

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.164+548.73+539.23

ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА
ВАНАДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2019 г. В. Р. Шаяпов^{а,*}, Л. В. Яковкина^а

^а Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск, 630090, Россия

* e-mail: shayapov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 22.10.2018 г.

После доработки 22.10.2018 г.

Принята к публикации 13.11.2018 г.

Исследованы изменения характеристик фазового перехода полупроводник–металл в поликристаллических пленках VO₂, полученных методом химического осаждения из паров ацетилацетоната ванадила и кислорода при вариации температуры синтеза от 373 до 473°C и давления кислорода в исходной газовой смеси от 25 до 90 ст. см³/мин. Критическая температура фазового перехода и ширина гистерезиса рассчитаны из температурных зависимостей коэффициентов отражения пленок. Эти зависимости определены с использованием специальной спектрофотометрической системы при термоциклировании образцов в интервале от комнатной температуры до 100°C. Установлена взаимосвязь характеристик фазового перехода с фазовым составом и текстурой пленок. Обнаружено, что наибольшая критическая температура и наименьшее значение ширины гистерезиса соответствуют пленкам, которые содержат единственную моноклинную фазу VO₂(M1) с преимущественной ориентацией (текстурой) кристаллитов в плоскости (011).

Ключевые слова: диоксид ванадия, пленки, химическое осаждение из газовой фазы, спектрофотометрия, фазовый переход

DOI: 10.1134/S0044453719070252

Явление фазового перехода “полупроводник–металл” (ППМ) при температуре 68°C в диоксиде ванадия VO₂ известно с 1959 г. [1]. К настоящему времени исследователи достигли значительного прогресса как в фундаментальном понимании природы ППМ [2–5], так и в развитии прикладных применений этого материала [6–14]. ППМ полностью обратим, и сопровождается превращением моноклинной фазы M1 в тетрагональную R (структурный тип рутила) при нагревании, и, наоборот – при охлаждении [15]. На температурных зависимостях всех физико-химических свойств пленок наблюдается гистерезис в области ППМ. Наиболее значительный скачок при ППМ испытывает электропроводность диоксида ванадия – 5 порядков по величине для монокристаллов. Изменение проводимости и другие электрофизические явления, происходящие при ППМ, находят ряд важных практических применений, в частности, в качестве электронных ключей и болометров [6, 7]. Поглощение света существенно возрастает в инфракрасной и терагерцовой областях спектра при переходе из моноклинной в тетрагональную фазу. На этом явлении основаны системы переключения и нелинейно-оптическо-

го ограничения мощных инфракрасных и терагерцовых источников [8–10].

Объемный монокристалл VO₂ разрушается при прохождении ППМ из-за механических напряжений, вызванных деформацией кристаллической решетки. В связи с этим, широко исследуются и применяются тонкие пленки диоксида ванадия. Применения пленок VO₂ в оптоэлектронике, фотонике и микросистемной технике весьма значительны, поэтому систематические исследования их свойств представляют собой актуальную задачу. Известны различные методы получения пленок VO₂ – золь-гель, физическое осаждение (магнетронное распыление, лазерная абляция и др.), химическое осаждение из паров летучих металлорганических соединений (metallorganic chemical vapor deposition, MOCVD) [16–21]. В процессах MOCVD существует довольно узкое “окно” условий осаждения (температура в реакторе, давление реагентов), в котором формируются пленки, имеющие требуемые состав, структуру и свойства. Это окно может быть выявлено только при *in situ* температурных исследованиях свойств пленок, полученных при разных условиях процесса осаждения. Тем не менее, процессы MOCVD весьма

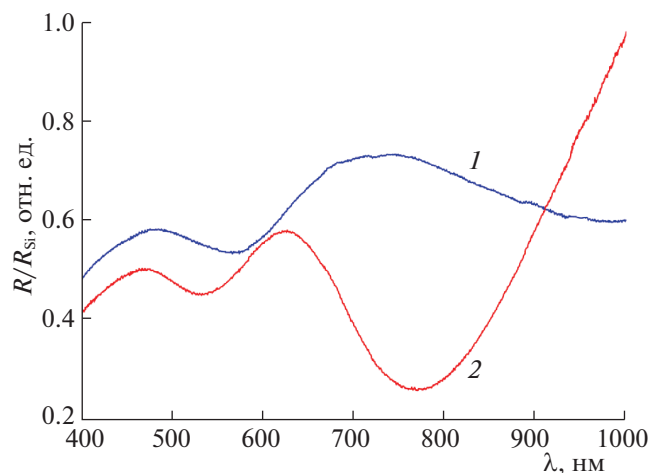


Рис. 1. Спектры отражения, записанные при температурах 25°C (1) и 80°C (2), для пленки VO_2 , осажденной при температуре 433°C.

