

05

Электронно-лучевая модификация параметров фазового перехода изолятор—металл в пленках диоксида ванадия

© А.В. Ильинский, В.Ю. Давыдов, Р.А. Кастро, О.Е. Квашенкина, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Российский государственный педагогический университет им.
А.И. Герцена, Санкт-Петербург
E-mail: shadr@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 апреля 2013 г.

Методами оптической спектроскопии, комбинационного рассеяния света (КРС) и оптической дифрактометрии исследована модификация параметров фазового перехода изолятор—металл в пленках VO_2 при бомбардировке потоком электронов средних энергий (6–10 keV). Показано, что рост дозы облучения приводит к понижению температуры фазового перехода, увеличению коэффициента отражения и уменьшению его скачка, замене фоновых пиков спектра КРС моноклинной фазы широкими полосами, характерными для тетрагональной фазы, и сдвигу особенностей спектра отражения на 65 nm в коротковолновую область. Механизм процесса модификации связывается с генерацией в кристаллической решетке VO_2 кислородных вакансий с донорными свойствами.

Актуальность рассматриваемой темы связана с тем, что электронный фазовый переход (ФП) диоксида ванадия из изолирующей фазы в металлическую практически безынерционен. Это позволяет использовать VO_2 в таких быстродействующих устройствах, как полевые транзисторы, а также приборы, управляемые потоками заряженных частиц. Возможны разные варианты управления параметрами ФП. Так, при синтезе возможно легирование VO_2 переходными элементами Sr, W, Fe, Ti, а также Al и Ge [1]. Кроме того, возможен синтез нестехиометрических пленок VO_2 в условиях дефицита кислорода [1], гидрирование пленок после синтеза [2], легирование пленок путем ионной бомбар-

дировки, экстракция кислорода из пленок с помощью кислородного насоса [3], введение дефектов в процессе оптического повреждения [4]. Установлена также возможность модификации параметров ФП под воздействием механического давления в диапазоне десятков GPa [5]. И наконец, доказана возможность управления характеристиками пленок VO₂ в области ФП при их облучении электронным пучком [6].

Данная работа посвящена подробному изучению процесса модификации параметров ФП при облучении пленки VO₂ потоком электронов средних энергий (6–10 keV). Электронно-лучевое воздействие способно не только управлять свойствами пленок в макромасштабе, но и, как показано в данной работе, выполнять микромасштабную (субмикронную) модификацию параметров ФП.

Образцы, исследованные в данной работе, представляли собой специально нелегированные стехиометричные пленки VO₂ толщиной 62 nm, синтезированные методом лазерной абляции на ситалловой подложке площадью $1 \times 1 \text{ cm}^2$ и толщиной 1 mm, на которую предварительно напылялось Al-зеркало толщиной 40–60 nm. Таким образом, образцы представляли собой тонкопленочный интерферометр Фабри–Перо, что давало возможность воспользоваться высокочувствительной интерференционной методикой контроля изменений показателя преломления при электронно-лучевой модификации его характеристик. При облучении потоком электронов образец помещался в вакуумную камеру, где пленка VO₂ являлась мишенью, а Al-зеркало служило анодом. Энергия пучка составляла 7 keV, плотность тока — $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Отражательная способность VO₂-интерферометра исследовалась в диапазоне длин волн от 450 nm до $1.0 \mu\text{m}$. Исследования проводились при различных температурах в диапазоне 20–120°C. Изучались также спектры комбинационного рассеяния света (КРС) необлученных образцов и образцов, получивших различную дозу облучения. В качестве возбуждающих спектры КРС линий использовались линии излучения He–Ne (633 nm) и Ar (515 nm) лазеров. Кроме того, на длине волны $\lambda = 1.0 \mu\text{m}$ регистрировались петли термического гистерезиса отражательной способности как облученных электронами, так и необлученных пленок VO₂.

В опытах по прецизионному управлению параметрами ФП на пути электронного луча вплотную к мишени помещалась металлическая сетка с квадратными ячейками, период которой составлял $100 \mu\text{m}$ и которая имела отверстия размером $65 \times 65 \mu\text{m}$ при ширине нити $35 \mu\text{m}$.

