

Влияние размера зерен на фазовый переход металл–полупроводник в тонких поликристаллических пленках диоксида ванадия

© Р.А. Алиев*, В.Н. Андреев, В.М. Капралова**, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Шадрин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

** Государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 26 июля 2005 г.)

В рамках классической теории зародышеобразования проанализированы экспериментальные данные по влиянию размера кристаллических зерен на форму и ширину петли гистерезиса, характеризующей фазовый переход металл–полупроводник в пленках диоксида ванадия. Показано, что причины изменения этих параметров петли гистерезиса при изменении размера зерен, составляющих пленку, связаны, с одной стороны, с гетерогенностью процесса зарождения новой фазы, а с другой — с упругими напряжениями, которыми сопровождается фазовый переход.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

PACS: 71.30.+h, 81.05.Rm

1. Введение

Фазовый переход в стехиометрическом диоксиде ванадия (VO_2) наблюдается при 67°C [1]. Это переход первого рода, который носит мартенситный характер и сопровождается резким изменением электрических и оптических свойств. При воздействии на тонкую пленку VO_2 лазерного импульса достаточной энергии в ней возникают условия для сверхбыстрого (примерно за 100 fs [2]) перехода из полупроводникового в металлическое состояние. Поэтому перспективным является создание на основе пленок диоксида ванадия материалов для сверхбыстрой записи оптической информации, а также оптических вентилях и лимитеров [1,3,4]. Давно подмечено, что степень дисперсности диоксида ванадия в значительной степени определяет такие параметры фазового перехода, как форма и ширина петли температурного гистерезиса. Влияние размера кристаллитов проявляется как при сопоставлении свойств монокристаллов и тонких пленок, так и при сравнении пленок различной толщины и происхождения [5–7]. Широкое распространение, которое получили в настоящее время нанотехнологии, усиливает интерес к этому вопросу. Недавно размерный эффект наблюдался в ряде интересных работ, посвященных изучению фазового перехода в тонких пленках и наночастицах VO_2 , имплантированных в матрицы из SiO_2 и Al_2O_3 [8–10]. По существу, тонкая поликристаллическая пленка также представляет собой конгломерат наночастиц диоксида ванадия, тесно связанных с подложкой. Настоящая работа посвящена изучению влияния толщины пленок на параметры фазового перехода.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Пленки диоксида ванадия были синтезированы на подложках из Si и Al_2O_3 методом лазерного напыления, как это описано ранее [11]. Для определения доли, которую составляет в пленках металлическая фаза, измерялась отражательная способность на длине волны $1.54\ \mu\text{m}$.

При объяснении формы наблюдаемых петель гистерезиса мы исходили из модели [5–7], согласно которой всякая реально наблюдаемая петля может быть построена путем сложения „элементарных“ петель гистерезиса, относящихся к отдельным кристаллическим зернам.

Размер зерен, составляющих поликристаллическую пленку, можно изменять, варьируя условия синтеза. Однако, как было показано в [7], это может сопровождаться изменением химического состава зерен. Иными словами, может наблюдаться изменение стехиометрии диоксида ванадия, что в свою очередь приведет к изменению температуры фазового равновесия. Такие воздействия на синтезированные пленки, как облучение их электронами, отжиг в вакууме или на воздухе, также приводят к уменьшению размера областей пленки, занятых диоксидом ванадия. Но наблюдаемое при этом изменение ширины и формы петли гистерезиса нельзя приписать только размерному эффекту, так как в первых двух случаях вместо части VO_2 образуются низшие [12], а в последнем случае — высшие [7] оксиды ванадия. Во всех этих случаях свободная поверхность зерна VO_2 заменяется границей раздела с другой окиснованадиевой фазой, и сравнение пленок, испытывавших и не испытывавших упомянутые выше воздействия, становится не вполне корректным.

