

11,07

# Влияние деформации на фазовый переход металл–полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия

© В.Н. Андреев, В.А. Климов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.klimov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 июля 2010 г.)

Показано, что небольшая пластическая деформация алюминиевых подложек с нанесенными на их поверхность тонкими пленками диоксида ванадия сопровождается возникновением в пленках упругих напряжений. В зависимости от способа, которым осуществляется деформация, возникающие напряжения могут иметь разный знак, и область фазового перехода металл–полупроводник в  $\text{VO}_2$  сдвигается в сторону либо более высоких, либо более низких температур по сравнению с температурой равновесия фаз.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

## 1. Введение

В монокристаллах чистого стехиометрического диоксида ванадия ( $\text{VO}_2$ ) при  $T_c = 340$  К наблюдается фазовый переход металл–полупроводник [1,2]. При понижении температуры ниже  $T_c$  высокотемпературная фаза  $\text{VO}_2$  со структурой рутила ( $\text{TiO}_2$ ) превращается в моноклинную фазу. Это превращение носит мартенситный характер и сопровождается существенным (в  $10^4$ – $10^5$  раз) уменьшением электропроводности. Объемные изменения, наблюдаемые при фазовом переходе, сопровождаются возникновением упругих напряжений, приводящих к разрушению макроскопических образцов диоксида ванадия. Поэтому наибольшие перспективы практического использования (например, в качестве оптических лимитеров [3]) имеют почти исключительно тонкие пленки  $\text{VO}_2$ , которые такого разрушения не испытывают даже при многократных циклических превращениях. Для температурных зависимостей электропроводности и отражательной способности как монокристаллов, так и тонких пленок диоксида ванадия в окрестности фазового перехода характерен гистерезис. Форма и температурное положение петли гистерезиса определяются многими факторами (например, наличием примесей [1,2], отклонением состава пленки от стехиометрического [4] или ее толщиной [5]). В работах [6,7] было установлено, что на температурное положение петель гистерезиса очень тонких ( $\sim 10$  nm) эпитаксиальных пленок  $\text{VO}_2$  сильное влияние оказывает кристаллографическая ориентация подложки. Это связано с упругими напряжениями, возникающими в процессе синтеза и приводящими к изменению параметров решетки  $\text{VO}_2$ . При изменении ориентации подложки эти напряжения могут меняться и по величине, и по знаку. В предлагаемой работе рассмотрено влияние пластической деформации подложки на температуру фазового перехода в поликристаллических пленках диоксида ванадия.

## 2. Эксперимент

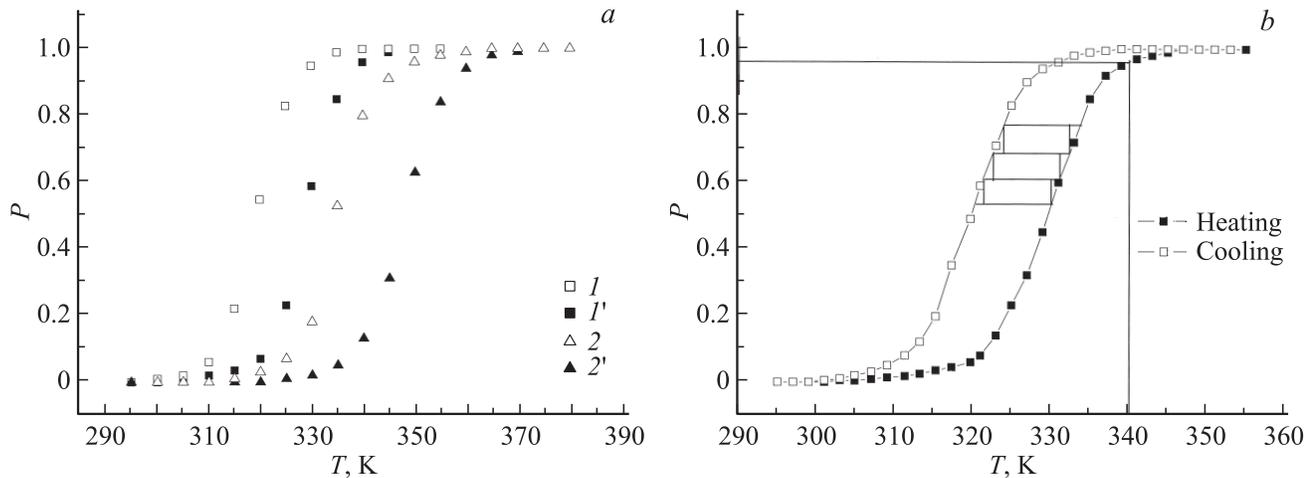
Тонкие пленки диоксида ванадия были синтезированы методом лазерного напыления из металлического V (99.9%) в атмосфере кислорода. Так как работа предполагала пластическую деформацию образцов, в качестве подложек использовали отожженные алюминиевые пластинки, полученные прокаткой гранул Al (99.9%). Толщина подложек составляла примерно 1 mm. Толщина пленок варьировалась в интервале 100–150 nm, т. е. была на порядок больше, чем в [6,7]. Синтез проводился при температурах 400–450°C.

