

11;12

## Влияние вакуумной термообработки тонких пленок диоксида ванадия на фазовый переход металл—полупроводник

© Р.А. Алиев,<sup>1</sup> В.Н. Андреев,<sup>2</sup> В.А. Климов,<sup>2</sup> В.М. Лебедев,<sup>3</sup> С.Е. Никитин,<sup>2</sup> Е.И. Теруков,<sup>2</sup> Е.Б. Шадрин<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,

188300 Гатчина, Россия

e-mail: v.klimov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 20 июля 2004 г.)

Исследовано влияние вакуумной термообработки тонких пленок диоксида ванадия на параметры фазового перехода металл—полупроводник. Проведено сопоставление полученных результатов с результатами воздействия на синтезированные пленки облучения электронами средних энергий. На основании данных об элементном составе пленок, полученных с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния, сделан вывод о том, что причиной изменения петель гистерезиса в этих случаях является восстановление диоксида ванадия при нагреве его в вакууме.

Фазовый переход первого рода в монокристаллах диоксида ванадия ( $\text{VO}_2$ ) наблюдается при  $67^\circ\text{C}$ . При охлаждении ниже этой температуры происходит превращение тетрагональной фазы в моноклинную, сопровождающееся скачкообразным изменением электропроводности и оптических констант диоксида ванадия [1]. Однако возникающие при фазовом переходе упругие напряжения приводят к разрушению монокристаллических образцов. По этой причине для исследования и практического применения диоксида ванадия используют, как правило, не монокристаллы, а тонкие пленки, которые не разрушаются при многократном циклировании вокруг температуры фазового равновесия.

Известно, что, активно воздействуя на синтезированную пленку  $\text{VO}_2$  путем нагрева, а также лазерным или электронным облучением, можно менять параметры фазового перехода (температуру фазового равновесия, форму и ширину петли гистерезиса) [2–4]. С одной стороны, это предоставляет возможность для коррекции свойств готовых пленок диоксида ванадия [5]. С другой стороны, при создании многослойных устройств (например, при создании ограничителей лазерного излучения [6]) возникает необходимость нанесения инородных тонких слоев на поверхность рабочей пленки  $\text{VO}_2$ . Это зачастую предполагает нагрев тонкой пленки диоксида ванадия в вакууме и может приводить к неконтролируемому изменению ее свойств. Кроме того, устройства подобного рода часто эксплуатируются в условиях, где они могут подвергаться как тепловому, так и электронно-лучевому воздействию, что может привести к деградации пленки диоксида ванадия.

В данной работе проведено сопоставление результатов воздействия на тонкие пленки диоксида ванадия облучения электронами средних энергий и нагрева их в вакууме.

### Методика эксперимента

Тонкие пленки диоксида ванадия были получены методом лазерного напыления, описанным ранее [5,7]. Толщина пленок  $\text{VO}_2$ , нанесенных на подложки из  $\text{Si}(001)$ , составляла 60–80 nm. Отсутствие в пленках низших окислов ванадия контролировалось по степени оптического пропускания на длине волны  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ . Исследовались температурные зависимости электропроводности (на постоянном и переменном токе в диапазоне частот 0.2–200 kHz) и отражательной способности пленок на длине волны  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ .

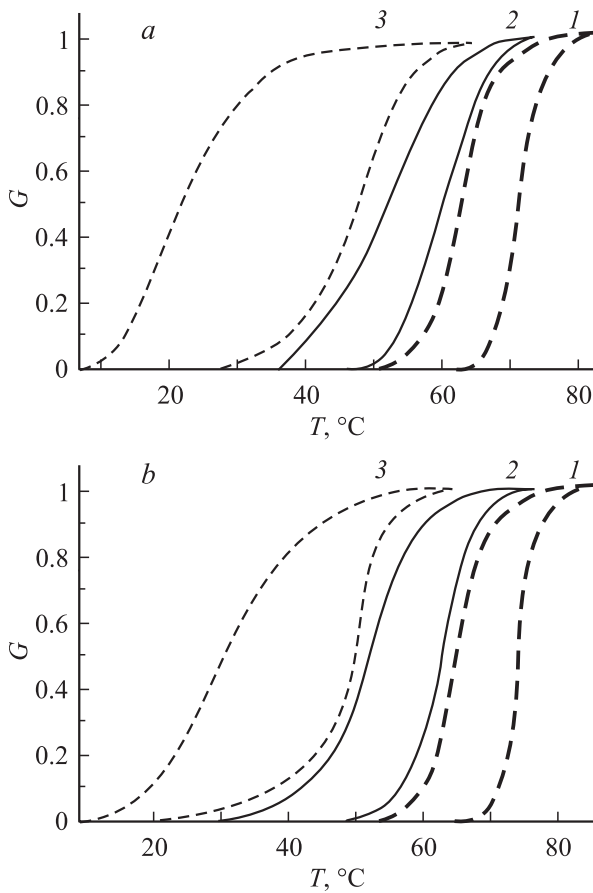
Отжиг полученных пленок диоксида ванадия и облучение их электронами проводилось в вакууме  $\sim 10^{-5}$  Torr. Энергия электронов составляла  $\sim 10$  keV, а плотность тока — 120 mA/mm<sup>2</sup>. Мерой дозы служило просто время облучения образцов. Температура отжига менялась в интервале 200–350°C.

