

**СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ  
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ОКСИДОВ  
И ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ «МЕТАЛЛ—ПОЛУПРОВОДНИК»**

*Представлены результаты экспериментального исследования оптики фазового перехода «металл—полупроводник» в поликристаллических и аморфных слоях диоксида ванадия и сульфида серебра. Предложена модель, описывающая петлю температурного гистерезиса отражательной способности слоев вблизи фазового перехода в связи со структурными особенностями, определяемыми условиями формирования материалов.*

Исследования физики фазового перехода (ФПМП) занимают в последние десятилетия одно из центральных мест в физике конденсированного состояния [1–3]. Интерес к данной проблеме обусловлен ее научной и практической значимостью. В научном плане она состоит в установлении механизмов фазового перехода, в отношении которых, несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические работы, до настоящего времени нет установившихся представлений. Продвижение в этом плане может способствовать развитию модельных представлений о физических процессах в системах с сильными межэлектронными и электрон-фононными корреляциями и, в связи с обнаружением фазового перехода в некристаллических веществах, — в неупорядоченных системах.

В прикладном аспекте привлекают интерес нелинейные электрические и оптические свойства бистабильных материалов, которые могут быть положены в основу принципа действия разнообразных электронных устройств. Особое внимание в настоящее время уделяется созданию на основе таких материалов элементов оптоэлектронной аппаратуры, прежде всего ограничителей мощного

---

лазерного излучения и устройств реверсивной голографической памяти, в основе принципа действия которых лежит фотоиндуцированный фазовый переход. Успехи в области фундаментальных и прикладных исследований взаимно обогащают друг друга: понимание физики нелинейных оптических свойств в большой степени определяет возможности решения указанных технических задач, а последнее стимулирует дальнейший научный поиск.

В настоящей работе объектами исследования являются поликристаллические и аморфные слои диоксида ванадия и сульфида серебра. Выбор этих материалов объясняется их представительностью с точки зрения структуры и предполагаемой природы процессов, ответственных за фазовый переход. В диоксиде ванадия он проявляется в скачке исключительно электронной проводимости, что имеет место не только в поликристаллическом, но и в аморфном состоянии, а в сульфиде серебра наряду с электронной имеет место и скачок ионной проводимости, связанный с переходом вещества в структурно-разупорядоченное состояние ионного суперпроводника. В этом смысле указанные материалы могут рассматриваться как модельные для различных типов конденсированных веществ, обладающих ФППП.

Диоксид ванадия — один из наиболее изученных материалов, обладающих фазовым переходом. В части нелинейных оптических свойств для него надежно установлено наличие петель температурного гистерезиса отражательной способности и пропускания, что может быть использовано в оптоэлектронике. В литературе имеются указания на структурную чувствительность параметров петли гистерезиса [1–3]. Вместе с тем, анализ оптических свойств вещества вблизи фазового перехода осуществлялся до последнего времени в отрыве от структурных исследований, и выводы формулировались на основе косвенных данных. Это не позволяло построить последовательную схему формирования петли и в полной мере выявить возможности управления ею. Оставалось также неясным, можно ли подходить к физике перехода в поликристаллических и аморфных слоях диоксида ванадия с единых позиций.

В отношении нелинейных оптических свойств сульфида серебра информация в литературе значительно более скромная [4–5]. Закономерности поведения свойств поликристаллических пленок, которые, судя по имеющимся данным для монокристаллов, могли бы представлять практический интерес, фактически не установлены.

Данная работа направлена на исследование закономерностей формирования структурно-чувствительных нелинейных оптических свойств поликристаллических и аморфных слоев диоксида ванадия и сульфида серебра в области ФППП.

Слои диоксида ванадия получались двумя методами: методом лазерной абляции металлического ванадия в кислородосодержащей атмосфере и методом электрохимического оксидирования металлического ванадия. Методом лазерной абляции удавалось получать поликристаллические пленки диоксида ванадия с формой петли температурного гистерезиса отражательной способности, близкой к таковой для монокристалла. Однако этот метод не позволял получать структурно однородные образцы большой площади. Толщина пленок, синтезированных этим методом, составляла 0,1–0,2 мкм. Анализ образцов на атомно-силовом

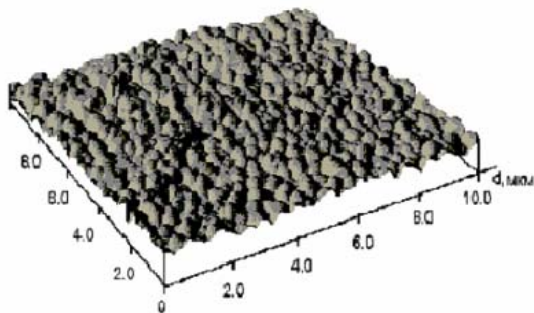


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки диоксида ванадия, полученной методом лазерной абляции металлического ванадия в кислородосодержащей атмосфере на подложке из монокристаллического рутила

Оптические свойства опытных образцов изучались по стандартной методике на установке, собранной на основе монохроматора МДР-2. Погрешность измерения отражательной способности составляла 2%.

