

08

Атомно-силовое зондирование потенциального рельефа VO₂-нанокompозита

© А.В. Ильинский,¹ В.А. Мошников,^{2,3} М.Э. Пашкевич,³ Н.В. Пермяков,² Е.Б. Шадрин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
195021 Санкт-Петербург, Россия

² Государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251, Санкт Петербург, Россия
e-mail: shadr@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 28 мая 2014 г.)

Рельеф, сформированный на поверхности VO₂-нанокompозита облучением потоком электронов средних энергий (5–8 keV), изучен оптическим, оптико-дифракционным и атомно-силовыми методами. Показана возможность электронно-лучевого управления температурой фазового перехода полупроводник–металл, спектральным составом отраженного света и скачком отражательной способности нанокompозита, сопровождающим фазовые превращения. Физический механизм процесса управления связывается с донорными свойствами дативных σ -связей, возникающих в связи с изменением структуры кислородного октаэдра при электронно-лучевом воздействии.

Введение

Возможность использования окиснованадиевых нанокompозитов в сверхскоростных прикладных устройствах, таких, например, как СВЧ-полевые транзисторы и ограничители мощного оптического излучения фемтосекундного диапазона, обусловленная практической безынерционностью процесса электронного фазового перехода (ФП), поддерживает интерес исследователей к изучению способов управления параметрами подобных материалов. Само управление может быть осуществлено путем легирования нанокompозитов переходными элементами [1,2], гидрированием [3], введением дозированной нестехиометрии при синтезе [1,4], действием сверхвысокого давления гигапаскального диапазона [5], лазерным отжигом [6] и др. Но одним из наиболее эффективных методов управления является облучение потоками заряженных частиц [7]. Целью настоящей работы явилось детальное исследование результатов макро- и микротрансформации физических параметров фазовых превращений в тонкопленочных окиснованадиевых нанокompозитах под действием потока электронов с энергиями 5–8 keV и плотностью тока 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2\text{s}$.

Образцы и методика эксперимента

Изученные нами образцы представляли собой окиснованадиевые нанокompозиты, синтезированные в виде тонкопленочных интерферометров Фабри–Перо размерами $2 \times 2 \text{ см}$ с рабочим элементом в виде поликристаллической пленки VO₂ толщиной 80 nm, помещенной между зеркалами, одним из которых являлся алюминиевый подслон толщиной 50 nm, а роль второго зеркала играла наружная поверхность пленки. Подобная

конструкция позволяла использовать в процессе исследований интерференционный метод усиления контраста изображения, сформированного электронным лучом на передней поверхности интерферометра.

Запись электронно-лучевых изображений на поверхности пленочных образцов, осуществлявшаяся в настоящей работе, может быть, вообще говоря, выполнена развернутым в растр и промодулированным видеосигналом электронным лучом. Считывание изображения — светом различного спектрального состава, отраженного от мишени.

В исследованиях, выполненных в настоящей работе, мишенью являлся тонкопленочный окиснованадиевый интерферометр, находившийся в вакууме 10^{-5} Torr при комнатной температуре, т.е. при температуре ниже температуры структурного ФП (67°C). Электронно-лучевое воздействие при формировании тестового изображения осуществлялось широким пучком электронов через прижатую к поверхности образца металлическую сетку (квадратные ячейки размером $65 \times 65 \mu\text{m}$, ширина нити $35 \mu\text{m}$) при энергии луча 7 keV. Такая методика позволяла достаточно просто получать высокое разрешение и высокий контраст записываемого изображения и легко измерять дифракционную эффективность получаемой дифракционной решетки. Удобно оказывается также то, что записанное изображение сохраняется при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении достаточно долго (месяцы) и его можно изучать стандартными методами.

Исследованные спектры отражения облученных и необлученных электронами областей тонкопленочного интерферометра занимали спектральный диапазон 400–1000 nm и представляли собой систему интерференционных максимумов, менявших свое спектральное

положение при варьировании дозы облучения электронами и изменении температуры образца. Линии He-Ne и Ar-лазеров использовались для исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) облученных и необлученных образцов наноконкомпозитов с целью идентификации структурных изменений нанокристаллитов пленки VO₂ при ФП.

