

УДК 621.3.049.77:621.793

## **СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ОКСИДА ВАНАДИЯ**

**Т. Д. НГУЕН<sup>1</sup>, А. И. ЗАНЬКО<sup>2</sup>, Д. А. ГОЛОСОВ<sup>1</sup>,  
С. М. ЗАВАДСКИЙ<sup>1</sup>, С. Н. МЕЛЬНИКОВ<sup>1</sup>,  
В. В. КОЛОС<sup>2</sup>, Т. К. ТО<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники, г. Минск*

<sup>2</sup>*ОАО «Интеграл», г. Минск, Республика Беларусь*

*Проведены исследования влияния параметров процесса нанесения и последующего отжига на структуру и фазовый состав пленок оксида ванадия ( $VO_x$ ). Пленки  $VO_x$  наносились методом импульсного реактивного магнетронного распыления V мишени в  $Ar/O_2$  смеси газов и подвергались отжигу в атмосфере  $O_2$  при давлении  $10^5$  Па. Температура отжига изменялась от 100 до 450 °С. Время отжига варьировалось от 10 до 120 мин. Установлено, что при отжиге начальные процессы кристаллизации наблюдаются при температурах 250–275 °С. При этом, в зависимости от концентрации кислорода в процессе распыления, формируются поликристаллические пленки кубической или смешанной моноклинной/кубической кристаллической решеткой. При увеличении температуры отжига происходит переход от промежуточного оксида  $V_4O_9$  к смешанной фазе  $VO_2/VO_x/V_2O_5$  и далее к высшему оксиду  $V_2O_5$ . При увеличении времени отжига формирование высшего оксида  $V_2O_5$  наблюдается при более низких температурах и его концентрация увеличивается.*

**Ключевые слова:** оксид ванадия, тонкие пленки, реактивное магнетронное распыление, кристаллизационный отжиг, структура, фазовый состав.

## **STRUCTURAL AND PHASE CHARACTERISTICS OF VANADIUM OXIDE FILMS**

**T. D. NGUEN<sup>1</sup>, A. I. ZANKO<sup>2</sup>, D. A. GOLOSOV<sup>1</sup>,  
S. M. ZAVADSKIY<sup>2</sup>, S. N. MELNIKOV<sup>1</sup>, V. V. KOLOS<sup>2</sup>, T. K. TO<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Belarusian State University of Informatics  
and Radioelectronics, Minsk*

<sup>2</sup>*ОАО “Integral”, Minsk, the Republic of Belarus*

*The article The influence of the parameters of the deposition and subsequent annealing on the structure and phase composition of vanadium oxide ( $VO_x$ ) films has been studied.  $VO_x$  films were deposited by pulsed reactive magnetron sputtering of a V target in an  $Ar/O_2$  gas mixture and annealed in an  $O_2$  atmosphere at a pressure of 105 Pa. The temperature of the annealing varied from 100 to 450 °C. The time of the annealing varied from 10 to 120 min. It was found that during annealing, the initial crystallization processes are observed at temperatures of 250–275 °C. In this case, depending on the oxygen concentration during sputtering, polycrystalline films of a cubic or mixed monoclinic (cubic) crystal lattice are formed. As the temperature of the annealing rises, a transition occurs from the intermediate oxide  $V_4O_9$  to the mixed phase  $VO_2/VO_x/V_2O_5$  and then to the higher oxide  $V_2O_5$ . With an increase in the annealing time, the formation of the higher oxide  $V_2O_5$  is observed at lower temperatures and its concentration increases.*

**Keywords:** vanadium oxide, thin films, reactive magnetron sputtering, crystallization annealing, structure, phase composition.