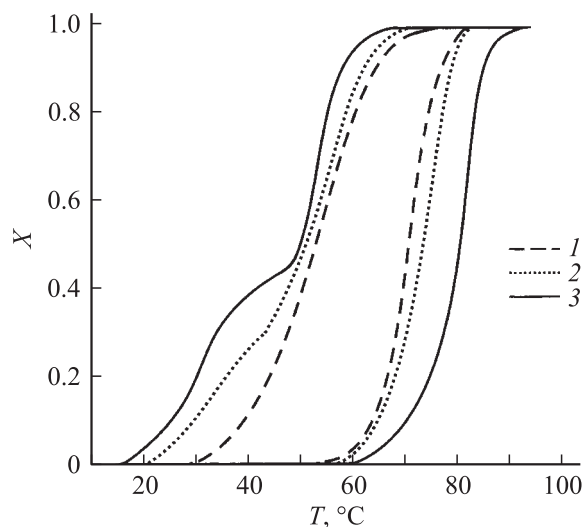


Рис. 1. Влияние времени травления в растворе азотной кислоты на форму петли гистерезиса пленки диоксида ванадия на кремниевой подложке. X — доля металлической фазы. Растворение пленки происходило при 15°C . Толщина пленки 800 \AA . Время растворения, min: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 15.

Наиболее простым способом уменьшения размера зерен синтезированной пленки, на наш взгляд, является постепенное стравливание ее в подходящем растворителе. Поскольку при этом зерна остаются однофазными и их стехиометрия не меняется, такая методика позволяет в „чистом“ виде установить влияние размера зерен на ширину и форму петли гистерезиса.

В качестве растворителя в настоящей работе использован водный раствор азотной кислоты (50 vol.% HNO_3). Скорость растворения пленок VO_2 в таком растворителе при 15°C составляла примерно $50 \text{ \AA}/\text{min}$. Процесс растворения оксидов переходных металлов в кислотах довольно сложен [13], но следует отметить, что механизм и продукты реакции в данной работе не являлись целью исследования. Растворение пленки в HNO_3 использовалось нами лишь как способ уменьшения размера кристаллических зерен, составляющих пленку. Возможная химическая реакция может быть записана в виде

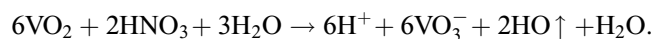


Рис. 1 показывает, как эволюционирует петля гистерезиса пленки диоксида ванадия по мере увеличения времени травления в азотной кислоте. Этот результат сходен с полученным нами ранее при окислении пленки VO_2 путем отжига при атмосферном давлении. Так же как увеличение времени отжига в [7], увеличение времени травления приводит к тому, что петля гистерезиса становится шире, и на ветви, описывающей переход из металлической фазы в полупроводниковую, все более явно проявляется ступенька. В [7] был сделан вывод о том, что эта ступенька связана с распределением зерен пленки по размерам с двумя максимумами. Появление

же ее лишь на одной из двух ветвей вызвано асимметрией „элементарных“ петель гистерезиса (петель гистерезиса отдельных зерен) относительно температуры фазового равновесия. Асимметрия „элементарных“ петель в свою очередь является следствием упругих деформаций, сопровождающих фазовый переход [7].

Зная среднюю скорость растворения пленки и считая ее постоянной, можно сделать вывод о том, что асимметрия „элементарных“ петель явно проявляется при толщинах менее 150 \AA . Анализ эволюции формы петли, а также прямые наблюдения с помощью атомно-силового микроскопа показывают, что травление в выбранном растворе азотной кислоты приводит главным образом к уменьшению толщины пленки, тогда как поперечный размер зерен в первом приближении меняется мало. Отсюда следует, что изменение формы и ширины петли гистерезиса, которое показано на рис. 1, вызвано в первую очередь изменением толщины пленки.