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлен декорированный электронно-лучевым воздействием профиль металлической сетки, через которую осуществлялось облучение образца. Изменение спектрального положения максимумов отражательной способности интерферометра Фабри–Перо при облучении электронами по отношению к их положению в необлученных зонах, располагавшихся под нитями сетки, приводил к изменению интерференционной окраски поверхности облученных зон и формированию цветоконтрастного изображения сетки.

На рис. 2, *b* представлены также результаты исследования зависимости формы и положения петель термического гистерезиса отражательной способности окиснованадиевого наноконкомпозита от величины дозы его облучения электронами. Было установлено, что максимальная доза облучения 200 μC/cm² приводила к сдвигу петли на величину 25°C в сторону низких температур при одновременном снижении практически до нуля скачка отражательной способности при ФП, что сопровождалось приближением коэффициента отражения наноконкомпозита к его значению в металлизированном нагревом состоянии. Рис. 2, *a* иллюстрирует изменения в спектральном положении особенностей интерференционной структуры отражательной способности наноконкомпозита при его облучении электронным пучком: с

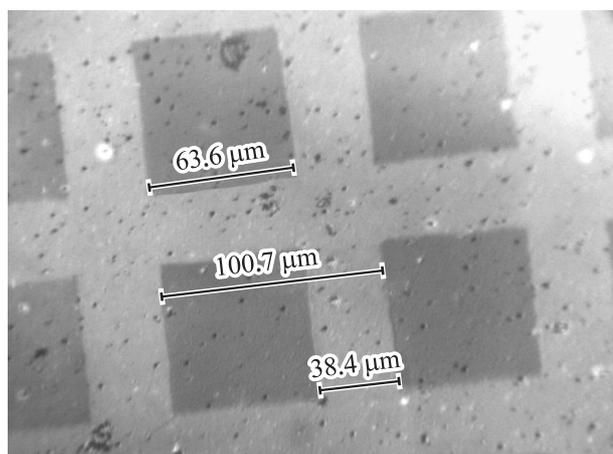


Рис. 1. Изображение поверхности пленки VO₂ в отраженном свете после ее бомбардировки электронным пучком, прошедшим сквозь металлическую сетку с периодом 100 μm. Изображение обусловлено различием показателя преломления пленки в облученных (квадраты 65 × 65 μm) и необлученных местах.