перспективны в промышленности. Например, МОСVD технология “умных” окон, позволяющих поддерживать заданную температуру в помещении, приобрела промышленные масштабы и может считаться одним из примеров энергосберегающих технологий [11, 12, 20].

В настоящей работе для определения характеристик ППМ исследованы изменения оптических коэффициентов отражения поликристаллических пленок VO_2 , полученных методом МОСVD из смеси паров ацетилацетоната ванадила и кислорода, при изменении температуры роста и давления кислорода в исходной газовой смеси. В результате установлены изменения критической температуры ППМ и ширины гистерезиса при варьировании условий синтеза пленок. Фазовый состав и кристаллографическая ориентация пленок устанавливались методом рентгеновской дифракции (РД). Определение взаимосвязи характеристик ППМ с фазовым составом и текстурой пленок является актуальной задачей, так как критическая температура, ширина и протяженность ветвей гистерезиса в большинстве прикладных применений имеют принципиальное значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки VO_2 синтезированы методом МОСVD при давлении в реакторе 2 мм рт. ст. В качестве прекурсора использовался ацетилацетонат ванадила $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ (чистота 98%, компания Sigma-Aldrich). Пары прекурсора подавались в зону роста пленок потоком газа-носителя (аргон ос. ч.). Окислителем служил кислород (“ос. ч.”). Синтез пленок проводился на подложках монокристаллического кремния Si(100). Более подробно условия осаждения описаны в [22]. Получены и исследованы

две серии образцов. Первая серия получена при температурах осаждения 373–473°C и потоке кислорода 25 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$, вторая – при температуре 463°C и варьировании потока кислорода в пределах 25–90 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$. Температура прекурсора во всех процессах поддерживалась равной 140°C.

Толщина пленок определялась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на поперечном сечении образцов с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F (JEOL, Япония).

Для регистрации спектров отражения использовалась спектрофотометрическая система, состоящая из спектрометра “Колибри-2” (ВМК “Оптоэлектроника”, Россия), зонда отражения/обратного рассеяния QR-400-7 (Ocean Optics, США), дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды) и цилиндрической резистивной печи [23]. Измеряемые величины представляли собой относительные коэффициенты отражения R/R_{Si} , где R – коэффициент отражения образца, R_{Si} – коэффициент отражения кремния. В эксперименте температура изменялась от комнатной до 100°C и затем снова до комнатной со скоростью 60°C/ч. Спектры отражения записывались 1 раз в минуту в спектральном диапазоне 400–1000 нм.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (θ – 2θ сканирование, излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni фильтр, $2\theta = 5^\circ$ – 60° , шаг 0.03° , время накопления данных 5 с). Дифрактограммы интерпретированы с помощью программного обеспечения Search Match и Powder Diffraction Files (PDF) [24].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным СЭМ, толщины всех исследованных пленок находились в диапазоне 140–260 нм, что в несколько раз больше, чем область когерентного рассеяния, составляющая в этом интервале температур осаждения не более 45 нм [22].

При ППМ вид спектра отражения заметно изменяется (рис. 1). Для расчета характеристик ППМ (критической температуры и ширины гистерезиса) строился гистерезис на длине волны, соответствующей наибольшему изменению коэффициента отражения. В рассмотренном на рис. 1 случае это соответствует длине волны около 800 нм (рис. 2). Отметим, что выбор длины волны не влияет на параметры гистерезиса и определяется условием минимальных шумов.

В результате обработки спектров отражения пленок по методике, описанной в [23], получены зависимости температуры фазового перехода и ширины петли гистерезиса от температуры осаждения.

