

13,04

Низкочастотный импеданс в тонких пленках вблизи фазового перехода металл–полупроводник

© М.Е. Компан¹, В.А. Климов¹, С.Е. Никитин¹, Ф.М. Компан², В.Г. Гоффман³, Е.И. Теруков¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² ООО „Вакрис“, Санкт-Петербург, Россия

³ Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

E-mail: Kompan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 8 апреля 2015 г.)

Исследован импеданс тонких пленок VO₂ при температурах вблизи фазового перехода металл–полупроводник. В области низких частот обнаружено резкое изменение импеданса. Показано, что природа обнаруженного явления связана с термо-инерционными процессами в пленке. По данным эксперимента оценена теплопроводность переходного слоя пленка/подложка.

Импедансная спектроскопия [1] — измерение импеданса в широкой области частот — несет много информации о проводящей системе. Например, в [2] данные импедансной спектроскопии трактуются авторами как обнаружение ими сверхтонких доменов металлической фазы внутри диэлектрической фазы диоксида ванадия. В настоящей работе обнаружено anomalous поведение импеданса в низкочастотной области спектра при температурах вблизи упомянутого выше фазового перехода. В качестве исследуемого объекта использовались поликристаллические пленки диоксида ванадия (температура фазового перехода металл–проводник в монокристаллических образцах 340 К). Тонкие поликристаллические пленки диоксида ванадия (VO₂) были синтезированы методом лазерного напыления в контролируемой атмосфере кислорода на подложки из слюды [3,4]. Температура подложек при синтезе поддерживалась в интервале 800–850 К. Образцы имели размеры 1.5 × 0.5 cm², толщина пленок составляла 60–70 nm. Вдоль длины образцов были напылены 2 алюминиевых электрода расстояние между которыми было ~ 1.5 mm. Состав образцов и качество материала контролировалось по спектрам рамановского рассеяния света. Приведенный на рис. 1 спектр подтверждает, что материал исследованных образцов представляет собой стехиометрический диоксид ванадия [5,6].

Пленки двуокиси ванадия получали также термическим испарением металла на слюдяную подложку с последующим высокотемпературным окислением пленки на воздухе. Образцы этой серии не демонстрировали различных рамановских спектров диоксида ванадия, однако наличие у этих пленок фазового перехода можно было наблюдать непосредственно по изменению интерференционной окраски пленки при ее нагреве. У пленок этого типа обнаруженный эффект также присутствовал, однако наблюдался с меньшим отношением сигнал/шум.

Измерение импедансного спектра проводилось с помощью анализатора частотного отклика SI-1260 как в режиме приложения переменного напряжения фиксированной амплитуды, так и при пропускании переменного тока с фиксированной амплитудой. В зависимости от условий эксперимента переменные ток/напряжение дополнялись действием постоянного тока. Аномалия в виде резкого изменения модуля импеданса в некоторой области частот была обнаружена в режиме пропускания тока заданной амплитуды. Эффект воспроизводился от измерения к измерению. При измерениях в режиме задания амплитуды напряжения на образце аномалия наблюдалась, но менее отчетливо. В зависимости от условий эксперимента скачок импеданса проявлялся по-разному. Показанный на рис. 2 набор кривых зарегистрирован в течение последовательной серии экспериментов на

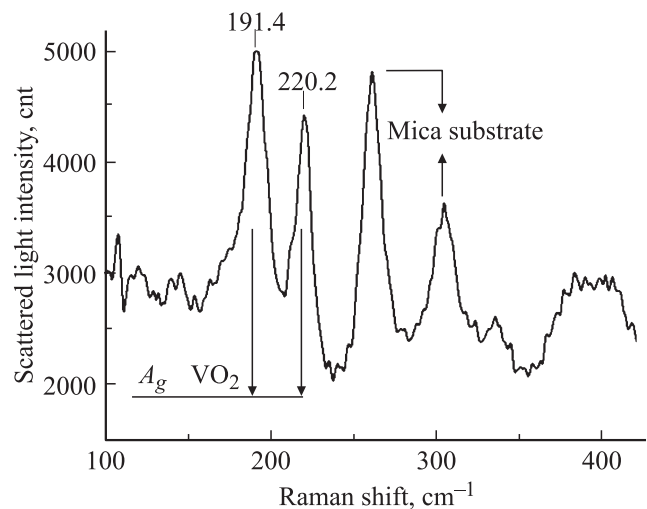


Рис. 1. Спектр рамановского рассеяния света в тонкой пленке диоксида ванадия на слюде, полученной лазерным распылением металла в кислородсодержащей атмосфере.