Пластическая деформация полученных образцов осуществлялась прокаткой в вальцах и изгибом при комнатной температуре, а также сжатием при комнатной температуре и температурах выше  $T_c$ . О фазовом переходе судили по изменению отражательной способности пленок на длине волны 1.54  $\mu\text{m}$ .

Спектр комбинационного рассеяния света тонких пленок  $\text{VO}_2$  был измерен с помощью спектрометра Jobin Yvon 64000.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, а представлены температурные зависимости относительной доли металлической фазы  $P$  в исследованных пленках до и после деформации, которая осуществлялась прокаткой образцов в вальцах. Видно, что пластическая деформация приводит, с одной стороны, к заметному ( $\sim 20$  K) смещению петли гистерезиса в высокотемпературную область, а с другой — к изменению формы петли, в частности к увеличению ее ширины. Петля смещается уже после относительно небольшой (менее 0.1%) пластической деформации, и в дальнейшем это смещение практически не меняется вплоть до деформаций порядка 50%, которыми был ограничен наш эксперимент. Зависимость температурного смещения области фазового перехода (для ветви,



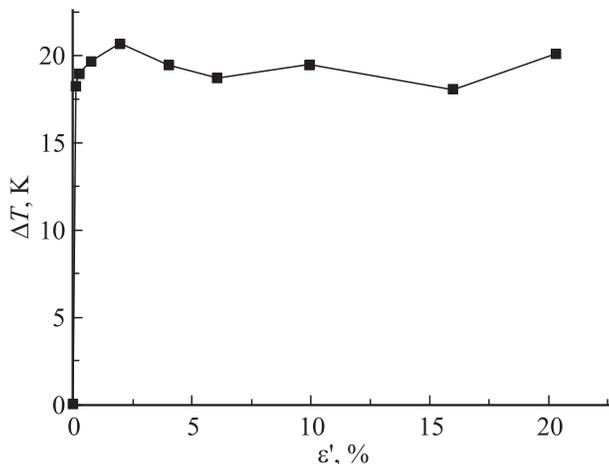
**Рис. 1.** *a)* Температурные зависимости относительной доли  $P$  металлической фазы в пленке диоксида ванадия на алюминиевой подложке.  $I, I'$  — недеформированные образцы,  $2, 2'$  — образцы после пластической деформации (прокатка,  $\epsilon \approx 2\%$ ).  $I, 2$  — охлаждение,  $I', 2'$  — нагрев. *b)* Анализ исходной петли гистерезиса. В ее середине для примера построено несколько „псевдоэлементарных“ петель, имеющих прямоугольную форму. Заполнение всей исходной петли такими гипотетическими „элементарными“ петлями представляется одним из возможных способов ее анализа [8].

связанной с фазовым превращением полупроводниковой фазы в металлическую) от величины пластической деформации представлена на рис. 2. Следует отметить, что аналогичным образом меняется и ширина петель гистерезиса.

