

УДК 621.315

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ И СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОЛУПРОВОДНИК-МЕТАЛЛ

Ненашев Р.Н., студент, Химический факультет МГУ, E-mail: roman.nenashev@gmail.ru
Серегин Д.С., к.т.н., МГТУ МИРЭА, E-mail: d_seregin@mirea.ru
Зломанов В.П., д.х.н., профессор, Химический факультет МГУ,
E-mail: zlomanov@inorg.chem.msu.ru
Москва, Россия

Аннотация. Проведён синтез тонких плёнок диоксида ванадия золь-гель методом. Структура плёнок исследована на растровом электронном микроскопе. Определено, что при увеличении количества слоёв происходит рост толщины плёнки, изменение формы кристаллических зёрен, их размера и распределения по размерам. Изучено влияние структуры и толщины плёнок VO_2 на параметры фазового перехода: высоту, полуширину и симметрию петли гистерезиса.

Ключевые слова: золь-гель метод; тонкие плёнки; диоксид ванадия; фазовый переход полупроводник-металл

INFLUENCE OF THICKNESS AND STRUCTURE OF VANADIUM DIOXIDE THIN FILMS ON PARAMETERS OF SEMICONDUCTOR-METAL PHASE TRANSITION

Nenashev R.N., student, Chemistry Department of MSU, E-mail: roman.nenashev@gmail.ru
Seregin D.S., Ph.D., MSTU MIREA, E-mail: d_seregin@mirea.ru
Zlomanov V.P., Dr.Sc.(Chem.), Professor, Chemistry Department of MSU,
E-mail: zlomanov@inorg.chem.msu.ru
Moscow, Russia

Abstract. Synthesis of vanadium dioxide thin films performed by sol-gel method. Structure of the films investigated by scanning electron microscopy. It was determined that increasing number of layers occurs thickening of film, changing the shape of the crystal grains, they size and size distribution. Influence of the structure and thickness of films on the parameters of phase transition (height, half-width, and symmetry of hysteresis loop) was investigated.

Keywords: sol-gel method; thin films; vanadium dioxide; semiconductor-metal phase transition

ВВЕДЕНИЕ

В 1959 году впервые был обнаружен фазовый переход полупроводник–металл в диоксиде ванадия при температуре около $68\text{ }^\circ\text{C}$ [1], который проявляется в изменении кристаллической структуры от искажённой моноклинной решётки к тетрагональной решётке типа рутила. Искажение структуры снимается за счёт разрушения локализованных связей V-V, при этом освобождаются ранее связанные электроны, благодаря чему возрастают электропроводность и магнитная восприимчивость. Фазовый переход обратим, имеет мартенситный характер; на графиках зависимости сопротивления и оптических констант от температуры наблюдается петля гистерезиса

сопровождающимся резкими, обратимыми изменениями электрофизических и оптических свойств, что делает его перспективным для применения в микроэлектронике в виде тонких плёнок. VO_2 может использоваться в температурных сенсорах, оптических переключателях, элементах памяти, энергосберегающих покрытиях для стекол, носителях оптической информации и термохромных индикаторах [2-5] и др.

Одним из основных способов синтеза тонких плёнок VO_2 является золь-гель метод. Из прекурсоров, используемых в синтезе плёнок VO_2 золь-гель методом, наибольший интерес представляет ацетилацетонат ванадила $\text{VO}(\text{acac})_2$, к основным преимуществам которого можно отнести отсутствие необходимости проведения восстановительного отжига плёнок и широкие возможности легирования [6]. На сегодняшний день влияние структуры тонких плёнок VO_2 , синтезированных данным методом, на параметры фазового перехода (ФП) полупроводник-металл практически не изучено. В связи с этим исследование данного материала является актуальной задачей.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния толщины и структуры тонких плёнок диоксида ванадия, полученных ацетилацетонатным золь-гель методом, на параметры фазового перехода полупроводник-металл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Золь, используемый для нанесения плёнок диоксида ванадия, готовили путём растворения 0,3312 г $\text{VO}(\text{acac})_2$ в 10 мл абсолютизированного метанола (концентрация воды менее 2 об.%). Полученный раствор с концентрацией $\text{VO}(\text{acac})_2$ 0,125 моль/л выдерживали в закрытой колбе (для предотвращения окисления кислородом воздуха) в течение трёх суток, в результате он менял окраску с сине-зелёного на бурый, что соответствует изменению состава в результате частичного гидролиза $\text{VO}(\text{acac})_2$ [7] и последующего зародышеобразования, в результате которого образовывался золь. При этом полученный золь не переходил в гель, так как для этого нужно протекание полного гидролиза $\text{VO}(\text{acac})_2$.

