

06

## Термическая литография тонких пленок диоксида ванадия

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: v.klimov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 августа 2015 г.

Предложена методика, позволяющая создавать в тонких пленках диоксида ванадия упорядоченные группы микрообластей с резко различающимися оптическими и электрическими свойствами. Методика основана на отжиге тонких пленок в вакууме, приводящем к выходу кислорода из диоксида ванадия с образованием в нем кислородных вакансий.

В чистых стехиометрических монокристаллах диоксида ванадия ( $\text{VO}_2$ ) при охлаждении ниже  $T_c = 340 \text{ K}$  наблюдается переход из металлической тетрагональной фазы в диэлектрическую моноклинную фазу. Он сопровождается скачком электропроводности (пять порядков) и оптических констант [1]. Этот фазовый переход носит мартенситный характер и приводит к растрескиванию макроскопических образцов. Поэтому практическое применение диоксида ванадия, которое основано на вышеупомянутом скачке электрических и оптических констант, а также на том, что фазовое превращение совершается за очень короткое ( $\sim 100 \text{ fs}$ ) время [2], может быть реализовано либо на наночастицах, либо на тонких пленках. Последние использовались для записи оптической информации и в качестве рабочей части ограничителей лазерного излучения [1,3,4].

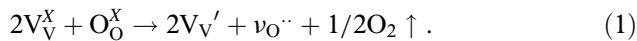
Температура фазового перехода меняется при отклонении состава диоксида ванадия от стехиометрического, а также при легировании образцов  $\text{VO}_2$  иновалентными катионными или анионными примесями [1]. К понижению  $T_c$  приводит также облучение пленок диоксида ванадия электронами. Недавно [5] облучение пленок  $\text{VO}_2$  электронами средних энергий было использовано для создания внутри исходных образцов микрообластей с пониженной температурой фазового перехода. Согласно [5], это позволяет расширить область применения диоксида ванадия. В предлагаемой работе нами реализован более простой способ создания

таких микрообластей, который основан на термическом отжиге тонких пленок диоксида ванадия в вакууме.

Тонкие пленки  $\text{VO}_2$  были синтезированы методом лазерного напыления металлического ванадия в контролируемой кислородной атмосфере. В качестве подложек использовали слюду и монокристаллический Si (111). Температура подложек в процессе напыления составляла  $\sim 850$  К. Толщины синтезированных пленок диоксида ванадия находились в интервале 30–90 nm. За процессом температурного фазового перехода следили по изменению отражательной способности исследуемых пленок на длине волны  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ . Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при комнатной температуре на микроРамановском спектрографе HORIBA JY MRS 320 с разрешением лучше  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

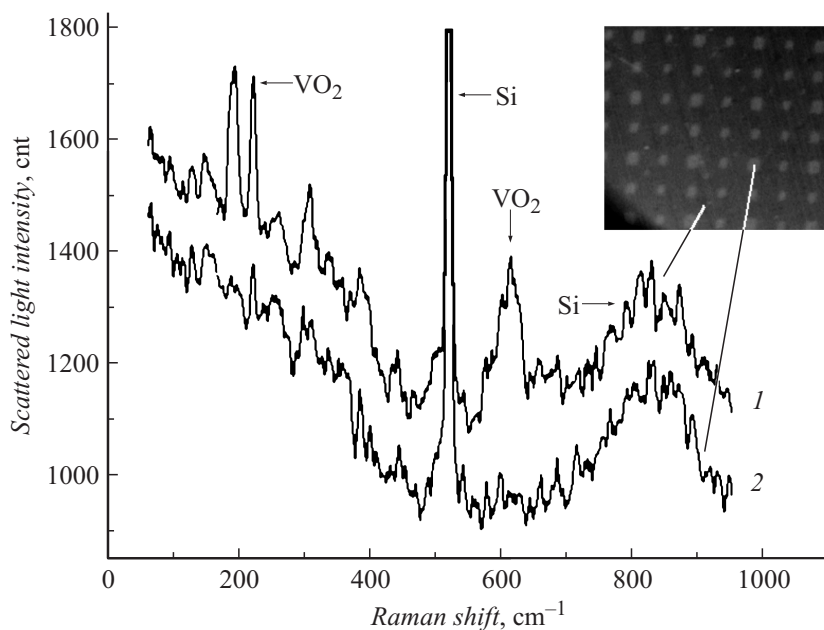
Ранее в [6] нами было показано, что непродолжительный отжиг тонких пленок диоксида ванадия в вакууме ( $\sim 10^{-5}$  Torr) при сравнительно низкой температуре (520–600 К) приводит к результатам, сходным с теми, которые являются следствием облучения электронами с энергией  $\sim 10 \text{ keV}$  в таком же вакууме. Этими результатами являются понижение  $T_c$  и подавление скачка отражательной способности образцов при фазовом переходе. Как было показано методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (RBS), это вызвано выходом кислорода из пленок, т. е. возникновением в них дефицита кислорода [6]. Недавно отжиг наностержней диоксида ванадия в вакууме также был использован для создания в них отклонения от стехиометрии [7].