### **Введение**

Повышенный интерес к тонким пленкам оксида ванадия ( $VO_x$ ) во многом обусловлен их терморезистивными, электрохромными и фотохромными свойствами. Пленки оксида ванадия находят применение в качестве чувствительных элементов

детекторов ИК и СВЧ излучения, функциональных слоев для устройств многократной записи и хранения оптической информации, электрохромных дисплеев, управляемых светофильтров и зеркал с переменными оптическими характеристиками и т. п. [1]. При этом используется главное свойство оксида ванадия – наличие фазового перехода (ФП) «полупроводник – металл», сопровождающегося обратимым изменением электропроводности и оптических характеристик [2]. Причем степень изменения этих характеристик строго зависит от фазового состава и структуры пленок. Следует отметить, что оксид ванадия имеет более двадцати разных оксидных состояний и большинство из них не обладают необходимыми свойствами. Из данных оксидов наибольший интерес представляет диоксид ванадия ( $\text{VO}_2$ ), который испытывает ФП «полупроводник – металл» при температуре  $67^\circ\text{C}$ . При этом показатель преломления меняется от 2,5 до 2,0, а скачок электропроводности составляет  $10^5$ . Однако при реактивном магнетронном распылении формируются аморфные пленки  $\text{VO}_x$ , состав и электрофизические свойства которых имеют сильную зависимость от параметров процесса распыления [3]. Для получения требуемой фазы и структуры пленок чаще всего используется последующий отжиг. Аморфные оксиды ванадия не обладают достаточной термической стабильностью и проявляют тенденцию к кристаллизации и дальнейшему окислению при повышенных температурах. Начальные процессы кристаллизации в пленках оксида ванадия отмечаются уже при температурах около  $200^\circ\text{C}$  [1]. И чаще всего процесс отжига является ключевым фактором, определяющим конечную структуру, состав и свойства пленок оксида ванадия. Однако формирование при отжиге однофазных пленок оксидов ванадия с требуемыми электрофизическими характеристиками является сложной задачей из-за узкого диапазона технологических параметров, обеспечивающих стабильность и оптимальность характеристик. Таким образом, целью работы являлось исследование влияния параметров процесса нанесения и последующего отжига в атмосфере  $\text{O}_2$  на структурно-фазовые характеристики пленок оксида ванадия, нанесенных методом импульсного реактивного магнетронного распыления.

### Эксперимент

Пленки  $\text{VO}_x$  наносились методом импульсного реактивного магнетронного распыления V мишени (чистота 99,96 %) в среде  $\text{Ar}/\text{O}_2$  рабочих газов. Схема экспериментальной установки для нанесения пленок приведена на рис. 1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-2МП. Камера вакуумной установки была оборудована магнетронной распылительной системой MARS.011-80 с мишенью  $\varnothing 80$  мм и ионным источником на основе торцевого холловского ускорителя ЕНІS.007-150. Вращаемый подложкодержатель располагался на расстоянии 120 мм от поверхности мишени магнетрона. Ось вращения подложки находилась на расстоянии 100 мм от оси магнетрона. Для питания магнетрона использовался источник питания АРЕL-М-1.5ВР-800-2 мощностью 1,5 кВт. Пленки наносились на структуры  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . В ходе экспериментов подложки устанавливались на подложкодержатель. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления  $10^{-3}$  Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Для этого в ионный источник подавался  $\text{Ar}$ . Поток  $\text{Ar}$  составлял 30 мл/мин. Время очистки, напряжение и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли:  $t = 6$  мин,  $U_d = 80$  В,  $I_d = 7,0$  А соответственно. Затем производилось магнетронное нанесение пленок  $\text{VO}_x$ . Для распыления V мишени использовался биполярный асимметричный импульсный ток (частота следования импульсов  $F = 10$  кГц, амплитуда положительного импульса 60 В и длительность 3 мкс). В процессе экспериментов содержание кислорода в  $\text{Ar}/\text{O}_2$  смеси газов ( $\Gamma_{\text{O}_2}$ ) изменялось от 0 до 33,34 % при общем расходе газов 60 мл/мин. Во всех экспериментах ток разряда поддерживался