Подобное смещение температурных зависимостей наблюдалось и при пластической деформации, которая осуществлялась простым сжатием образцов в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. В этом случае результат практически не зависел от того, в каком состоянии находилась пленка — металлическом

или полупроводниковом. И в том, и в другом случае происходило расширение температурной области, в которой стабильной была полупроводниковая фаза диоксида ванадия. Причем, если деформация сжатием осуществлялась при 350 К, фазовый переход из металлической фазы в полупроводниковую наблюдался нами после деформации непосредственно при этой температуре.

Прежде чем приступить к объяснению влияния пластической деформации образцов на фазовый переход, остановимся на форме и температурном положении исходной петли гистерезиса, представленной на рис. 1, *b*. Фазовый переход в диоксиде ванадия является переходом первого рода и осуществляется по механизму образования зародышей и их роста. В синтезированных нами образцах фазовый переход из металлической фазы в полупроводниковую начинается при температурах ниже 340 К. Это естественно, поскольку для образования зародышей необходимо переохладить диоксид ванадия так, чтобы свободная энергия, обусловленная образованием частицы новой фазы, превысила энергию упругих напряжений, которые сопровождают превращение. Согласно [9], изменение свободной энергии ( $\Delta G$ ) при образовании зародыша полупроводниковой фазы можно записать следующим образом:



**Рис. 2.** Зависимость температурного сдвига  $\Delta T = T_{p\epsilon} - T_{p0}$  области фазового превращения от степени пластической деформации  $\epsilon'$ . За температуру фазового перехода принята температура, при которой половина материала пленки перешла из полупроводниковой фазы в металлическую.  $T_{p0}$  — температура фазового перехода до, а  $T_{p\epsilon}$  — после пластической деформации образцов.

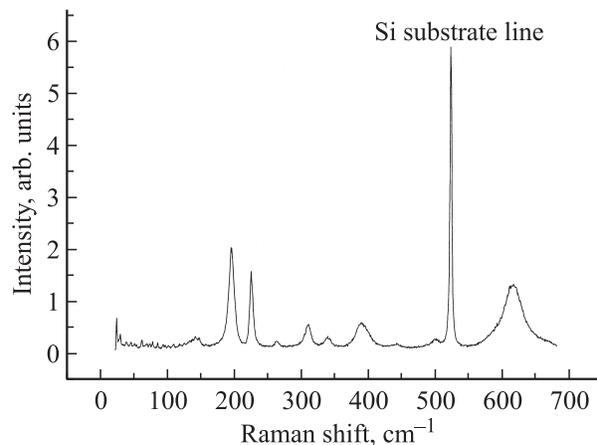
$$\Delta G = (g_s - g_m + \Delta g_e)n + \dot{\eta}\gamma n^{2/3},$$

где  $g_s$  и  $g_m$  — удельные свободные энергии полупроводниковой и металлической фазы соответственно,  $\Delta g_e$  — удельная упругая энергия, связанная с объемными изменениями, сопровождающими фазовое превращение,  $n$  — число структурных единиц  $\text{VO}_2$  в зародыше,  $\gamma$  — удельная поверхностная энергия зародыша,  $\dot{\eta}$  — коэф-

фициент, зависящий от формы зародыша. Поскольку фазовое превращение в диоксиде ванадия носит мартенситный характер, вторым слагаемым в приведенном выше выражении можно пренебречь из-за малости  $\gamma$ , что связано с когерентностью межфазной границы. Тогда для начала образования стабильных частиц необходимо, чтобы разность  $(g_m - g_s)$ , которая является движущей силой перехода и увеличивается по мере переохлаждения системы, стала больше  $\Delta g_e$ .

Значительная растянутость перехода по температуре связана, по нашему мнению, с возникающими при фазовом превращении напряжениями. Наиболее строгий подход к описанию мартенситных переходов в тонких пленках предложен в [10], где на основе термодинамического анализа предсказывается значительный сдвиг температурного интервала перехода и его уширение вследствие самодеформации пленки. Однако строгое применение результатов [10] в нашем случае затруднено не только потому, что величина упругих модулей пленки  $\text{VO}_2$  зависит от ее толщины и материала подложки [11], но главным образом из-за того, что мы исследовали фазовый переход в поликристаллических пленках, для которых подход [10] неприменим.