Элементный состав и концентрационные профили элементов в окисной пленке ванадия определялись неразрушающими ядерно-физическими методами спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния и мгновенных ядерных реакций с дейтронами. Измерения проводились на аналитическом комплексе для исследования материалов на базе электростатического ускорителя ПИЯФ РАН [8,9]. Энергия дейтронов составляла  $E_d = 0.9$  MeV. Рассеянные дейтроны и продукты ядерных реакций (протоны и  $\alpha$ -частицы) регистрировались планарным кремниевым детектором с энергетическим разрешением  $\Delta E = 10$  keV для  $E_\alpha = 2.7$  MeV, установленным под углом  $\theta = 135^\circ$  к направлению пучка.

Концентрация ванадия в пленке определялась по интенсивности пика обратного рассеяния дейтронов, а кислорода — по интенсивности пика  $\alpha$ -частиц от ядерной реакции дейтронов с кислородом-16:  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ .

## Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* показана эволюция петли гистерезиса доли металлической фазы в пленках диоксида ванадия, вызванная отжигом их в вакууме. Кратковременный отжиг при 250°C вызывает смещение петли в сторону низких температур почти без изменения ее формы и ширины. Увеличение температуры отжига приводит наряду с дальнейшим смещением петли к увеличению ее ширины. После того как смещение достигает ~ 50°, процесс уширения петли гистерезиса начинает сопровождаться уменьшением скачка отражательной способности в конце концов наблюдается полное исчезновение фазового перехода. Термообработка приводит к повышению электропроводности пленок в полупроводниковом состоянии, тогда как скачок электропроводности при фазовом переходе уменьшается. Если для пленок, не подвергнутых отжигу, он составляет ~ 10<sup>3</sup>, то после