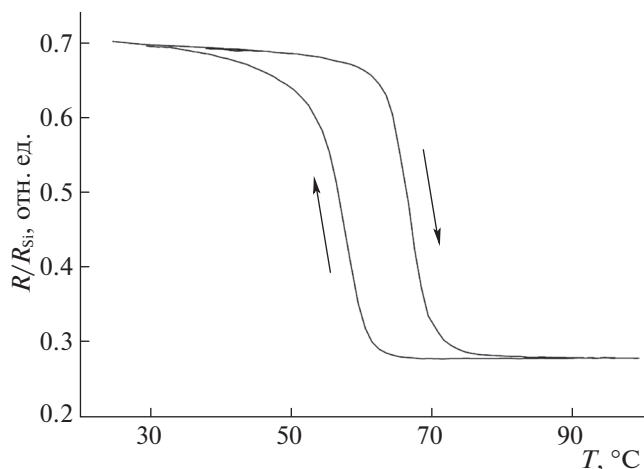


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента отражения на длине волны 800 нм для пленки VO_2 , осажденной при температуре 433°C . Стрелками показаны направления изменения температуры.

ждения (рис. 3). На этих зависимостях можно условно выделить три области, которые обозначены цифрами I, II, III. Для всех областей исследована структура пленок методом РД. Дифрактограммы нескольких пленок представлены на рис. 4. Они выбраны так, чтобы были отчетливо видны изменения, о которых пойдет речь.

Ранее установлено [22], что при температурах осаждения ниже 413°C пленки содержат, помимо стабильной моноклинной фазы М1, метастабильную В-фазу диоксида ванадия. Данная работа подтверждает этот факт (рис. 4, дифрактограмма I). Существование в пленках смеси $\text{VO}_2(\text{M1}) + \text{VO}_2(\text{B})$ соответствует области I на рис. 3. С ростом температуры осаждения содержание В-фазы уменьшается и это приводит к увеличению критической температуры и уменьшению ширины гистерезиса.

При температурах осаждения пленок в интервале $413\text{--}453^\circ\text{C}$ (рис. 3, область II) критическая температура фазового перехода и ширина петли гистерезиса изменяются незначительно. В этом интервале, согласно данным РД, образуются однофазные пленки, содержащие только фазу М1 (рис. 4, дифрактограмма II). Существенно, что на дифрактограммах пленок преобладает рефлекс 011 при $2\theta = 27.78^\circ$, то есть имеет место преимущественная ориентация кристаллитов в пленках (текстура). Это согласуется с результатами работы [22], где обнаружена текстура у пленки, полученной внутри этого же интервала температур синтеза (при 440°C).

При повышении температуры осаждения в интервале $453\text{--}473^\circ\text{C}$ происходит существенное уменьшение критической температуры и увеличение ширины гистерезиса (рис. 3, область III).