Полученный золь наносили на кремниевую подложку методом центрифугирования. При этом поддерживалась температура 23 °С и влажность воздуха 25...29 %. Нанесение происходило в течение 10...12 с со скоростью 3000 об/мин. Образовавшаяся плёнка золя $\text{VO}(\text{acac})_2$ подвергалась полному гидролизу парами воды в воздухе и образовывался гель в результате процессов поликонденсации и структурирования.

Подложку с нанесённой на неё плёнкой геля помещали в сушильный шкаф и выдерживали в течение 30 мин. при температуре 120 °С. В результате из геля удалялся

метанол и формировался ксерогель. Отжиг плёнок ксерогеля $\text{VO}(\text{асас})_2$ проводился с целью разложения органических лигандов и получения аморфного диоксида ванадия. Плёнка отжигалась в течение 10 мин. при температуре 450 °С в кварцевой трубке, помещённой в трубчатую печь в потоке влажного азота. Насыщение азота парами воды осуществлялось путём пропускания газа через емкость с водой для создания условий пиролизации [8] и предотвращения восстановления ванадия продуктами разложения органических лигандов. Скорость нагревания составляла 50 К/мин, температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Кристаллизационный отжиг плёнок аморфного диоксида ванадия проводился в течение 20 мин. при температуре 600 °С в потоке сухого азота.

Полученная кристаллическая плёнка VO_2 использовалась в качестве подслоя при нанесении нового слоя золя $\text{VO}(\text{асас})_2$, также подвергнувшегося сушке и отжигу. При повторении данного цикла синтезировались кристаллические плёнки с необходимым количеством слоёв и толщиной.

Микроструктура поверхности плёнок изучалась на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 5...20 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличении 10000х и регистрировали в оцифрованном виде на ЭВМ.

Для определения параметров ФП плёнок VO_2 изучалась температурная зависимость коэффициента отражения на ИК-Фурье спектрометре, с помощью которого регистрировали изменение интенсивности нормированного при 35°С отражённого излучения с волновым числом 2500 см^{-1} в диапазоне температур 35°С - 95°С - 35°С. Нагрев и охлаждение проводились со скоростью 1°С/мин на воздухе.

Толщину плёнок измеряли методом профилометрии. Плёнки процарапывались иглой (которая не царапает подложку) и измерялась высота полученной ступени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированы тонкие плёнки диоксида ванадия путём последовательного нанесения от одного до пяти слоёв золя $\text{VO}(\text{асас})_2$ в метаноле. На рис. 1 представлена характерная микрофотография поверхности пятислойной плёнки. На рис. 2-5 представлены петли гистерезиса коэффициента отражения η многослойных плёнок диоксида ванадия различной толщины. В табл. 1 приведены данные о толщине плёнок и параметрах ФП.