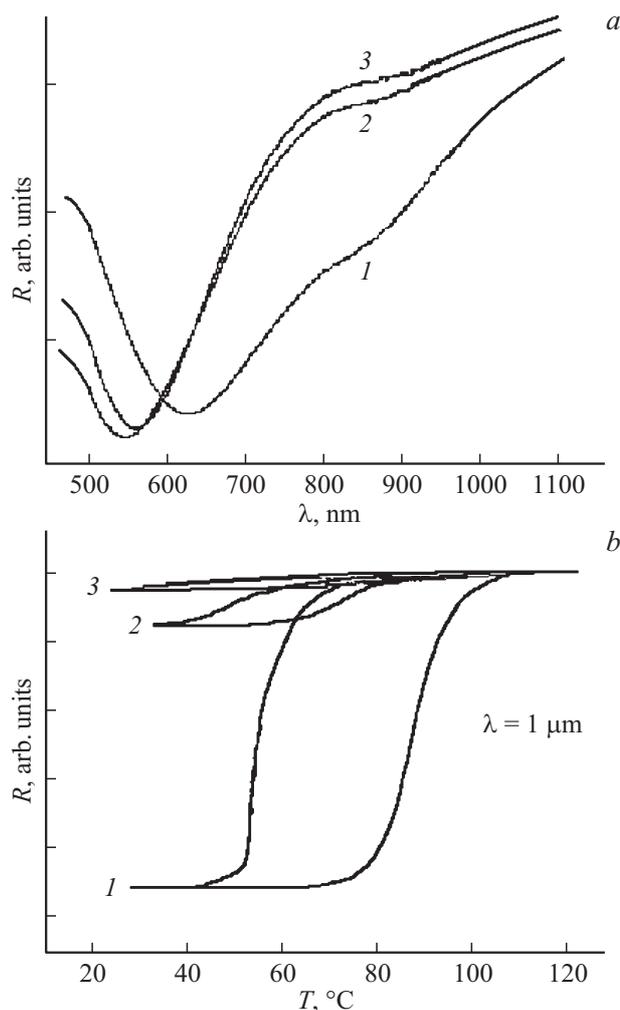


Рис. 2. *a* — интерференционные спектры отражения тонкой (62 nm) пленки VO₂, нанесенной на ситалловую подложку с алюминиевым подслоем: 1 — необлученная пленка при комнатной температуре 20°C, 2 — необлученная пленка при температуре $T = 100^\circ\text{C}$, 3 — облученная электронами пленка с экспозицией 20 min при плотности тока 300 μA/cm² (доза $3.6 \cdot 10^{-1} \text{ C/cm}^2$, что соответствует $2 \cdot 10^{18}$ электронов на cm²) при комнатной температуре 20°C. *b* — петли температурного гистерезиса отражательной способности необлученной пленок VO₂: 1 — необлученная пленка при комнатной температуре 20°C, 2 — облученная электронами пленка с дозой $1.1 \cdot 10^{-1} \text{ C/cm}^2$ и 3 — с дозой $3.6 \cdot 10^{-1} \text{ C/cm}^2$.

ростом дозы облучения имеет место их сдвиг на величину 62–70 nm в коротковолновую сторону (ср. кривые 1 и 2), т.е. в сторону положения, которое они занимают в термически металлизированном состоянии (кривая 3).

Существенно модифицируются при облучении электронами и спектры КРС окиснованадиевого наноконкомпозита. А именно при малых и средних дозах облучения сохраняется спектр КРС, характерный для моноклинной фазы VO₂. В этом спектре, однако, заметно нарастание широкого максимума, центрированного в области 450 cm^{-1} , на котором располагаются узкие фоновые

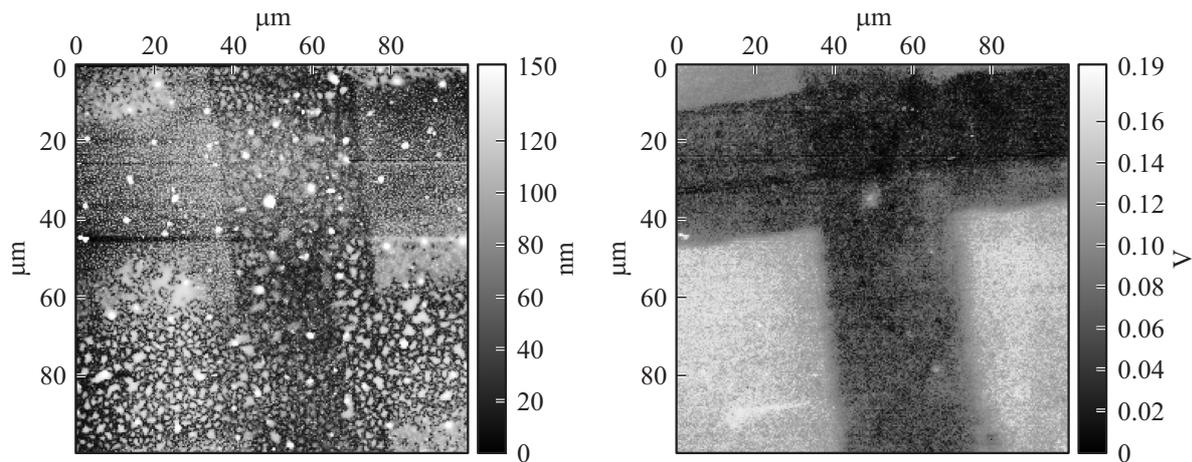


Рис. 3. Атомно-силовое изображение фрагмента тонкой пленки VO_2 , предварительно облученной потоком электронов средней энергии. Слева — топография, справа — распределение поверхностного потенциала.