постоянным  $I_t = 1,5$  А. При этом напряжение разряда в зависимости от  $\Gamma_{O_2}$  изменялось от 450 до 554 В. Толщина нанесенных пленок составляла около 150 нм и регулировалась временем нанесения. Для формирования кристаллической структуры нанесенные пленки подвергались отжигу на установке ИК нагрева *R-321B2AN*. Отжиг производился в атмосфере  $O_2$  при давлении  $10^5$  Па. Температура отжига  $T_{отж}$  изменялась от 100 до 450 °С. Время отжига  $t_{отж}$  варьировалось от 10 до 120 мин. Толщина нанесенных пленок определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Электронно-микроскопические изображения получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью автоэмиссионного растрового электронного микроскопа *Hitachi S-4800*. Структура и фазовый состав нанесенных пленок определялись методами дифракции обратноотраженных электронов (EBSD) и рамановской спектроскопии. Для исследования пленок методом EBSD использовался двулучевой электронно-ионный микроскоп *Versa 3D Lovac*. Дифракционные картины получены при угле наклона подложки 70°. Рамановская спектроскопия пленок осуществлялась с помощью сканирующего конфокального микроскопа *SOL Instrument Confotec NR500* (длина волны лазера – 488 нм, мощность – 1,46 мВт) в диапазоне 150–1150  $cm^{-1}$ .

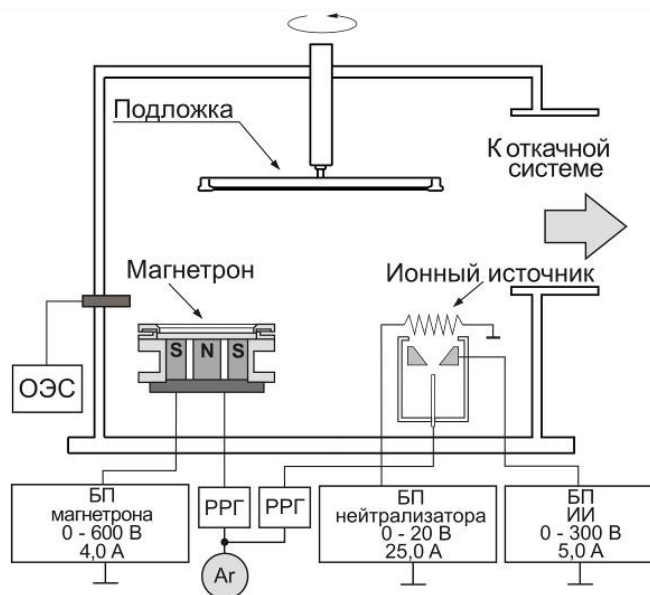


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения пленок оксида ванадия методом импульсного реактивного магнетронного распыления

### Результаты и их обсуждение

Проведены исследования влияния отжига на структуру и морфологию поверхности пленок оксида ванадия. Методом EBSD установлено, что после нанесения все пленки  $VO_x$ , независимо от  $\Gamma_{O_2}$ , имели аморфную структуру. Аморфное состояние пленок также подтверждено методом рамановской спектроскопии и СЭМ. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения пленок, нанесенных при  $\Gamma_{O_2} = 25$  % и отожженных при различной температуре ( $t_{отж} = 10$  мин). На СЭМ-изображениях начальные процессы кристаллизации наблюдались при температурах около 300 °С (рис. 2, б). При этом структура пленок становилась зернистой в виде квазисферических кристаллитов размером до 100 нм. При увеличении температуры размеры зерен увеличивались и на поверхности формировалась сплошная зернистая структура с поперечным размером

кристаллитов до 200 нм (рис. 2 в, г). При этом отмечалось увеличение начальной толщины пленок на 10–40 %, что, по-видимому, связано с формированием оксидов с более высокой степенью окисления, которые имеют более низкую плотность.

