

УДК 538.975

©1993

ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНКИ VO₂ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДЛОЖКИ ИЗ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА

С.Е.Никитин, И.А.Хахаев, Ф.А.Чудновский, Е.Б.Шадрин

Исследованы процессы экстракции-инъекции кислорода в пленке диоксида ванадия, приводящие к образованию или заполнению кислородных вакансий, с использованием подложки из суперионного проводника. Установлена возможность обратимого изменения величины удельного сопротивления полупроводниковой фазы (ρ_s) VO₂ при изменении направления переноса ионов кислорода через пленку. Обнаружено, что зависимости ρ_s от числа инжектированных и экстрагированных ионов имеют пороговый характер и обладают насыщением. При экстракции кислорода происходит сужение запрещенной зоны VO₂ и изменение параметров петли гистерезиса.

Исследования влияния дефицита кислорода на параметры фазового перехода полупроводник-металл (ФПМП) в диоксиде ванадия важны как для понимания природы примесных состояний в запрещенной зоне полупроводниковой фазы VO₂, так и для выяснения механизма локализации носителей в металлической фазе. Кроме того, представляет интерес механизм образования таких параметров петли температурного гистерезиса физических характеристик диоксида ванадия, как ширина петли и температурная протяженность фазового перехода.

Влияние дефицита кислорода на электрофизические характеристики VO₂ исследовалось достаточно широко. Так, в [1] изучалось влияние нестехиометрии в монокристаллах VO₂ на параметры гистерезиса удельного сопротивления; в [2-4] изучалось влияние соответственно электронной, ионной и протонной бомбардировки, приводящей к дефициту кислорода и структурным дефектам, на скачок сопротивления при ФПМП; в [5] изучалось влияние ультрафиолетового облучения. Общим результатом при всех вариантах изменения стехиометрии является значительное (до 100 раз) уменьшение удельного сопротивления полупроводниковой фазы VO₂ и уширение петли гистерезиса сопротивления. Кроме того, возможно понижение температуры перехода [2,4]. В указанных экспериментах наряду с легированием кислородными вакансиями происходило разрушение кристаллической решетки. В данной работе мы сделали попытку осуществить воздействие только на кислородную подсистему VO₂.

Исследовались электрические свойства пленок VO₂, концентрация кислорода в которых менялась с помощью транспорта кислорода через подложку из диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ). Это соединение является проводником по ионам кислорода O²⁻ в интервале

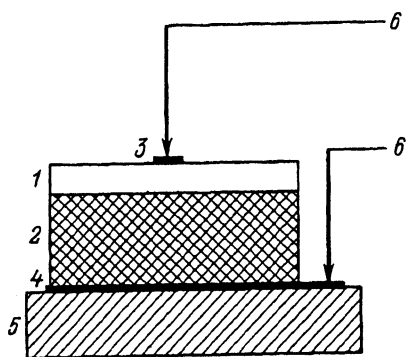


Рис. 1. Схема ячейки для экстракции/инъекции кислорода.

1 — пленка VO_2 ; 2 — подложка YSZ; 3, 4 — пористые серебряные электроды; 5 — изолирующее основание; 6 — пружинные контакты.

температур $300\text{--}1200^\circ\text{C}$ и давлениях кислорода $P > 10^{-7}$ мм рт.ст. [6,7], что позволяет использовать подложки из YSZ для избирательной инъекции/экстракции кислорода из нанесенных на них пленок оксидов.

Пленки диоксида ванадия толщиной $\approx 2000 \text{ \AA}$ были получены методом реактивного осаждения в аргово-кислородной атмосфере с использованием планарного магнетрона постоянного тока [8]. Для получения пленок использовалась мишень из металлического ванадия (99.99%) диаметром 56 мм и толщиной 2.6 мм. Давление газовой смеси в процессе напыления составляло $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. при соотношении парциальных давлений аргона и кислорода 10:1. Использовались подложки из стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) с размерами $10 \times 10 \times 1$ мм с ориентацией [200]. Полученные пленки имели скачок сопротивления при ФПМП $\rho_s/\rho_m \approx 7 \cdot 10^3$ (ρ_m — удельное сопротивление металлической фазы VO_2) и ширину петли гистерезиса $\Delta T \approx 5^\circ\text{C}$. Полученные величины ρ_s/ρ_m и ΔT указывают на то, что отклонение от стехиометрии VO_2 для полученных пленок не превышает 5% [8].

