

06

Модификация свойств диоксида ванадия методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации

© С.В. Бурдюх, Г.Б. Стефанович, А.Л. Пергамент, О.Я. Березина, Н.А. Авдеев, А.Б. Черемисин

Петрозаводский государственный университет
E-mail: burduch@gmail.com, berezina@petsu.ru

Поступило в Редакцию 24 августа 2015 г.

Описано влияние гидрирования тонких пленок диоксида ванадия методом плазменной иммерсионной ионной имплантации на электропроводность пленок диоксида ванадия. Показано, что параметры фазового перехода металл–изолятор, наблюдающегося в пленках VO_2 , зависят от дозы облучения. При дозах, превышающих некоторое пороговое значение, происходит металлизация пленок, фазовый переход исчезает. Водород удерживается в пленках значительно дольше, чем при гидрировании другими способами.

В диоксиде ванадия при температуре $T_i = 341$ К наблюдается фазовый переход металл–изолятор (ПМИ), что делает данный материал перспективным в плане поиска новых решений в области разработки функциональных устройств оксидной электроники [1]. При нагревании до температуры выше 341 К моноклинная фаза диоксида ванадия переходит в тетрагональную. Изменение таких параметров ПМИ, как температура перехода, величина скачка сопротивления и коэффициента отражения, форма петли гистерезиса и др., является перспективным для практических применений [2]. Кроме того, исследование влияния легирования на ПМИ в диоксиде ванадия имеет большое значение для понимания природы этого явления. В частности, в работе [3] показано, что гидрирование, т.е. легирование водородом, приводит к существенной модификации электрических свойств VO_2 (рис. 1), а в [4] сообщается, что внедрение водорода приводит к стабилизации металлической фазы. Металлизация VO_2 возможна и при легировании другими химическими элементами, например вольфрамом, но такое легирование необратимо. После гидрирования водород покидает пленку

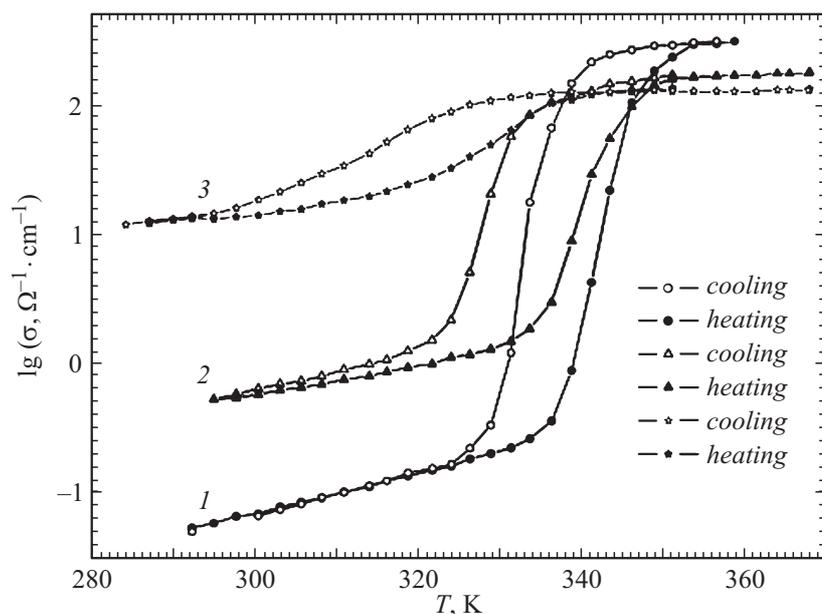


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности тонких пленок H_xVO_2 : 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0.012$; 3 — $x \approx 0.02$ [3].

и через некоторое время пленка восстанавливает первоначальные свойства. В [5] предлагается использовать указанный эффект для разработки газовых сенсоров — датчиков водорода. Кроме того, гидрированный диоксид ванадия может представлять интерес в качестве материала, обладающего при сравнительно невысоких температурах одновременно и электронной, и протонной проводимостью.

