

10,11

Роль адгезии при фазовом переходе металл-полупроводник в поликристаллических пленках диоксида ванадия

© В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан

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

E-mail: vn.andreev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2013 г.)

Травление тонких поликристаллических пленок диоксида ванадия в парах плавиковой кислоты позволило выявить существенное влияние степени адгезии на температурное положение и форму петли гистерезиса отражательной способности. Установлено, что в тех случаях, когда подложкой служит кремний, травление при комнатной температуре сопровождается внедрением водорода в тонкие пленки диоксида ванадия.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

1. Введение

В свободных от механических напряжений монокристаллах чистого диоксида ванадия (VO_2) при охлаждении ниже $T_c = 340$ К наблюдается структурный переход из металлической тетрагональной фазы (R -фаза) в полупроводниковую моноклинную фазу ($M1$ -фаза) [1,2]. Этот переход носит мартенситный характер и сопровождается резким изменением электрических и оптических свойств кристаллических образцов. Вблизи T_c температурные зависимости этих свойств имеют вид петли гистерезиса, что характерно для фазовых переходов первого рода в твердых телах. Ширина петли гистерезиса для монокристаллов, как правило, не превышает двух-трех градусов. В этом случае удельная электропроводность R -фазы превышает моттовский предел и, что и типично для металла, уменьшается с ростом температуры. Однако низкая подвижность носителей не позволяет рассматривать тетрагональный VO_2 в качестве классического металла [3–5]. Не является классическим полупроводником и низкотемпературная моноклинная фаза диоксида ванадия. В [6] нами показано, что ниже 340 К температурная зависимость электропроводности этой фазы лучше всего описывается прыжками поляронов малого радиуса.

Макроскопические образцы диоксида ванадия из-за возникающих при фазовом переходе напряжений разрушаются, поэтому для практического использования пригодны либо микрокристаллы VO_2 , либо тонкие поликристаллические пленки. Последние находят применение, например, в качестве рабочих элементов ограничителей лазерного излучения и среды для записи оптической информации [1,7–9]. Такое применение основано на том, что в сильно неравновесных условиях, например при воздействии на пленку лазерных импульсов, фазовый переход в диоксиде ванадия осуществляется за рекордно короткое время (~ 100 fs) [10]. Также имеются перспективы создания на основе тонких пленок VO_2 термохромных окон.

Фазовый переход в диоксиде ванадия чрезвычайно чувствителен к упругим напряжениям, вызывающим небольшие изменения параметров кристаллической решетки. Роль напряжений особенно велика при рассмотрении фазового перехода в тонких пленках [11–14]. Упругие деформации могут возникать в процессе синтеза эпитаксиальных пленок за счет различия параметров решетки подложки и пленки, а также при их охлаждении от температуры синтеза за счет различия коэффициентов температурного расширения (КТР) VO_2 и материала подложки. В поликристаллических пленках к таким деформациям может привести также сильная анизотропия КТР самого диоксида ванадия. Важную роль играют и те упругие деформации, которые сопровождают фазовое превращение и возникают вследствие различия кристаллических структур полупроводниковой и металлической фаз. В [15,16] сделан вывод о том, что вообще процесс фазового перехода металл–полупроводник в диоксиде ванадия контролируется упругими напряжениями.

Следует еще раз подчеркнуть роль, которую играет подложка. С одной стороны, именно наличие подложки, точнее, наличие сил сцепления между материалами подложки и пленки предохраняет последнюю от разрушения при циклических фазовых переходах. С другой стороны, наличие подложки кардинальным образом меняет ход температурных зависимостей электрических и оптических свойств диоксида ванадия. Очень ярко это продемонстрировано в [17,18], где показано, что температурное положение и форма петли гистерезиса электропроводности микростержней из диоксида ванадия в результате адгезии их на подложке резко меняются. Например, температурная область сосуществования металлической и полупроводниковой фаз увеличивается с одной десятой градуса до нескольких десятков градусов, а ширина петли гистерезиса также увеличивается на порядок.

Петли гистерезиса электрических и оптических свойств тонких поликристаллических пленок как раз и отличаются от аналогичных зависимостей, полученных

для монокристаллов, своей протяженностью. Очевидно, что и в этом случае очень большую роль могут играть напряжения, возникающие на границе подложка–пленка.

В настоящей работе с помощью избирательного химического травления синтезированных нами поликристаллических пленок диоксида ванадия показано, как даже временное изменение адгезии, т.е. степени сцепления пленки с подложкой сказывается на температурных зависимостях отражательной способности пленок VO_2 .