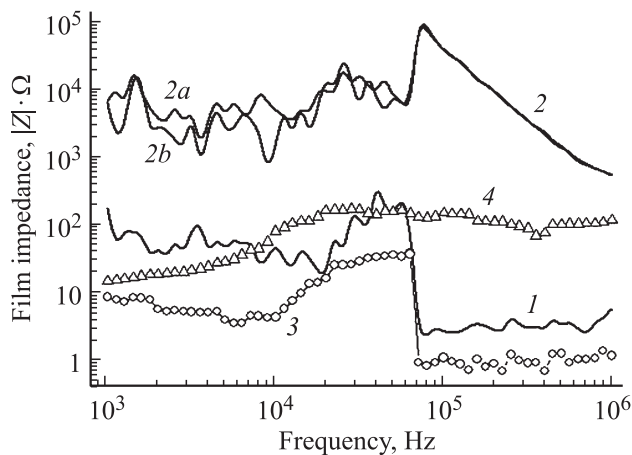


Рис. 2. Зависимость модуля импеданса $|Z|$ тонкой пленки VO_2 от частоты тока фиксированной амплитуды, пропускаемой через пленку. Величина токов, протекающих в эксперименте через образец: 1 — переменный ток амплитудой $10 \mu\text{A}$ на фоне постоянного тока 10mA ; 2 — переменный ток той же амплитуды, постоянного тока нет (кривые 2a и 2b — повторные измерения при одних и тех же условиях показаны для демонстрации уровня воспроизводимости); 3 — переменный ток $20 \mu\text{A}$, постоянный — 20mA ; 4 — переменный ток $20 \mu\text{A}$, постоянный отсутствует.

тонкой пленке VO_2 (60–70 nm), полученной лазерным напылением.

На кривой 1 в области высоких частот (справа) измеряемый импеданс порядка единиц Ω . Материал пленки находится в проводящем состоянии. Это состояние обеспечивается подогревом пленки протекающими постоянным и переменным токами (см. подпись к рисунку). По мере понижения частоты ниже 66kHz модуль импеданса испытывает резкое изменение, увеличиваясь на 1–1.5 порядка, при этом значительно возрастают регистрируемые шумы. Сходное поведение имеет кривая 3, для которой переменный и постоянный токи увеличены в два раза. Импеданс пленки в этом случае в среднем в несколько раз меньше, чем для случая кривой 1, что естественно объясняется меньшим сопротивлением при более сильном нагреве. На кривой 2 также наблюдается скачок импеданса и при той же частоте.

Кривая 2 записана при амплитуде переменного тока $10 \mu\text{A}$, так же как для кривой 1, но при этом постоянный ток равен нулю. Видно, что ход кривой 2 совершенно иной: после наклонного участка в области высоких частот, где импеданс составляет от десятков до сотен килоом, импеданс резко уменьшается примерно на порядок. Частота, при которой наблюдается данная аномалия та же, что и у предыдущих кривых, и также после скачка заметно усиливаются осцилляции. Кривая 2 записана дважды — 2a и 2b — чтобы подчеркнуть хорошую воспроизводимость в области высоких частот и заметный уровень флуктуаций в низкочастотной области. Для кривой 4 в эксперименте специально подобраны

промежуточные токи (см. подпись к рисунку) и при промежуточном значении импеданса не видно скачков ни увеличения, ни уменьшения импеданса.

По совокупности проявлений была предложена модель, объясняющая механизм происхождения аномалии. Модель иллюстрирована на рис. 3. Рассмотрим простейший случай нагрева пленки только переменным током достаточной амплитуды без дополнительного нагрева постоянным током, который позволяет ясно представить механизм появления скачков импеданса.