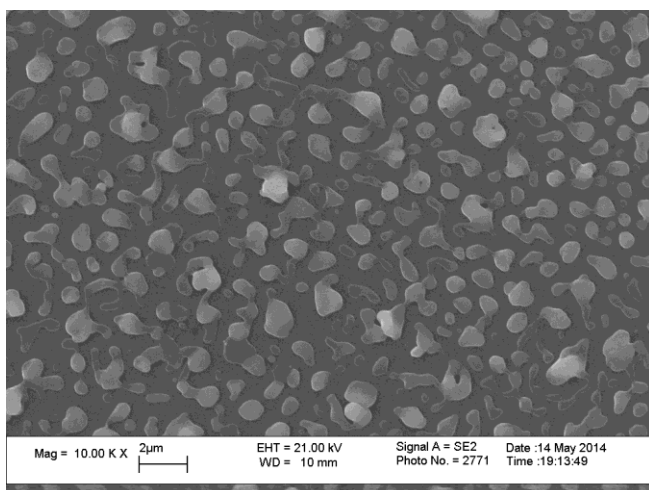


Рис. 1. Микрофотография поверхности пятислойной плёнки диоксида ванадия

В результате микроскопических исследований установлено, что однослойная плёнка состоит из несвязанных друг с другом кристаллитов VO_2 в виде пластин длинной в несколько десятков мкм и островков, диаметром от 200 нм до 1 мкм. Толщина плёнки менее 40 нм. Двухслойная плёнка по составу и структуре аналогична однослойной, толщина при этом составляет около 80 нм. Трёхслойная плёнка также состоит из ориентированных пластин и островков, толщина составляет около 140 нм. В четырёхслойной плёнке на микрофотографиях можно обнаружить только островковые кристаллиты с широким распределением по размеру, некоторые из которых образуют кластеры. Толщина слоя кристаллитов около 170 нм. Пятислойная плёнка состоит только из кристаллитов островкового типа, среди которых присутствуют разветвлённые кластеры длинной до 10 мкм. Толщина слоя кристаллитов составляет около 200 нм.

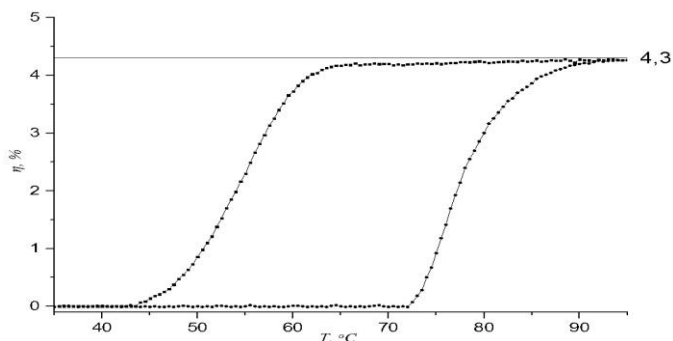


Рис. 2. Петля гистерезиса коэффициента отражения η двухслойной плёнки диоксида ванадия

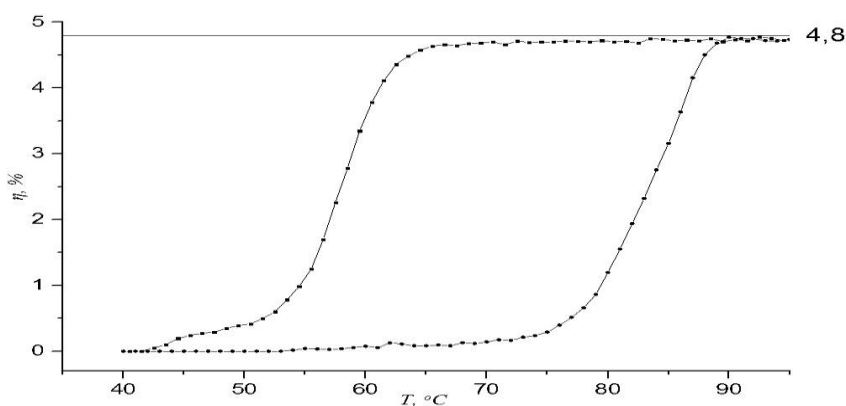


Рис. 3. Петля гистерезиса коэффициента отражения η трёхслойной плёнки диоксида ванадия