В [6] была экспериментально установлена зависимость ширины „элементарной“ петли гистерезиса от поперечного размера зерна диоксида ванадия r

$$2\Delta T = Kr^{-1/2}, \quad (1)$$

где ΔT — отступление от температуры фазового равновесия, необходимое для протекания фазового перехода, K — постоянная. При этом оказалось, что ΔT не зависит от высоты зерна, т.е. от толщины пленки d . Ранее в [7,14] зависимость (1) использовалась нами при объяснении результатов. Однако из полученных в настоящей работе результатов, как и из [7], следует, что толщина пленки безусловно оказывает влияние на ширину петли гистерезиса. Сделаем попытку с помощью простой модели, опирающейся на классическую теорию зародышеобразования, объяснить наблюдаемое противоречие.

Вопрос асимметрии „элементарной“ петли гистерезиса мы оставляем за рамками дальнейшего рассмотрения. Будем для простоты считать, что размер зерен, составляющих пленку, достаточно велик и напряжения, возникающие на границах зерен, не оказывают заметного влияния на образование зародыша новой фазы. В этом случае ширина „элементарной“ петли будет равна $2\Delta T$. Для определенности рассмотрим случай фазового перехода из металлической фазы VO_2 в полупроводниковую при температуре ниже температуры фазового равновесия T_c . Термодинамическое равновесие в системе достигается при минимизации значения свободной энергии Гиббса G . На рис. 2 схематически показаны температурные зависимости удельной свободной энергии Гиббса g — свободной энергии, отнесенной к одной структурной единице V_2O_4 . Будем обозначать удельную свободную энергию в металлическом состоянии через g_1 , а в полупроводниковом — через g_2 . Если обозначить число структурных единиц V_2O_4 в зародыше полупроводниковой фазы как n , то изменение свободной энергии ΔG при образовании такого зародыша, согласно [15], можно

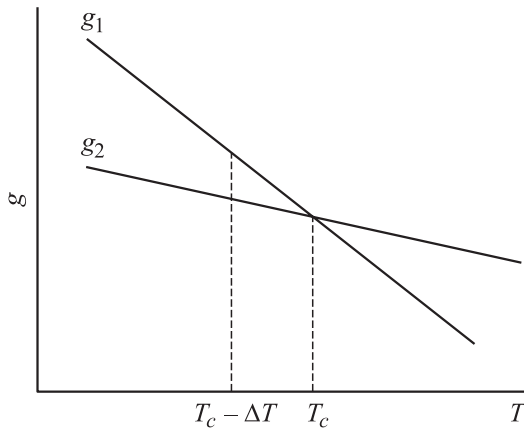


Рис. 2. Температурная зависимость удельной свободной энергии диоксида ванадия в металлическом (g_1) и полупроводниковом (g_2) состояниях вблизи точки фазового равновесия.

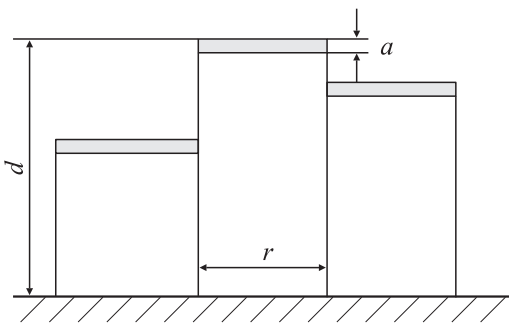


Рис. 3. Образование зародыша новой фазы в приповерхностном слое зерен.

записать в виде

$$\Delta G = (g_2 - g_1 + f g_3)n + \eta \sigma n^{2/3}, \quad (2)$$

где g_3 — удельная энергия упругой деформации, сопровождающей образование зародыша, σ — удельная поверхностная энергия границы раздела металлической и полупроводниковой фаз, f и η — коэффициенты, связанные с формой и кристаллографической ориентацией зародыша.

Условие стабильности зародыша при данной температуре ($T_c - \Delta T$), т.е. условие достижения зародышем критического размера, записывается в виде $\partial(\Delta G)/\partial n = 0$ или

$$\Delta g + f g_3 + \frac{2}{3} \eta \sigma n^{-1/3} = 0.$$

Здесь $\Delta g = g_2 - g_1$. Если считать, что температурные зависимости g_1 и g_2 в окрестности температуры фазового равновесия линейны, то $\Delta g = A \Delta T$ (где A — постоянная) и после подстановки получим

$$\Delta T = A_1 n^{-1/3} + B_1, \quad (3)$$

где A_1 и B_1 — постоянные.