2. Эксперимент

Тонкие пленки стехиометрического диоксида ванадия были синтезированы методом лазерного напыления из металлического V (99.9%) в атмосфере кислорода при температуре 750–900 К [4]. В качестве подложек использовались Si (111) и (100), плавный кварц (SiO_2) и слюда (толщиной 0.06 мм). Толщина пленок варьировалась в интервале 30–150 нм.

За фазовым переходом следили по изменению отражательной способности исследуемых пленок на длине волны $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$. Простая математическая обработка позволяла построить температурные зависимости доли, которую составляла в пленке тетрагональная металлическая фаза. Фазовое состояние пленки контролировалось по спектрам комбинационного рассеяния света, которые регистрировались при комнатной температуре на микрорамановском спектрографе HORIBA JY MRS 320 с разрешением лучше 1 cm^{-1} .

Для изменения степени адгезии, а также для полного отделения пленки от подложки с дальнейшим переносом ее на другую подложку применялось травление образцов в парах HF (чда). Травление проводилось при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости доли металлической тетрагональной фазы P в пленках диоксида ванадия на подложках из плавного кварца и слюды. Травление в парах плавиковой кислоты в обоих случаях приводит примерно к одинаковым последствиям: изменению температур начала фазового превращения как при охлаждении, так и при нагревании и существенному (в 1.5–2 раза) расширению петли гистерезиса.

В процессе охлаждения исходных образцов (зависимости 1 и 2 на рис. 1, 2) заметная часть тетрагональной фазы превращается в моноклинную уже при температурах выше T_c . Для пленки на кварцевой подложке эта доля составляет $\sim 40\%$, а для пленки на слюде $\sim 8\%$. Единственной причиной, по которой фазовое превращение при охлаждении стехиометрического диоксида ванадия может начаться при температуре, превышающей T_c , являются упругие напряжения, возникшие в процессе

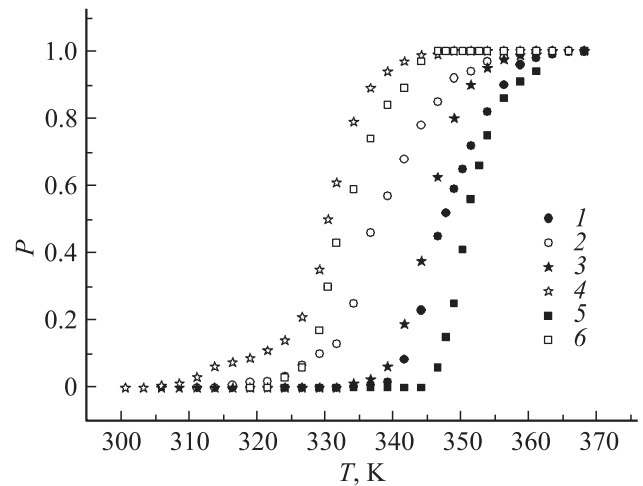


Рис. 1. Температурные зависимости доли металлической фазы P в пленке VO_2 , синтезированной на подложке из плавного кварца. Толщина пленки 140 нм. 1, 2 — до травления, 3, 4 — после травления в парах HF, 5, 6 — после переноса пленки на подложку из слюды. 1, 3, 5 — нагрев, 2, 4, 6 — охлаждение. Время травления 1 мин.

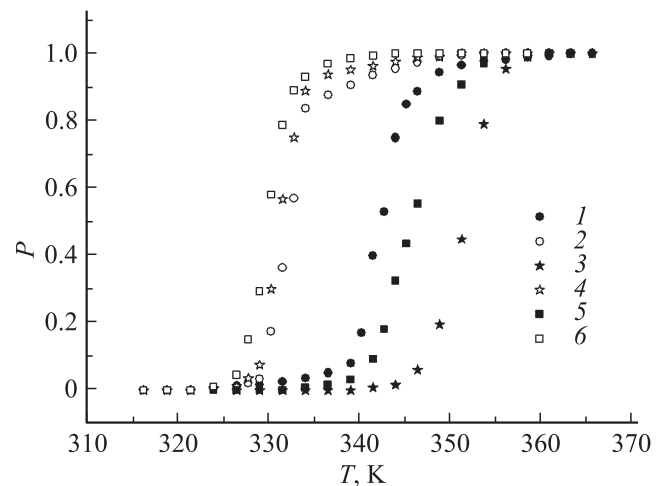


Рис. 2. Температурные зависимости доли металлической фазы P в пленке VO_2 , синтезированной на подложке из слюды. Толщина пленки 140 нм. 1, 2 — до травления; 3, 4 — сразу после травления в парах HF; 5, 6 — повторное измерение температурной зависимости. 1, 3, 5 — нагрев, 2, 4, 6 — охлаждение. Время травления 1 мин.