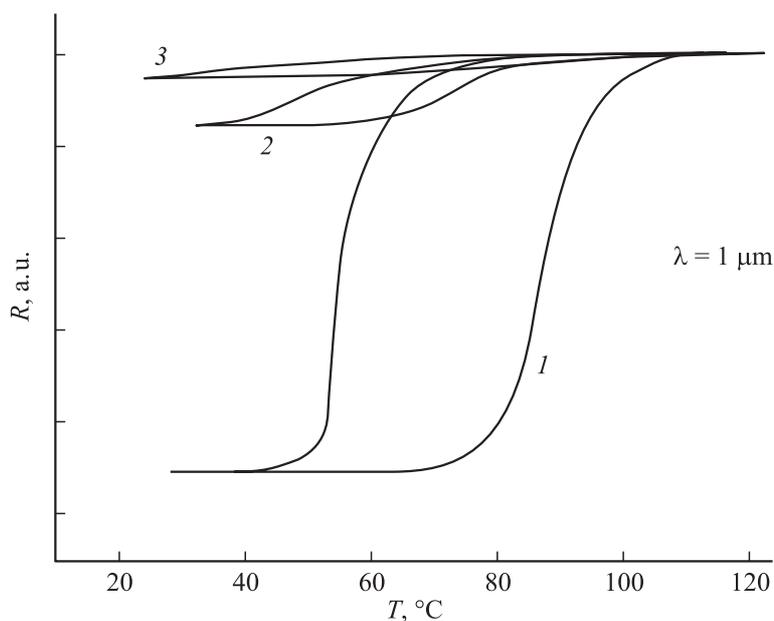


Рис. 1. Петли температурного гистерезиса отражательной способности необлученной пленки VO_2 (кривая 1) и облученной электронами (кривые 2 — доза $1.1 \cdot 10^{-1} \text{ C/cm}^2$ и 3 — доза $3.6 \cdot 10^{-1} \text{ C/cm}^2$).

Бомбардировка электронами через металлическую сетку приводила к модификации параметров ФП в отверстиях сетки, т.е. к записи на пленке структуры в виде регулярно расположенных квадратных областей с измененным показателем преломления. Записанная двумерная структура исследовалась методами оптической микроскопии и с помощью дифракции на ней лазерного излучения.

Сравнение вида петель термического гистерезиса (рис. 1) отражательной способности окисно-ванадиевого интерферометра (на $\lambda = 1.0 \mu\text{m}$) показывает, что по мере увеличения дозы облучения имеет место растущий сдвиг петель на $1\text{--}25^\circ\text{C}$ в сторону низких температур, а также снижение амплитуды скачка отражательной способности при ФП с приближением ее величины в облученной зоне к состоянию металлического блеска. Такое поведение петель при облучении кор-

