

02;05

Исследование модификации свойств анодных оксидных пленок переходных металлов при ионно-плазменном воздействии

© А.Б. Черемисин, А.А. Величко, А.Л. Пергамент,
В.В. Путролайнен, Г.Б. Стефанович

Петрозаводский государственный университет
E-mail: alexiii1982@mail.ru, velichko@psu.karelia.ru

В окончательной редакции 26 августа 2008 г.

Было исследовано взаимодействие плазмы высокочастотного емкостного разряда (13.56 MHz) в аргоне с тонкими пленками аморфных оксидов ванадия и ниобия, выращенных методом электрохимического окисления в электролите. На основе рентгеноструктурного анализа, спектрофотометрических и электрофизических измерений показано, что в результате плазменной обработки происходит модификация электрических (рост электронной проводимости), структурных (кристаллизация) и оптических (изменение оптической плотности в коротковолновой области спектра) свойств оксидов.

PACS: 52.40.Hf, 52.77.-j, 52.77.Dq, 72.80.Ga

Корпускулярная и лазерная обработка материалов широко используется в науке и технике. В большинстве случаев подобные воздействия приводят к модификации свойств поверхности материала [1]. Понимание механизма этих трансформаций поверхности необходимо для эффективного использования корпускулярной и лазерной обработки в технологии тонких пленок.

Исследования влияния различного рода внешних воздействий на свойства оксидов переходных металлов (ОПМ) представляют интерес с прикладной и научной точки зрения. В настоящее время существует множество работ, посвященных исследованию модификации свойств ОПМ при ионных, электронных и лазерных воздействиях. Так, в работах [2,3], используя электронно- и ионно-лучевую модификацию, показана возможность проведения литографии с микронным и субмикронным разрешением на аморфных пленках V_2O_5 , VO_2 , MoO_3 ,

WO_3 и Ta_2O_5 , что значительно расширяет область использования данных материалов в качестве неорганических резистов. Отметим, что именно ОПМ (наряду с халькогенидными стеклообразными полупроводниками [4]) рассматриваются в настоящее время в качестве наиболее перспективных неорганических фото- и электронно-резистов для нанолитографии. В работах [5,6] ионами (N^{2+} , Ar^+) различных энергий эффективно модифицировали свойства ОПМ и их оксианионов. Взаимодействие сопровождалось изменением стехиометрического состава и химической активности поверхности оксидов, структурными трансформациями материала. Как правило, авторы вышеуказанных работ [1–6] выбирали один вид обработки для модификации свойств ОПМ. В настоящей работе исследуется случай комплексного воздействия ионов, электронов и фотонов на свойства ОПМ на примере взаимодействия высокочастотной (ВЧ) плазмы с веществом.

В качестве объектов для изучения модификации свойств ОПМ под действием плазмы ВЧ-разряда были выбраны анодные (т.е. полученные методом электрохимического окисления в электролите) оксиды ванадия и ниобия. Пленки соответствующих металлов наносились на кварцевые подложки методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Далее следовало анодирование пленок до полного окисления соответствующего металла. Составы электролитов и режимы для анодирования металлов подробно описаны в [7]. Состав полученных таким образом оксидов соответствует высшим формам окисления (Nb_2O_5 и V_2O_5), и образцы представляют собой аморфные объекты. Толщина пленок составляла 150 nm.

Ионно-плазменная обработка (ИПО) анодных оксидов V и Nb проводилась в планарном реакторе емкостного типа с проточной схемой напуска газа. Стекланный цилиндр с внутренним диаметром $D = 5$ см и высотой $L = 2$ см фиксировал разрядный объем между плоскими алюминиевыми электродами, разделенными тем же расстоянием L . Использовался плоский симметричный ВЧ-разряд в аргоне на частоте 13.56 МГц при рабочем давлении газа в камере — 10^{-2} Торг. Перед напуском рабочего газа камера реактора предварительно откачивалась до давления остаточных паров — 10^{-5} Торг с помощью вакуумной системы (последовательно включенные диффузионный и форвакуумный насосы). Мощность ВЧ-разряда варьировалась в диапазоне 10–150 W. Образец помещался на нагруженный электрод, заземленный через большую индуктивность, а время обработки составляло от 1 до 5 min.

Рентгеноструктурный анализ анодных оксидных пленок проводился на дифрактометре ДРОН-3 в асимметричной геометрии в $MO-K_{\alpha}$ излучении. Спектрофотометрические измерения и электронно-микроскопические исследования выполнены с помощью спектрофотометра СФ-46 и электронного микроскопа-литографа СМ 20.2. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур проводились двухзондовым методом в планарной геометрии. Расстояние между молибденовыми контактами составляло $100 \mu m$.