синтеза. Частично их появление на межзеренных границах вызывается анизотропией КТР диоксида ванадия. Согласно [16], величина коэффициента линейного расширения VO_2 вдоль оси c_R составляет $25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а вдоль оси a_R — лишь $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Но в основном напряжения возникают из-за различия КТР пленки и подложки. Чем оно больше, тем большие напряжения возникают в процессе охлаждения от температуры синтеза. Наибольшего значения эти различия достигают для пленок диоксида ванадия, синтезированных на под-

ложках из плавленного кварца, КТР которого составляет всего $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, то есть на порядок меньше, чем у диоксида ванадия вдоль оси a_R . Возникновение напряжений на границе подложки и микрокристаллов диоксида ванадия плоской и стержнеобразной формы рассмотрено в [15–18]. Для поликристаллической пленки точные расчеты практически невозможны, но очевидно, что из-за меньшего значения КТР кварцевого стекла в пленке диоксида ванадия при охлаждении должны наблюдаться напряжения растяжения. Частично эти напряжения могут релаксировать либо путем скольжения на границе подложка-пленка, либо путем образования микротрещин. Нужно заметить, что растяжения в направлениях c_R и a_R изменяют температуру фазового перехода в противоположные стороны. Поэтому в поликристаллической пленке могут присутствовать зерна как с повышенной, так и с пониженной по отношению к T_c температурой фазового перехода.

Избирательное вытравливание подложки на ее границе с пленкой должно приводить к релаксации и перераспределению напряжений, которые существовали в пленке и подложке при температуре травления. Эти напряжения складываются из напряжений, возникших при синтезе, и напряжений, сопровождавших фазовый переход. Последние также носят анизотропный характер, так как при охлаждении ниже T_c ось c увеличивается примерно на 1%, а оси a и b уменьшаются примерно на 0.5%. Это приводит к тому, что при фазовом переходе из R -фазы в фазу $M1$ наблюдается уменьшение объема на $\sim 0.044\%$ [2].

Действительно, практически во всех случаях, представленных на рисунках, после травления в парах HF происходит смещение температурной области сосуществования фаз, полученной при охлаждении образцов, в сторону низких температур. Например, для пленки на кварцевой подложке после травления упомянутая выше доля металлической фазы при T_c уменьшается с 40 до 5% (зависимость 4 на рис. 1).

Примерно к такому же эффекту приводит и полное отделение пленки от исходной подложки с последующим переносом ее на другую подложку [19]. Зависимости 5 и 6 на рис. 1 иллюстрируют результат переноса пленки с кварцевой подложки на подложку из слюды.

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния света исследованных пленок. В значительной степени они совпадают со спектром для стехиометрического монокристалла VO_2 , что свидетельствует о том, что влияние подложки в данном случае невелико. Тем не менее наблюдается появление новых и смещение некоторых известных линий. Например, линия 180 cm^{-1} в пленке, синтезированной на слюде, слегка сдвинута. Это может быть проявлением того, что в этом образце присутствует избыток кислорода [20].

Кроме того, в спектрах пленок появляется линия 570 cm^{-1} , которая отсутствует и в спектре монокристалла диоксида ванадия, и в спектрах подложек из кварца и слюды, а линия 603 cm^{-1} также сдвинута. Возможно, это

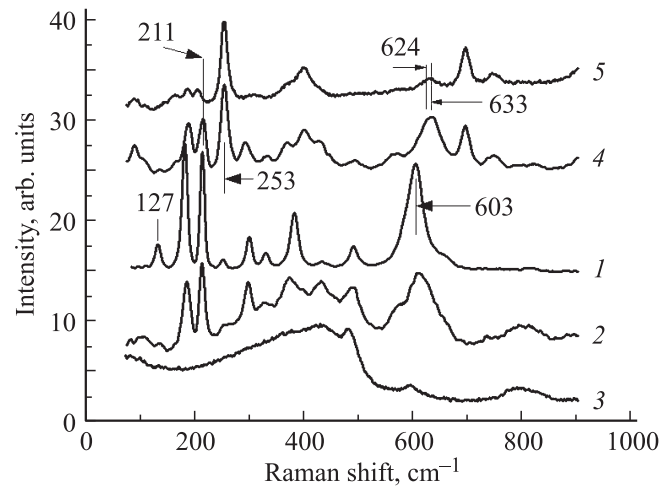


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света: 1 — монокристаллом диоксида ванадия, 2 — пленкой VO_2 на кварцевой подложке, 3 — подложкой из плавленного кварца, 4 — пленкой VO_2 на подложке из слюды, 5 — подложкой из слюды. Толщины пленок $\sim 150 \text{ nm}$, длина волны лазера $0.63 \mu\text{m}$.