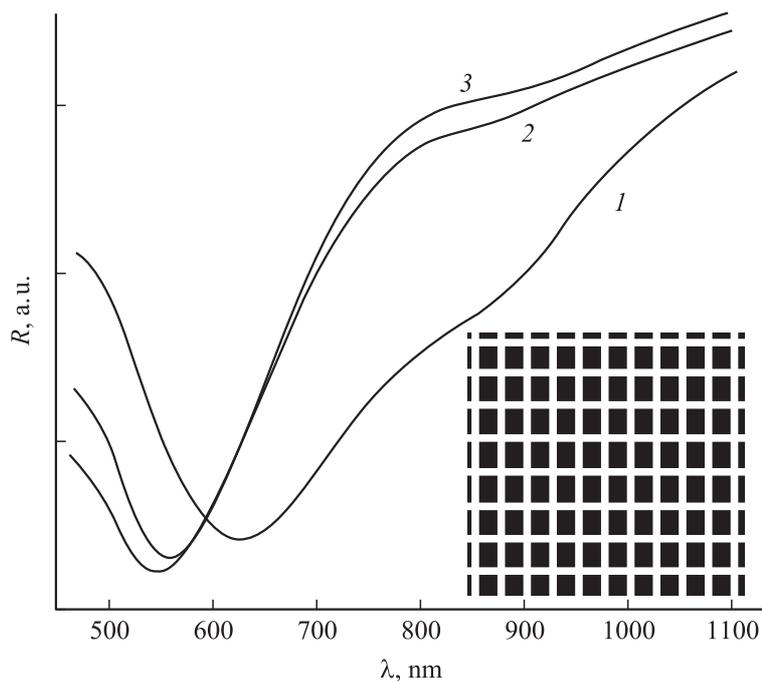


Рис. 2. Интерференционные спектры отражения тонкой (62 nm) пленки VO_2 , нанесенной на ситалловую подложку с алюминиевым подслоем: 1 — необлученная пленка при комнатной температуре 20°C , 2 — необлученная пленка при температуре $T = 100^\circ\text{C}$, 3 — облученная электронами пленка с экспозицией 20 min при плотности тока $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (доза $3.6 \cdot 10^{-1} \text{C}/\text{cm}^2$, что соответствует $2 \cdot 10^{18}$ электронов на cm^2) при комнатной температуре 20°C . На вставке оптическое изображение пленки VO_2 , облученной через металлическую сетку электронным пучком плотностью $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в течение 2 min. Период сетки $100 \mu\text{m}$, толщина нити $35 \mu\text{m}$. Изображение обусловлено различием показателя преломления пленки в облученных (квадраты $65 \times 65 \mu\text{m}$) и необлученных местах.

релирует с изменениями в интерференционных спектрах отражения пленок, исследованных в видимой области спектра (рис. 2). А именно в результате воздействия электронного луча наблюдается сдвиг интерференционной картины в сторону коротких длин волн на $62\text{--}70 \text{ nm}$ (ср.

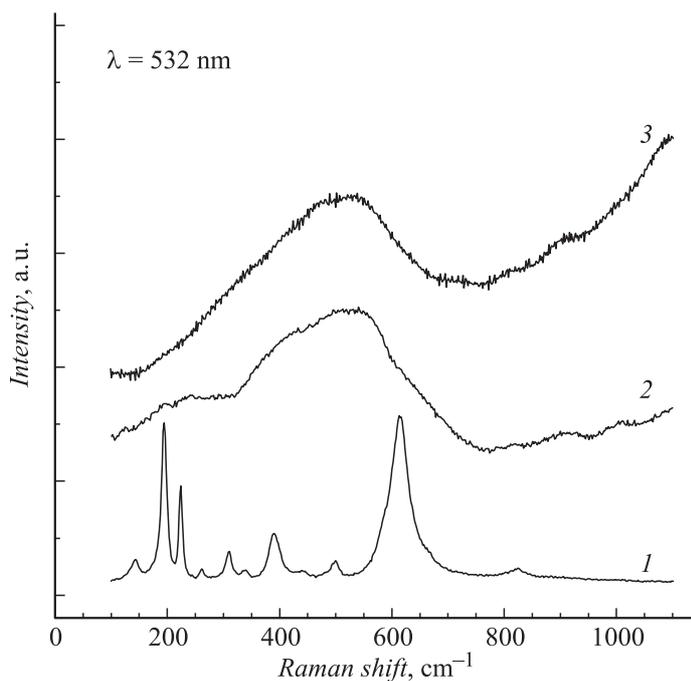


Рис. 3. Спектры КРС: 1 — типичный спектр необлученной и слабо облученной электронами пленки при температуре 20°C (моноклинная фаза), 2 — необлученная и слабо облученная пленка при температуре 100°C (тетрагональная фаза), 3 — сильно облученная электронами пленка с экспозицией 20 min при плотности тока $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и при температуре 20°C (тетрагональная фаза).

