

Photoresponse of a strongly correlated material determined by scanning photocurrent microscopy

Nature Nanotechnology 7, 723–727 (2012)

T. Serkan Kasirga¹, Dong Sun¹, Jae H. Park¹, Jim M. Coy¹, Zaiyao Fei¹, Xiaodong Xu^{1,2*} and David H. Cobden^{1*}

Paper study

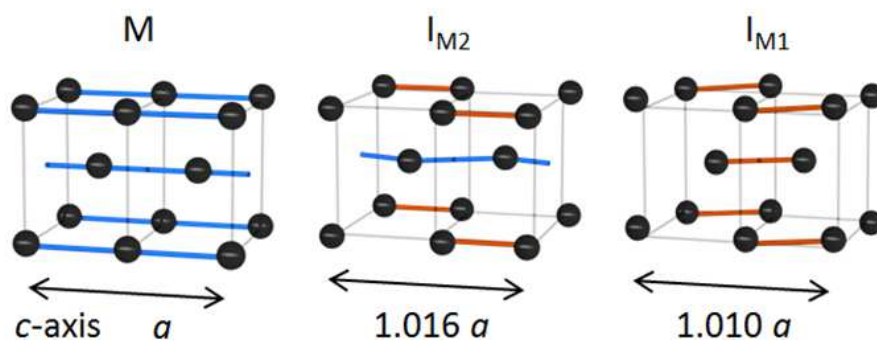
9821129 陳錦瀚

實驗目的

光電流的產生是光電元件的關鍵過程。在半導體，介面附近的空乏區會分離long-lived photo-induced carriers。然而，具有strong electron–electron 和強electron–phonon關聯的系統中，其光響應的物理特性尚不明。本paper調查二氧化鈮(VO₂)的光電流，因為VO₂是個強相關材料，為金屬-絕緣體結構相變化材料，其臨界溫度T_c約為68。這特性在光電檢測十分有用。運用SPCM(Scanning Photocurrent Microscopy)對懸吊的VO₂nanobeams偵測，本文觀察到光響應在金屬-絕緣體相轉變邊界達到峰值，但在絕緣與金屬相也有光響應。本文斷定此為光熱反應，這意味著這與有效載流子弛豫到平衡的機制有很大相關。在絕緣態，隨溫度變化會有微小相轉變。進一步的研究證明，用光控制金屬-絕緣體相轉變邊界可以引發光電流。本paper顯示SPCM可應用於奈米尺度下的強關聯材料(Strongly correlated materials,)研究，接著可應用在設計和控制光電元件。

