

05:07

Лазерная модификация атомной структуры аморфного пентаоксида ванадия

© А.Б. Черемисин, С.В. Логинова, П.П. Борисков, А.А. Величко,
А.Л. Пергамент, В.В. Путролайн

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск
E-mail: boriskov@psu.karelia.ru

Поступило в Редакцию 23 июля 2010 г.

Представлены результаты рентгенографического исследования лазерно-индуцированной модификации аморфных пленок пентаоксида ванадия (ПОВ), синтезированного методом импульсного лазерного осаждения. Показано, что при невысоких дозах УФ-излучения (до 75 mJ/cm^{-2}) в пленках происходит изменение характера ближнего упорядочения по сравнению с исходным состоянием аморфного ПОВ. Это изменение может объяснить большую энергию сублимации и рост плазмохимической стойкости модифицированных пленок.

Многие переходные металлы, проявляя переменную валентность в соединении с кислородом, образуют оксиды, обладающие широким спектром физических свойств. В свою очередь, образуя целый ряд фаз, оксиды переходных металлов (ОПМ), как правило, обладают высокой чувствительностью к фотонным и корпускулярным воздействиям. Возможности селективного, т.е. управляемого, воздействия на ОПМ с целью модификации физико-химических свойств открывают перспективы прикладного значения этих материалов, например в плане поиска новых высокоэффективных фоточувствительных сред для записи оптической информации [1], или создания на их основе фото- или электронорезистов для субмикронной литографии [2].

Обычно модификацию свойств ОПМ под воздействием лазерного излучения связывают с двумя процессами: кристаллизации изначально аморфных пленок и (или) частичного восстановления оксида, путем экстракции кислорода из пленки [2,3], причем дозы для инициации структурного и фазового превращений в таких процессах не превышают $\sim 1-10 \text{ mJ/cm}^2$ [2]. Но если отсутствует существенное восстановление

окисла при лазерном воздействии, то в ОПМ могут быть структурно-фазовые превращения, отличные от кристаллизации и восстановления. Наличие таких состояний в аморфных материалах, известное под общим названием полиаморфизм, наблюдается в целом ряде соединений, в том числе и в тетраэдрически координированных оксидах [4,5].

В данной работе представлены результаты рентгенографического исследования лазерно-индуцированной модификации атомной структуры аморфных пленок ПОВ, синтезированных методом импульсного лазерного осаждения (the pulse laser deposition (PLD)).

Синтез аморфных V_2O_5 пленок (100 nm) на стеклянных подложках был осуществлен методом PLD на основе KrF эксимерного лазера ($\lambda = 248$ nm, Lambda Physic 300) с длительностью импульса 20 ns. В качестве мишени использовалась таблетка ПОВ, приготовленная следующим способом: размельченный дополнительно к заводскому размельчению порошок (99.9%-ной чистоты V_2O_5) спрессовывался в таблетку диаметром 27 mm при давлении 350 kg/cm², далее таблетка отжигалась в кислородной атмосфере при температуре 650°C в течение 10 h и подвергалась воздействию импульсного лазерного излучения. Плотность энергии лазерного импульса на поверхности V_2O_5 мишени по приблизительным оценкам составляла $2-4$ J/cm⁻². Распыление мишени выполнялось на установке с безмасляной откачкой газа турбомолекулярным насосом, обеспечивающим вакуум не хуже 10^{-6} Torr. Напыление пленок проводилось при комнатной температуре подложек и давлении кислорода в рабочей камере $5 \cdot 10^{-2}$ Torr, время напыления составляло 20 h при расстоянии между мишенью и подложкой 95 mm. Модификация аморфных пленок осуществлялась тем же KrF эксимерным лазером при воздействии единичного импульса (75 mJ/cm⁻²).

Сразу после экспозиции поверхность пленки темнела, изменяя цвет с желтого на темно-коричневый. Тем не менее измеренное энергетическое положение края собственного поглощения оставалось постоянным в процессе модификации и составляло ~ 2.6 eV, что соответствует стехиометричному V_2O_5 [6].

Рентгенографирование исходной и модифицированной пленок, а также подложки (стекло), проводилось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3.0 на MoK_α -излучении в интервале углов от 5 до 60° в асимметричной геометрии [7]. Образец устанавливался под углом 5° .

По методике, описанной в [7], из рентгенограммы пленки, не отделенной от подложки, был вычтен вклад, вносимый подложкой, и, таким

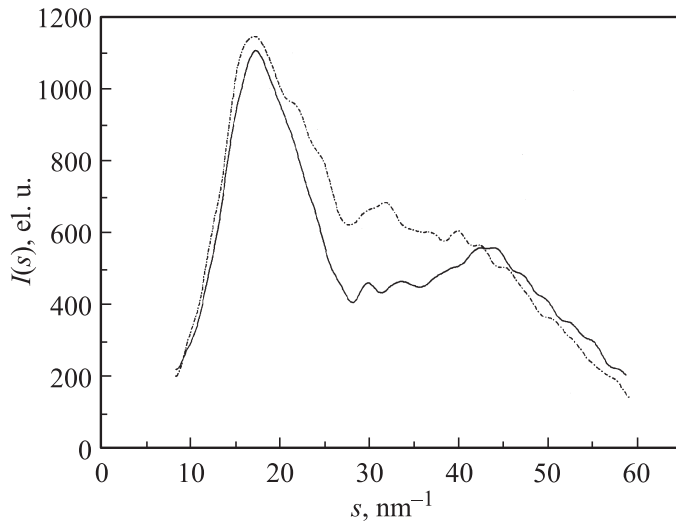


Рис. 1. Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ для исходной (прерывистая линия) и модифицированной (сплошная линия) аморфных пленок.