Рассмотрим случай (рис. 3), когда размер зерна много больше размера критического зародыша, т.е. число структурных единиц V_2O_4 в зерне $n_g \gg n$. Как и авторы [8], считаем, что зародышеобразование новой фазы носит гетерогенный характер. Однако следует отметить, что дефекты, которые потенциально могут служить местами преимущественного зародышеобразования, различаются по обеспечиваемому ими энергетическому выигрышу. Этот выигрыш возрастает с увеличением размерности дефектов (от точечных дефектов к двумерным). К последним относятся межзеренные границы, граница между подложкой и пленкой и свободная поверхность пленки. Очевидно, что такие дефекты присутствуют в любом зерне независимо от его размера. На наш взгляд, естественно предположить, что свободная поверхность зерна (точнее, приповерхностный слой толщиной a) и будет тем местом, где преимущественно зарождается новая фаза. Этот слой содержит наибольшее число разорванных связей, на него оказывает наименьшее влияние граница подложка-пленка, и критерием вероятности образования зародыша может служить число структурных единиц в этом слое. При таком достаточно грубом приближении можно считать, что фазовый переход в зерне начнется тогда, когда число структурных единиц в приповерхностном слое $n_s = C r^2 a$ (где C — постоянная) сравняется с критическим. Тогда из (3) получим

$$\Delta T = A_2 r^{-2/3} + B_1. \quad (4)$$

Здесь A_2 — постоянная. Видно, что выведенная нами при таком приближении зависимость (4) близка к зависимости (1), полученной экспериментально в [6]. Вероятно, последняя была получена благодаря тому, что в [6] исследованы сравнительно толстые пленки VO_2 . Можно также обратить внимание на то, что, согласно (4), ΔT не обращается в нуль при бесконечном увеличении поперечного размера зерна, т.е. это выражение лучше соответствует физической реальности, чем (1). Неравенство ширины петли гистерезиса нулю является следствием того, что, согласно (2), никакая сколь угодно большая флуктуация не приведет к образованию зародыша критического размера, если $f g_3 > (-\Delta g)$.

Обсудим теперь случай, когда зерна, составляющие пленку, очень маленькие. Точнее, рассмотрим пленку, толщина которой $d < a$. В этом случае фазовый переход в зерне можно рассматривать как наблюдающуюся при некотором ΔT флуктуацию, в результате которой все зерно целиком переходит в полупроводниковую фазу. При таком очень грубом приближении можно считать, что внутри зерна не возникает границы раздела фаз, и величины σ и g_3 можно не рассматривать. Единственным барьером в метастабильном состоянии остаются напряжения, возникающие при фазовом переходе на границе раздела подложки и пленки. Условием осуще-

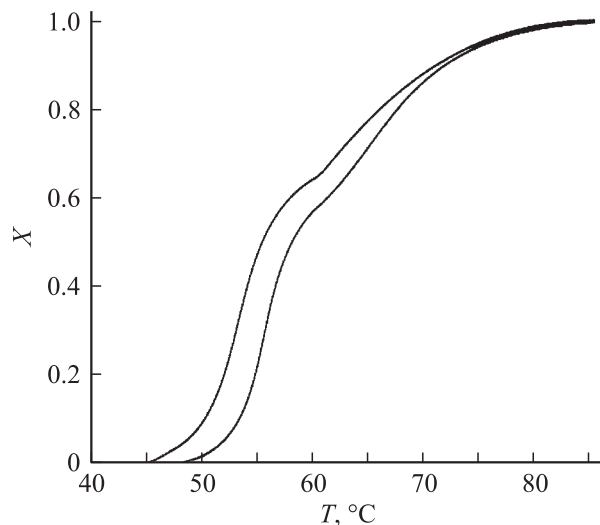


Рис. 4. Петля гистерезиса окисно-ванадиевой пленки на сапфировой подложке. Толщина пленки примерно 500 Å. Рентгеноструктурный анализ обнаружил в этих пленках только рефлексы фазы V_6O_{13} .