Для объяснения полученных результатов мы, как и ранее [4,5], будем использовать простую качественную модель [8] построения петли гистерезиса из „элементарных“ петель, с которыми связывается фазовый переход в отдельных зернах поликристаллической пленки. Поскольку фазовый переход из металлического в полупроводниковое состояние сопровождается уменьшением объема [2], в поликристаллической пленке в зернах, граничащих с теми, где переход произошел, будут возникать растягивающие упругие напряжения, которые, увеличивая стабильность металлической фазы, могут сместить температуру фазового равновесия в этих областях в сторону низких температур. Таким образом, фазовый переход в каждом следующем зерне будет протекать при более низкой температуре, чем в предыдущем, и в свою очередь вызывать упругие напряжения, приводящие к дальнейшему понижению этой температуры для оставшихся металлических зерен диоксида ванадия. В конечном счете генерация упругих напряжений в процессе фазового превращения и приведет к расширению его температурного интервала. Дополнительному увеличению температурного интервала фазового перехода в пленках диоксида ванадия может способствовать наличие распределения зерен, из которых построена пленка, по размерам. Причем, как показано в [5], роль этого фактора должна возрастать с уменьшением размера кристаллических зерен, из которых состоит пленка. С изложенной выше точки зрения наблюдаемая нами температура начала превращения металлического диоксида ванадия в полупроводник свидетельствует в пользу того, что при синтезе пленки не возникают заметные упругие напряжения, способствующие или препятствующие переходу.



**Рис. 3.** Спектр комбинационного рассеяния света пленкой-„свидетелем“  $\text{VO}_2$  на кремниевой подложке.

Ветвь петли гистерезиса, которая описывает обратный переход из полупроводниковой фазы в металлическую, также (рис. 1, *b*) почти целиком расположена ниже  $T_c$ . Это свидетельствует уже о том, что в результате прямого перехода в пленке накопились упругие напряжения растяжения, способствующие переходу диоксида ванадия в металлическую фазу. В результате, поскольку этот переход сопровождается увеличением объема зерен, упругие напряжения, сопровождающие обратный переход, приводят к уменьшению упругой энергии всей системы. По мере превращения диоксида ванадия из полупроводника в металл напряжения уменьшаются, и температура перехода растет. Несовпадение двух ветвей петли гистерезиса мы связываем с частичной релаксацией напряжений, произошедшей еще при охлаждении пленки [5]. Если теперь, согласно [8], представить петлю гистерезиса как сумму „элементарных“ петель, то окажется, что почти все они лежат при температурах ниже 340 К. Как видно из рис. 1, *b*, при нагревании большая часть диоксида ванадия претерпевает превращение из полупроводниковой фазы в металлическую ниже этой температуры, и соответственно примерно 95% суммарного эффекта связано как раз с такими „элементарными“ петлями. Это является следствием возникающих при прямом переходе упругих напряжений, которые и являются причиной большой асимметричности „элементарных“ петель по отношению к  $T_c = 340$  К [5]. Если же использовать традиционный подход и считать „элементарные“ петли симметричными, то можно утверждать, что температура равновесия фаз в большинстве зерен, составляющих пленку, понижена по сравнению с  $T_c$ .

Понижение температуры фазового перехода по сравнению с  $T_c = 340$  К можно, конечно, связать и с отклонением от стехиометрического состава зерен, из которых состоит пленка диоксида ванадия (точнее, с дефицитом кислорода в них). На рис. 3 представлен спектр комбинационного рассеяния, полученный для пленки-„свидетеля“, нанесенной на кремниевую подложку одновременно с исследованными пленками диоксида ванадия

на алюминиевой подложке. Положение пиков и их относительные высоты очень близки к тем, что получены для стехиометрических монокристаллов  $\text{VO}_2$  [1,12]. Поэтому есть основания предполагать, что и в синтезированных нами пленках отклонения от стехиометрии незначительны, а форма и температурное положение петли гистерезиса определяются в основном упругой самодетформацией пленки. Величина этой деформации в свою очередь может зависеть от материала подложки, толщины пленки, размера зерен и вида распределения последних по размерам.