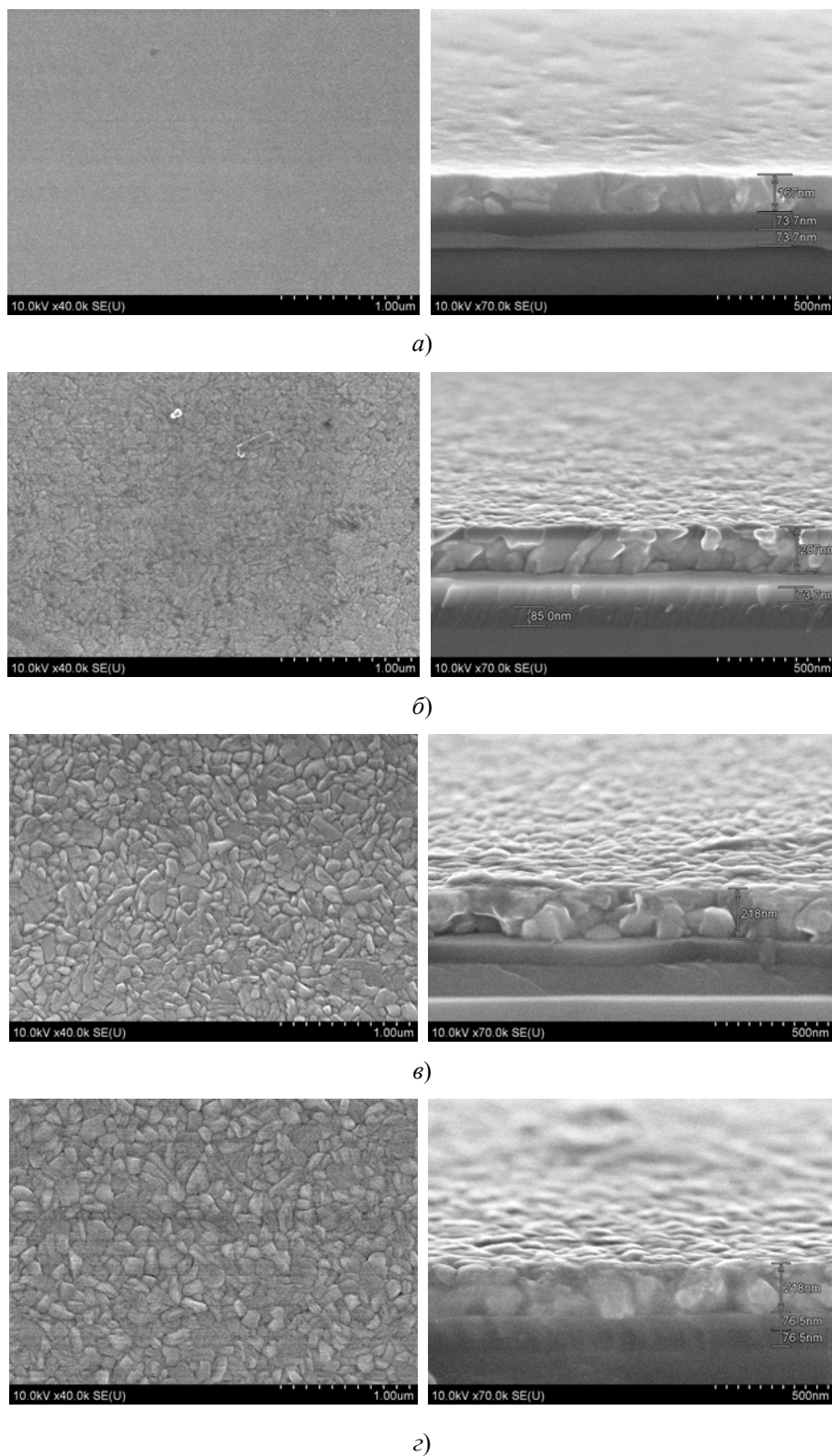


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности и бокового среза пленок оксида ванадия, отожженных при различной температуре: а – 300 °С; б – 350 °С; в – 400 °С; г – 450 °С ( $t_{\text{отж}} = 10$  мин)