Ячейка для управления содержанием кислорода в пленке VO_2 (рис. 1) представляла собой пленку 1 на подложке YSZ 2. Образец был снабжен двумя пористыми серебряными электродами, нанесенными на пленку VO_2 (точечный контакт 3) и на обратную сторону подложки 4 [9]. Образец помещался на изолирующую пластину 5. Нагрев ячейки обеспечивался резистивным нагревателем. Задаваемая температура стабилизировалась с точностью 0.5°C . Внешняя разность потенциалов подводилась к образцу с помощью пружинных контактов 6. Особенность эксперимента заключалась в том, что инъекция и экстракция кислорода в пленку VO_2 проводились при относительно низкой температуре (270°C), когда можно пренебречь обычным окислением VO_2 на воздухе. Для подтверждения этого факта исходный образец отжигался на воздухе при температуре 270°C в течение 2 ч, что не приводило к изменениям формы гистерезиса, величины скачка сопротивления при ФПМП и значений сопротивления в полупроводниковой и металлической фазах. Поскольку скачок сопротивления и ширина петли гистерезиса весьма чувствительны к изменению стехиометрии VO_2 [1], то можно заключить, что при данной температуре существенного взаимодействия пленки с атмосферным кислородом не происходит.

Обмен кислородом происходит на границах раздела VO_2 –газ, VO_2 –YSZ и трехфазной границе YSZ–Ag–газ (поскольку электроды пористые).

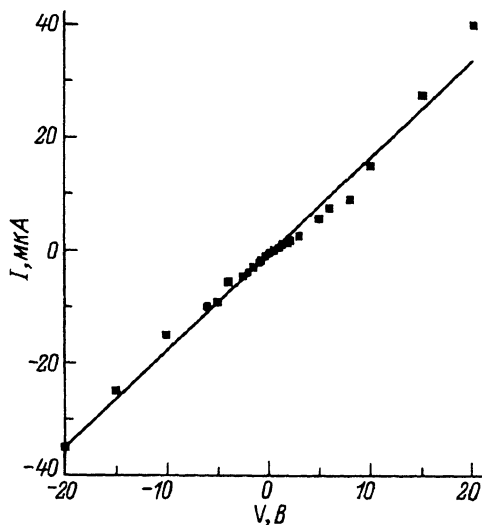


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика для тока ионов кислорода. Положительное направление тока соответствует инжекции кислорода в пленку VO_2 .

Когда на пленку VO_2 подан положительный потенциал, на отрицательном электроде (границе $YSZ-Ag$ -газ) происходит ионизация атмосферного кислорода [9]. Под действием внешнего поля ионы O^{2-} мигрируют через YSZ к пленке VO_2 . На границе $YSZ-VO_2$ ионы O^{2-} отдают избыточный отрицательный заряд и образуется атомарный кислород. Таким образом, вблизи границы $YSZ-VO_2$ возникает неравновесная концентрация кислорода и под действием градиента концентраций кислород диффундирует в пленку VO_2 , меняя ее стехиометрию.

При отрицательном потенциале на пленке VO_2 происходит обратный процесс.

Отметим, что при $T = 270^\circ C$ VO_2 находится в металлической фазе и электрическое поле внутри пленки равно нулю. Таким образом, приложенная разность потенциалов падает в основном внутри подложки из YSZ и движение кислорода в пленке VO_2 происходит только под воздействием градиента концентраций.

Для выяснения наличия потенциальных барьеров на описанных выше границах была исследована зависимость тока через структуру от приложенного напряжения (рис.2). За положительное направление принято наличие положительного потенциала на пленке VO_2 , что соответствует инжекции кислорода в пленку. Потенциал электрода 4 считается равным нулю.

В диапазоне напряжений до 10 В вольт-амперную характеристику можно с хорошей точностью считать линейной (т.е. пренебречь влиянием потенциальных барьеров на границах раздела).

Нами исследовалась зависимость скачка сопротивления при ФП и параметров петли гистерезиса от прошедшего через пленку заряда. Нужно отметить, что сопротивление металлической фазы не менялось в процессе экспериментов.