кривые 1 и 3) к ее положению, соответствующему металлизированному состоянию пленки VO_2 , полученному в результате нагрева (кривая 2). Отметим, что описанные изменения в спектрах интерференционного отражения ярко проявляются также в виде изменения окраски пленки: желто-зеленая пленка при облучении электронами становится красной. Это связано со смещением в коротковолновую область первого интерференционного максимума $\lambda = 380 \text{ nm}$ и соответственно минимума $\lambda = 625 \text{ nm}$ отражательной способности (кривые 2, 3 рис. 2 по сравнению с исходной кривой 1), т.е. с возрастанием коэффициента

отражения в красной области спектра благодаря расширению на эту область нулевого порядка интерференции.

Влияние облучения электронами проявляется также и в спектрах КРС: при умеренной дозе облучения ($0.1 \cdot 10^{-1} \text{ C/cm}^2$), при которой начинает обнаруживаться сдвиг интерференционной картины (на 30 nm) в сторону коротких длин волн, сохраняется спектр КРС моноклинной фазы (рис. 3, кривая 1). При более высокой дозе облучения ($0.35 \cdot 10^{-1} \text{ C/cm}^2$) спектр КРС становится типичным для спектра КРС высокотемпературной тетрагональной фазы VO_2 (рис. 3, кривые 3 и 2 соответственно). При еще большей дозе облучения (доза $1.1 \cdot 10^{-1} \text{ C/cm}^2$) спектры КРС сохраняют характеристики тетрагональной фазы, тогда как спектр отражения (рис. 2, кривая 3) смещается в коротковолновую сторону на большее расстояние (до 75 nm), чем при нагреве образца до 100°C (62 nm).

При облучении пленки через металлическую сетку было получено высококачественное (с разрешением $1 \mu\text{m}$) изображение сетки (вставка на рис. 2) в виде зеленых перекрещивающихся нитей (области, не подвергшиеся облучению электронами) и красных прямоугольных квадратов (области, облученные электронами).

Дифракция лазерного излучения (532 nm) на записанной структуре демонстрирует наличие высоких порядков дифракции (до 7), что свидетельствует о присутствии высших гармоник в пространственном фурье-спектре дифрагированного излучения, т.е. о высоком качестве электронно-лучевого изображения. Установлено, что как с возрастанием дозы облучения, так и с возрастанием температуры имеет место перераспределение интенсивности дифрагированного излучения по порядкам дифракции. Это обусловлено изменением при нагреве или облучении разности фаз $\Delta\phi$ колебаний излучения, отраженного в процессе дифракции от нити и окна записанной облучением сетки. Количественное описание данного явления дается полученной нами с помощью скалярной теории дифракции формулой

$$\eta_n = (1/\pi^2 n^2) [1 - \cos(2\pi n\beta)] (R_1 + R_2 - 2(R_1 R_2)^{1/2} \cos \Delta\phi),$$

где η_n — дифракционная эффективность решетки в порядке дифракции с номером n ; β — коэффициент заполнения штриха прямоугольной решетки, равный отношению ширины нити к периоду; R_1 и R_2 — коэффициенты отражения излучения от нити и окна сетки; $\Delta\phi$ —

разность фаз колебаний излучения, отраженного от нити и окна сетки в процессе дифракции.

Переходя к обсуждению, укажем, что электронно-лучевая трансформация параметров ФП пленки VO_2 подобна случаям трансформации ФП в результате гидрирования пленок [2] и введения нестехиометрии по кислороду при синтезе [1]. Набор изменений параметров ФП (смещение петель гистерезиса в низкотемпературную область, уменьшение скачка отражательной способности, тенденция приближения отражательной способности к металлическому состоянию, смещение интерференционной картины в спектрах отражения в коротковолновую сторону, трансформация спектра КРС к виду, характерному для металлизированного состояния) свидетельствует об уменьшении ширины энергетической щели между $3d_{||}$ -зоной и π^* -зоной по мере насыщения последней электронами, которое возникает при создании в VO_2 дефектов донорного типа. Причины и механизмы уменьшения ширины щели, обусловленного межэлектронным корреляционным взаимодействием в VO_2 , детально описаны в работах [2,7]. Мы полагаем, что донорными дефектами являются, как указано выше, кислородные вакансии, генерируемые электронно-лучевым воздействием.