Таким образом, задача получения легированных водородом тонких пленок диоксида ванадия разнообразными способами является актуальной. Современные методы легирования, основанные на термодиффузионной обработке, имеют недостаток, связанный с неоднородным распределением легирующей примеси. Методы ионно-лучевой имплантации требуют высоких энергий ионов, при этом глубина проникновения легирующих элементов в материал слишком велика. Плазменная иммерсионная ионная имплантация (ПИИИ) лишена этих

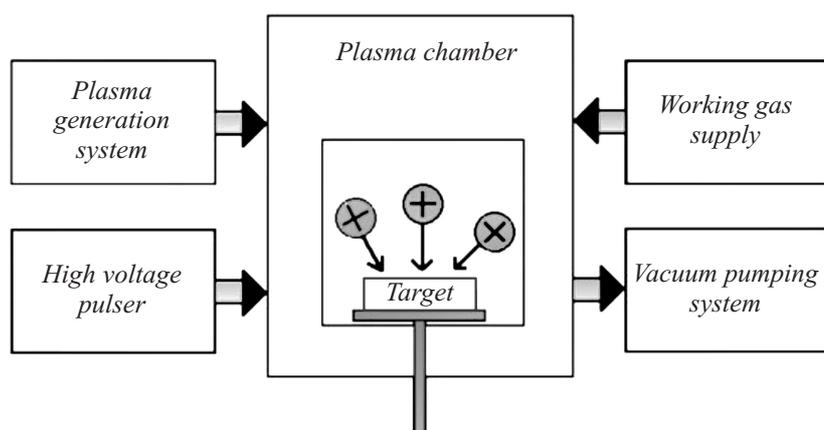


Рис. 2. Блок-схема установки для плазменной иммерсионной ионной имплантации.

недостатков [6]. Кроме того, метод ПИИИ идеально подходит в случае обработки поверхности объектов сложной топологии, в частности для биомедицинских применений [7].

Цель работы — изучение влияния гидрирования с помощью ПИИИ на электропроводность пленок VO_2 . Образцы пленок поликристаллического диоксида ванадия VO_2 толщиной 200 nm на ситалловых подложках были изготовлены на установке AJA ORION 5 методом реактивного магнетронного распыления в атмосфере смеси аргона и кислорода (парциальные давления Ar — 4.3 Torr, O_2 — 0.7 Torr, мощность DC-генератора — 200 W) с последующим отжигом при температуре 500°C. Температурные зависимости удельной электропроводности пленок VO_2 измерялись четырехзондовым методом. Температура измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары и цифрового мультиметра Keithley 2000. Измерение напряжения и силы тока на зондах осуществлялось источником-измерителем Keithley 2400.

Гидрирование образцов осуществлялось с помощью установки ПИИИ. Блок-схема установки представлена на рис. 2. Установка состоит из рабочей камеры, внутрь которой помещен столик для образцов, вакуумной системы, генератора плазмы, высоковольтной импульсной

системы, системы подачи газа. Рабочая камера представляет собой куб, выполненный из вакуумной нержавеющей стали с рабочим объемом $400 \times 400 \times 400$ мм. На один из фланцев рабочей камеры крепится плазменный источник с накаливаемым катодом (ПИНК). В результате работы ПИНКа в рабочей камере загорается дуговой разряд с накаливаемым катодом. Вакуумная система на основе форвакуумного насоса НВР-16Д и турбомолекулярного насоса 01 АБ-1500-004 позволяет откачать камеру до 10^{-4} Па. Импульсы напряжения подаются на рабочий столик через твердотельный коммутатор HVS-10-10. Газ в камеру напускается с помощью системы подачи газа, состоящей из двух регуляторов газа FC-260.

Во время эксперимента за счет излучения от накаливаемого катода ПИНКа пленка нагревалась примерно до 100°C . Таким образом, гидрированию подвергался диоксид ванадия в металлической тетрагональной фазе, в которой коэффициент диффузии водорода существенно выше, чем в полупроводниковой моноклинной [8].