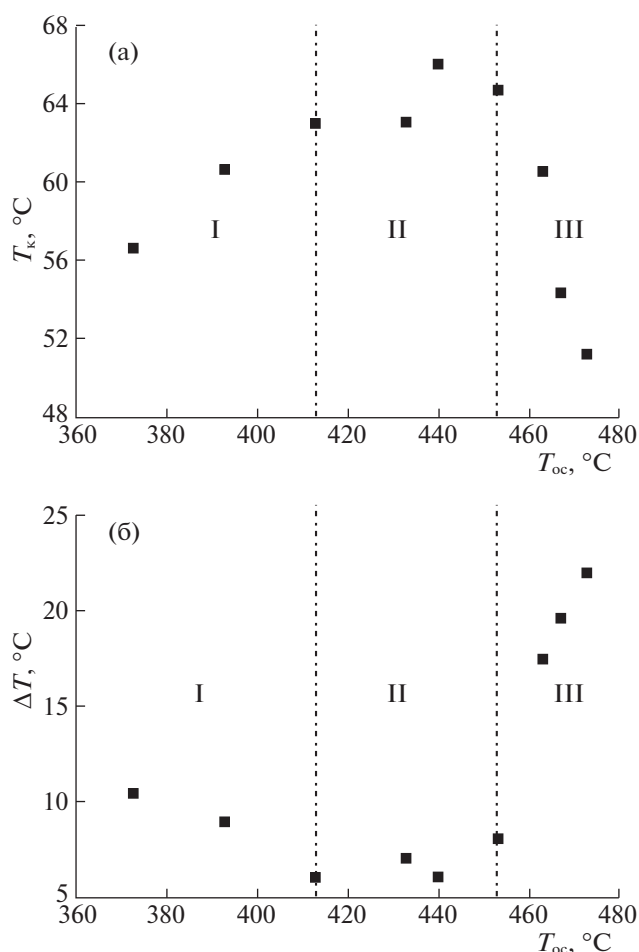


Рис. 3. Зависимости критической температуры (а) и ширины гистерезиса (б) ППМ от температуры осаждения пленок VO_2 .

Текстура пленок нарушается: на дифрактограммах появляются рефлексы от других плоскостей решетки (рис. 4, дифрактограмма III). В [22] также обнаружено появление других рефлексов на дифрактограмме пленки, осажденной при 470°C . Таким образом, следует считать, что изменение текстуры происходит при температуре осаждения, расположенной между 453 и 463°C .

Изменение потока кислорода O_2 в процессах осаждения пленок при температуре 463°C , соответствующей области III, приводит к заметным изменениям характеристик ППМ (рис. 5). Наблюдается рост критической температуры фазового перехода с ростом потока O_2 (рис. 5а). При потоках O_2 , равных 60 и 90 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$, эта величина ($\sim 67^\circ\text{C}$) близка к значению, характерному для монокристаллов VO_2 . Ширина гистерезиса уменьшается с ростом потока O_2 и при 90 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$ достигает 4.5°C (рис. 5б). Исследование структуры пленок методом РД показывает наличие только фазы М1 в пленках (рис. 6). На дифрактограммах

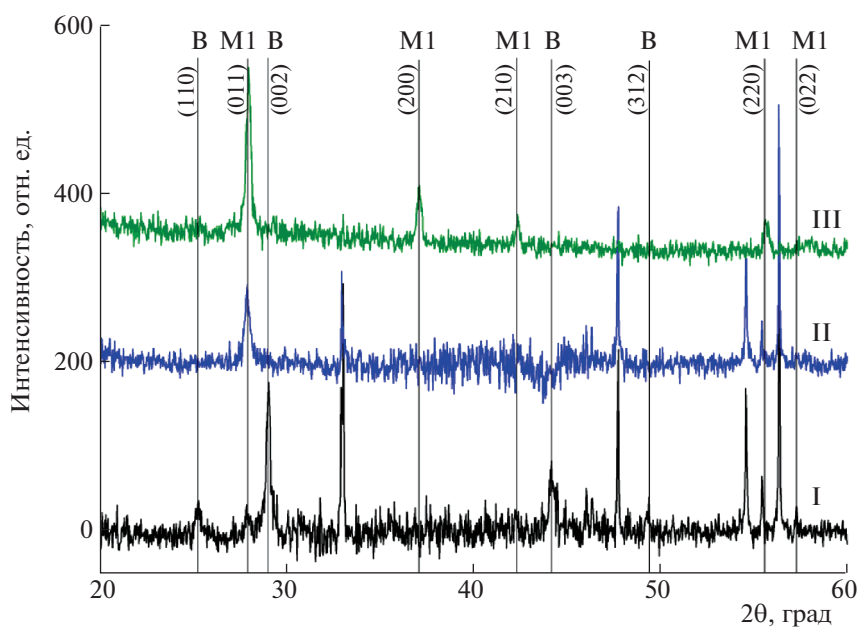


Рис. 4. Дифрактограммы пленок VO_2 , осажденных при температурах: I – 393°C , II – 453°C , III – 463°C . Вертикальные прямые линии соответствуют наиболее интенсивным рефлексам. Обозначены кристаллические фазы и индексы Миллера их дифракционных отражений: В – метастабильная моноклинная В-фаза VO_2 , M1 – стабильная моноклинная фаза VO_2 . Рефлексы подложки (кремния) не обозначены.