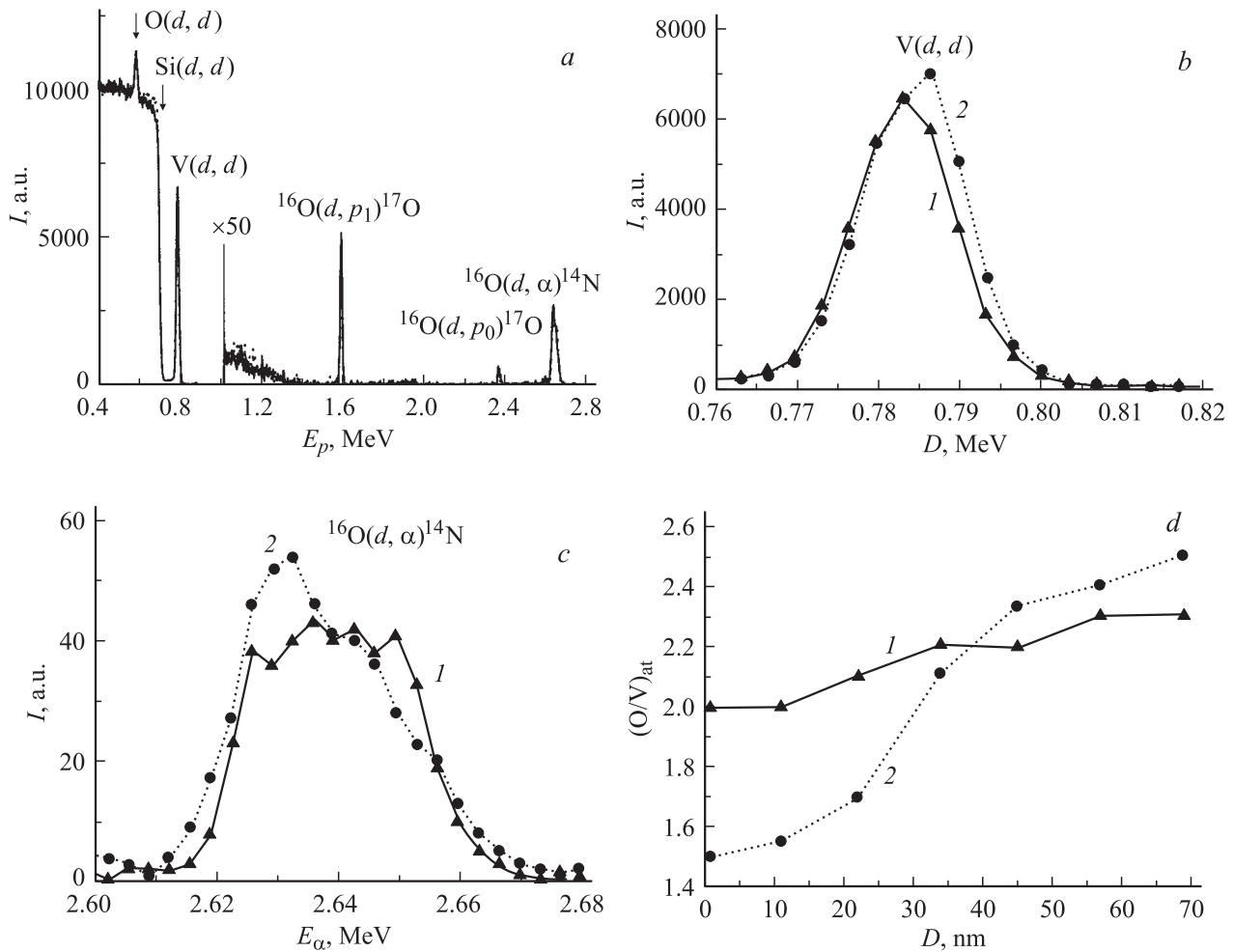
**Рис. 1.** Температурная зависимость относительной доли металлической фазы в пленках диоксида ванадия толщиной 70 нм. *a* — влияние термообработки в вакууме на форму и температурное положение петли гистерезиса: 1 — необработанная пленка, 2 — отожжена 15 мин при 250°C, 3 — отожжена 15 мин при 300°C,  $G$  вычислялось из измерений отражательной способности пленок на длине волны  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ ; *b* — влияние облучения электронами с энергией 10 keV при плотности тока  $120 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ : 1 — необлученная пленка, 2 — облученная в течение 5 мин, 3 — в течение 15 мин,  $G$  вычислялось из измерений электропроводности на частоте 200 kHz.

отжига при 300°C электропроводность пленки в результате фазового перехода меняется всего лишь в несколько раз.

Как видно из рис. 1, *b*, к аналогичному результату приводит и облучение синтезированных пленок диоксида ванадия электронами с энергией 10 keV. На наш взгляд, наблюдаемое сходство указывает на то, что главной причиной изменения свойств пленки в результате облучения электронами является разогрев ее, вызываемый облучением. Действительно, упругое рассеяние электронов таких небольших энергий не может привести к образованию заметного числа френкелевских пар и безызлучательная релаксация возбуждений электронной подсистемы приводит просто к локальному разогреву материалов пленки и подложки. Другие механизмы релаксации, связанные с электростатической неустойчивостью, характерны лишь для широкозонных полупроводников, предельных окислов и щелочно-галогидных кристаллов [10]. В отличие от этих соединений диоксид ванадия, не обладающий высокой степенью ионности связи, характеризуется сравнительно узкой запрещенной зоной, равной ~ 0.7 eV, а при нагреве выше 67°C вообще приобретает металлические свойства. Длина свободного пробега электронов с энергией 10 keV превышает толщину исследованных пленок, и кроме таких электронов с диоксидом ванадия будет взаимодействовать широкий спектр вторичных электронов меньших энергий, возникших в кремниевой подложке. Все это будет приводить к электронно-лучевому разогреву подложки и пленки.