Температурный гистерезис отражательной способности интерференционных структур на основе изученных материалов определялся на длине волны, при которой имеется максимальное различие значений коэффициента отражения в «горячем» (металлическом) и «холодном» (полупроводниковом) состояниях. Для диоксида ванадия эта длина волны составляла 1,6 мкм и 1,3 мкм в поликристаллическом и аморфном состояниях соответственно, а для сульфида серебра — 7 мкм.

Рассмотрим результаты исследования температурной зависимости коэффициента отражения изученных материалов вблизи температуры ФП в зависимости от условий их формирования. Эксперимент показал, что форма и ширина петли термического гистерезиса зависит от материала подложки.

Обнаруженное на эксперименте влияние подложки на параметры петли состоит в следующем. Для пленок, полученных на кварце, параметры структуры которого отличны от параметров диоксида ванадия в металлическом состоянии,

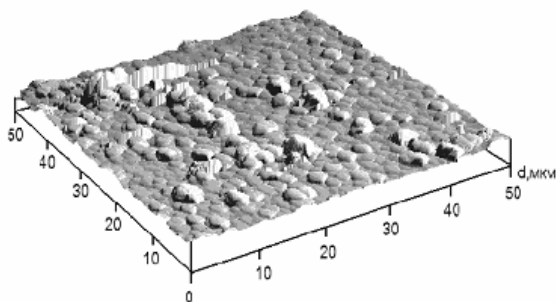


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности пленки сульфида серебра, полученной химическим осаждением

микроскопе обнаруживает поликристаллическую структуру пленок  $\text{VO}_2$  со средним поперечником зерна около 0,6 мкм (рис. 1).

Метод электрохимического оксидирования металлического ванадия давал возможность получать пленки диоксида ванадия большой площади. Такие пленки рентгеноаморфны.

Опытные образцы пленок  $\text{Ag}_2\text{S}$  получались методом химического осаждения из раствора солей азотнокислого серебра и тиосульфата натрия. Анализ образцов на атомно-силовом микроскопе обнаруживает здесь наличие зернистой структуры со средним поперечником зерна 1–2 мкм (рис. 2).

ширина петли значительно больше, чем для пленок на рутиловой подложке, параметры кристаллической структуры которой близки к параметрам диоксида ванадия в металлическом состоянии. Наблюдается различие петель по форме: у пленок на рутиле нагревная и охлаждающая ветви петли гладкие (рис. 3), а на кварце они обнаруживают ступеньку, разделяющую участки с различным наклоном (рис. 4).

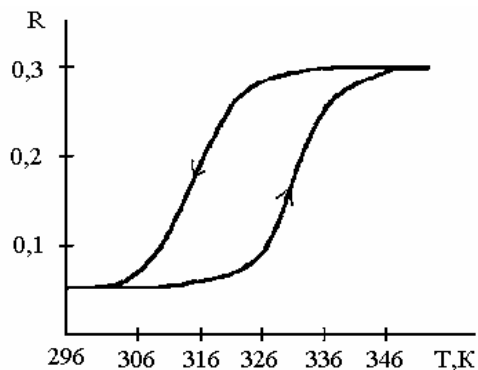


Рис.3. Характерная петля температурного гистерезиса отражательной способности интерференционной структуры на основе диоксида ванадия, полученного методом лазерной абляции металлического ванадия в кислородосодержащей атмосфере на подложке из рутила

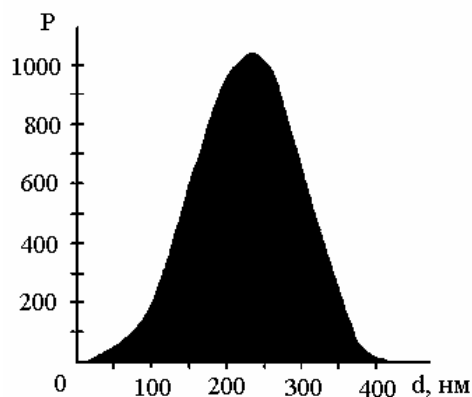


Рис. 4. Гистограмма распределения кристаллитов в пленке на рутиле по размерам

Эти данные коррелируют с результатами анализа морфологии поверхности слоев методом атомно-силовой микроскопии: гистограмма распределения кристаллитов по размерам в пленке на рутиле имеет один максимум (рис. 5), а в пленке на кварцевой подложке — два максимума (рис. 6).