образом, была получена рентгенограмма самой пленки. Дальнейшая нормировка экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ (рис. 1), расчет кривых s -взвешенных интерференционных функций и вычисление кривых распределения парных функций $D(r)$ (рис. 2) были выполнены по апробированной методике [8,9].

Расчет характеристик ближнего порядка осуществлялся методом Финбака–Уоррена [8,9]. Задавая значения радиусов r_{ij} и размытий σ_{ij} координационных сфер, мы находили координационные числа N_{ij} методом наименьших квадратов (j нумерует атомы на i -й координационной сфере). В первом приближении в качестве исходных значений радиусов координационных сфер мы задавали значения r_{ij} , вычисленные для кристаллического ПОВ [10,11]. Затем r_{ij} и σ_{ij} подбирались методом последовательных приближений таким образом, чтобы степень несоответствия экспериментальной кривой распределения парных функций и кривой, теоретически рассчитанной по заданному набору r_{ij} , σ_{ij} и N_{ij} , составляла не более 4–5%.

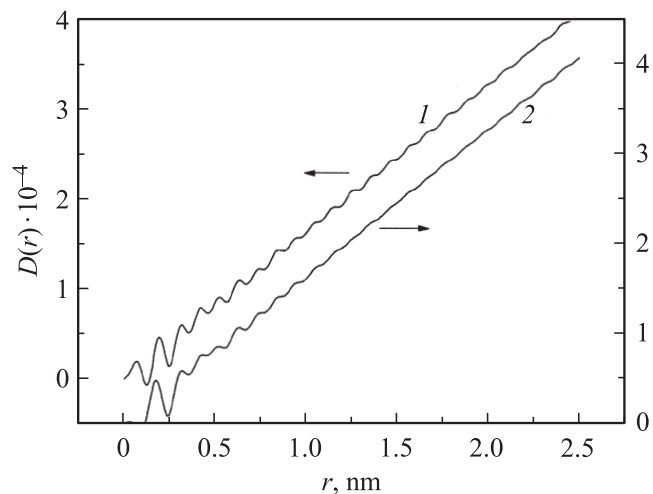


Рис. 2. Кривые парных функций $D(r)$ для исходной (1) и модифицированной (2) аморфных пленок.

Вид кривых распределения интенсивности рассеяния (рис. 1) позволяет утверждать, что исследуемые пленки до и после ультрафиолетового лазерного облучения аморфны. Осцилляции на кривой $D(r)$ исходной пленки затухают при значении $r \sim 2.4$ nm (рис. 2), а облученной — при $r \sim 1.2$ nm, что соответствует уменьшению в два раза размеров областей упорядоченного расположения атомов для модифицированного ПОВ.

Рассчитанные характеристики ближнего порядка (см. таблицу) показывают, что в исходной пленке четыре расстояния от иона ванадия до иона кислорода, соответствующие второй координационной сфере ($V-O^2$), оказываются более длинными по сравнению с пятым ($V-O^1$). В то время как для модифицированной пленки три расстояния до атома кислорода более короткие, чем два других ($V-O^2$). В целом модифицированная пленка имеет более сходные с кристаллическим ПОВ характеристики ближнего порядка, чем исходная. Радиусы координационных сфер модифицированной аморфной и кристаллической ПОВ практически совпадают, а их отличие связано с числом атомов на них: на первой координационной сфере модифицированного ПОВ

Сравнение рассчитанных характеристик ближнего порядка для исходной и модифицированной аморфных пленок с данными для кристаллического ПОВ

Тип сферы	Исходная пленка			Модифицированная пленка			Кристаллическая фаза ПОВ, рассчитанная по данным [10]	
	r_{ij} , nm	σ_{ij} , nm	N_{ij} , at.	r_{ij} , nm	σ_{ij} , nm	N_{ij} , at.	$r_{ij} \pm \Delta r_{ij}$, nm	N_{ij} , at.
V-O ¹	0.174	0.001	0.56 ± 0.06	0.170	0.000	3.11 ± 0.14	0.166 ± 0.009	2.0
V-O ²	0.196	0.001	4.30 ± 0.47	0.187	0.006	1.60 ± 0.07	0.188 ± 0.010	3.0
V-O ³	0.270	0.001	2.84 ± 0.31	0.259	0.000	2.47 ± 0.12	0.267 ± 0.022	2.95
V-V ¹	0.303	0.001	4.38 ± 0.48	0.300	0.010	3.75 ± 0.19	0.320 ± 0.018	3.98
V-V ²	0.372	0.035	10.64 ± 1.16	0.362	0.040	9.98 ± 0.48	0.358 ± 0.004	3.28

Разброс значений радиусов и размытий координационных сфер для исходной и модифицированной аморфных пленок: $\Delta r_{ij}^* \pm 0.001$ nm; $\Delta \sigma_{ij}^* = \pm 0.002$ nm.