ствления фазового перехода в этом случае будет

$$\Delta g n_g = E_s. \quad (5)$$

Здесь E_s — энергия деформации на границе раздела подложка–пленка, которую можно записать в виде $E_s = C_1 r^2$, где C_1 можно считать постоянной, если взаимная кристаллографическая ориентация VO_2 и материала подложки одинакова во всех зернах и зерна имеют одну и ту же форму. Поскольку $n_g = Cr^2d$, из (5) получим

$$\Delta T = A_3 d^{-1}. \quad (6)$$

Таким образом, в случае очень тонких пленок ΔT уже не зависит от поперечного размера зерна, а определяется толщиной пленки. Сразу отметим, что (6) хорошо согласуется с результатами [16], полученными для пленок VO_2 , толщина которых менялась в интервале от 60 до 310 Å.

Выражение (6) определяет как увеличение ширины петли гистерезиса, так и степень асимметрии петли, которая наблюдается в настоящей работе при уменьшении толщины пленки. Выше, рассматривая результаты сравнения пленки диоксида ванадия, мы отмечали, что асимметрия петли наиболее резко проявляется при толщинах пленки менее 150 Å. Подобный результат получен в [7] при окислении пленки VO_2 . Для столь тонких пленок уже нельзя пользоваться зависимостями (1) и (4), а следует учитывать также толщину пленки. Очевидно, что энергия деформации вносит вклад во всех случаях. Наше же рассмотрение показывает, что роль этих возникающих при фазовом переходе деформаций растет с уменьшением толщины пленки.

Если считать, что для частиц, хотя бы один из размеров которых меньше 150 Å, действует флуктуационный механизм превращения, можно объяснить

результаты, которые нередко получаются для очень тонких пленок диоксида ванадия и пленок, в которых частицы VO_2 представляют собой включения в другую окисно-ванадиевую фазу (чаще всего в V_6O_{13}). На рис. 4 приведен пример такой петли. Анализ показывает, что она может быть построена из большого числа очень узких „элементарных“ петель, положения которых распределены в широком интервале температур. В свободном состоянии частица диоксида ванадия, имеющая очень малый размер, может характеризоваться чрезвычайно узким гистерезисом (менее 1 К), как и мельчайшие монокристаллы. В том случае, когда такая частица жестко связана с подложкой (а это имеет место при достаточно высоких температурах синтеза), мартенситный переход в полупроводниковую фазу произойдет при температуре $T_1 = \{T_c - (\Delta T)_1\}$. $(\Delta T)_1$ определяется выражением (6) и тем больше, чем меньше размер частицы. Обратный переход в металлическую фазу произойдет при температуре T_2 , которая главным образом будет определяться тем, в какой степени произошла релаксация возникших упругих напряжений. Если они полностью релаксируют путем образования дислокаций несоответствия, путем пластической деформации или, наконец, путем образования микротрещин, то $T_2 = \{T_c + (\Delta T)_2\}$, где $(\Delta T)_2 = (\Delta T)_1$. При обратном переходе дислокации несоответствия исчезают, пластическая деформация протекает в обратном направлении, а возникающие микротрещины залечиваются. „Элементарная“ петля в таком случае будет симметричной относительно T_c . Этой ситуации соответствует рис. 5, а.

Если релаксация будет частичной, а часть возникших при фазовом переходе в полупроводниковую фазу упругих напряжений вызовет упругую деформацию зерна, то при повышении температуры исчезновение этой деформации будет стимулировать обратный переход в металлическую фазу. Температура T_2 понизится, так как $(\Delta T)_2$ уменьшится, а „элементарная“ петля примет асимметричный по отношению к T_c вид (рис. 5, b).