пики моноклинной фазы. Это соответствует термической трансформации спектров КРС [8], равно как и их поведению при дальнейшем росте дозы облучения: узкие фоновые пики моноклинной фазы оказываются поглощенными широким КРС-максимумом, характерным для спектров тетрагональной фазы. Предельно высокая доза облучения не изменяет характера спектра КРС, но несколько изменяет форму широкого максимума и сдвигает его на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$ в сторону высоких частот в соответствии с наблюдавшейся в [7] термической трансформацией спектров КРС с той, однако, разницей, что смещение здесь больше, чем при нагреве образца до 100°C .

Оптическое цветоконтрастное изображение металлической сетки, служившей пространственным транспарантом при облучении нанокompозита потоком электронов, демонстрирует весьма высокое (субмикронное) разрешение (рис. 1). Дополнительным свидетельством в пользу высокой разрешающей способности окислованадиевых композитов как электроннолучевых мишеней служит выполненный нами эксперимент по дифракции лазерного излучения с длиной волны 532 нм на записанной электронным лучом двумерной периодической структуре. А именно в дифрагированном свете наблюдаются интенсивные высшие порядки дифракции (вплоть до шестого), что указывает на присутствие высших фурье-компонент в пространственном спектре записанного изображения. Углы дифракции соответствуют пространственному периоду около 200 нм , что может быть принято за разрешающую способность синтезированного нами электронного резиста.

Эксперимент показал также, что рост дозы облучения, равно как и рост температуры, сопровождается трансформацией распределения интенсивности дифрагированного света по порядкам дифракции. Эта трансформация определяется при облучении или нагреве нанокompозита VO_2 соответствующим изменением его показателя преломления и вместе с ним разности фаз колебаний

оптического излучения, отраженного от облученной и необлученной зон мишени.

Количественно распределение интенсивности света по порядкам дифракции может быть выполнено на основе полученного нами соотношения

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

выведенного в рамках скалярной теории дифракции. Здесь η_n — дифракционная эффективность решетки в n -м порядке дифракции, β — коэффициент заполнения дифракционного элемента, равный отношению ширины разделяющей штрихи нити к периоду штриха, R_1 и R_2 — коэффициенты отражения излучения от зон нанокompозита под нитью и в окне сетки, $\Delta\phi$ — разность фаз колебаний излучения, отраженного от этих зон.

Сравнительный контроль проводимости соседствующих друг с другом облученных и необлученных участков нанокompозита был выполнен нами путем использования возможностей нанолaborатории Ntergra Thermo. С ее помощью были получены данные о рельефе и распределение электрических свойств вдоль поверхности нанокompозита, на котором была записана электронным облучением периодическая структура. Образцы исследовались в режимах сопротивления растекания, кельвин-зонд микроскопии и емкостной микроскопии [9].

На рис. 3 представлены изображения участка размером $100 \times 100\ \mu\text{м}$ в режиме кельвин-зонд микроскопии, в котором при двухпроходном режиме формировался сигнал, соответствующий распределению поверхностного потенциала (рис. 3, справа). Данные профилометрии данного участка поверхности приведены на рис. 3 слева. Как показывает анализ полученного изображения, перепад высот между областями пленки, облученными и необлученными потоком электронов, практически отсутствует, в то время как разность потенциалов между облученной и необлученной частями, отражающая различие проводимости этих областей в условиях приложения к образцу общего напряжения, хорошо видна. Из