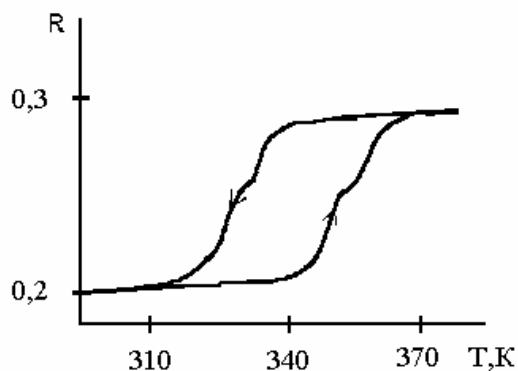


Рис. 5. Характерная петля температурного гистерезиса отражательной способности интерференционной структуры на основе диоксида ванадия, полученного методом лазерной абляции металлического ванадия в кислородосодержащей атмосфере

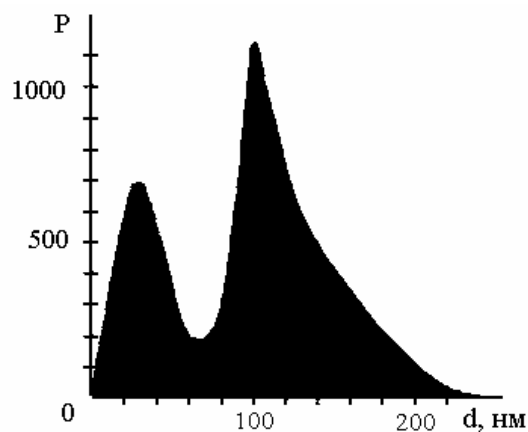


Рис. 6. Гистограмма распределения кристаллитов в пленке на кварцевой подложке

Наряду с материалом подложки варьировали давление кислорода в процессе синтеза пленок диоксида ванадия, что позволяло влиять на степень отклонения состава соединения от стехиометрического. Как показал эксперимент, изменение условий синтеза в сторону уменьшения содержания кислорода в пленке на подложке из монокристаллического рутила не приводит к существенным изменениям поведения отражательной способности интерференционных структур диоксида ванадия вблизи ФППП.

В то же время аналогичное изменение условий синтеза оказывает существенное влияние на поведение температурной зависимости оптических свойств в случае использования подложек из кварца. Так, пленка  $\text{VO}_2$ , синтезированная на кварцевой подложке отжигом пленки металлического ванадия в кислородной атмосфере в сильно неравновесных условиях, обнаруживает асимметрию формы петли термического гистерезиса отражательной способности (рис. 7).

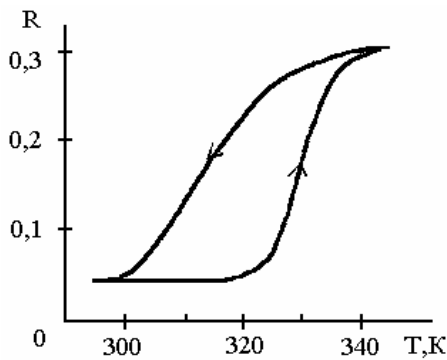


Рис. 7. Характерная петля температурного гистерезиса отражательной способности интерференционной структуры на основе пленки диоксида ванадия, синтезированной на ситалловой подложке

Таким образом, результаты проведенных структурных и оптических исследований указывают на корреляцию параметров петли температурного гистерезиса отражательной способности интерференционных структур с распределением кристаллитов  $\text{VO}_2$  по размерам и с концентрацией дефектов нестехиометрии, причем эти два фактора, по видимому, не являются независимыми.