Действительно, поток электронов средних энергий (7 keV) пронизывает пленку толщиной 62 nm, достигает ситалловой подложки и порождает каскад вторичных электронов со сплошным энергетическим спектром в диапазоне 0–50 eV. Энергия выхода атома кислорода из решетки VO_2 равна нескольким eV (т.е. близка к энергии образования кислородной вакансии в рутиле 7.74 eV [8]). Такая энергия присутствует в сплошном спектре вторичных электронов. Поэтому под воздействием потока вторичных электронов образуются вакансии, обладающие донорными свойствами. Электроны доноров, попадая в π^* -зону, заставляют ее опускаться по энергии. Это приводит к понижению температуры ФП изолятор–металл, а при сильном опускании π^* -зоны (на 0.7 eV), вплоть до ее перекрытия с нижней $d_{||}$ -хатбардовской подзоной, изолирующая фаза переходит в металлическую, причем при комнатной температуре.

Механизм процесса насыщения π^* -зоны электронами сводится к передаче в нее двух электронов из σ -связей кислородного октаэдра, обрывающихся при удалении атома кислорода из решетки. Действительно, каждый атом кислорода в бездефектной решетке до образования вакансии связан с тремя кислородно-ванадиевыми октаэдрами, в каждый из которых атом кислорода поставляет по $4/3$ суммарной электрон-

ной плотности, находясь в состоянии $2S^2(1)2P^2(2)$ -гибридизации [7]. Тогда удаление одного атома кислорода при образовании вакансии освобождает из σ -связей каждого из 3 октаэдров по $2/3$ электронной плотности, что в целом соответствует 2 освобождающимся электронам. В отсутствие атома кислорода между атомами ванадия образуется дативная донорно-акцепторная связь. Электроны дативной связи, легко разрываемой термически уже при комнатной температуре, попадают в зону проводимости (π^* -зону), заставляя ее опускаться по энергии благодаря корреляционным взаимодействиям между электронами.

Таким образом, в работе показана возможность использования электронно-лучевой генерации вакансий кислорода в VO_2 для удобной, быстрой и прецизионной модификации параметров ФП изолятор–металл: скачков проводимости, коэффициента отражения и показателя преломления. В частности, при комнатной температуре можно получить микромасштабный градиент перехода пленки VO_2 из изолирующей в металлическую фазу, что в свою очередь позволит в будущем оптимизировать характеристики прикладных устройств.

Авторы благодарны А.Н. Смирнову за выполнение измерений по КРС.

Список литературы

- [1] *Bruckner W., Opperman H., Reichelt W., Terukov E.I., Tschudnovskii F.A.* Vanadiumdioxide. Akademie-Verlag, Berlin: 1983. 252 S.
- [2] *Ильинский А.В., Квашенкина О.Е., Шадрин Е.Б.* // ФТП. 2011. Т. 45. С. 1197.
- [3] *Никитин С.Е., Хакаев И.А., Чудновский Ф.А., Шадрин Е.Б.* // ФТТ. 1993. Т. 35. В. 10. С. 2815.
- [4] *Шадрин Е.Б., Чудновский Ф.А., Цибадзе К.Ш., Хакаев И.А.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. С. 88.
- [5] *Arcangeletti E., Baldassarre L., Di Castro D., Lupi S., Malavasi L., Marini C., Perucchi A., Postorino P.* // arXiv:cond-mat/0611281v1 [cond-mat.mtrl-sci]. 2006.
- [6] *Бугаев А.А., Гаврилюк А.И., Гурьянов А.А., Захарченя В.П., Чудновский Ф.А.* // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. С. 65.
- [7] *Ильинский А.В., Квашенкина О.Е., Шадрин Е.Б.* // ФТП. 2012. Т. 46. С. 1194.
- [8] *Picard C., Gerdanian P.* // J. Solid St. Chem. 1974. V. 14. P. 66.