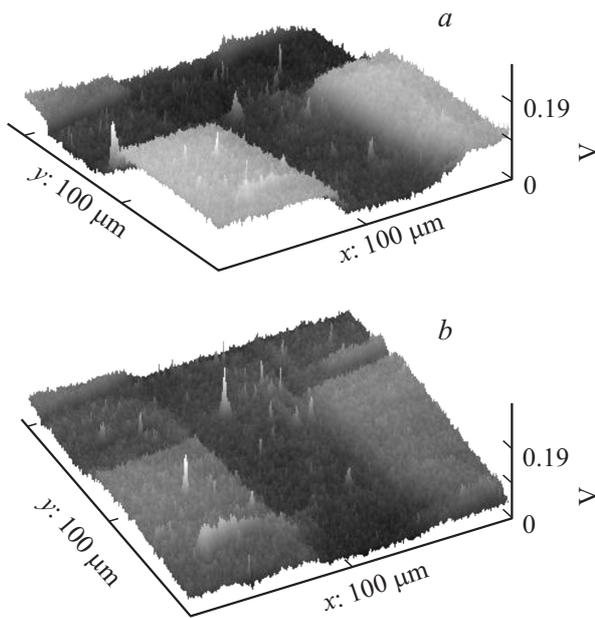


Рис. 4. Распределение поверхностного потенциала в трехмерном представлении при температуре 20°C — *a* и 100°C — *b*.

этого следует, что облученные электронами квадратные области пленки обладают повышенной проводимостью по сравнению с необлученными, что и приводит к формированию рельефа потенциала, несмотря на то, что топографически пленка остается практически однородной.

На рис. 4 приведено аксонометрическое изображение потенциального рельефа того же фрагмента пленки VO₂, полученное как при низкой температуре (20°C), т.е. до совершения в зернах пленки структурного ФП, так и при достаточно высокой температуре (100°C), когда можно с определенностью утверждать, что все зерна пленки испытали структурный ФП в моноклинную фазу. Рисунок показывает, что при повышении температуры до 100°C наблюдается существенное уменьшение контраста пространственного распределения поверхностного потенциала. Это говорит о том, что при высокой температуре все части пленки (как облученные, так и необлученные электронным пучком) оказываются состоящими из зерен металлической фазы, однако все же с разной степенью металличности.

Обсуждение результатов

Изменение численных значений характеристик ФП при повышении дозы электронного облучения подобно таковому для случаев гидрирования пленки VO₂ [10,11] и недоокисления зерен слоя металлического V в процессе синтеза [4]. Изменения параметров ФП указывают на уменьшение ширины энергетической щели между 3d_{||}-зоной и π*-зоной, которое обычно возникает при создании в VO₂ дефектов донорного типа [1]. Причины

возникновения этого явления и его механизм могут быть проанализированы на базе следующих физических соображений.

Данные рентгеноструктурного анализа [1] показывают, что при $T > T_c$ кристаллическая решетка диоксида ванадия имеет тетрагональную симметрию и представляет собой цепочки ионов ванадия V⁴⁺, расположенные вдоль рутильной оси C_R. Каждый ион ванадия находится в центре кислородного октаэдра. При понижении температуры после прохождения точки ФП при $T < T_c$ симметрия решетки понижается от тетрагональной до моноклинной вследствие образования в указанных цепочках устойчивых пар ионов V⁴⁺–V⁴⁺, так называемых димеров, что удваивает период кристаллической решетки вдоль цепочки. Вследствие такого структурного перехода — перехода Пайерлса — в электронном спектре образуется щель, отделяющая друг от друга полностью заполненную и свободную хаббардовские подзоны [3]. Диоксид ванадия становится полупроводником Пайерлса с моноклинной симметрией решетки.

Одномерная квантово-механическая задача расчета электронного спектра имеет в данном случае точное решение и дает расчетное значение щели 0.2–0.5 eV. Эксперимент, однако, показывает [12], что величина расщепления между d-подзонами реально оказывается равной 2.5 eV, что, во-первых, вынуждает поместить π*-зону между этими подзонами, причем на расстоянии 0.7 eV от нижней заполненной хаббардовской подзоны, а, во-вторых, столь большое расхождение между теорией и экспериментом заставляет искать адекватное тому объяснение.