располагаются ~ 3 атомов кислорода, тогда как для кристаллической фазы это число равно двум. Также для модифицированной пленки обнаружен недостаток кислорода на второй координационной сфере. Схему структурной модификации исходной пленки можно определить как перераспределение положения ионов кислорода в вершинах тетрагональных пирамид, когда под воздействием УФ разрываются V–O связи на второй координационной сфере, и часть атомов кислорода переходит на первую сферу, т.е. они смещаются ближе к ванадию. При этом радиусы координационных сфер в среднем уменьшаются (см. таблицу), а конфигурация ближнего упорядочения становится соответственно более плотной.

Расчет суммарного числа атомов на первой и второй координационных сферах дает значение для исходной и модифицированной пленок 4.86 и 4.7 соответственно, что ниже, чем в кристалле (5). Это значит, что в обеих пленках часть пирамид недостроена, а их число при модификации увеличивается. Также можно отметить, что в модифицированной пленке ПОВ наблюдалось небольшое уменьшение радиуса V–O³ сферы на 0.011 nm и числа атомов на этой сфере с 2.84 до 2.47. Таким образом, по сравнению с кристаллической фазой этот незначительный дефицит кислорода ($\sim 6\%$) все-таки имеет место в обеих аморфных пленках с тенденцией его увеличения для модифицированного ПОВ.

Проведенный анализ структуры тонких пленок оксида ванадия, полученных методом PLD, показал, что до и после УФ лазерной обработки исследуемые пленки аморфны, а химического восстановления материала до низших оксидов не происходит. Воздействие лазерного излучения сравнительно невысокой интенсивности на аморфный ПОВ приводит лишь к изменению характера ближнего упорядочения. Оно заключается в разрыве наиболее слабых V–O связей на второй координационной сфере (V–O²) и образованию новых, более коротких связей, соответствующих в модифицированной аморфной пленке первой координационной сфере V–O¹.

Ранее нами было показано [12], что лазерная модификация анодного аморфного ПОВ инициирует рост плазмохимической стойкости аморфного материала в процессах ионно-лучевого и плазменного травления. Образование более плотной конфигурации ближнего упорядочения при модификации может служить объяснением этой тенденции. По нашему мнению, аморфный ПОВ с такой конфигурации кислородных полиэдров

имеет большую энергию сублимации, т.е. более прочные V–O связи. Вопрос, является ли обнаруженная нами структурная модификация ПОВ полиаморфным фазовым переходом, требует дальнейшего исследования, в частности проведения спектроскопии КР, как это сделано, например, в [13].

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства РФ по науке и инновациям, ГК (№ 02.740.11.0395, № 02.740.11.51179), Федерального агентства РФ по образованию, ГК (П1156, П1220) и программы „Развитие научного потенциала высшей школы“, задание № 2.1.1./4978.

Список литературы

- [1] *Chudnovskii F.A., Pergament A.L., Shaefer D.A., Stefanovich G.B.J.* // Solid State Chemistry. 1995. V. 118. P. 417.
- [2] *Stefanovich G.B., Pergament A.L., Velichko A.A., Stefanovich L.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 4013.
- [3] *Smidth D.J., McCartney M.R., Bursill L.A.* // Ultramicroscopy. 1987. V. 23. P. 299.
- [4] *Pole P.H., Grandle T., Angell C.A., McMillan P.F.* // 1997. V. 275. P. 323.
- [5] *Greaves G.N., Meneau F., Sapelkin A.* // Nature Mat. 2003. V. 2. P. 622.
- [6] *Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я.* Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
- [7] *Алешина Л.А., Малиненко В.П., Фофанов А.Д.* // Заводская лаборатория. 1991. V. 57. N 2. P. 39.
- [8] *Finbak C., Borgen O.* // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. P. 829.
- [9] *Mozzi R.L., Warren B.E.* // J. Appl. Cryst. 1970. V. 3. P. 251.
- [10] *Beke S., Giorgio S., Körosi L., Nanai L., Marine W.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 4659.
- [11] *Aleshina L.A., Malinenko V.P., Phouphanov A.D., Jakovleva N.M.* // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 87. P. 358.
- [12] *Cheremisin A.B., Putrolaynen V.V., Velichko A.A., Pergament A.L., Kuldin N.A., Gishin A.M.* // Phys. Status Solidi. A. 2009. V. 206. P. 1484.
- [13] *Овсюк Н.Н., Горяйнов С.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 138.