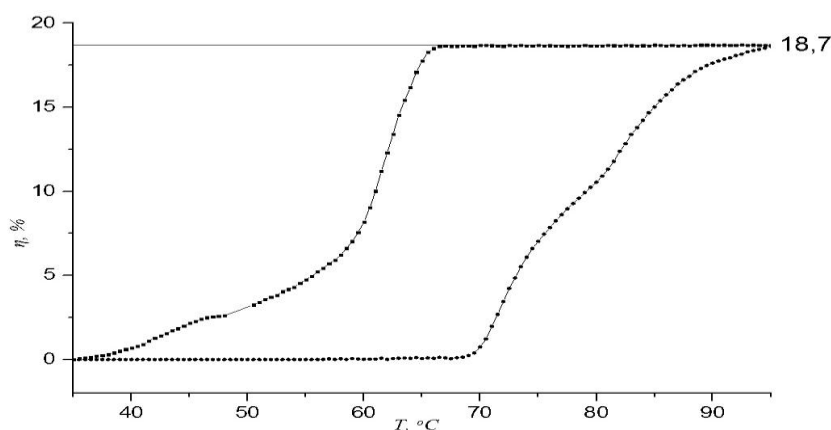


Рис. 4. Петля гистерезиса коэффициента отражения η четырёхслойной плёнки диоксида ванадия

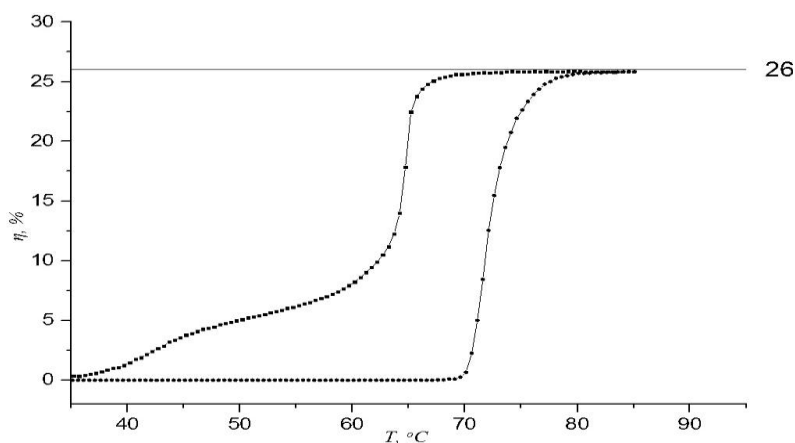


Рис. 5. Петля гистерезиса коэффициента отражения η пятислойной плёнки диоксида ванадия

Из-за малой толщины (40 нм) однослойной плёнки петля гистерезиса коэффициента отражения не наблюдается. Как видно из результатов, петли гистерезиса двух- и трёхслойной плёнок (рис. 1 *а, б*) симметричны относительно $T_{ФП}$. Петля гистерезиса четырёхслойной плёнки (рис. 1 *в*) симметрична относительно $T_{ФП} = 69^\circ\text{C}$, однако её ветви имеют участки разного наклона. Петля гистерезиса пятислойной

плёнки (рис. 1 з) асимметрична относительно $T_{ФП} = 68$ °С. При охлаждении понижение коэффициента отражения замедляется после 63°С и продолжается вплоть до 35 °С. Полуширина высокотемпературной части петли составляет 8 °С, коэффициент отражения плёнки после ФП достигает 26 %.

Изменение формы петли гистерезиса можно объяснить с помощью модели, представленной в работе [9], согласно которой кристаллические зёрна в плёнке VO_2 распределены в некотором интервале, как по размерам, так и по температурам равновесия полупроводниковой и металлической фаз в них. Каждому из зёрен соответствует своя, элементарная петля гистерезиса. Эта элементарная петля имеет прямоугольную форму и с обеих сторон ограничена температурами перехода из полупроводниковой фазы в металлическую и обратно, что оправдано мартенситным характером данного фазового превращения.