Если же релаксация упругих напряжений полностью отсутствует, реализуется случай предельной асимметрии „элементарной“ петли, который характеризуется отрицательным значением $(\Delta T)_2$. При этом петля гистерезиса станет очень узкой, а положение ее будет смещено от T_c примерно на $(\Delta T)_1$ в сторону низких температур (рис. 5, c). Именно из таких узких и смещенных в сторону низких температур „элементарных“ петель и построена петля гистерезиса, показанная на рис. 4. На наш взгляд, такой вариант объяснения подходит также для петель гистерезиса которые были недавно получены в [10]. В этой работе показано, что если пленка состоит из очень мелких зерен ($\ll 100$ nm), то петля гистерезиса отражательной способности очень узка и сильно смещена в сторону низких температур. В той же работе установлено, что коалесценция зерен, происходящая в результате отжига пленки, сопровождается увеличением ширины петли гистерезиса, т.е. получен размерный эффект, противоположный наблюдавшемуся ранее для

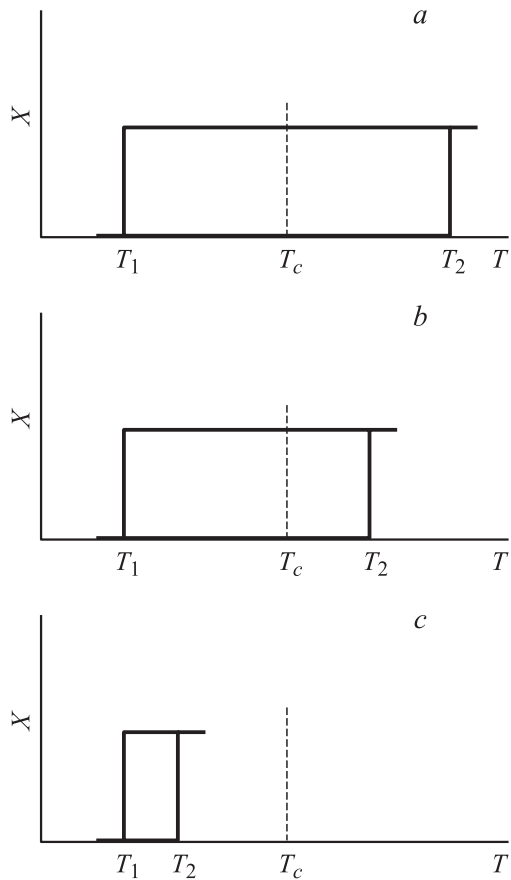


Рис. 5. Схема формирования „элементарной“ петли гистерезиса при различной степени релаксации упругих напряжений, сопровождающих фазовый переход. *a* — полная релаксация напряжений, *b* — частичная релаксация, *c* — релаксация напряжений полностью отсутствует. В соответствии с моделью [5–7] „элементарной“ петле придана прямоугольная форма.

пленок и наночастиц диоксида ванадия [5–8]. Очень важно, что состав пленок в [10] все время оставался стехиометрическим и смещение температур перехода в отдельных зернах нельзя связать с отклонением от стехиометрии. Основываясь на изложенном выше, можно объяснить наблюдаемый в [10] эффект тем, что вероятность релаксации упругих напряжений увеличивается с их ростом, т.е. фактически с увеличением поперечного размера зерен. По мере роста размера частиц $(\Delta T)_1$ будет уменьшаться, а $(\Delta T)_2$ увеличиваться, и „элементарные“ петли гистерезиса по мере укрупнения зерен становятся шире и симметричнее.

Большой однозначности в объяснении размерного эффекта можно ожидать, если в качестве параметра, определяемого размером зерна, выбрать не ширину „элементарной“ петли, а смещение температуры фазового перехода из металлической в полупроводниковую фазу $(\Delta T)_1$. Однако нужно учитывать, что эта величина зависит не только от размеров зерна, но и от его формы, материала подложки и взаимной кристаллографической

ориентации материалов подложки и пленки. В [7] мы связывали появление ступеньки на петле гистерезиса с тем, что распределение зерен по размерам имеет два максимума. Такое распределение действительно экспериментально наблюдается [14]. Однако в очень тонких пленках альтернативным объяснением появления ступеньки может служить предположение о двух предпочтительных кристаллографических ориентациях диоксида ванадия по отношению к плоскости подложки (например, в части зерен ось *c* лежит в плоскости подложки, а в другой — перпендикулярно ей).