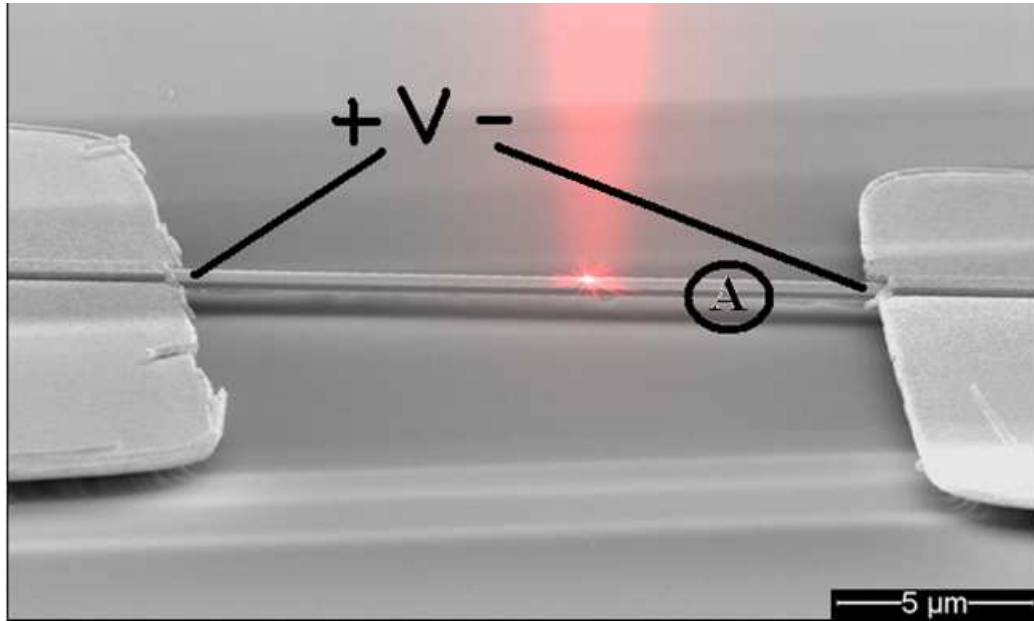
實驗過程與數據

本篇中會出現的三種相態



圖一、懸吊二氧化鈮奈米線如左圖下所示，在兩懸吊端點上施加偏壓V，並外加波長為800nm之偵測雷射，打在靶材上測量其奈米線之溫度、反射光。

這篇文獻中使用SPCM的技術在波長為800奈米的情況下(1.55eV,高於絕緣體光能隙0.6eV)懸吊VO₂的nanobeam的元件裝置，懸吊nanobeam可以除去不均勻的應力所帶來的干擾，但其軸向仍有應力其原因為nanobeam兩端與接點附著。



圖二a-c灰階圖為反射光強度-雷射位置，元件一在30°C(遠低於 T_c)，為均勻的絕緣相(IM1)，元件二在75與95°C(高於 T_c)顯示出較深的金屬區與較淺的絕緣區共存，後者在IM2相,其因為較長的C軸晶格常數(圖1)使得軸向張力得以穩固絕緣相，我們擺置元件使得絕緣區在左邊加上偏壓V在左邊接點並在右邊接點量測光電流 I_{ph} ，在圖二d-f為零偏壓相對應的光電流色階圖，溫度低於 T_c (圖2d) I_0 很小，當超過 T_c (圖2ef)在I-M交界處 I_0 會達到峰值，整個nanobeam上都能激發出光電流，圖二G-I顯示 I_0 沿著nanobeam中央線的變化(粗黑線)，以及量測到 I_{ph} 光電流在各個偏壓下的變化,由於偏壓所產生的電流變化可以用與無關偏壓的光導來描述(圖二J-L)。

圖二、圖 a、b、c 為不同溫度下使用低功率($P=1.0 \text{ iW}$)雷射光所做的光反射與位置圖，從圖中可以發現當溫度高於二氧化釩之相變化溫度後開始由絕緣態轉成金屬態，而實際的變化因兩種狀態之反射率不同，故能明顯的區分絕緣與金屬