Выход кислорода из диоксида ванадия сопровождается образованием нейтральных кислородных вакансий. В символике Крегера–Винка химическая реакция, протекающая на границе раздела тонкой пленки с вакуумом, может быть записана в виде



Здесь  $v_{O^{\cdot\cdot}}$  — дважды ионизованная кислородная вакансия, а  $V_V'$  — трехвалентный ион  $V^{3+}$ . Именно с появлением ионов  $V^{3+}$  и связывается уменьшение  $T_c$  при легировании диоксида ванадия ниобием и вольфрамом [1].

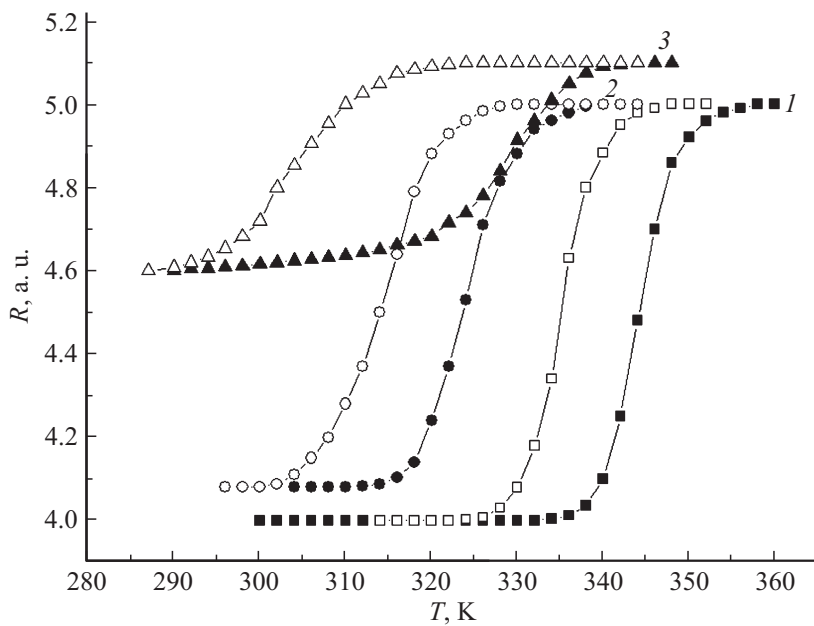
Согласно [8], область гомогенности диоксида ванадия ( $\text{VO}_{2-\delta}$ ) ограничена  $\delta \approx 0.02$ . Большой дефицит кислорода в равновесном случае приводит к образованию смеси  $\text{VO}_{1.98}$  и ближайшего окисла из ряда фаз



**Рис. 1.** Спектры рамановского рассеяния тонкой пленкой диоксида ванадия в области, прикрытой маской (1), и в „окне“ маски (2). Спектры получены после отжига в вакууме при 600 К в течение 10 min. Толщина пленки 45 nm. Врезка демонстрирует внешний вид пленки после отжига с маской. Размер „окна“ маски 100  $\mu\text{m}$ .

Магнели —  $V_nO_{2n-1}$ , где  $n$  — целое число от 2 до 8 [1]. По нашему мнению, при больших отклонениях от стехиометрии одиночные кислородные вакансии могут образовывать сложные дефекты, которые служат зародышами „плоскостей скола“, характерных для фаз Магнели [1,9].