Доза облучения N (количество ионов, попадающих на единицу площади мишени) оценивалась из величины тока, прошедшего через образец, по следующей формуле:

$$N = (\Delta t I_{imp} \nu t) / (eS), \quad (1)$$

где I_{imp} — амплитуда тока в импульсе, t — общее время обработки, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ С — заряд иона H^+ , S — площадь образца, Δt — длительность импульса, ν — частота следования импульсов.

Имплантация водорода в пленку VO_2 проводилась при следующих условиях ПИИИ: ток разряда 9.5 А; напряжение разряда 65.9 В; ток накала катода 65 А; давление 4 Па; поток газа через камеру $0.0018 \text{ м}^3 \cdot \text{Па}/\text{с}$. Амплитуда напряжения импульса, подаваемого на образец, составляла 2 кВ, а $I_{imp} \sim 20 \text{ мА}$; $\Delta t = 10 \mu\text{с}$, время обработки t варьировалось от 1 до 5 мин, а частота следования импульсов от 1 до 2 кГц.

На рис. 3 представлены температурные зависимости удельной электропроводности пленок VO_2 до и после имплантации водорода с различными дозами. В образец № 1 имплантация водорода проводилась в течение 1 мин с частотой следования импульсов 1 кГц (рис 3, а). Доза облучения для образца № 1, рассчитанная по формуле (1), $N = 7.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, концентрация водорода в пленке VO_2 равняется

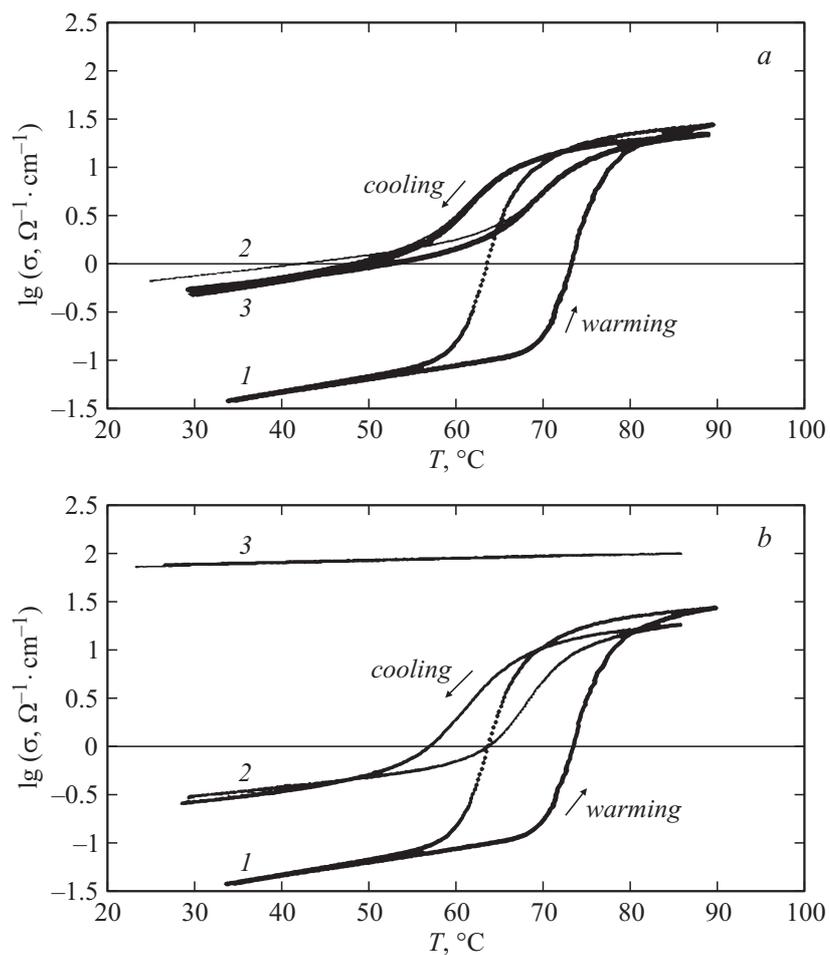


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности пленки VO_2 . *a*: 1 — исходный образец; 2 — образец № 1, первое измерение; 3 — образец № 1, второе измерение; $t = 1 \text{ min}$, $\nu = 1 \text{ kHz}$. *b*: 1 — исходный образец; 2 — образец № 2, зона, закрытая маской; 3 — образец № 2, зона с имплантацией водорода; $t = 5 \text{ min}$, $\nu = 2 \text{ kHz}$.