Приведенные соображения позволяют описать процесс ФП при нагреве материала из полупроводниковой тетрагональной фазы в моноклинную металлическую как процесс термического разрушения димеров за счет переброса электронов через щель 0.7 eV. Однако при этом следует иметь в виду, что процесс такого переброса через сравнительно широкую щель в 0.7 eV при температуре $T_c = 340$ K (67°C) неэффективен, как показывают простые оценки, и потому не способен привести к заметному разрушению числа димеров, необходимому для перехода материала в металлическую фазу.

Для разрешения указанного затруднения необходим учет корреляционного взаимодействия между электронами. Такой учет, во-первых, трансформирует фермиевское распределение электронов по энергии, имеющее при 340 K ничтожно малые „хвосты“ порядка 0.03 eV, в распределение Мигдала [13] с „хвостами“ порядка 0.4 eV, во-вторых, декларирует зависимость положения энергетических зон от степени их заполнения электронами [14] и, в-третьих, вносит корреляционную поправку величиной около 2.0 eV в зазор между хаббардовскими 3d-подзонами. Действительно, даже в рамках простой модели, представляющей V⁴⁺–V⁴⁺-димер в виде молекулы водорода, учет корреляционного взаимодействия электронов в такой молекуле дает теоретическое значение расщепления порядка 2.5 eV. Таким образом,

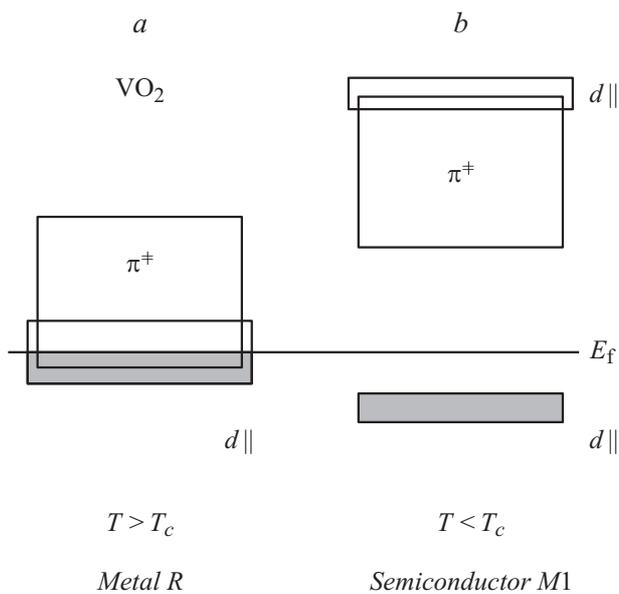


Рис. 5. Схема зон для высокотемпературной металлической (а) и низкотемпературной полупроводниковой (b) фаз диоксида ванадия.

находит свое объяснение дополнительное увеличение расщепления между подзонами до величины 2.5 eV за счет корреляционных взаимодействий, т.е. возникновение широкозонного полупроводника, запрещенная зона которого состоит из моттовской щели 2.0 eV и суммирующейся с ней пайерлсовской щели 0.5 eV.

Итак, в процессе ФП корреляционные эффекты приводят при нагреве образца к изменению энергетической щели между нижней 3d-подзоной и π^* -зоной от стартовой величины 0.7 eV в сторону ее уменьшения за счет корреляционного движения зон, определяемого термическим забросом электронов из нижней 3d-подзоны в π^* -зону (рис. 5, а, b). При этом возникает положительная обратная связь между шириной щели и заселенностью зон: уменьшающаяся щель способствует увеличению темпа термической генерации электронов в π^* -зону, которое в свою очередь уменьшает щель.

Из сказанного непосредственно следует, что насыщение π^* -зоны электронами, поставляемыми в нее дефектами донорного типа, уменьшает за счет корреляционных эффектов стартовое значение ширины запрещенной зоны от 0.7 eV до значения, определяемого концентрацией доноров, и тем самым снижает температуру термического структурного ФП материала из полупроводниковой фазы в металлическую.