Полученные экспериментальные результаты объясняются в рамках следующей модели формирования петли температурного гистерезиса отражательной способности. Пленка диоксида ванадия представляется состоящей из большого числа зерен, каждое из которых имеет свою температуру фазового перехода и свою ширину элементарной петли термического гистерезиса [6]. Последняя обратно пропорциональна корню квадратному из линейного размера зерна [7], а положение элементарной петли на температурной шкале определяется концентрацией дефектов нестехиометрии: чем больше отклонение состава соединения от стехиометрического, тем ниже температура фазового перехода [3]. Главная же петля гистерезиса отражательной способности интерферометра на основе пленки  $\text{VO}_2$  складывается из элементарных петель прямым их суммированием соответственно законам распределения этих петель по ширинам и по положениям на температурной шкале [6].

Математическая модель может быть представлена в следующем виде:

$$\Delta R_+(T_c) \sim \int_{-\infty}^T \int_{T_c}^T N^*(T^*) (D_+ + T^* T_c)^{-6} dT^* \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(T_c - T_{C\max})^2}{(\Delta T_c)^2}\right] dT_c;$$

$$\Delta R_-(T_c) \sim \int_{-\infty}^T \int_{-\infty}^T N^{**}(T^{**}) (D + T_c T^{**})^{-6} dT^{**} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(T_c - T_{C\max})^2}{(\Delta T_c)^2}\right] dT_c,$$

---

где  $N^*(T^*)$  и  $N^{**}(T^{**})$  — функции распределения зерен пленки по температурам их перехода в металлическое состояние из полупроводникового и обратно соответственно;  $T^* = T_c + \Delta T_+$  — температура перехода зерен из полупроводникового в металлическое состояние;  $T^{**} = T_c - \Delta T_-$  — температура обратного перехода зерен в полупроводниковое состояние;  $T_{Cmax}$  — среднее значение температуры равновесия фаз, соответствующее максимуму распределения;  $\Delta T_c$  — полуширина распределения; множители вида  $(D_+ + T^* - T_c)^{-6}$  и  $(D_- + T_c - T^{**})^{-6}$  учитывают тот факт, что вклад совокупности зерен данного размера в общую петлю гистерезиса пропорционален суммарной объемной доле новой фазы в толще старой.

Здесь первое интегрирование учитывает разброс кристаллитов по размерам, а второе интегрирование — разброс кристаллитов пленки по концентрации дефектов нестехиометрии.

Данная модель хорошо описывает полученную на эксперименте симметричную петлю температурного гистерезиса отражательной способности интерференционных структур на основе диоксида ванадия.

Асимметрия петель гистерезиса объясняется корреляцией размеров кристаллита и концентрацией дефектов нестехиометрии в нем, которая определяет температуру равновесия фаз. В асимметричной главной петле слагающие ее элементарные петли, имеющие наибольшую ширину, одновременно имеют наименьшее положение на шкале температур. Это приводит к относительному уширению низкотемпературной части петли, то есть к ее асимметрии (см. рис. 7). Если корреляция отсутствует, то петля является симметричной.

Исследования формы профиля отдельного зерна поликристаллической пленки диоксида ванадия показали, что зерна пленки  $VO_2$  представляют собой пластины с отношением ширины к толщине 7...10. Полученный методом атомно-силовой микроскопии профиль зерна согласуется с представлениями о том, что после совершения фазового перехода зерно можно рассматривать как систему сросшихся друг с другом мартенситных пластин, параллельных поверхности подложки, где они зарождаются. Это свидетельствует в пользу мартенситного характера фазового перехода.

В силу высокой степени однородности состава поликристаллических слоев диоксида ванадия протяженность ветвей петли температурного гистерезиса отражательной способности интерференционных структур на их основе невелика. Увеличения важной для применения в оптических ограничителях протяженности ветвей можно было ожидать в случае применения аморфных слоев из-за присущей аморфному состоянию вещества сильно неоднородной микроструктуры [8].

Рассмотрим результаты исследования нелинейных свойств рентгено-аморфных слоев диоксида ванадия, полученных методом электрохимического оксидирования пленки металлического ванадия. Общий характер поведения оптических свойств, присущий поликристаллическим пленкам, для таких пленок сохраняется. Однако имеется и ряд различий, в том числе:

- при приблизительно такой же, как у поликристаллических пленок, ширине петли (около 20 °С) протяженность ее ветвей по температуре у аморфной пленки существенно больше и составляет около 80 °С (рис. 8);

– после нескольких термоциклов вблизи температуры ФПМП происходит исчезновение его экспериментальных проявлений.