Структурные исследования модифицированных оксидов показали, что с ростом мощности разряда (ионной дозы) наблюдается кристаллизация исходно-аморфных пленок. На дифрактограмме модифицированного оксида ванадия, представленной на рис. 1, на фоне диффузного пика, соответствующего аморфной фазе, появляются линии поликристаллического V_2O_5 : $(001) - 2\theta = 20.28^\circ$, $(101) - 2\theta = 21.68^\circ$, $(400) - 2\theta = 30.96^\circ$. Там же представлены электронно-микроскопические снимки поверхности оксида.

Проведенные электронно-микроскопические исследования поверхности Nb_2O_5 пленок после плазменной обработки также обнаруживают кристаллообразование, но требуется бóльшая по сравнению с V_2O_5 мощность разряда (ионная доза) для индуцирования процесса кристаллизации.

Известно [8], что при ионной бомбардировке эффективность передачи энергии ионов в облучаемый материал достигает 90%. При этом может происходить существенный нагрев образца. Кроме того, фотонное излучение плазмы также способствует термическому разогреву оксидов.

Температуры кристаллизации аморфных оксидов ванадия и ниобия, полученных анодным окислением, невелики. Исследования в [7] влияния термообработки на свойства анодных оксидных пленок на ванадии показали, что кристаллизационные процессы могут наблюдаться начиная с температур $\sim 70^\circ C$, а для оксида Nb с $\sim 300^\circ C$. Таким образом, механизм модификации структуры оксидов исследуемых металлов при ИПО можно связать с процессом термостимулированной кристаллизации изначально-аморфных пленок.

В результате ИПО исследуемых оксидов наблюдалась существенная модификация их оптических свойств, представленная рис. 2. Как видно из рисунка, существенной модификации подвергается спектральная область анодного пентаоксида ванадия в интервале $2.5 eV < h\nu < 5 eV$. Последовательное увеличение мощности разряда (ионной дозы) приводит к увеличению пропускания в коротковолновой области спектра

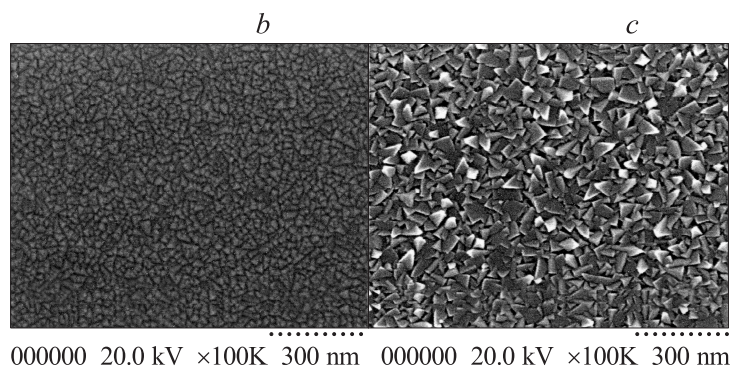
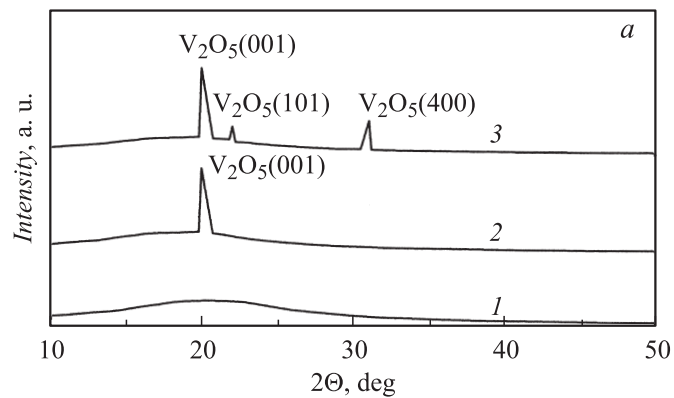


Рис. 1. Кристаллизация аморфной V_2O_5 пленки при ИПО: *a* — спектры рентгеновского дифракционного рассеяния (*1* — исходная пленка, *2, 3* — мощность разряда 20 и 30 W соответственно); *b, c* — электронно-микроскопические снимки поверхности пленки (мощность разряда 20 и 30 W соответственно). Размер снимков $1.00 \times 1.25 \mu\text{m}$.