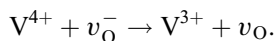
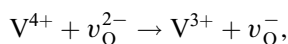
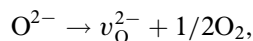
При интерпретации полученных результатов мы пользовались подходом, разработанным в [11] для поликристаллических пленок диоксида ванадия, состоящих из кристаллических зерен, имеющих различные размеры и различную степень нестехиометричности. Согласно [11], петля гистерезиса электропроводности, или отражательной способности, такой пленки рассматривается как сумма элементарных петель, соответствующих отдельным зернам. Температурное положение элементарной петли гистерезиса связывается с отклонением состава зерна от стехиометрического, причем дефицит кислорода в зерне приводит к понижению температуры фазового равновесия. Ширина элементарной петли обратно пропорциональна квадратному корню из размера зерна [12]. Использование такого подхода позволяет объяснить значительное отличие петель гистерезиса, характерных для монокристаллов  $\text{VO}_2$ , от петель, полученных для тонких пленок, а также эволюцию последних при изменении условий синтеза и различных физических воздействиях на синтезированную пленку [4,5].

В рамках упомянутого подхода смещение петли гистерезиса без заметного изменения ее ширины и формы означает, что при облучении не слишком большой дозы электронов или при нагреве до 250°C (петли 2 на рис. 1) происходит лишь изменение стехиометричности диоксида ванадия в зернах, составляющих пленку, без изменения их размера. Понижение температуры фазового равновесия связывается нами с образованием в



**Рис. 2.** *a* — экспериментальный спектр частиц, образовавшихся при облучении пленки диоксида ванадия на кремнии дейтронами с энергией  $E_d = 0.9$  MeV; *b* — фрагмент спектра, относящийся к рассеянию дейтронов на ванадии; *c* — спектр  $\alpha$ -частиц, образовавшихся в результате ядерной реакции  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$  на кислороде-16; *d* — профиль зависимости атомного отношения кислорода к ванадию по толщине пленки. *b-d*: 1 — до термической обработки пленки (треугольники и сплошная кривая); 2 — после обработки в вакууме при  $300^\circ\text{C}$  в течение 15 min (кружки и штриховая кривая).

диоксиде ванадия валентных дефектов, представляющих собой ионы  $\text{V}^{3+}$ . Именно образованием ионов  $\text{V}^{3+}$ , которое диктуется требованием соблюдения условия электронейтральности, объясняется понижением температуры перехода и в диоксиде ванадия с примесями  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{W}^{6+}$ , причем уменьшение температуры фазового перехода  $\Delta T_c = C_V 12^\circ$ , где  $C_V$  — концентрация ионов  $\text{V}^{3+}$  в ат.% [1]. Можно написать цепочку квазихимических реакций [13], начинающихся на межфазной границе и приводящих к образованию ионов  $\text{V}^{3+}$  в диоксиде ванадия при выходе из него атомов кислорода,



Здесь  $\text{O}^{2-}$  — ион кислорода, находящийся в узле кристаллической решетки  $\text{VO}_2$ ;  $v_{\text{O}}^{2-}$ ,  $v_{\text{O}}^-$  и  $v_{\text{O}}$  — соот-

ветственно неионизованная, одно- и двукратно ионизованные кислородные вакансии.

Приведенные реакции описывают случай простого удаления кислорода из пленки в вакуум при условии, что давление кислорода в рабочей камере меньше равновесного. Очевидно, что результат (т.е. возникновение ионов  $\text{V}^{3+}$ ) будет тем же и при восстановлении диоксида ванадия, например, водородом или монооксидом углерода, входящими в состав остаточных газов. Соответственно в этом случае в вакуум будут удаляться  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO}_2$ .

Как говорилось выше, наибольшее смещение температуры фазового равновесия, вызванное отжигом или облучением электронами в вакууме, составило в наших экспериментах  $\sim 50^\circ$ . Если считать, что происходит двукратная ионизация кислородных вакансий, то по приведенной выше формуле для  $\Delta T_c$  оценка нижней границы области гомогенности даст значение, близкое к  $\text{VO}_{1.98}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [14].

Таким образом, использование подхода [11] позволяет следующим образом объяснить эволюцию петли гистерезиса. При низкотемпературном отжиге за счет выхода кислорода из пленки образуется нестехиометрический  $\text{VO}_2$  с дефицитом кислорода и, пока состав пленки находится в пределах области гомогенности, наблюдается просто смещение петли гистерезиса в сторону низких температур. С повышением температуры реакция, вызывающая восстановление диоксида ванадия, протекает с большей скоростью. Это приводит к расслоению исходно однофазной пленки  $\text{VO}_2$ , т.е. к образованию в ней иной окисно-ванадиевой фазы или смеси фаз. Области, занятые диоксидом ванадия внутри зерен, сокращаются, и это вызывает, согласно [12], увеличение ширины петли гистерезиса и уменьшение скачка физических параметров при фазовом переходе. В конечном счете облучение электронами или нагрев в вакууме приводит к полному исчезновению в пленке диоксида ванадия.