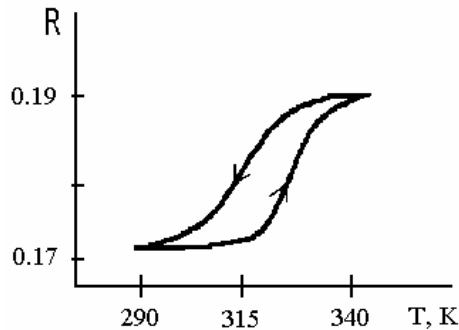


Рис. 8. Характерная петля температурного гистерезиса отражательной способности интерференционной структуры на основе аморфного диоксида ванадия, полученного методом электрохимического оксидирования металлического ванадия

Отсутствие зернистой структуры у аморфных пленок не позволяет напрямую воспользоваться моделью описания нелинейных оптических свойств поликристаллических слоев диоксида ванадия, изложенной выше. В то же время не вызывает сомнения, что изменение отражательной способности пленки аморфного  $\text{VO}_2$  вблизи температуры ФПМП связано с появлением в толще пленки зародышей металлической фазы.

В этой связи была предложена структурная модель, согласно которой в аморфной пленке существуют области  $\text{VO}_2$ , которые ограничивают рост зародышей новой фазы, являющиеся аналогом зерен. Они определяют, согласно упругим свойствам границ этих областей, ширину элементарных петель. Эти области  $\text{VO}_2$  находятся в окружении област-

тей, состав которых соответствует другим, отличным от  $\text{VO}_2$  по стехиометрии и температурам фазовых переходов окислам ряда Магнели [9]. Данная модель объясняет наблюдаемые на эксперименте большую протяженность ветвей и быстрое старение аморфной пленки.

Наблюдаемая трансформация петли гистерезиса объясняется тем, что при температурах выше температуры фазового перехода происходит инициированная нагревом диффузия кислорода из нанокластеров диоксида ванадия с последующим его захватом низшими окислами ванадия, окружающими эти нанокластеры.

В том случае, если процесс диффузии кислорода действительно ответствен за изменение свойств аморфных слоев диоксида ванадия, можно было ожидать восстановления ФПМП при термическом окислении образцов. С целью проверки этого ставился следующий эксперимент. Пленочные образцы отжигались при температуре 723 К в кислородосодержащей атмосфере при атмосферном давлении в течение двух минут. Это приводило к восстановлению ФПМП. Температура, при которой наблюдается ФПМП в таких пленках, и скачок оптических параметров соответствуют характерным для поликристаллических слоев диоксида ванадия. Последнее согласуется со структурными данными, указывающими на то, что высокотемпературный отжиг не только доокисляет аморфную пленку до состава диоксида ванадия, близкого к стехиометрическому, но и приводит к ее кристаллизации. Протяженность ветвей петли получаемых таким образом поликристаллических пленок практически такая же, как и у слоев аморфных в исходном состоянии.

Перейдем к результатам исследования пленок сульфида серебра. Петли температурного гистерезиса отражательной способности интерференционных структур на основе слоев сульфида серебра обладают достаточно большими ши-

риной и протяженностью ветвей по температуре (рис. 9). При этом имеет место мартенситный эффект в смысле наличия термоупругого равновесия: рост зародышей новой фазы в толще старой, в силу различия кристаллических структур, может быть остановлен при некоторой температуре упругим взаимодействием между ними [10].

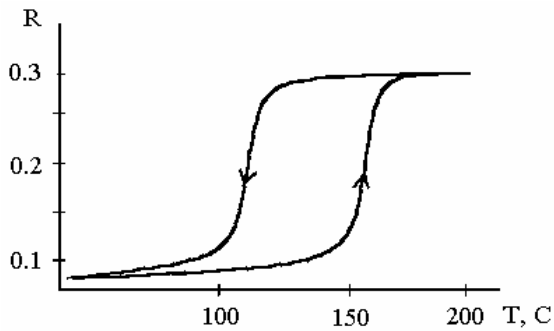


Рис. 9. Характерная петля температурного гистерезиса отражательной способности интерференционной структуры на основе сульфида серебра, полученного химическим осаждением

Изложенная выше модель формирования главной петли температурного гистерезиса отражательной способности из элементарных петель, отвечающих отдельным зернам поликристаллического слоя, с учетом корреляции между их распределениями по ширинам и по положениям на температурной шкале, может быть применена и для описания слоев сульфида серебра.

При ФПМП в сульфиде серебра, наряду со скачком ионной составляющей проводимости на два порядка величины, электронная составляющая увеличивается на три порядка величины [11]. Если провести сравнение с

диоксидом ванадия, то в последнем при ФПМП лавинообразное увеличение концентрации носителей заряда возникает как первичный процесс, который является результатом экранировки корреляционного взаимодействия, создавшего запрещенную зону моттовского изолятора  $\text{VO}_2$ . В низкотемпературной фазе  $\text{Ag}_2\text{S}$  это невозможно, так как здесь корреляционное взаимодействие носителей заряда может только увеличить имеющуюся запрещенную зону [11].