$3.7 \cdot 10^{20}$, что составляет 1.2 at.%. По сравнению с исходной пленкой скачок электропроводности уменьшился на порядок, уменьшилась температура перехода металл–изолятор (рис. 3, *a*). Время одного измерения температурной зависимости удельной электропроводности пленки составляло примерно 1 h. От измерения к измерению петли гистерезиса немного меняли вид — увеличивалась площадь петли, увеличивался скачок электропроводности. Водород постепенно покидает пленку, и ее свойства приближаются к исходным.

В [3] авторы проводили гидрирование образцов (толщиной 200–250 nm) в горячем глицерине. При таком способе гидрирования водород удерживается в пленках очень непродолжительное время — несколько десятков минут, т. е. за время измерения температурной зависимости практически весь водород покидал пленку. При гидрировании методом ПИИИ водород удерживается в пленках несколько суток. Во время измерений происходит нагревание, и водород покидает пленку быстрее, чем при хранении при комнатной температуре.

В образец № 2 имплантация водорода проводилась в течение 5 min с частотой следования импульсов 2 kHz (рис. 3, *b*). Часть образца была закрыта маской, однако, судя по температурной зависимости сопротивления (рис. 3, *b*, кривая 2), гидрирование этой части небольшой дозой водорода все равно произошло.

Расчет дозы по (1) дает для образца № 2 $N = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Для пленки VO_2 толщиной $d = 200 \text{ nm}$ концентрация водорода равняется $3.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, что составляет 10.5 at.%. Это существенно превышает значение 2 at.%, достигнутое в [3] (рис. 1), где авторы утверждают, что металлизация должна происходить при концентрации водорода в пленке $\geq 4 \text{ at.}\%$. Следовательно, можно предположить, что в результате ПИИИ произошла металлизация (рис. 3, *b*, кривая 3), что также соответствует данным работы [4], в которой проводили гидрирование нанонитей диоксида ванадия в токе водорода. При имплантации большой дозы образец меняет цвет (образец 2). Аналогичные изменения цвета описаны в [4].

Таким образом, было показано, что метод ПИИИ позволяет проводить гидрирование пленок диоксида ванадия, получая пленки с различной концентрацией водорода, причем водород сохраняется в пленках длительное время. Достигнута концентрация атомов водорода, достаточная для металлизации пленки, т. е. сохранения металлической тетрагональной фазы по крайней мере до комнатной температуры.

Исследование выполнено при поддержке программы стратегического развития ПетрГУ на 2012–2016 годы.

Список литературы

- [1] *Pergament A.L., Stefanovich G.B., Velichko A.A.* // J. Selected Topics Nano Electronics Computing. 2013. V. 1. N. 1. P. 24.
- [2] *Березина О.Я., Казакова Е. Л., Пергамент А.Л., Сергеева О.В.* // Учен. зап. ПетрГУ. 2010. № 6. С. 77.
- [3] *Андреев В.Н., Климов В.А.* // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 562.
- [4] *Lin J., Ji H., Swift M.W., Hardy W.J., Peng Z., Fan X., Nevidomskyy A.H., Tour J.M., Natelson D.* // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 5445.
- [5] *Simo A., Mwakikunga B., Sone B.T., Julies B., Madjoe R., Maaza M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 8147.
- [6] *Gupta D.* // Int. J. Advancements Technol. 2011. V. 2. N 4. P. 471.
- [7] *Huang H.H., Huang H.M., Lin M.C., Zhang W., Sun Y.S., Kai C.W., Liaw P.K.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. P. 660.
- [8] *Андреев В.Н., Климов В.А.* // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 3. С. 557.