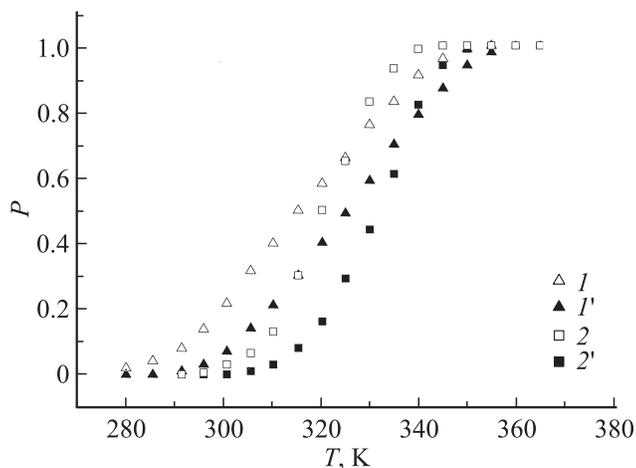
Пластическая деформация, выполненная с помощью прокатки синтезированных образцов, вызывает заметное повышение температуры фазового перехода металл–полупроводник. Известно, что к повышению температуры фазового перехода в  $\text{VO}_2$  приводит упругое гидростатическое сжатие [1], поэтому можно сделать вывод о том, что прокатка приводит к появлению в пленке именно упругих напряжений сжатия. Мы не будем рассматривать механизм возникновения этих напряжений, так как процесс пластической деформации в такой композитной системе достаточно сложен и требует учета кроме всего прочего наличия пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая, безусловно, возникает на поверхности подложки в процессе синтеза, проходящего в атмосфере кислорода при температуре примерно  $400^\circ\text{C}$ . При небольших деформациях результатом прокатки, по-видимому, является вдавливание непластичной при выбранных температурах пленки диоксида ванадия в „мягкую“ подложку. При толщине подложки порядка 1 мм для этого достаточно деформации  $\epsilon \approx 0.01\%$ . При таких величинах  $\epsilon$  в пленке, по-видимому, уже достигается и предельная упругая деформация, которая определяется пределом текучести алюминия и соотношением упругих модулей всех материалов, составляющих образец. Поэтому увеличение степени пластической деформации практически не приводит к дальнейшему смещению петли гистерезиса (рис. 2). Поскольку деформация прокаткой сопровождается увеличением площади подложки, кроме процесса вдавливания пленки необходимо учитывать пластическое течение подложки в плоскости пленки.

Влияние возникших в результате пластической деформации упругих напряжений будет сказываться на стадии зародышеобразования. Они будут приводить к увеличению степени перегрева или переохлаждения, необходимого для образования критического зародыша, в том случае, когда эти напряжения будут иметь такой же знак, как и напряжения, которыми сопровождается фазовое превращение. Упругая деформация сжатия повышает температуру фазового перехода в каждом зерне, составляющем пленку, а с точки зрения модели [8] наличие такой деформации должно приводить к сдвигу всех „элементарных“ петель в сторону более высоких температур. Естественно, что в эту сторону должна сдвинуться и суммарная петля гистерезиса. Именно это и наблюдается в нашем эксперименте. Для различных зерен (в зависимости от их размера и кристаллографической ориентации) температурное смещение будет

различным. Это и вызывает изменение формы петли гистерезиса. Хотя в целом эффектами анизотропии упругих констант в рассматриваемом случае можно, по-видимому, пренебречь из-за нивелировки, связанной с поликристаллическостью тонкой пленки диоксида ванадия.