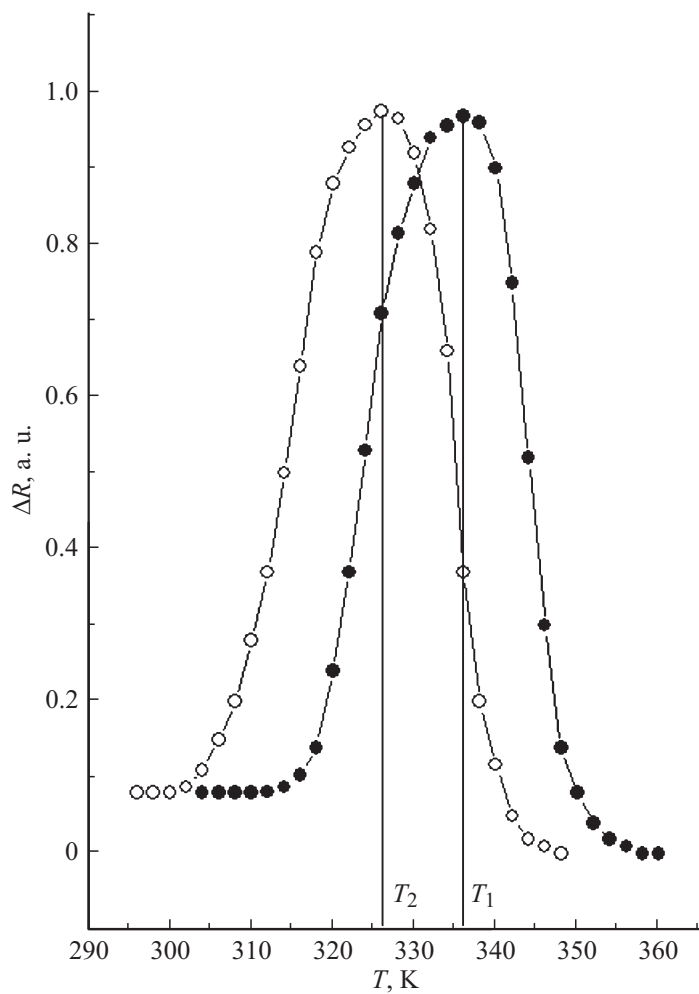
Нужно подчеркнуть, что реакция (1) протекает только на границе раздела пленки с вакуумом, поэтому появляется принципиальная возможность, прикрывая часть пленки шаблоном или маской, обеспечить преимущественный выход кислорода в тех местах, где расположены „окна“ маски, что позволит воспроизвести на поверхности пленки изображение шаблона. Для реализации этой возможности нами были использованы кремниевые маски с квадратными „окнами“ размером 50



**Рис. 2.** Температурные зависимости отражательной способности ( $R$ ) тонкой пленки  $\text{VO}_{2-\delta}$ . 1 — исходное состояние ( $\delta = 0$ ); 2 — после отжига при 600 К ( $\delta \approx 0.005$ ); 3 — после отжига при 650 К ( $\delta \approx 0.01$ ). Время отжига 10 min. Толщина пленки 60 nm. Здесь и на рис. 3 темные точки получены при нагревании, а светлые при охлаждении образцов.

и  $100 \mu\text{m}$ . Полученный результат представлен на рис. 1. Видно, что спектр рамановского рассеяния, полученный для области пленки, которая при термообработке в вакууме была прикрыта маской, соответствует исходной моноклинной диэлектрической фазе M1. В то же время спектр, полученный в „окне“, указывает на то, что после отжига в вакууме данная область пленки представляет либо металлическую тетрагональную фазу  $\text{VO}_2$ , либо смесь ее с фазой Магнели.

На рис. 2 представлена эволюция петель гистерезиса отражательной способности, полученных для исследованных пленок диоксида ванадия при увеличении  $\delta$ . Небольшие отклонения от стехиометрии (зависимость 2 на рис. 2) сопровождаются небольшим уменьшением  $T_c$  и



**Рис. 3.** Температурная зависимость разности отражательной способности ( $\Delta R$ ) тонкой пленки до и после отжига при 600 К (разность зависимостей 1 и 2, представленных на рис. 2).