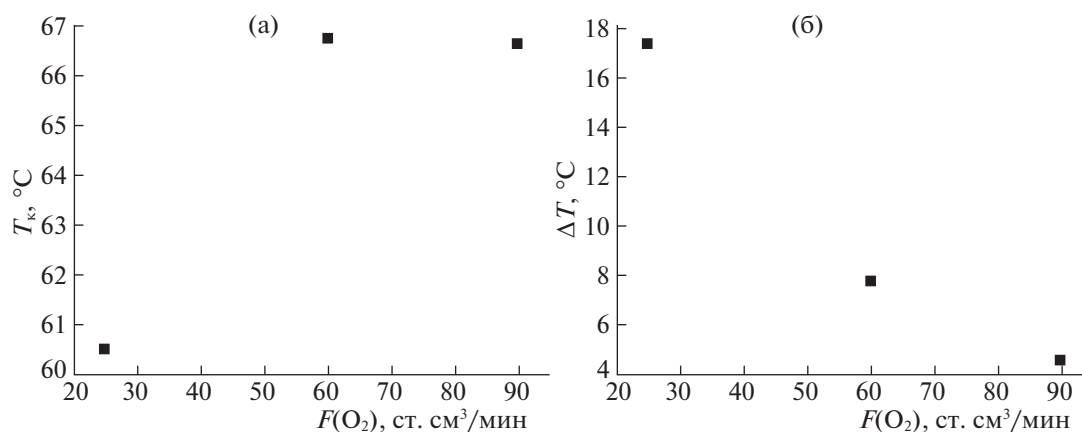


Рис. 5. Зависимости критической температуры (а) и ширины гистерезиса (б) ППМ от потока кислорода при осаждении пленок VO_2 . Температура осаждения 463°C .

всех образцов присутствуют рефлексы от разных плоскостей, но заметно преобладает рефлекс 011 при $2\theta = 27.78^\circ$. С увеличением потока O_2 относительная интенсивность этого рефлекса растет. Пленку, синтезированную при потоке O_2 , равном $90 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$, можно считать текстурированной.

Полученные результаты показывают, что изменения характеристик ППМ (рис. 3, 5) коррелируют с изменениями ориентации кристаллитов. В области II формируются пленки со сравнительно высокой критической температурой ППМ и малой шириной гистерезиса. Зерна в этих плен-

ках имеют преимущественную кристаллографическую ориентацию (текстуру). Исчезновение текстуры приводит к уменьшению критической температуры и уширению гистерезиса. Известно, что монокристаллы диоксида ванадия испытывают фазовый переход при температуре 68°C с шириной петли гистерезиса $1\text{--}2^\circ\text{C}$ [1, 15]. Важно, что приближение параметров ППМ в пленках к величинам, соответствующим монокристаллу, наблюдается только тогда, когда пленки текстурированы. Этот же вывод справедлив для серии пленок, полученных при одной и той же темпера-

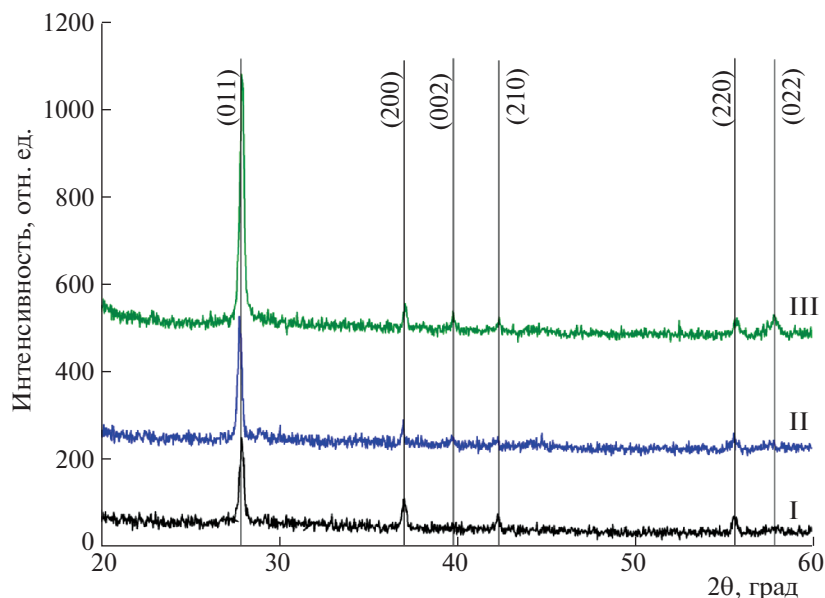


Рис. 6. Дифрактограммы пленок VO_2 , осажденных при температуре 463°C и потоках кислорода (ст. $\text{cm}^3/\text{мин}$): I – 25, II – 60, III – 90. Вертикальными прямыми линиями обозначены рефлексы фазы M1, указаны соответствующие им индексы Миллера.