На рис. 3 приведены зависимости сопротивления полупроводниковой фазы R_s от времени t экстракции (кривая 1) и инжекции (кривая 2). Ток I через структуру при экстракции составлял 35 мкА, а при инжекции — 3 мкА. Таким образом, полный заряд, прошедший через пленку,

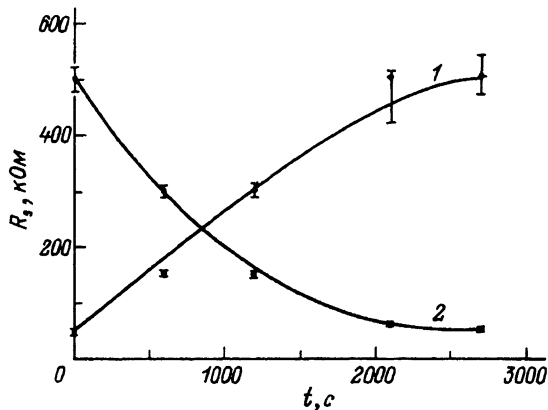


Рис. 3. Зависимости сопротивления полупроводниковой фазы R_s от длительности процесса.
 1 — экстракция, $I = 35$ мкА;
 2 — инжекция, $I = 3$ мкА.

определяется как $Q = It$. Зависимости $R_s(Q)$ выходят на насыщение, за которым следует разрушение образца.

Укажем, что эффект насыщения зависимости R_s от дозы воздействия наблюдался также в работе [5] при изучении влияния ультрафиолетового облучения на электрофизические свойства пленок VO_2 .

Нужно отметить, что изменения сопротивления пленки при экстракции/инжекции кислорода имеют обратимый характер (рис. 4, а, б). Однако возврат к исходной величине R_s требует переноса через пленку заряда, на порядок меньшего, чем заряд, необходимый для создания максимально достижимого дефицита кислорода.

Для объяснения разницы в величинах зарядов можно привести два соображения. Во-первых, поскольку инжекция производится в предварительно обедненную кислородом пленку, то при этом происходит заполнение кислородом пустых узлов, что является энергетически выгодным [5]. Во-вторых, в дополнение к указанному идет процесс доокисления атмосферным кислородом предварительно обедненной кислородом пленки.

Напротив, при экстракции кислорода необходимо, во-первых, преодолеть энергию связи кислорода в узле решетки (≈ 3 эВ) [5] и, во-вторых, противодействовать эффекту доокисления. Однако детальное рассмотрение этих процессов выходит за рамки данной работы.

Для определения энергии активации носителей в области собственной проводимости была исследована зависимость $\ln(\sigma) = f(1/T)$ (σ — проводимость пленки) для исходной пленки и пленки с максимально достижимым дефицитом кислорода. В интервале температур 220–330 К были получены значения энергии активации $E_g = 0.62 \pm 0.03$ эВ для исходной пленки и $E_g = 0.44 \pm 0.02$ эВ для пленки с дефицитом кислорода.

Таким образом, из результатов экспериментов можно сделать следующие выводы.

1. Низкотемпературный сдвиг начала перехода в металлическую фазу (рис. 4, а) мы, следуя [3], связываем с накоплением дефектов типа кислородных вакансий, обладающих донорными свойствами, что приводит к экранированию электронных корреляций, уменьшению ширины запрещенной зоны и, следовательно, уменьшению температуры, при которой начинается ее схлопывание.