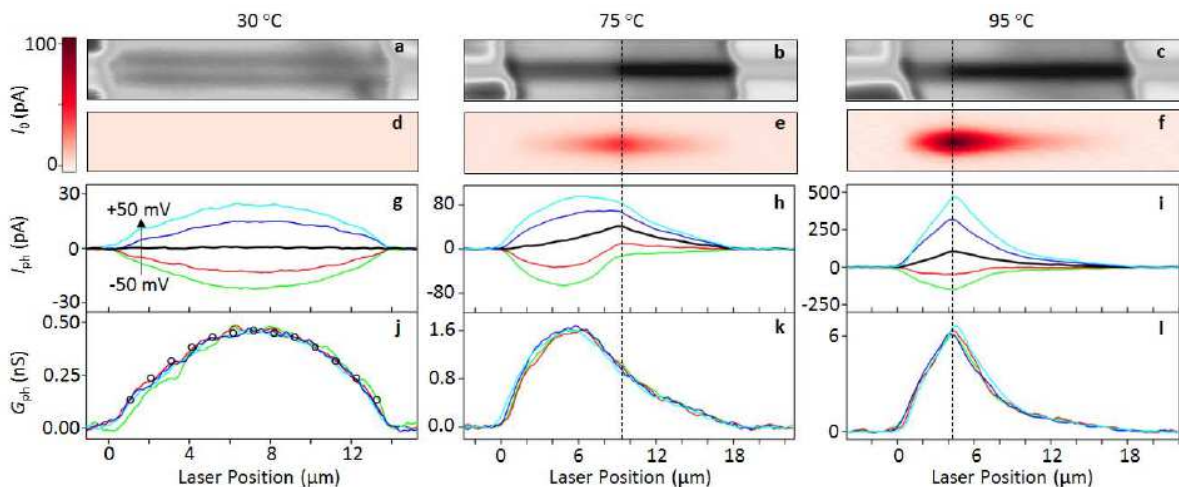
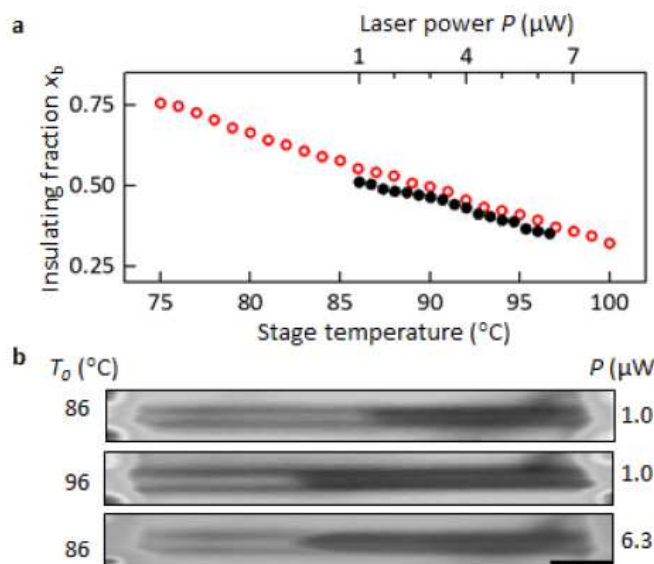


Figure 2 | Photocurrent measurements at temperatures across the metal-insulator transition.

態的區域分佈變化。圖d、e、f為不同溫度下使用低功率($P= 1.0\mu\text{W}$)雷射光所做的零外加電壓之光電流對位置圖，由圖中的深淺可以得出在金屬與絕緣態之間交會面上有最強的光電流且會隨著外加溫度上升而有偏移的現象。圖g、h、i為在懸掛靶材之兩端外加偏壓分別為($V=-50,-30,0,30,50\text{mV}$)並在與上述相同條件下所作之位置與光強圖。圖j、k、l為定義規一化條件下後轉換之位置與光強圖，其定義為： $G_{ph}=(I_{ph}-I_0)/V$ 轉換之後發現無論外加偏壓為何，其峰值位置皆與同溫下相同為瞭解以上的量測，我們利用相變化來量化雷射點的溫度變化經由觀察在高於臨界溫度時 I-M 邊界的位置。

絕緣體在 nanobeam 中所佔的比例會受到在交際邊界的晶體溫度的影響，由於會決定軸向拉力，而軸向拉力的大小一定要適當兩種相才有辦法在時同時並存。會隨機台溫度上升而減少，如下圖 a 中的紅色空心圓。也會隨雷射功率的增加而減少，如圖 a 中的黑色空心圓。比較增加雷射功率和增高機台溫度所帶來的影響，如圖 b 所示，我們推論對於裝置 1，當雷射位置在中央附近時，晶體的局部溫度增升約為 $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\mu\text{W}$ 。