Качественно этот вывод подтверждается результатами, полученными с помощью методов спектрометрии резерфордского обратного рассеяния и мгновенных ядерных реакций. На рис. 2 представлены измеренные энергетические спектры рассеянных дейтронов и частиц, образовавшихся в ядерных реакциях дейтронов с кислородом-16 в образцах до и после отжига. До энергии 1 MeV наблюдаются пики дейтронов, рассеянных на атомах ванадия и кислорода, а при более высоких энергиях — пики протонов и  $\alpha$ -частиц — продуктов ядерных реакций на кислороде-16. Более подробно фрагменты спектров, из которых был рассчитан концентрационный профиль элементов в пленке, приведены на рис. 2, *b* и *c*.

На рис. 2, *d* приведено изменение по толщине пленки атомного отношения кислорода к ванадию, рассчитанное согласно [8]. Для необработанной пленки (сплошная линия) отношение  $O/V$  по глубине пленки в пределах ошибки практически постоянно и составляет  $(2.0 \pm 0.2)$ . Небольшое увеличение отношения  $O/V$  вблизи подложки связано, по-видимому, с диффузией кремния из подложки в пленку в процессе синтеза ее при  $600^\circ\text{C}$ . Напротив, в подвергнутой отжигу при  $300^\circ\text{C}$  пленке (штриховая линия) наблюдается заметное уменьшение доли кислорода в приповерхностном слое, тогда как вблизи кремниевой подложки отношение  $O/V$  практически не меняется.

Таким образом, более половины толщины пленки уже не является диоксидом ванадия, а вблизи поверхности, откуда и осуществляется выход кислорода или продуктов реакции восстановления, состав пленки ближе к  $\text{V}_2\text{O}_3$ , чем к  $\text{VO}_2$ . При измерениях электропроводности наличие такого слоя будет приводить к шунтированию оставшейся части диоксида ванадия.

Следует отметить, что наблюдавшиеся эффекты не являются необратимыми. Нагрев пленки до  $600^\circ\text{C}$  в вакууме и охлаждение ее в условиях, повторяющих условия охлаждения после синтеза, позволяет восстановить скачок отражательной способности пленки, а также температурное положение и форму петли гистерезиса.

## Заключение

Таким образом, наши исследования показали, что как нагрев тонких пленок диоксида ванадия в вакууме, так и облучение их электронами средних энергий приводят не столько к стабилизации металлической фазы  $\text{VO}_2$ , как предполагалось в [2], но, скорее, к деструкции пленки, представляющей собой после такого воздействия смесь разных фаз, обладающую металлической проводимостью.

В технологическом аспекте результатом работы является вывод о том, что при создании многослойных покрытий следует избегать разогрева тонких слоев диоксида ванадия в вакууме выше  $200^\circ\text{C}$ .

В заключение авторы благодарят Ю.Г. Лукьянова, В.А. Смолина, Л.М. Никитина за помощь при измерениях на электростатическом ускорителе ПИЯФ.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН РАН.

## Список литературы

- [1] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [2] Бугаев А.А., Гаврилюк А.И., Гурьянов А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. Вып. 6. С. 65–69.
- [3] Мокеров В.Г., Беликов А.Р., Игнатьев Л.С. // ФТТ. 1979. Т. 21. Вып. 5. С. 1482–1488.
- [4] Шадрин Е.Б., Ильинский А.В. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 6. С. 1092–1099.
- [5] Алиев Р.А., Климов В.А. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 3. С. 515–519.
- [6] Данилов О.Б., Климов В.А., Михеева О.П. и др. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 79–82.
- [7] Андреев В.Н., Гурвич М.А., Климов В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 9. С. 63–68.
- [8] Gavrilov G., Krivchitch A., Lebedev V. // Nucl. Instr. Meth. A. 2003. Vol. 515. P. 108.
- [9] Лебедев В.М., Лукьянов Ю.Г., Смолин В.А. // Тр. XIII Междунар. конф. по электростатическим ускорителям. Обнинск, 2001. С. 60.
- [10] Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 246 с.
- [11] Ланская Т.Г., Меркулов И.А., Чудновский Ф.А. // ФТТ. 1978. Т. 20. С. 1201–1209.
- [12] Хахаев И.А., Чудновский Ф.А., Шадрин Е.Б. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 6. С. 1643–1649.
- [13] Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
- [14] Griffiths C.H., Eastwood H.K. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. N 5. P. 2201–2206.