В отличие от слоев диоксида ванадия, где первичную роль играет изменение электронной подсистемы, в случае сульфида серебра первичным процессом, по-видимому, выступает разупорядочение подрешетки серебра из-за лавинообразного выхода ионов серебра в междоузлия. Причиной последнего могут выступать два фактора: взаимодействие между собой вакансий и взаимодействие диполей «междоузельный ион серебра — вакансия», которые приводят к уменьшению энергии выхода иона серебра [5]. Разупорядочение подрешетки серебра приводит, в свою очередь, к возникновению хвостов электронных состояний и, соответственно, — к скачку электронной проводимости.

Полученные в работе результаты указывают на возможности создания на основе слоев диоксида ванадия и сульфида серебра оптических ограничителей мощного лазерного излучения и реверсивной голографической ячейки памяти. Рабочие элементы ограничителя могут быть созданы на основе слоев диоксида ванадия, синтезированных методом лазерной абляции металлического ванадия в кислородосодержащей атмосфере и термической кристаллизацией аморфных в исходном состоянии слоев, и на основе пленок сульфида серебра, полученных



---

химическим осаждением из раствора солей азотнокислого серебра и тиосульфата натрия.

В основу устройства реверсивной топографической ячейки памяти может входить оптический регистрирующий узел, получаемый следующим образом: на подложку из кварца наносится слой металлического алюминия, затем — слой  $\text{SiO}_2$ , затем — пленка диоксида ванадия методом лазерной абляции металлического ванадия в кислородосодержащей атмосфере.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л., 1979. С. 183.
2. Данилов О. Б., Желваков А. П., Сидоров А. И., Тульский С. А., Ячнев И. Л., Тиммертон Д. Воздействие интенсивного лазерного излучения на управляемые  $\text{VO}_2$ -зеркала // Оптический журнал. 2000. Т. 67. № 6. С. 31–38.
3. Шадрин Е. Б., Ильинский А. В. О природе фазового перехода металл—полупроводник в диоксиде ванадия // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 6. С. 1092–1099.
4. Dhumure S. S., Lokhande C. D. Studies on the preparation and characterization of chemically deposited  $\text{Ag}_2\text{S}$  films from an acidic bath // Thin Solid Films. 1994. V. 240. № 1–2. P. 1–6.
5. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Суперионная проводимость твердых тел. М., 1987.
6. Климов В. А., Ильинский А. В., Тимофеева И. О., Ханин С. Д., Шадрин Е. Б., Сильва-Андрате Ф. Формирование петли температурного гистерезиса при фазовом переходе металл—полупроводник в пленках диоксида ванадия // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 9. С. 67–74.
7. Ланская Т. Г., Меркулов И. А., Чудновский Ф. А. Гистерезисные эффекты при фазовом переходе металл—полупроводник в диоксиде ванадия // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. С. 1201–1208.
8. Алешина Л. А., Малиненко В. П., Стефанович Г. Б., Чудновский Ф. А. Исследование ближнего порядка атомной структуры аморфной двуокиси ванадия // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 3. С. 914–916.
9. Bruckner W., Opperman H., Reichelt W., Terukov E. I., Tschudnovskii F. A. Vanadium-dioxide. Berlin, 1983. S. 252.
10. Phillips J. C. The microdomain hypothesis and dual phases in solid electrolytes // Electrochimica Acta. 1977. V. 22. № 2. P. 109–112.
11. Barman S. R., Shanthi N., Shukla A. K., Sama D. D. Order-disorder and electronic transitions in  $\text{Ag}_{2+\sigma}\text{S}$  single crystals, studied by photoemission spectroscopy // Phys. Rev. B. 1995. V. 53. № 7. P. 3746–3751.

*I. Popova, S. Khanin, E. Shadrin*

#### STRUCTURAL-SENSITIVE NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF OXIDE AND CHALCOGENIDE LAYERS OF TRANSITION METALS AT «METAL—SEMICONDUCTOR» PHASE TRANSITION

*The results of an experimental research of optics of «metal-semiconductor» phase transition in polycrystalline and amorphous layers vanadium dioxide and sulfide of silver are presented. A model describing a loop of temperature hysteresis of reflective ability of layers near the phase transition is described.*