Пусть через резистивную пленку на подложке пропускают переменный ток достаточной амплитуды, так что она нагрета выше температуры фазового перехода металл–полупроводник и находится в металлическом состоянии. При достаточно высокой частоте тока температура пленки соответствует среднему уровню нагрева, переменная составляющая температуры мала. По мере понижения частоты период тока станет больше времени тепловой инерции пленки. В этом случае импеданс будет соответствовать мгновенному значению температуры пленки, которая, в этом временном масштабе, уже будет отслеживать тепловое действие протекающего тока. В интервалы времени, когда амплитуда переменного тока переходит через ноль, пленка будет успевать остывать, и будет переходить — временно — в состояние с высоким сопротивлением, возвращаясь в проводящее состояние при увеличении мгновенного значения тока. Это и проиллюстрировано на рис. 3. Техника измерений на переменном токе не будет регистрировать возникновение резистивного состояния в каждом отдельном периоде, но зарегистрирует изменение среднего импеданса при переходе от одного сценария тепловых процессов к другому. Граница между ними будет вблизи частоты, при которой период переменного тока окажется больше времени тепловой инерции пленки на подложке.

Основным аргументом в пользу предложенной модели является хорошее совпадение частот скачков, полученных при разных условиях экспериментов. Изложенная

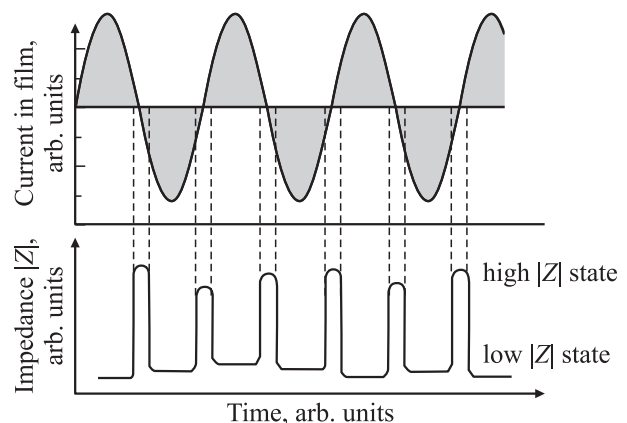


Рис. 3. Иллюстрация к механизму возникновения скачка импеданса.

идея о природе наблюдаемого скачка позволяет связать частоту скачка и параметры материала. В области перехода переменного тока через ноль, его греющее действие можно не рассматривать, а тепловой поток считаем пропорциональным разности температур пленки и подложки. Тогда, температура пленки будет изменяться согласно уравнению

$$c^*dT/dt = -\lambda^*dT/dz. \quad (1)$$

Толщина переходного слоя неизвестна, поэтому уравнение (1) записано для участка пленки единичной площади (1 cm^2), нормаль к которой направлена по оси Z . Поэтому в уравнении (1) c^* — эффективная удельная теплоемкость материала пленки с размерностью $\text{J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$; λ^* — эффективная удельная теплопроводность с размерностью $\text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$, T — температура пленки. Заметим что теплопроводность λ^* в общем случае трудно однозначно приписать какому-либо объекту. В случае, если толщина слоя, испытывающего фазовый переход, велика, а ее теплопроводность мала, основной вклад в λ^* даст теплопроводность самой полупроводниковой пленки. В этом случае c^* и λ^* относятся к одному и тому же материалу и в уравнении может фигурировать только одна константа $\alpha = \lambda^*/c^*$ — температуропроводность материала. В случае тонких нанометровых пленок и толстой теплопроводной подложки, как в настоящем случае, величина температурного скачка будет определяться термосопротивлением ($1/\lambda^*$) переходного слоя. Считая, что градиент температуры в переходном слое пропорционален разности температур пленки и подложки, можно записать упрощенное уравнение для амплитуды перегрева пленки ΔT

$$c^*d(\Delta T)/dt = -\lambda^*(\Delta T). \quad (2)$$

Из (2) сразу находится время тепловой инерции пленки на подложке (τ)

$$\tau = c^*/\lambda^*. \quad (3)$$

Используя предложенное выше условие для частот существования эффекта $1/\omega_0 > \tau$ ($\omega_0 = 2\pi\nu$), получаем оценку для теплопроводности переходного слоя через экспериментально фиксируемую частоту и теплоемкость пленки

$$\lambda^* > \omega_0 c^*. \quad (4)$$

Для нашего случая, используя величину удельной теплоемкости диоксида ванадия $c_{sp} = 14 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ из работы [7], что для использованной пленки приводит к эффективной теплоемкости слоя $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{cm}^2)$, получаем оценку для теплопроводности переходного слоя $\lambda^* > 8.7 \text{ W}/\text{K} \cdot \text{cm}^2$. Отметим, что прямых методов измерения теплопроводности переходных слоев не существует. Для учета более общего случая уравнение (1) может модифицировано добавлением члена, описывающего тепловыделение протекающим током.