Низкая температура плавления алюминия позволяет провести отжиг с целью уменьшения возникших при деформации напряжений при сравнительно низких температурах, избежав тем самым изменения стехиометрии диоксида ванадия. Ранее [13] нами было показано, что до температур  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  подвижность ионов кислорода в решетке диоксида ванадия очень мала. Поэтому мы проводили отжиг деформированных образцов при температуре  $220^\circ\text{C}$  и давлении кислорода 0.1 Торг. После пятичасового отжига следовало охлаждение образцов со скоростью 50 К/ч. Результатом такого отжига было смещение петли гистерезиса в сторону низких температур примерно на 12 К, т.е. она смещалась почти до исходного положения. Повторная деформация образцов снова приводила к возникновению упругих напряжений, вызывающих смещение температурной зависимости  $P$  в сторону высоких температур на максимальную ( $\sim 20$  К) величину по сравнению с недеформированным состоянием. Таким образом, можно однозначно утверждать, что причина наблюдаемого нами эффекта стабилизации полупроводниковой фазы состоит в упругих напряжениях сжатия, которые появляются в пленке после деформации.

При пластической деформации, осуществляемой прокаткой образцов или их сжатием, происходит увеличение площади поверхности образца. т.е. в этом случае на поверхностные слои подложки и на пленку действуют напряжения всестороннего (в плоскости подложки) растяжения. Изгибом образцов на цилиндрической поверхности можно провести как пластическую деформацию растяжения области подложки, граничащей с пленкой, так и ее сжатие. Однако деформация при таком изгибе протекает лишь в одном направлении. В первом случае поверхность пленки становится выпуклой (положительная кривизна), а во втором случае — вогнутой (отрицательная кривизна). В первом случае деформация изгибом приводит к сдвигу исходной петли гистерезиса в сторону высоких температур. При этом температурная протяженность петли заметно увеличивается. Результат отрицательного изгиба образца представлен на рис. 4. Наблюдается сдвиг петли гистерезиса в сторону низких температур. Сравнительно небольшой сдвиг температурной области, в которой наблюдается фазовый переход, определяется, по-видимому, тем, что упругие напряжения растяжения создаются в образце, в котором напряжения такого знака уже возникли при фазовом переходе, закончившемся при комнатной температуре. Увеличение протяженности температурной области фазового перехода в случае изгиба связано не только с увеличением ширины петли гистерезиса, но и с заметным увеличением протяженности ветвей, составляющих ее. По-видимому, это связано с тем, что пластическая деформация при изгибе носила одноосный характер.



**Рис. 4.** Температурные зависимости относительной доли металлической фазы в тонкой пленке диоксида ванадия на алюминиевой подложке после (1, 1') и до (2, 2') отрицательного изгиба. 1, 2 — охлаждение, 1', 2' — нагрев.

Таким образом, в работе показано, что пластическая деформация подложки приводит к возникновению в пленке диоксида ванадия упругих напряжений. В зависимости от того, являются эти напряжения напряжениями сжатия или растяжения, наблюдается смещение температурной области фазового перехода в сторону высоких или низких температур соответственно. Использование пластичных подложек позволило еще раз отметить важнейшую роль, которую играют искажения кристаллической структуры в процессе изучаемого фазового перехода. Ранее даже высказывалась мысль, что механизм перехода различается для монокристаллов и пленок, причем при фазовом переходе в тонких пленках роль упругих напряжений гораздо важнее роли, которую играет электронная корреляция [14]. Действительно, фазовый переход в поликристаллических пленках диоксида ванадия лишь с некоторыми оговорками можно относить к переходу полупроводник–металл. Скачок электропроводности при фазовом переходе обычно не превышает трех порядков, и на температурной зависимости электропроводности металлической фазы не наблюдается с ростом температуры уменьшения проводимости, которое характерно для случая монокристаллов [1,2] и эпитаксиальных пленок диоксида ванадия [6,7,15]. Тем не менее следует отметить, что фазовый переход с характерным для переходов первого рода гистерезисом наблюдается даже в тех случаях, когда электропроводность образцов меняется всего в несколько раз. Меньший скачок проводимости при фазовом переходе в поликристаллических пленках, по-видимому, определяется несовершенством их структуры. Проводимость полупроводниковой фазы в таких пленках с развитой поверхностью выше, чем у монокристаллов, из-за большого вклада поверхностных уровней. Кроме того, и высокотемпературную фазу нельзя в таких

пленках отнести к металлам хотя бы по величине ее электропроводности.