Методом EBSD установлено, что начальное формирование поликристаллической структуры наблюдалось при температурах более 250 °С. При температурах 300–350 °С формировались пленки с кубической или предпочтительно кубической решеткой. При  $T_{\text{отж}}$  более 400 °С для пленок, нанесенных при низком содержании  $\Gamma_{\text{O}_2}$ , кубическая кристаллическая решетка трансформировалась в смешанную преимущественно моноклинную кристаллическую решетку с примесью кубической. Для пленок, нанесенных при высоких концентрациях кислорода, формировалась моноклинная кристаллическая решетка. Моноклинная кристаллическая решетка характерна для ряда промежуточных оксидов ванадия:  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_3\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_7$  и др. Анализ пленок методом рамановской микроскопии показал, что фазовый состав отожженных пленок также имел большую зависимость от температуры отжига. На рис. 3 представлены КР спектры пленок  $\text{VO}_x$ , нанесенных при  $\Gamma_{\text{O}_2} = 25\%$  и отожженных при температурах 200–450 °С ( $t_{\text{отж}} = 10$  мин). При  $T_{\text{отж}} = 200\text{--}250$  °С не отмечалось значительного изменения КР спектров. При температуре 275 °С формировались рамановские сдвиги при  $762\text{ см}^{-1}$  и  $906\text{ см}^{-1}$ , характерные для фазы  $\text{V}_4\text{O}_9$  [4]. При увеличении температуры до 350 °С их интенсивность увеличивалась и уменьшалась полуширина, что свидетельствовало о переходе фазы  $\text{V}_4\text{O}_9$  из аморфного состояния в поликристаллическое. При температуре отжига 325 °С на КР спектрах отмечалось формирование пиков других фаз оксида ванадия. Были обнаружены такие фазы, как  $\text{VO}_2$  (пики на  $195$ ,  $223$ ,  $260$  и  $615\text{ см}^{-1}$ ) [4], [5],  $\text{V}_2\text{O}_5$  (пики на  $145$ ,  $285$ ,  $303$ ,  $405$ ,  $483$ ,  $704$  и  $998\text{ см}^{-1}$ ) [4], [5], и переходная фаза с рамановскими сдвигами на  $165$ ,  $846$ ,  $881$ ,  $939$  и  $1035\text{ см}^{-1}$ , идентифицируемая разными источниками:  $\text{V}_3\text{O}_7$  [4],  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  [6],  $\text{V}_7\text{O}_{16}$  [7]. В данной статье эти полосы были обозначены  $\text{VO}_x$ , как предложено в [5].

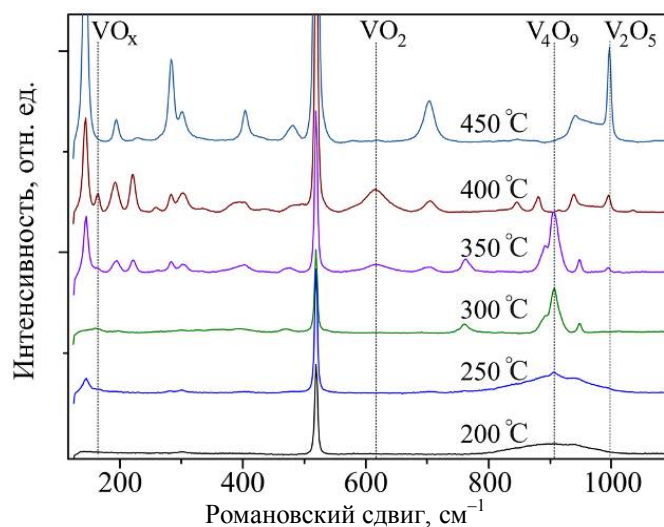


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния пленок оксида ванадия после отжига в атмосфере кислорода ( $\Gamma_{\text{O}_2} = 25\%$ ,  $t_{\text{отж}} = 10$  мин)