небольшим ростом отражательной способности моноклинной фазы. Вследствие этого контрастное изображение „окна“ маски появляется только при нагревании пленки. Выбор температуры наибольшего контраста изображения иллюстрирует рис. 3, из которого следует, что при нагревании моноклинной фазы эта температура выше, чем при охлаждении тетрагональной фазы, т. е.  $T_1 > T_2$ .

Зависимость 3 на рис. 2 отражает случай, когда в результате отжига средний состав пленки становится близок к пределу области гомогенности  $\text{VO}_2$ . Уже при комнатной температуре наблюдается заметное отличие отражательной способности моноклинной фазы стехиометрической пленки и той же пленки после отжига. При повышении температуры это различие растет и после фазового перехода в отожженных областях становится большим, чем было в исходной пленке. В [6] методом RBS было установлено, что выход кислорода из тонких пленок диоксида ванадия в вакуум сопровождается формированием в них градиента концентрации кислорода по толщине. Наблюдался случай, когда вблизи подложки состав пленок был близок к  $\text{VO}_2$ , а в поверхностном слое содержание кислорода было таково, что состав пленки был близок к  $\text{V}_2\text{O}_3$  [6]. Естественно, что изображение маски, хоть и не такое контрастное, после такой термообработки сохранялось и при повышенных температурах.

Предложенный механизм термической литографии определяется процессом диффузии кислорода в пленке диоксида ванадия. Поэтому имеется принципиальное ограничение на резкость границ, формируемых между диэлектрическими и металлическими областями в пленке. Очевидно, что размытие границ не может быть меньше диффузионной длины, т. е.  $(Dt)^{1/2}$ , где  $t$  — время отжига пленки, а  $D$  — коэффициент диффузии кислорода при температуре отжига. Таким образом, большую резкость можно получить на более тонкой пленке  $\text{VO}_2$ .

Кроме простоты у предлагаемой методики есть определенное преимущество перед предложенной в [5] электронно-лучевой. Дело в том, что предложенным методом легко осуществить и реакцию, обратную (1). Тонкие пленки  $\text{VO}_{1,995}$  подвергались нами кратковременному отжигу (570–600 К) в рабочей камере при давлении кислорода  $\sim 0.01$  Торр. Такая обработка также позволяла получить изображение шаблона на поверхности пленки, но в „окнах“ располагалась уже диэлектрическая фаза диоксида ванадия, состав которого был близок к стехиометрическому.

Таким образом, в работе предложена простая методика создания в тонких пленках  $\text{VO}_2$  микрообластей заданной формы, оптические и электрические свойства которых сильно отличаются от этих свойств в исходной пленке. Это расширяет функциональные возможности использования тонких пленок диоксида ванадия, например, в микроэлектронике и адаптивной оптике. Фактически в работе продемонстрирован новый, отличный от традиционного метода химического травления, процесс для создания поверхностных структур. Это дает основание называть примененную методику „термической литографией“.

## Список литературы

- [1] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1979. 183 с.
- [2] Cavalleri A., Toth Cs., Siders G.W., Squier J.A. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. N 23. P. 237401.
- [3] Danilov O.B., Belousov V.P., Belousova I.M. // Proc. SPIE. 1998. V. 3263. P. 124.
- [4] Данилов О.Б., Климов В.А., Михеева О.П., Сидоров А.И., Тульский С.А., Шадрин Е.Б., Ячнев И.Л. // ЖТФ. 2003. V. 73. В. 1. P. 79.
- [5] Ильинский А.В., Давыдов В.Ю., Кастро Р.А., Кващенко О.Е., Пашкевич М.Э., Шадрин Е.Б. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 15. С. 78.
- [6] Алиев Р.А., Андреев В.Н., Климов В.А., Лебедев В.М., Никитин С.Е., Теруков Е.И., Шадрин Е.Б. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 6. С. 81.
- [7] Zhang S., Kim I.S., Lauhon L.J. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 1443.
- [8] Griffiths C.H., Eastwood H.K. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 2201.
- [9] Андреев В.Н., Климов В.А. // ФТТ. 2013. V. 55. P. 1717.