свидетельствует о присутствии в пленках при комнатной температуре других диэлектрических фаз диоксида ванадия $M2$ и T [21]. Нужно сказать, что травление в парах фтористого водорода не приводило к заметному изменению спектров комбинационного рассеяния света.

Во время травления образцов в парах фтористого водорода силы сцепления подложки и пленки ослабевают или даже полностью исчезают, что приводит к растрескиванию пленки, которому уже не препятствуют эти силы, на области с линейными размерами порядка $100 \mu\text{m}$. После переноса образцов на воздух и последующей регистрации температурных зависимостей отражательной способности происходит восстановление адгезии. Процесс первого после травления фазового превращения при нагреве от комнатной температуры также может сопровождаться перераспределением напряжений в пленке и подложке. Это приводит к тому, что первая петля гистерезиса, полученная после травления, отличается от всех последующих. Заметно этот эффект проявился в наших экспериментах для пленок VO_2 , синтезированных на гибких подложках из слюды (зависимости 3–6 на рис. 2).

Скорее всего, при избирательном вытравливании границы между пленкой и подложкой парами HF ни размеры кристаллических зерен, составляющих пленку, ни распределение зерен по размерам не изменяются. Этот вывод следует из того факта, что при травлении остаются нетронутыми межзеренные границы. Таким образом, и смещение температур начала фазового превращения при охлаждении и нагревании, и увеличение ширины петли гистерезиса являются следствием временного уменьшения или даже полного исчезновения сил сцепления диоксида ванадия с подложкой.

В [22] на основании простых термодинамических выкладок, основанных на классической теории зародышеобразования, нами было показано, что для случая достаточно мелких зерен, составляющих поликристаллическую пленку диоксида ванадия, решающим фактором, определяющим и ширину, и температурное положение петли гистерезиса, вероятно, служат напряжения, сопровождающие фазовый переход. При этом существенной является возможность релаксации этих напряжений, которая может зависеть и от размера зерен. Нередко (например, в [23–25]) при рассмотрении зависимости ширины петли гистерезиса от размера зерен предполагается, что основным фактором, влияющим на ширину петли гистерезиса, является количество дефектов в зерне (точечных дефектов и дислокаций), которые облегчают зародышеобразование новой фазы. Такой подход, безусловно, оправдан, но очевидно, что в экспериментах, которые представлены в настоящей работе, количество дефектов в зернах не меняется, а ширина петли гистерезиса заметно увеличивается. Если гетерогенное зародышеобразование на точечных и линейных дефектах и влияет на ширину петли, то оно не является единственным и определяющим фактором. На наш взгляд, дефектами, облегчающими зарождение новой фазы, в данном случае являются прежде всего двумерные дефекты, т.е. границы зерен, на которых аккомодируют объемные изменения, или границы доменов внутри зерен.

Остановимся отдельно на результатах, полученных для пленок VO₂, синтезированных на кремниевых подложках. Они представлены на рис. 4 и 5. Существенная особенность травления в этом случае состоит в том, что оно сопровождается проникновением водорода в пленку диоксида ванадия. Дело в том, что кремний реагирует при комнатной температуре с парами фтористого водорода по реакции



Выделяющийся на границе между кремниевой подложкой и пленкой диоксида ванадия атомарный водород интенсивно входит в пленку и вызывает последствия, аналогичные тем, которые мы наблюдали в [26–28] при вхождении водорода в диоксид ванадия из водных растворов спиртов. Это прежде всего повышение электропроводности пленок и понижение температуры фазового перехода. В отличие от реакции дегидрогенизации водного раствора глицерина, которая при температурах ниже 330 К идет только в присутствии катализатора (пленка платины толщиной ~ 5 nm), реакция кремния с парами фтористого водорода идет с заметной скоростью уже при 290 К.