и уменьшению интенсивности пиков поглощения в этой области. Известно [9], что в данном интервале спектра оптические свойства пентаоксида ванадия обусловлены электронными переходами между $2p$ -состояниями атома кислорода и $3d$ -состояниями атома ванадия. Следовательно, при ИПО происходит подавление $2p-3d$ оптических

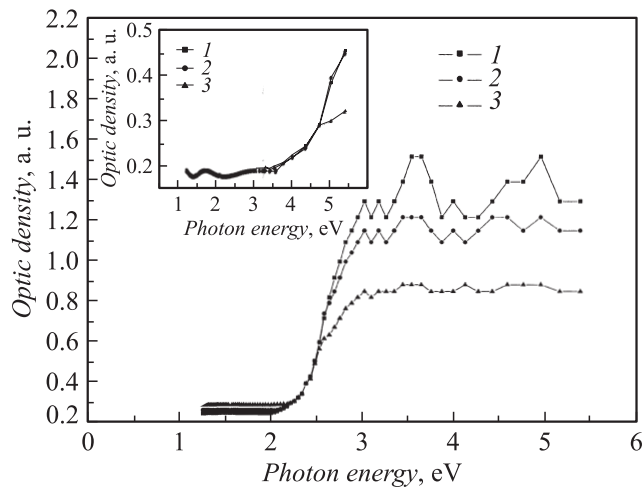


Рис. 2. Спектральная зависимость оптической плотности исходной V_2O_5 пленки и после плазменной обработки в ВЧ-разряде различной мощности (1 — исходная V_2O_5 пленка, $2, 3$ — мощность разряда 10 и 20 W соответственно). На вставке та же зависимость для Nb_2O_5 пленки (1 — исходная Nb_2O_5 пленка, $2, 3$ — мощность разряда 20 и 40 W соответственно).

электронных переходов. Учитывая, что

$$\alpha \sim |M_{fi}|^2 N_{fi} \quad (1)$$

(где α — коэффициент поглощения материала, $|M_{fi}|^2$ — квадрат матричного элемента, определяющий вероятность оптических переходов, N_{fi} — плотность состояний), общее снижение поглощения в рассматриваемой области объясняется исходя из снижения $|M_{fi}|^2$. Это снижение $|M_{fi}|^2$ связано с уменьшением степени $3d-2p$ -гибридизации, обусловленным в данном случае увеличением средних расстояний между атомами металла и кислорода вследствие внедрения ионов аргона в структуру V_2O_5 и Nb_2O_5 пленок.

Наблюдаемый при ИПО рост оптической плотности (поглощения) в области энергий, меньших оптической ширины запрещенной зоны для V_2O_5 ($E_g = 2.4$ eV), можно объяснить проявлением эффекта Яна–Теллера [10]. Внедрение ионов в структуру оксида приводит к

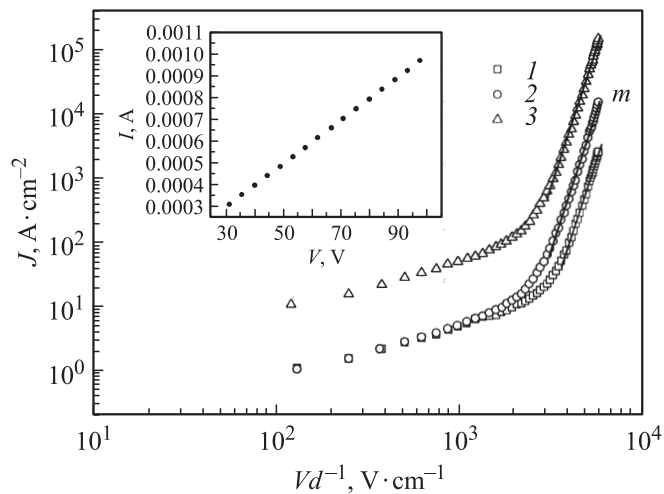


Рис. 3. ВАХ планарной структуры $\text{Mo-V}_2\text{O}_5\text{-Mo}$ до и после ИПО в ВЧ-разряде различной мощности, время обработки — 1 min (1 — исходная V_2O_5 пленка, $2, 3$ — мощность разряда 15 и 30 W соответственно); для всех кривых величина наклона $m = 8.9$. На вставке ВАХ планарной структуры $\text{Mo-Nb}_2\text{O}_5\text{-Mo}$ после ИПО в разряде с мощностью 70 W, время обработки — 5 min.

нарушению симметризации кислородных октаэдров и возникновению дополнительного поглощения в красной области спектра.

Модификация спектральной зависимости оптической плотности оксида ниобия при ИПО представлена на вставке к рис. 2 и качественно подобна модификации оптических свойств оксида ванадия.

В результате плазменного воздействия изменяется электрическая проводимость исследуемых оксидов. Эти изменения можно проиллюстрировать рис. 3. Качественно ВАХ исследуемых оксидов можно разбить на два участка — область слабых полей, когда проводимость еще не зависит от поля (преобладает закон Ома), и область средних полей ($10^2\text{--}10^6\text{ V/cm}$), где проводимость определяется инжекционными токами (например, токами, ограниченными пространственным зарядом — ТОПЗ). В системах с анодными оксидными слоями ТОПЗ обычно наблюдаются при невысоких (менее 400 K) температурах и полях, не превышающих 10^6 V/cm [11].