Для количественной оценки содержания фаз в пленке были выбраны рамановские полосы, характерные для различных фаз оксида ванадия:  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $998\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{VO}_2$  ( $615\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{V}_4\text{O}_9$  ( $906\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{VO}_x$  ( $165\text{ см}^{-1}$ ). При анализе предполагалось, что концентрация различных фаз оксида ванадия пропорциональна интенсивности их пиков. На рис. 4 представлена зависимость относительной концентрации различных фаз оксида ванадия от температуры отжига. На рис. 4 видно, что при температурах до 300 °С пленки были однофазными и состояли из оксида  $\text{V}_4\text{O}_9$ . При повышении температуры интенсивность

линий оксида  $V_4O_9$  уменьшалась и при  $T_{отж}$  более  $350\text{ }^\circ\text{C}$  данная фаза исчезала. При  $T_{отж} = 325\text{ }^\circ\text{C}$  формировались другие фазы оксида ванадия ( $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $VO_x$ ) и при повышении температуры их содержание увеличивалось. Содержание оксида ванадия  $VO_2$  достигало максимума концентрации 40 % при  $T_{отж} = 400\text{ }^\circ\text{C}$  и при дальнейшем увеличении температуры снижалось до нуля при  $425\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом содержание оксидов  $VO_x$  и  $V_2O_5$  продолжало увеличиваться. Содержание оксида  $VO_x$  достигало максимума 62 % при  $T_{отж} = 425\text{ }^\circ\text{C}$  и также при более высоких температурах КР пики исчезали. При  $T_{отж} = 450\text{ }^\circ\text{C}$  на КР спектре пленки отмечены только пики, характерные для фазы  $V_2O_5$ . То есть пленки окислялись до высшего оксида. Установлено, что структура и фазовый состав пленок также зависели от времени отжига.

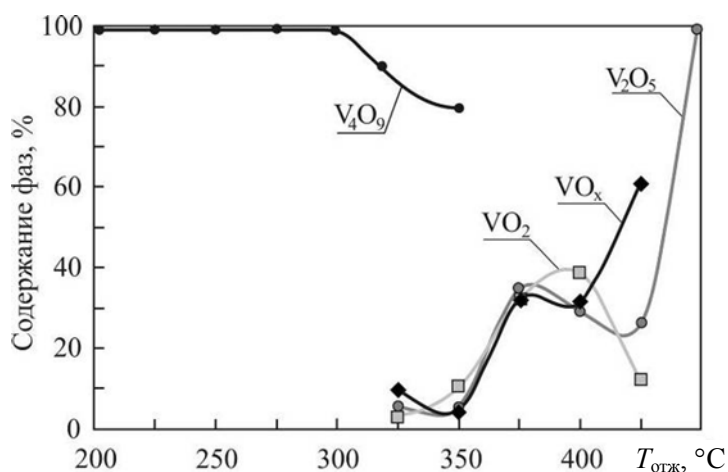


Рис. 4. Зависимость относительного содержания различных фаз оксида ванадия от температуры отжига ( $\Gamma_{O_2} = 25\%$ ,  $t_{отж} = 10$  мин)

На рис. 5 представлены оптические изображения поверхности пленок, отожженных при температуре  $400\text{ }^\circ\text{C}$  и различном времени отжига. Время отжига изменялось от 10 до 120 мин.

При отжиге 10 мин (рис. 5, а) пленка становилась пятнистая, что связано с формированием ряда микрообластей, в которых оксид ванадия находится в разных фазовых состояниях. Анализ изображения показал, что пленка находится в трех фазовых состояниях. При увеличении времени отжига до 20 мин размеры микрообластей увеличивались (рис. 5, б). При дальнейшем увеличении времени отжига до 60 мин пленка становилась двухфазной с небольшими включениями второй фазы (рис. 5, в). При отжиге 120 мин пленка становилась однофазной. На поверхности пленки не отмечалось наличия микрообластей со второй фазой (рис. 5, г).