На рис. 4 и 5 температурные зависимости 3 и 4 получены для пленок, которые для удаления водорода, вошедшего при травлении, предварительно в течение 15 min отжигались при температуре 390 К. Видно, что для достаточно толстых пленок также наблюдается

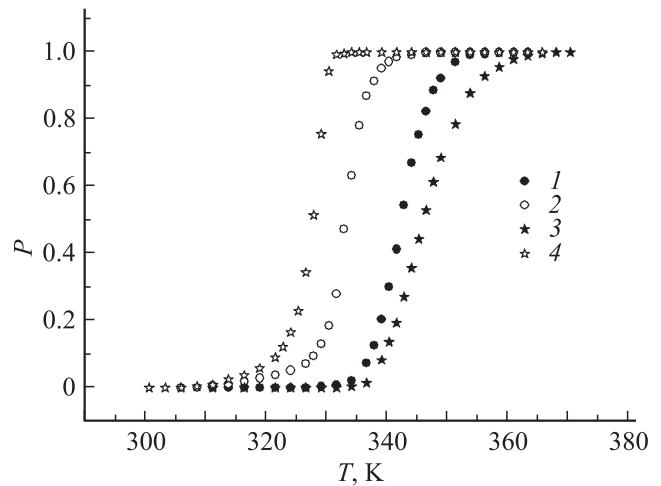


Рис. 4. Температурные зависимости доли металлической фазы P в пленке VO₂, синтезированной на подложке из Si (111). Толщина пленки 150 nm. 1, 2 — до травления, 3, 4 — после травления в парах HF. 1, 3 — нагрев, 2, 4 — охлаждение. Время травления 30 s.

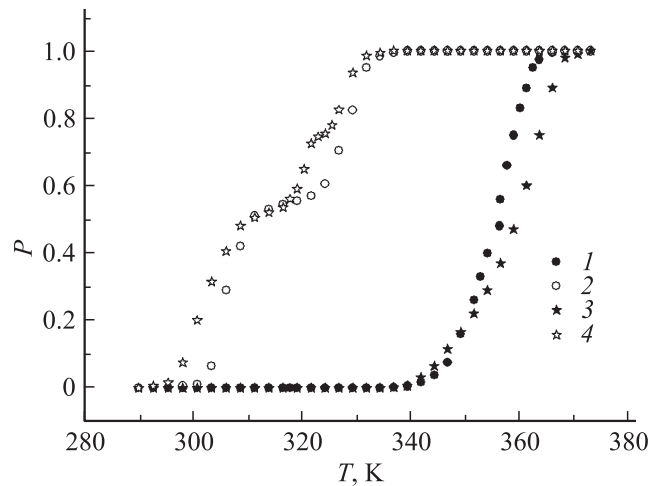


Рис. 5. Температурные зависимости доли металлической фазы P в пленке VO₂, синтезированной на подложке из Si (100). Толщина пленки 30 nm. 1, 2 — до травления, 3, 4 — после травления в парах HF. 1, 3 — нагрев, 2, 4 — охлаждение. Время травления 30 s.

значительное увеличение ширины петли гистерезиса, связанное с изменением адгезии (рис. 4).

Что касается тонких (~ 30 nm) пленок (рис. 5), то в исходном состоянии характерной для них является широкая петля гистерезиса со ступенькой на „охлаждающей“ ветви. Подобные ступеньки наблюдались не только нами [22,27], но и другими авторами, например недавно в [29]. Возможным объяснением появления такой ступеньки может служить специфическое распределение зерен по размерам с двумя максимумами, которое иногда наблюдается экспериментально [30]. В связи с этим следует обратить внимание на появление допол-

нительной ступеньки на температурных зависимостях, полученных после процедуры травления образцов в парах HF (кривая 4 на рис. 5). Иногда появляются даже две новые ступеньки. Поскольку в результате травления меняется только степень сцепления диоксида ванадия с подложкой, а размер зерен и их распределение по размерам не изменяются, нужно признать, что приведенное выше объяснение, учитывающее только размерный эффект, едва ли справедливо. Вероятно, как и в случае микростержней [17], появление ступенек на температурных зависимостях в нашем случае также связано с формированием и перестройкой полей упругих напряжений в пленке и подложке. Представляется разумным, что и в других случаях, когда на температурных зависимостях наблюдаются ступеньки (например, для случая диоксида ванадия, синтезированного в опаловой матрице [31]), их появление нельзя объяснять без учета упругих напряжений — как сопровождающих процесс синтеза образцов, так и возникающих при структурном фазовом переходе.