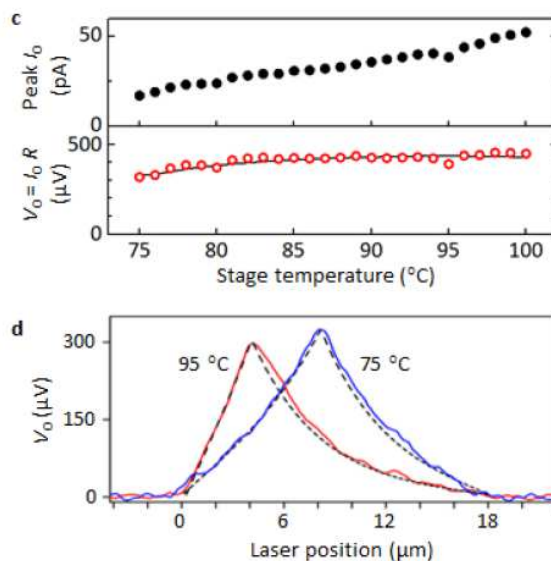
在雷射功率 P 較高時，如上圖 b 最下面的一張圖所示，再界面處會有一個曲線的分佈。這是由於功率吸收在雷射在對準 nanobeam 的中心線時最為強烈，因此溫度增加和邊界的改變最為強烈。事實上，當雷射功率 P 增加時，相位的分佈被雷射擾動的情況也會增加，當 $P > \sim 10\mu\text{W}$ 時金屬區域會被雷射拖曳，造成複雜的非線性變化。

因此在這篇文章中僅使用較低的功率，限制在回饋成線性時的 P 值。利用已知的升溫知識，我們接著探討光導。當溫度遠低於臨界溫度時，nanobeam 完全存在於 1 相，絕緣體電阻的負溫度係數會導致在被照射時電導上升。溫度在臨界溫度以上時，I-M 邊界會出現(圖 2k,l)，隨邊界溫度上升而減少的絕緣部分比例會導致電導在時上升最多，即為 $1=$ 時。這解釋了為何在 5°C 時峰值出現在交界面附近。當 1 改變明顯時會產生更加複雜的結果，如同在 5°C 時的情況。大致來說，不論高於或低於臨界溫度時所測得的光導可以被理解為晶體升溫的結果，不需加入其他因素的貢獻。

現在來分析在偏壓為 0 時出現在溫度大於臨界溫度的光電流 (圖 2e,f)。如果載子所需回復平衡的弛豫時間很快，則會是純光熱現象，我們首先考慮此一可能性。在 I-M 邊界的晶體溫度差()以及金接點會產生一熱電動勢由在 IM2 及 M 相時 Seebeck 係數的差所產生。由之前文獻得知 $\approx -50\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 及 $\approx -20\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，所以當雷射功率為 1 打在中央附

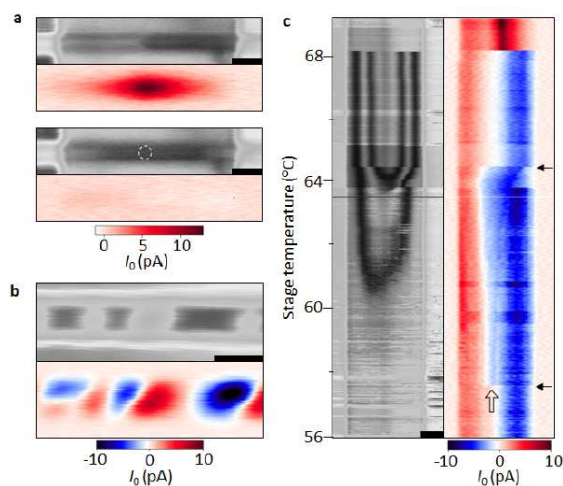
近時，給定裝置 1 的 $\approx 1.5^\circ\text{C}$ 如之前所推導的結果，我們預期 ≈ 500 。圖三 c 顯示溫度 和 I_0 峰值的相關性，以及所對應的電動勢。當 V_0 達到約 450 時和 的結果一致，畢竟 熱電係數的值有誤差。

更進一步，我們可以利用雷射位置計算 的變動，只要允許 及 M 兩相間有不同的熱導 和 ，以及加入熱經由空氣的損耗 一項。圖 3d 顯示裝置 2 在 75°C 和 95°C 時量測到的 V_0 的對雷射位置的變化(實線)，虛線為 計算之結果，在計算中使用 $= .5 - 1^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $/ = 2$ ，並將 和雷射功率的吸收量的比例 做為擬和的參數，結果得到 $= 0.0 \text{ W}^{-1}\text{C}^{-1}$ ，與空氣的熱導率一致，而 $= 0.5$ 。本文獻中也計算出溫度在 峰值時的變化，即為在雷射打在 I-M 邊界 $1 =$ 時溫度的變化(見圖三 c，此裝置的 為 0.6)，此結果和溫度與 的相關性一致。因此本文章的作者們認為光電流的主要貢獻來自於晶體溫度的升溫，光導亦若是。