Ширина элементарной петли по температуре обратно пропорциональна квадратному корню из поперечного размера зерна. Главная петля гистерезиса всей пленки в целом представляет собой простую сумму всех элементарных петель. Появление ступеней на главной петле гистерезиса связано с неравномерным распределением зерен по размеру и наличием нескольких преимущественных размеров. Асимметрия главной петли относительно $T_{ФП}$, построенной суммированием элементарных петель, возникает тогда, когда различаются между собой функции распределения кристаллитов по температурам перехода из полупроводникового состояния в металлическое и по температурам обратного перехода.

Табл. 1. Параметры ФП, толщина и размер зёрен плёнок диоксида ванадия

Количество слоёв	Толщина, нм	Размер зёрен, нм	Температура ФП, °С	Полуширина петли гистерезиса, °С	Высота петли гистерезиса, %
1	40	200...1000	-	-	-
2	80	300...1400	66	23	4,3
3	140	300...2000	70,5	25	4,8
4	170	400...2500	69	17,5	18,7
5	200	500...10000	68	8	26

Из структуры поверхности плёнок следует, что симметричность петель гистерезиса двух- и трёхслойной плёнок связана с однородностью распределения зёрен плёнки по размерам (см. табл.1). Возникновение участков разного наклона на петле гистерезиса четырёхслойной плёнки связано с наличием нескольких

преимущественных размеров зёрен. Асимметрия петли гистерезиса пятислойной плёнки возникает благодаря увеличению ширины и неоднородности распределения кристаллитов по размеру из-за образования крупных, разветвлённых зёрен. Уменьшение полуширины петель происходит при увеличении размера зёрен, а увеличение высоты петель – при росте толщины плёнок.

ВЫВОДЫ

Исследована структура тонких плёнок VO_2 , синтезированных путём последовательного нанесения слоёв. При увеличении количества слоёв происходит рост толщины плёнок, изменение формы, размера и распределения по размерам кристаллических зёрен.

Определено влияние структуры и толщины плёнок VO_2 на параметры фазового перехода. Установлено, что высота петли гистерезиса зависит от толщины плёнки, полуширина петли гистерезиса зависит от размера кристаллических зёрен, из которых состоит плёнка, симметрия петли гистерезиса зависит от характера распределения размера зёрен.

Список литературы

1. Morin F.J. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 3. № 1. P. 34-36.
2. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
3. Rini M., Hao Z., Schoenlein R.W. et al. Optical switching in VO_2 films by below-gap excitation // *Applied Phys. Letters*. 2008. V. 92. P. 181904.
4. Subrahmanyam A., Reddy Y., Nagendra C.L. Nano-vanadium oxide thin films in mixed phase for microbolometer applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 195108.
5. Nag J., Hanglund R. F. Jr. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. V. 20. № 26. P. 4016.
6. Mei Pan, Hongmei Zhong, Shaowei Wang et al. Properties of VO_2 thin film prepared with precursor $\text{VO}(\text{acac})_2$. // *J. of Cryst. Growth*. 2004. V. 265. P. 121-126.
7. Grybos R., Samotus A., Popova N. et al. Kinetics of oxidation of vanadyl acetylacetonate by oxygen in methanolic solution. // *Transition Met. Chem.* 1997. V. 22. P. 61-64.
8. Samoilenkov S.V. MOCVD of Epitaxial PbO Films Below 400°C Using Water Vapor. // *Chem. Vap. Deposition*. 2006. V. 12. P. 206-208.
9. В.А. Климов, И.О. Тимофеева, С.Д. Ханин, Е.Б. Шадрин. Формирование петли температурного гистерезиса при фазовом переходе металл–полупроводник в пленках диоксида ванадия. // *Ж. Техн. Физ.* 2002. Т. 72. № 9. С. 67-74.