4. Заключение

В работе показано, что избирательное травление поликристаллических пленок диоксида ванадия, изменяя степень сцепления их с подложкой, приводит к увеличению ширины петли гистерезиса отражательной способности. В результате травления меняется и температурное положение петли гистерезиса. На температурных зависимостях, полученных для пленок толщиной менее 30 nm, после травления появляются дополнительные ступеньки. Все это служит подтверждением того, что процесс фазового перехода металл–полупроводник в диоксиде ванадия контролируется упругими напряжениями. Использована методика переноса изучаемых пленок с одной подложки на другую.

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. Bruckner, H. Oppermann, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnowski, E. Wolf. Vanadiumoxide. Akademie-Verlag, Berlin (1983). 252 p.
- [3] P.B. Allen, R.M. Wentscovitch, W.W. Schuls, P.C. Canfield. Phys. Rev. B **48**, 4359 (1993).
- [4] В.Н. Андреев, В.А. Климов, Ф.А. Чудновский. Письма в ЖЭТФ **19**, 9, 63 (1993).
- [5] M.M. Qazilbash, K.S. Burch, D. Whisler, D. Shrekenhamer, B.G. Chae, H.T. Kim, D.N. Basov. Phys. Rev. B **74**, 205 118 (2006).
- [6] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2146 (2007).
- [7] O.B. Danilov, V.P. Belousov, I.M. Belousova. Proc. SPIE **3263**, 124 (1998).
- [8] 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).
- [9] А.А. Бугаев, А.Б. Ваньков, В.А. Лукошкин. ФТТ **29**, 2710 (1987).
- [10] A. Cavalleri, Cs. Toth, G.W. Siders, J.A. Squier. Phys. Rev. Lett. **87**, 23, 237 401 (2001).
- [11] B. Felde, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, M. Werling. Thin Solid Films **305**, 61 (1997).
- [12] Y. Muraoka, Z. Hiroi. Appl. Phys. Lett. **80**, 583 (2002).
- [13] Y. Muraoka, Y. Ueda, Z. Hiroi. J. Chem. Phys. Solids **63**, 965 (2002).
- [14] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **53**, 538 (2011).
- [15] A. Tselev, E. Strelkov, I.A. Luk'yanchuk, J.D. Budai, J.Z. Tischler, I.N. Ivanov, K. Jones, R. Proksch, S.V. Kalinin, A. Kolmakov. Nano Lett. **10**, 2003 (2010).
- [16] A. Tselev, I.A. Luk'yanchuk, I.N. Ivanov, J.D. Budai, J.Z. Tischler, E. Strelkov, K. Jones, A. Kolmakov, S.V. Kalinin. Nano Lett. **10**, 4409 (2010).
- [17] J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. de Leon, L.Ouyang, H. Park. Nano Lett. **6**, 2313 (2006).
- [18] J. Wei, Z. Wang, W. Chen, D.H. Cobden. Nature Nanotechnol. **4**, 420 (2009).
- [19] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. Письма в ЖТФ **39**, 12, 57 (2013).
- [20] J.S. Parker. Phys. Rev. B **42**, 3, 3164 (1990).
- [21] E. Strelkov, A. Tselev, I. Ivanov, J.D. Budai, J. Zhang, J.Z. Tishler, I. Kravchenko, S. Kalinin, A. Kolmakov. Nano Lett. **12**, 6198 (2012).
- [22] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Шадрин. ФТТ **48**, 874 (2006).
- [23] R. Lopez, L.A. Boahter, T.E. Haynes, L.C. Feldman, R.F. Haglund, jr. Phys. Rev. B **65**, 224 113 (2002).
- [24] E.U. Donev, R. Lopez, L.C. Feldman, R.F. Haglund, jr. Nano Lett. **10**, 702 (2009).
- [25] K. Appavoo, D.Y. Lei, Y. Sonnefraud, B. Wang, S.T. Pantelides, S.A. Maier, R.F. Haglund, jr. Nano Lett. **12**, 780 (2012).
- [26] В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2209 (2007).
- [27] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **52**, 557 (2010).
- [28] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **54**, 562 (2012).
- [29] S. Lysenko, A. Rua, F. Fernandes, H. Liu. J. Appl. Phys. **105**, 043 502 (2009).
- [30] В.А. Климов, И.О. Тимофеева, С.Д. Ханин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, З.Ф. Сильва-Андрате. ЖТФ **72**, 9, 67 (2002).
- [31] Е.Б. Шадрин, Д.А. Курдюков, А.В. Ильинский, В.Г. Голубев. ФТП **43**, 1, 110 (2009).