圖四、光電流與絕緣相態轉變圖示

a. 元件 1 的光反射和零偏壓光電流。在 70°C 、 $P=1.0$ 毫瓦，沒有 (上圖) 和有 (下圖) 加上第二道固定雷射光 (聚焦位置在虛線圓) ($P=2.4\mu\text{W}$)。b. 相似圖示。為未懸空的 nanobeam ($P=0.6\mu\text{W}$)。c. 反射光 (左) 和測得的光電流 (右)。當溫度逐漸上升到、超越 68.2°C 相變時，延中心線反覆掃描打雷射給 nanobeam (元件 3)。水平黑箭頭表示 IM1 到 IM2 轉換開始 (下方黑箭) 和完成 (上方黑箭)。



比例尺，2 mm (a,b) 和 5 mm (c)。

一些其他的觀測進一步支持了一些其他的觀測光電流的光熱起源：

1. 如果使用第二支相同能量的雷射，放在固定位置打 sample，將金屬區域拉到 nanobeam 中間，則會產生兩個相反的金屬-絕緣態過渡區域分布，則不論掃描雷射打在哪位置上， I_0 幾乎都消失 (圖 4a)。這前提是，

在兩個態轉變邊界的溫度必須相同，這樣在相同的軸向應變下，兩相才能共存。

因此，邊界產生大小相等，但方向相反的兩個電動勢，兩者相消。這樣的相消現象而與雷射打的位置無關，他是由光響應(photoresponse)引起，並且不會發生在其他機制下。

2.對於一個還沒蝕刻,尚未從脫離基板的 nanobeam 而言,由於不平均的應力分布,產生了許多交替的 I(絕緣態)和 M(金屬態)域。而我們可看到正負 I0 的相關峰值以 I-M(絕緣態-金屬態過渡)邊界為中心,交替產生(圖 4b)。這是因為在此狀況下,通過基板的熱傳導會使得溫度上升更侷限在雷射打的位置上,因此只有當雷射接近一個 I-M(絕緣態-金屬態過渡)界線,熱電電動勢才大。

3. 最後,這篇 paper 解釋如何以 SPCM 看到相間的界限,並可以用來研究這樣一個固態相變。例如,可能會發現 IM1 和 IM2 附近的 metal-insulator transition (MIT)相互轉換,即使這兩個相態看起來幾乎沒有區別。

圖 4c 顯示,當溫度逐漸上升時,延中心線反覆掃描 nanobeam,測得的反射光信號(左)及零偏壓光電流(右)。在 68.2°C 以上,nanobeam 的 I0 分布圖都一樣,是 IM2-M 態共存,而 I0 峰值出現在的交界處。低於 57.5°C, I0 分布圖也都一樣,完全在 IM1 態。隨著溫度從 57.5°C 上升到 64.5°C (兩個橫向黑箭頭之間),反射光信號出現條形圖案,因為 nanobeam 在 IM1 轉換到 IM2 (沿著其較長的 c 軸)時逐漸 buckled。在此過程中,從 nanobeam (空心箭頭)中間附近開始光電流有些不同。這反映出一個的 IM2 域集結和增長,這可由 IM2 和 IM1 之間光響應的差異看出。

結論

總之,本篇 paper 用 SPCM 確定了光和 VO₂ 直流電特性的關係,主要探查相態與相轉變界面的光電性質。Paper 觀察到完全由光熱造成的光導和零偏壓光電流與強關聯性的絕緣態中的有效電子晶格弛豫相符;與非強關聯性的絕緣體的反應完全相反。