С ростом мощности разряда (время обработки — 1 min) в области средних полей наблюдается увеличение проводимости анодного V_2O_5 , при этом участок с омической ВАХ не изменяется. Характерной особенностью ВАХ в модели ТОПЗ является наличие в логарифмических координатах прямолинейного участка, занимающего несколько порядков величины по току. Прямолинейность ВАХ в этих координатах указывает на то, что выполняется степенная зависимость тока от напряжения $I \sim V^m$. Величина наклона $m = l + 1 = 8.9 > 2$. Такой вид ВАХ может быть обусловлен ТОПЗ при наличии в запрещенной зоне оксида ловушечных уровней, экспоненциально распределенных по энергии [12]. Отметим, что характеристическая температура распределения ловушек $T_i = l T$ ($T = 293$ К) для каждого из исследуемых оксидов остается постоянной в процессе ИПО.

Согласно выбранной модели, рост проводимости оксидов при ИПО можно объяснить следующим образом. Положение квазиуровня Ферми определяет степень заполнения ловушек. Все ловушки, лежащие ниже квазиуровня Ферми, будут в основном заполнены электронами, а лежащие выше квазиуровня Ферми в основном пусты. Взаимодействие анодной пленки с ВЧ-плазмой сопровождается как ионным внедрением, так и электронной инжекцией. Инжектированные из плазмы в оксид электроны захватываются ловушками, так что квазиуровень Ферми будет смещаться к зоне проводимости, следовательно, энергия активации ТОПЗ уменьшается.

В области слабых полей, на омическом участке ВАХ, увеличение на порядок проводимости анодного V_2O_5 при ИПО с мощностью разряда свыше 20 W (рис. 3) связан с началом процесса термостимулированной кристаллизации оксида [7].

Отметим, что при ИПО с большой мощностью разряда, когда образцы превращались в поликристаллические пленки с большими зернами (рис. 1), их электрические свойства характеризуются омическими ВАХ во всем исследованном диапазоне напряженности электрического поля. На вставке к рис. 3 изображена ВАХ оксида ниобия после плазменной обработки в течение 5 min, при мощности разряда 70 W.

Таким образом, в настоящей работе на примере анодных оксидов ванадия и ниобия показано, что в аморфных пленках ОПМ, полученных методом электрохимического окисления в электролите, в результате ИПО происходит модификация электрических (рост электронной проводимости), структурных (кристаллизация) и оптических (изменение оптической плотности в коротковолновой спектральной области)

свойств. Указанные изменения обусловлены ионным внедрением и электронной инжекцией из плазмы, а также термическим разогревом оксидов.

Работа выполнена при поддержке грантов: Svenska Institutet (Dnr: 01370/2006), Федеральное агентство РФ по науке и инновациям (контракт № 02.513.11.3351), Министерство образования РФ и американский фонд гражданских исследований и развития (CRDF Award Y5-P-13-01).

Список литературы

- [1] *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques* / Под ред. Pauleau Y., Elsevier Ltd., 2006. 722 p.
- [2] *Stefanovich G.B., Pergament A.L., Velichko A.A., Stefanovich L.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 4013–4024.
- [3] *Koshida N., Ohtaka K., Ando M., Komuro M., Atoda N.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. 2090–2094.
- [4] *Калитеевская Н.А., Сейсян Р.П.* // ФТП. 2001. Т. 35. С. 233–236.
- [5] *Ho S.F., Contarini S., Rabalais J.W.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4779–4788.
- [6] *Mezentzeff P., Lifshitz Y., Rabalais J.W.* // Nuc. Instrum. Meth. in Phys. Research. 1990. V. B44. P. 296–301.
- [7] *Стефанович Г.Б.* // Переход металл–изолятор в пленочных структурах на основе оксидов переходных металлов. Дис. докт. физ.-мат. наук. СПб., 1997. 360 с.
- [8] *Данилин Б.С., Киреев В.Ю.* // Ионное травление микроструктур. М.: Сов. радио, 1979. 104 с.
- [9] *Лагукова Н.И., Мокеров В.Г., Губанов В.А.* // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 3696.
- [10] *Берсукер И.Б.* // Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в химии. М., 1987. 200 с.
- [11] *Одынец Л.Л., Орлов В.П.* Анодные окисные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
- [12] *Райкерус П.А., Лалеко В.А.* Физические основы пленочной электроники: Учебное пособие. Петрозаводск, 1987. 88 с.