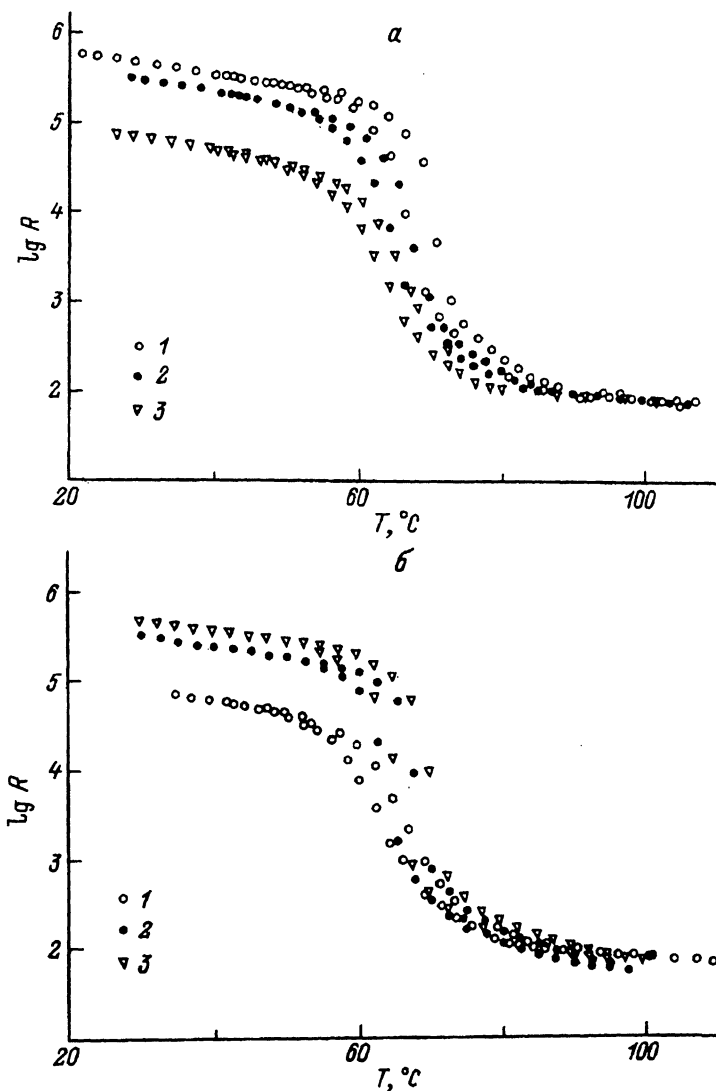


Рис. 4. Изменение формы петли гистерезиса сопротивления при экстракции и инъекции кислорода в пленке VO_2 .

a — экстракция, *б* — инъекция.

1 — петля гистерезиса перед началом процесса, 2 — после окончания.

2. Отсутствие уширения петли гистерезиса при легировании пленки кислородными вакансиями (рис. 4) (в отличие от результатов [2-5]), по всей видимости, связано с тем, что при описанной технике экстракции кислорода при относительно низкой температуре (270°C) не происходит заметного нарушения кристаллической структуры пленки.

3. Изменение содержания кислорода описанным выше способом возможно в ограниченных пределах, причем в максимально обедненной кислородом пленке сохраняется значительный скачок сопротивления (рис. 4).

4. Зависимость сопротивления полупроводниковой фазы от прошедшего через пленку заряда, с одной стороны, имеет пороговый характер, а с другой стороны, обладает насыщением, за которым следует разрушение образца. Как пороговые величины зарядов, так и величины зарядов, приводящие к одинаковым по величине изменениям R_s , отличаются в 10 раз для процессов экстракции и инжекции.

Так, при экстракции кислорода пороговый ток составлял 10 мкА, а при инжекции величина порогового тока составляла 1 мкА. Процессы экстракции и инжекции производились при величинах токов 35 и 3 мкА соответственно (рис. 2).

5. Экстракция кислорода приводит к изменениям формы петли температурного гистерезиса (рис.4, а), однако форма петли может быть восстановлена при инжекции кислорода в пленку (рис.4, б). Таким образом, изменения параметров гистерезиса сопротивления носят обратимый характер при изменении направления тока ионов кислорода.

6. Обнаружено, что в твердом электролите YSZ при температуре 270° С наблюдается заметная ионная проводимость по кислороду ($\sigma \approx 2 \cdot 10^{-6} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$), что согласуется с данными, полученными экстраполяцией температурной зависимости ионной проводимости YSZ [10] в область низких температур.

Авторы благодарят Б.Т.Мелеха (Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, г. С.-Петербург) за любезно предоставленную высококачественную ванадиевую мишень и А.С.Артемова (НИИ физической и радиоэлектроники «Платан», г. Фрязино) за подложки YSZ.

Список литературы

- [1] Brükner W., Moldenhauer W., Wich H., Wolf E., Oppermann H., Gerlach U., Reichelt W. Solidi (A). 1975. V. 29. N 1. P. 63-70.
- [2] Nikulin E.I., Chudnovskii F.A., Shadrin E.B., Myasnikov D.A. // Sov. Phys. Tech. Phys. 1988. V. 33. N 12. P. 1473-1474.
- [3] Величко В.Я., Ирзак М.А. // ЖТФ. 1989. Т. 53. № 9. С. 1841-1843.
- [4] Leone A., Trione A.M., Junga F. // IEEE Trans. on Nucl. Sci. 1990. V. 37. N 6. P. 1739-1743.
- [5] Левшин Н.Л., Поройков С.Ю. // Вестник МГУ. Сер. физ., астроном., 1990. Т. 31. № 1. С. 93-95.
- [6] Etsell T.H., Frengas S.N. // Chem. Rev. 1970. V. 70. P. 339-376.
- [7] Subbarao E.C. // Sol. St. Ionics. 1984. V. 11. P. 317-338.
- [8] Kusano E., Theil J.A. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989. V. 7. N 3. P. 1314-1317.
- [9] Перфильев М.В., Лобовикова Н.А. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 322-327.
- [10] Высокотемпературный электролиз газов / Под ред. С.В.Карпачева. М.: Наука, 1988.

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

Поступило в Редакцию
21 июня 1993 г.