<補充> 實驗方法: Scanning Photocurrent Microscopy (SPCM) 使用 Diffraction-limited 800nm 的雷射點(用 1kHz 來 chop),用來掃描樣品。樣品放在空氣中,在加熱過的基台上,所得到的光電流是由 current-preamplifier 和一個 lock-in amplifier 量測得。由一個矽光電二極管偵測反射光,產生的圖

像直接對應光電流圖像。Nanobeams 透過物理氣相傳輸法生長,將一個 V₂O₅(source) 放在氧化鋁坩堝,在 900°C 的高溫爐管中,並有幾毫巴的氬氣。基板是 p-doped(100) 矽芯片並有 2 毫米濕氧化覆膜。Nanobeams 沿 tetragonal, c-axis, {110} 面,被拉長。接點(10nm 鈦,接著 200nm 金)的製程是由光蝕刻微影之後,通過電子束蒸發和 lift-off。而元件被浸漬在二氧化矽蝕刻劑內幾分鐘以使 nanobeams 懸浮。

問題與討論

1. 為何 SPCM 的雷射波長要用 800nm 的雷射光?

因 800nm 對應的能量高於靶材的光能隙,若其能量低於此能隙則因為能量不足而無法激發出光電子,故我們推測 800nm 並不是唯一可使用的雷射波段。

2. 在滿足高於靶材光能隙的條件下,SPCM 使用的雷射波長是否對實驗有影響?

我們經由查證本文之補充資料,發現作者由不同的雷射波長(這邊他取 800nm 與 532nm)做光源,所得的實驗結果並沒有太大的差別(如下圖所示)。此實驗結果與我們上述推測相符。由於 800nm 與 532nm 光源的能量皆大於靶材光能隙,皆能夠激發出光電子。在滿足這

條件下,以任何波段的雷射做光源皆可。

3. 圖二H、I金屬與絕緣態的光電流分布可看出光電流在金屬態下decay較快，為何如此？

我們推測原因是nanobeam的金屬態與接點間電位為0。金屬態無能隙，光受激發後，很快可以回到穩態，故relaxation time較短，反之，絕緣態有能隙，光受激發後無法這麼快回到穩態；以晶格理論來看因金屬態之導帶與價帶重疊，在激發載子至複合期間，由於沒有能隙的影響使得載子躍遷至穩定態所需時間較絕緣態短，故relaxation time較短。

4. 實驗中如何辨別相態？

實驗中是利用(1)電阻量測與(2)Raman光譜來辨別相變。

(1)用電阻量測：

因溫度造成軸張力改變而使結構產生相轉變。一開始，溫度從室溫慢慢加熱時，絕緣態的IM1導電性會慢慢提升，電阻值會慢慢降低，然而當溫度達到某一定值時，材料反而隨溫度升高而電阻上升，因為此時開始發生相轉變，而IM2的電阻約是IM1的三倍，因而可得知此時隨著溫度越高，相由IM1轉變成IM2。然而，當溫度高過105°C，可以看到電阻趨近於零，表示此時IM2已不存在，而全部轉成金屬態。

(2)用Raman光譜看：

Raman shift為 $\Delta w = 1/\lambda_0 - 1/\lambda_1$ 因此由Raman shift可得知wave number變化，接著便可得知晶

格常數變化，利用前述所得到的不同態之晶格長度便可得知是否發生相轉變。

心得與未來發展

除了SPCM外，我們也對VO₂此種強關聯性材料感到很有興趣。我們認為VO₂此材料具未來潛力，可以應用於VO₂做電子元件，如感測器，其原理就是利用VO₂在不同溫度下可以有絕緣態與導電(金屬態)特性，故我們可利用溫度來控

制元件導電與否，進而取代半導體元件。

另外，我們也討論出VO₂電子元件應用於緊急通報系統的潛力。例如發生火災時，溫度升高，高到大於VO₂相轉變溫度T_c，此時緊急通報系統的電路就可以被接上，然而，平常在正常室溫下VO₂在絕緣態，緊急通報系統的電路就不會被接上，因而可達到省電效果。