Но, на наш взгляд, попытка более строгого математического описания не имеет смысла по ряду причин, и в частности, в силу существования гистерезисных процессов при фазовом переходе. На основе предложенного механизма можно объяснить другие типы кривых, наблюдавшиеся на эксперименте, например, кривая 2 на рис. 2. При определенных значениях токов пленка может недостаточно нагреваться в среднем в области высоких частот, однако при более низких частотах в моменты пиковых значений тока может нагреваться достаточно и переходить в металлическое состояние. Как мы предполагаем, этому и соответствует скачок на кривой 2. Используя в эксперименте пленки диоксида ванадия характеризуются сверхбыстрым протеканием фазового перехода $\sim 100 \text{ fs}$ [8,9], что позволяет материалу реагировать на изменение температуры даже в области частот в десятки килогерц, как в настоящем случае. Следует отметить, что наблюдаемый наклонный ход кривой 2 в области высоких частот не относится к обсуждаемому эффекту. Этот наклон является следствием шунтирования образца емкостью подводящих проводов при высоких частотах при большом сопротивлении образца. Таким образом, этот наклон — чисто технический эффект. Понятно и появление при низких частотах значительных флуктуаций импеданса. Фактически, так проявляются многократные, повторяющиеся в каждом периоде фазовые переходы металл–полупроводник, при которых в силу гистерезисных явлений и нелинейности вольт-амперных характеристик не происходит полного повторения процессов. Таким образом, в работе при измерениях импеданса тонкой пленки вблизи фазового перехода обнаружено резкое изменение импеданса в низкочастотной области. Анализ условий проведения измерений и совокупности наблюдений дает основание интерпретировать наблюдающуюся аномалию как результат нелинейных процессов, обусловленных тепловой инерцией пленочного образца на подложке. Основным аргументом в пользу предложенной интерпретации является неизменность частотного положения наблюдавшейся аномалии от величин токов в пленке в широком диапазоне величин токов. Описанное наблюдение скачков импеданса важно с методической точки зрения. В случае, подобном нашему, необходимо представлять, что возникновение резких изменений в электрических параметрах может иметь тепловую природу, как показано в настоящей работе. Обнаруженный эффект может быть использован для определения тепловых параметров. Идеология таких измерений имеет сходство с методом измерения температуропроводности методом лазерной вспышки (метод Паркера) [10]. В методе лазерной вспышки температуропроводность определяется по кинетике изменения температуры материала вследствие растекания тепла после импульсного воздействия. Сходную информацию о тепловой кинетике можно получать из положения частоты порога при импедансных измерениях.

Список литературы

- [1] E. Barsukov, J. Ross Macdonald Impedance spectroscopy — Theory, Experiment and Applications. 2nd ed. Wiley InterScience, N.J. (2005). 608 p.
- [2] J.G. Ramires, R. Schmidt, A. Sharini, M.E. Gómez, I.K. Schuler, E.J. Patiño. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 063110 (2013).
- [3] Р.А. Алиев, В.А. Климов. *ФТТ* **46**, 515 (2004).
- [4] В.Н. Андреев, М.А. Гурвич, В.А. Климов, И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский. *Письма в ЖТФ* **19**, 9, 63 (1993).
- [5] A.S. Barker, H.W. Verleur, H.J. Gugenheim. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 6, 1276 (1966).
- [6] 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**, 4409 (2010).
- [7] C.N. Berglund, H.J. Gugenheim. *Phys. Rev.* **185**, 3, 1022 (1969).
- [8] A. Cavalleri, Cs. Toth, G.W. Siders, J.A. Squier, F. Kaksi, P. Forget, J.C. Kieffer. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 237401 (2001).
- [9] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Фазовый переход металл-полупроводник и его применение*. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [10] <http://www.linseis.com/ru/pribory/tonkii-analiz-film/tf-lfa-lazernyi-impulsnyi/>