В работе [16] на основании изучения электропроводности микрокристаллов диоксида ванадия показано, что форма петли гистерезиса кардинальным образом меняется при сорбировании их на кварцевой подложке. По двойному лучепреломлению авторы [16] судили о возникающих в подложке при фазовом переходе упругих деформациях. Таким образом, искажения решетки, возникающие на границе с подложкой, и для случая монокристалла оказывают решающее влияние на процесс фазового превращения в диоксиде ванадия. Можно еще отметить, что температура фазового перехода в  $\text{VO}_2$  существенно зависит от дефицита кислорода [1,4], наличия иновалентных примесей замещения [1] или такой примеси внедрения, как водород [17]. Во всех случаях образующиеся дефекты будут являться источниками внутренних упругих напряжений и вызывать дисторсию решетки, которую необходимо учитывать наряду с изменением электронных свойств диоксида ванадия.

На наш взгляд, приведенные выше факты, как и результаты представленной работы, свидетельствуют в пользу того, что переход металл–диэлектрик в случае  $\text{VO}_2$  представляет собой переход Пайерлса. Это в первую очередь структурный переход, при котором происходит удвоение параметра решетки, вызванное изменением валентности ванадия при сохранении степени окисления. Выигрыш же в свободной энергии при фазовом переходе может определяться электронной подсистемой, и важнейшую роль здесь, конечно, играет электрон–электронное взаимодействие [18]. Но для получения упомянутого выигрыша необходимо изменение структуры диоксида ванадия.

В работе показано, что простая модель [8] построения петли гистерезиса, характеризующей фазовый переход металл–полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия на алюминиевых подложках, достаточно хорошо объясняет эффекты, вызванные пластической деформацией образцов. Высказано предположение, что сильное влияние, которое оказывают упругие напряжения на ход фазового превращения, связано прежде всего с тем, что переход металл–диэлектрик в диоксиде ванадия является переходом Пайерлса.

Авторы выражают благодарность А.Н. Смирнову и А.Б. Певцову за предоставление спектров комбинационного рассеяния света в исследованных тонких пленках  $\text{VO}_2$ .

## Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnowski, E. Wolf. Vanadiumoxide. Akademie-Verlag, Berlin (1983). 252 p.

- [3] О.Б. Данилов, В.А. Климов, О.П. Михеева, А.И. Сидоров, С.А. Тульский, Е.Б. Шадрин, И.Л. Ячнев. *ЖТФ* **73**, 1, 79 (2003).
- [4] Р.А. Алиев, В.А. Климов. *ФТТ* **46**, 3, 515 (2004).
- [5] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **48**, 5, 874 (2006).
- [6] Y. Muraoka, Z. Hiroi. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 583 (2002).
- [7] Y. Muraoka, Y. Ueda, Z. Hiroi. *J. Chem. Phys. Solids* **63**, 965 (2002).
- [8] Т.Г. Ланская, И.А. Меркулов, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **20**, 6, 1201 (1978).
- [9] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). Т. 1. 806 с.
- [10] A.L. Roytburd, T.S. Kim, Quanmin Su, J. Slutsker, M. Wuttig. *Acta Mater.* **46**, 5095 (1998).
- [11] P. Jin, S. Nakaо, S. Tanemura, T. Bell, L.S. Wielunski, M.V. Swain. *Thin Solid Films* **343–344**, 134 (1999).
- [12] V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdykov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2127 (2001).
- [13] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.А. Климов, В.М. Лебедев, С.Е. Никитин, Е.И. Теруков, Е.Б. Шадрин. *ЖТФ* **75**, 6, 81 (2005).
- [14] B. Felde, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, M. Werling. *Thin Solid Films* **305**, 61 (1997).
- [15] В.Н. Андреев, В.А. Климов, Ф.А. Чудновский. *Письма в ЖЭТФ* **60**, 9, 637 (1994).
- [16] J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. de Leon, L. Ouyang, H. Park. *Nano Lett.* **6**, 2313 (2006).
- [17] В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов. *ФТТ* **49**, 2209 (2007).
- [18] В.Ф. Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах*. Физматлит, М. (2003). 175 с.