туре, но разных потоках O_2 . При максимальном потоке O_2 , равном $90 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$, получены текстурированные пленки, параметры ППМ которых незначительно отличаются от монокристаллической формы VO_2 . По-видимому, преимущественная ориентация кристаллитов является признаком более совершенной структуры пленок. Нарушение текстуры, то есть присутствие кристаллитов с разной ориентацией, можно интерпретировать как дефектность пленки. Характеристики ППМ кристаллитов оказываются зависимыми от ориентации этих кристаллитов и от окружения кристаллитами с другими ориентациями, что и приводит к уширению гистерезиса, а также к уменьшению критической температуры. Похожие выводы можно сделать относительно влияния В-фазы в области I.

Совокупность проведенных исследований свойств двухфазных пленок, образующихся при температурах осаждения ниже 413°C (область I), позволяет считать их непригодными для практического использования. Фазовый переход в них хотя и обнаруживается, но он сравнительно слабо выражен и часто не полностью обратим.

Практическое использование области III, хотя и затруднительно из-за высокой чувствительности свойств к температуре осаждения, но представляет интерес как способ получения пленок, имеющих широкую петлю гистерезиса, необходимую во многих приложениях. Кроме того, подбор оптимальных концентраций $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ и O_2 в рабочей газовой смеси позволяет, как пока-

зано выше, приблизить характеристики ППМ пленок к параметрам монокристаллов.

В данной работе на феноменологическом уровне проведено исследование зависимостей характеристик ППМ пленок VO_2 от условий процесса MOCVD и соответствующих изменений фазового состава и текстуры. Детальные причины наблюдаемых закономерностей еще предстоит выяснить. Текстура не является первичным фактором, от которого следует отталкиваться при интерпретации изменений параметров ППМ. Она сама может управляться иными факторами, которые требуют дополнительных исследований. Среди этих факторов отметим стехиометрию, дефектность, в том числе вакансии кислорода, наличие ванадия с разными степенями окисления, механические напряжения и пр. Тем не менее, показаны возможности метода MOCVD при решении задачи получения пленок с необходимыми значениями характеристик фазового перехода. В частности, варьирование условий процесса осаждения позволило получить пленки с шириной гистерезиса от 4.5 до 22°C . Эта возможность представляется нам весьма значимой. Известно, что в зависимости от сферы применения пленок диоксида ванадия, к ним могут предъявляться разные требования с точки зрения ширины гистерезиса. В устройствах памяти требуется большая ширина гистерезиса, чтобы устойчиво сохранять одно из стабильных состояний запоминающего элемента, а в ограничителях мощных световых потоков, наоборот, необходима узкая петля, но протяженность ее ветвей должна быть значитель-

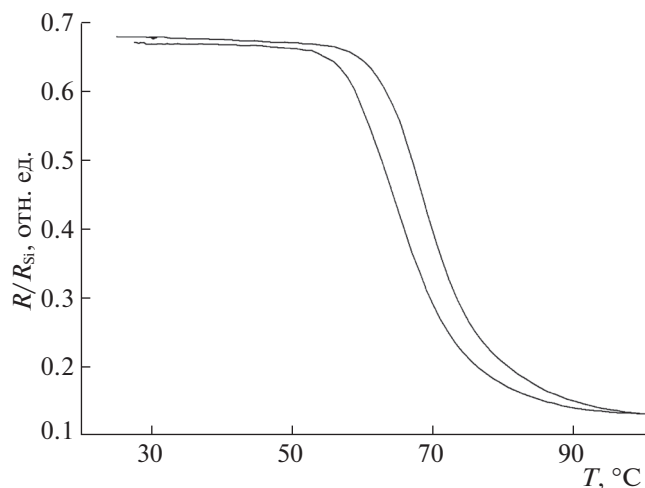


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента отражения на длине волны 800 нм для пленки VO_2 , осажденной при температуре 463°C и потоке кислорода $90 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$.

