} \operatorname{ch}^2\left(\frac{E_g}{4kT}\right), \quad (28)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны.

Применяя выражение для свободной энергии электронной подсистемы (1) для каждой зоны и описывая энергию решетки в виде $F_p = Au^2$, получим выражение для свободной энергии системы:

$$F = \mu \Delta N - kTN \ln \left[2 \left(1 + \operatorname{ch} \left(\frac{\theta u - 2\mu}{2kT} \right) \right) \right] + Au^2. \quad (29)$$

После ряда преобразований находим из (29) приближенное выражение

$$T_c = T_0 \left(1 - \frac{\overline{\Delta N}}{N^2} \frac{8A}{\theta} \right). \quad (30)$$

Оценим изменение концентрации носителей заряда в зоне проводимости VO_2 , необходимое, чтобы сдвинуть температуру ФППМ на 2 К. Подставляя в (30) значения $A = 2\alpha\lambda = 7,7 \cdot 10^{24}$ эВ·см⁻³ и $\theta = 2V_0\lambda = 3,5$ эВ из работы [6], а также $N \approx 7 \cdot 10^{22}$ см⁻³, получаем $\overline{\Delta N} \approx 1,64 \cdot 10^{18}$ см⁻³, т. е. в поверхностном монослое толщиной 2,5 Å должно дополнительно захватываться на ловушки $4 \cdot 10^{10}$ см⁻² электронов или дырок.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе экспериментально продемонстрировано влияние на ФППМ таких поверхностных воздействий, как адсорбция, УФ-облучение, локальные электрические поля, фотосенсибилизация ФППМ в пленках VO_2 , и проведены теоретические расчеты влияния ряда локальных возмущений на ФППМ. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ФППМ начинается с поверхности как наиболее дефектной части пленки.

Авторы благодарят В. Ф. Киселева за интерес к работе и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зенгуил Э. Физика поверхности. М., 1990. [2] Жихарев В. Н., Полик Ю. В. // Укр. физ. журн. 1988. 33, № 8. С. 1255. [3] Криччик Г. С., Шварцман Р. А., Гушин В. С., Киннес А. Я. // ФТТ. 1974. 16, № 6. С. 1682. [4] Hubner R., Douen G., Dzakova D. // J. Elect. Spectr. and Relat. Phen. 1987. 44. P. 333. [5] Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л., 1979. [6] Емельянов В. И., Левшин Н. Л., Семенов А. Л. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1989. 30, № 5. С. 52. [7] Kiselev V. F., Krylov O. V. Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces. Springer Ser. in Chemical Phys. V. 32, Berlin: Springer-Verlag, 1985. [8] Величко В. Я. // Письма в ЖТФ. 1980. 6, № 22. С. 1345. [9] Леонов А. С., Подсвиров О. А. // Там же. 1984. 10, № 17. С. 1046. [10] Васильев Г. П., Себинов И. А., Рябова Л. А. // Там же. 1977. 3, № 8. С. 342. [11] Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., 1990. [12] Зайцев В. Б., Жидомирова С. Г., Плотников Г. С. // Хим. физика. 1990. 9, № 4. С. 485. [13] Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М., 1956. [14] Adler D., Brooks H. // Phys. Rev. 1967. 155. P. 826. [15] Adler D., Feinleib J., Brooks H., Paul W. // Phys. Rev. 1967. 155. P. 851. [16] Paquet D., Legoux-Hugon P. // Phys. Rev. 1980. B22. P. 5284. [17] Аронов А. Г., Кудинов Е. К. // ЖЭТФ. 1968. 55. С. 1344. [18] Zylberstein A., Mott N. F. // Phys. Rev. 1975. B 11. P. 4383. [19] Goodenough J. V., Hong H. Y. // Phys. Rev. 1973. B8, N 4. P. 1323. [20] Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М., 1982. [21] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978. Т. 1. [22] Емельянов В. И., Левшин Н. Л., Семенов А. Л. // ФТТ. 1989. 31, № 10. С. 261. [23] Martinz H. P., Abergmann R. A. // Thin Solid Films. 1982. 89, N 2. P. 133. [24] Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., 1970. С. 212—216. [25] Larry A., Ladd L. A., Paul W. // Solid State Comm. 1969. 7. P. 425.

Поступила в редакцию
25.09.90