Мы полагаем, что донорными дефектами являются, как указано выше, кислородные вакансии, генерируемые электронно-лучевым воздействием. Действительно, поток электронов средних энергий (7 keV), пронизывая пленку толщиной 80 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 электронвольтам (т.е. близка к энергии образования кислородной вакансии в рутиле 7.74 eV — [15]). 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 полупроводник–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.

Микроскопический 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 электронной плотности, находясь в состоянии $2S^2(1)2P^2(2)$ -гибридизации. При этом 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 соседних октаэдров образуется дативная донорно-акцепторная связь, прочность которой намного ниже прочности обычной σ -связи [16]. 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.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что в пленке VO_2 под электронно-лучевым воздействием происходит ФП полупроводник–металл. Вследствие этого происходят существенные изменения оптических и электрофизических свойств пленки, а на ее поверхности могут быть сформированы чрезвычайно высокие значения градиентов показателя преломления вплоть до значений $0.5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ и градиенты проводимости вплоть до значений $10^9 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Это имеет практическое значение для создания высокочувствительных устройств записи и хранения информации.

Список литературы

- [1] Bruckner W., Opperman H., Reichelt W., Terukov E.I., Tschudnovskii F.A. Vanadiumdioxide. Berlin: Akamemieverlag, 1983, 252 p.
- [2] Никитин С.Е., Хахаев И.А., Чудновский Ф.А., Шадрин Е.Б. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 10. С. 2815–2820.

- [3] Ильинский А.В., Квашенкина О.Е., Шадрин Е.Б. // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1197–1202.
- [4] Алиев Р.А., Климов В.А. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 3. С. 515–519.
- [5] Kikuzuki T., Lippmaa M. // Appl. Physics Lett. 2010. Vol. 96. P. 132107. Arcangeletti E., Baldassarre L., Di Castro D., Lupi S., Malavasi L., Marini C., Perucchi A., Postorino P. // 0611281v1 [cond-mat.mtrl-sci] 10 Nov 2006.
- [6] Шадрин Е.Б., Чудновский Ф.А., Цибадзе К.Ш., Хахаев И.А. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 4. С. 88–91.
- [7] Ильинский А.В., Давыдов В.Ю., Кастро Р.А., Квашенкина О.Е., Пашкевич М.Э., Шадрин Е.Б. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 15. С. 78–85.
- [8] Гончарук И.Н., Ильинский А.В., Квашенкина О.Е., Шадрин Е.Б. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 1. С. 147–156.
- [9] Александрова О.А., Алексеев П.А., Кононова И.Е., Максимов А.И., Мараева Е.В., Мошников В.А., Муратова Е.Н., Налимова С.С., Пермьяков Н.В., Спивак Ю.М., Тутков А.Н. Диагностика материалов методами сканирующей зондовой микроскопии. Учебн. пособие / Под ред. проф. В.А. Мошникова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2012. 172 с.
- [10] Шадрин Е.Б., Курдюков Д.А., Ильинский А.В., Голубев В.Г. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 1. С. 110–112.
- [11] Ильинский А.В., Квашенкина О.Е., Шадрин Е.Б. // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1197–1202.
- [12] Shin S., Suga S., Taniguchi M., Fujisawa M., Kanzaki H., Fujimori A., Daimon H., Ueda Y., Kosuge K., Kachi S. // Phys. Rev. B, 1990. Vol. 41. P. 4993.
- [13] Вальков В.В., Дзедзисавили Д.М. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 5. С. 833–838.
- [14] Gatti M., Bruneval F., Olevano V., Reining L. // Phys. Rev. 2007. Vol. 99. P. 26402(1)–26402(4).
- [15] Заводинский В.Г., Чибисов А.Н. // ФТТ. 2007. Т. 51. Вып. 3. С. 477–482.
- [16] Кнунянц И.Л., Зефирова Н.С. Химическая энциклопедия. М.: Советская Энциклопедия. 1999. Т. 4. 1561 с.