ной. Последний случай характерен для пленок, полученных в данной работе при потоке кислорода $90 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$ (рис. 7).

Таким образом, определены характеристики фазового перехода в пленках диоксида ванадия в зависимости от температуры синтеза и потока кислорода из смеси паров ацетилацетоната ванадила и кислорода в процессе МОСVD. Фазовый состав пленок исследован методом РД, а характеристики фазового перехода — методом спектроскопии.

При температурах осаждения ниже 413°C пленки представляют собой смесь моноклинных фаз М1 и В. Присутствие метастабильной В-фазы изменяет характеристики фазового перехода: критическая температура уменьшается, а ширина гистерезиса увеличивается при уменьшении температуры осаждения, которое сопровождается увеличением содержания В-фазы.

Зависимости критической температуры фазового перехода и ширины гистерезиса от температуры осаждения имеют область мало изменяющихся значений в интервале $413\text{--}453^\circ\text{C}$. В этой области образуются текстурированные пленки, содержащие кристаллиты фазы М1, преимущественно ориентированные в плоскости (011).

Увеличение температуры осаждения в интервале $453\text{--}473^\circ\text{C}$ приводит к заметному уменьшению критической температуры и увеличению ширины гистерезиса. При этом наблюдается нарушение текстуры: дифрактограммы пленок содержат рефлексы от разных плоскостей решетки.

При температуре осаждения пленок 463°C увеличение потока кислорода от 25 до $90 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$

привело к увеличению критической температуры до $\sim 67^\circ\text{C}$ и уменьшению ширины гистерезиса до 4.5°C . В данном случае также обнаружено, что эти изменения соответствуют текстурированию кристаллитов в плоскости (011).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morin F.J. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 3. P. 34.
2. Tselev A., Meunier V., Strelcov E. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4412.
3. Tselev A., Luk'yanchuk I.A., Ivanov I.N. et al. // Nano Lett. 2010. № 10. P. 4409.
4. Park J.H., Coy J.M., Kasirga T.S. et al. // Nature. 2013. V. 500. P. 431.
5. Андреев В.Н., Климов В.А., Компан М.Е., Мелех Б.А. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. Вып. 9. С. 1795.
6. Chen S., Ma H., Wang Sh. et al. // Thin Solid Films. 2006. V. 497. P. 267.
7. Jerominec H., Picard F., Vincent D. // Opt. Eng. 1993. V. 32. № 9. P. 2092.
8. Nakano M., Shibuya K., Ogawa N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 153503.
9. Rensberg J., Zhang S., Zhou Y. et al. // Nano Lett. 2016. V. 16. P. 1050.
10. Данилов О.Б., Климов В.А., Михеева О.П. и др. // Журн. техн. физики. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 79.
11. Zhou J., Gao Ya., Zhang Z. et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 3029.
12. Kanu S.S., Binions R. // Proc. R. Soc. A. 2009. V. 466. P. 19.
13. Liu K., Cheng C., Suh J. Tang-Kong R. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 1746.
14. Cao J., Fan W., Zhou Q. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 083538.
15. Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
16. Виниченко Д.А., Зломанов В.П., Васильев В.А. и др. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 3. С. 330.
17. Jiang S.J., Ye C.B., Khan M.S.R., Granqvist C.G. // Appl. Opt. 1991. V. 30. P. 847.
18. Jung D.H., So H.S., Ko K.H. et al. // J. Kor. Phys. Soc. 2016. № 12. V. 69. P. 1787.
19. Sahana M.B., Dharmaprasanth M.S., Shivashankar S.A. // J. Mater. Chem. 2002. № 12. P. 333.
20. Kiri P., Warwick M.E.A., Ridley I., Binions R. // Thin solid films. 2011. V. 520. P. 1363.
21. Binions R., Piccirillo C., Parkin I.P. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 9369.
22. Yakovkina L.V., Mutilin S.V., Prinz V.Ya. et al. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 4061.
23. Шаяпов В.Р., Яковкина Л.В., Булина Н.В., Черникова Н.А. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 8. С. 1566.
24. Powder Diffraction Files Inorganic Phases (2010). International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.