В реальном случае нельзя пренебрегать и упругими напряжениями на межзеренных границах, а также напряжениями, связанными с различием параметров решетки и коэффициентов теплового расширения материалов подложки и пленки. Соответствующие им энергии также должны входить в выражение (5) и могут существенно повлиять на ширину и температурное положение „элементарной“ петли.

Еще раз подчеркнем, что приведенное выше объяснение относится к случаю очень мелких частиц. В тех же случаях, когда зерна таковы, что $n_g \Delta g \gg E_s$, наличие напряжений на границе подложка–пленка не приведет к заметной асимметрии „элементарных“ петель. Влияние этой границы, как и межзеренных границ, в данном случае будет сходно с тем, которое оказывают друг на друга растущие в макроскопическом кристалле мартенситные пластины. Его можно учесть, используя приемы, изложенные, например, в [17].

3. Заключение

Следует отметить, что в настоящей работе выявлены два фактора, объясняющие влияние размера зерен диоксида ванадия на форму и ширину петли температурного гистерезиса. Во-первых, с уменьшением поперечного размера зерна снижается вероятность гетерогенного зародышеобразования новой фазы, при этом ширина петли увеличивается. Во-вторых, с уменьшением размера зерна растет роль упругих напряжений, сопровождающих фазовый переход. В зависимости от степени их релаксации они могут вносить вклад как в увеличение ширины, так и в асимметрию „элементарной“ петли гистерезиса.

Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] A. Cavalleri, Cs. Toth, G.W. Siders, J.A. Squier. Phys. Rev. Lett. **87**, 23, 237 401 (2001).
- [3] А.А. Бугаев, А.Б. Ваньков, В.А. Лукошкин. ФТТ **27**, 6, 2710 (1987).
- [4] О.Б. Данилов, В.А. Климов, О.П. Михеева, А.И. Сидоров, С.А. Тульский, Е.Б. Шадрин, И.Л. Ячев. ЖТФ **73**, 1, 79 (2003).

- [5] Т.Г. Ланская, И.А. Меркулов, Ф.А. Чудновский. ФТТ **20**, 6, 1201 (1978).
- [6] И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **36**, 6, 1643 (1994).
- [7] Р.А. Алиев, В.А. Климов. ФТТ **46**, 3, 515 (2004).
- [8] R. Lopez, L.A. Boahter, T.E. Haynes, L.G. Feldman, R.F. Haglund, jr. Phys. Rev. B **65**, 224 113 (2002).
- [9] R. Lopez, L.G. Feldman, R.F. Haglund, jr. Phys. Rev. B **93**, 17, 177 403 (2004).
- [10] J.Y. Suh, R. Lopez, L.G. Feldman, R.F. Haglund, jr. J. Appl. Phys. **96**, 2, 1209 (2004).
- [11] В.Н. Андреев, М.А. Гурвич, В.А. Климов, И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский. Письма в ЖТФ **19**, 9, 63 (1993).
- [12] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.А. Климов, В.М. Лебедев, С.Е. Никитин, Е.И. Теруков, Е.Б. Шадрин. ЖТФ **75**, 6, 81 (2005).
- [13] И.Г. Горичев, Н.А. Киприянов. Успехи химии **53**, 11, 1790 (1984).
- [14] В.А. Климов, И.О. Тимофеева, С.Д. Ханин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, Ф. Сильва-Андрате. ЖТФ **72**, 9, 67 (2002).
- [15] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). Т. 1. 806 с.
- [16] H.K. Kim, H. You, R.P. Chiarello, H.L.M. Chang, T.J. Zhang, D.J. Lam. Phys. Rev. B **47**, 19, 12 900 (1993).
- [17] А.Л. Ройтбурд. УФН **113**, 69 (1974).