Анализ отожженных пленок методом рамановской микроскопии показал, что при увеличении времени отжига до 60 мин формирование оксида ванадия  $V_2O_5$  наблюдалось уже при температуре  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 6). При увеличении  $T_{отж}$  содержание оксида  $V_4O_9$  снижалось, а содержание  $V_2O_5$  увеличивалось (рис. 7). Формирование оксидов  $VO_2$  и  $VO_x$  отмечалось при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Максимум концентрации  $VO_2$  в данном случае наблюдался при более низкой температуре ( $T_{отж} = 325\text{ }^\circ\text{C}$ ). При температурах более  $350\text{ }^\circ\text{C}$  пленки оксида ванадия представляли собой смесь оксидов  $V_2O_5$  и  $VO_2$ . При этом концентрация оксида  $VO_2$  составляла только около 4 %. При  $T_{отж} = 425\text{ }^\circ\text{C}$  пленки окислялись до предельного оксида  $V_2O_5$ .



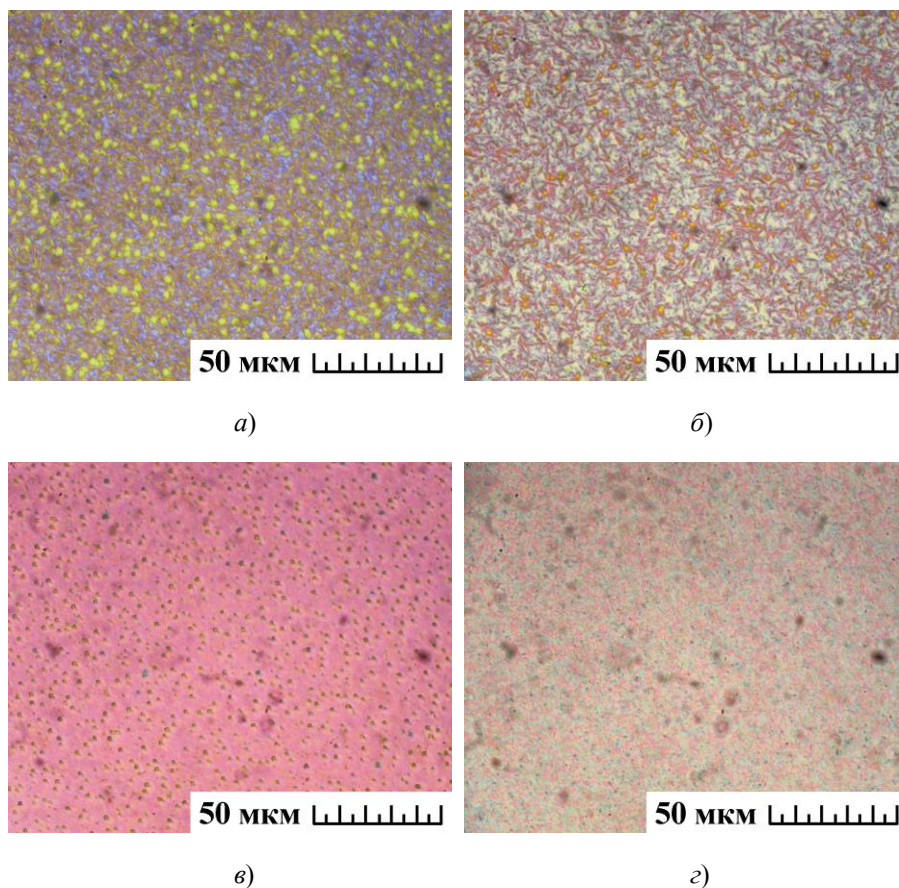


Рис. 5. Изображения поверхности пленок оксида ванадия после отжига при  $T_{\text{отж}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и различном времени отжига: а – 10 мин; б – 20 мин; в – 60 мин; г – 120 мин

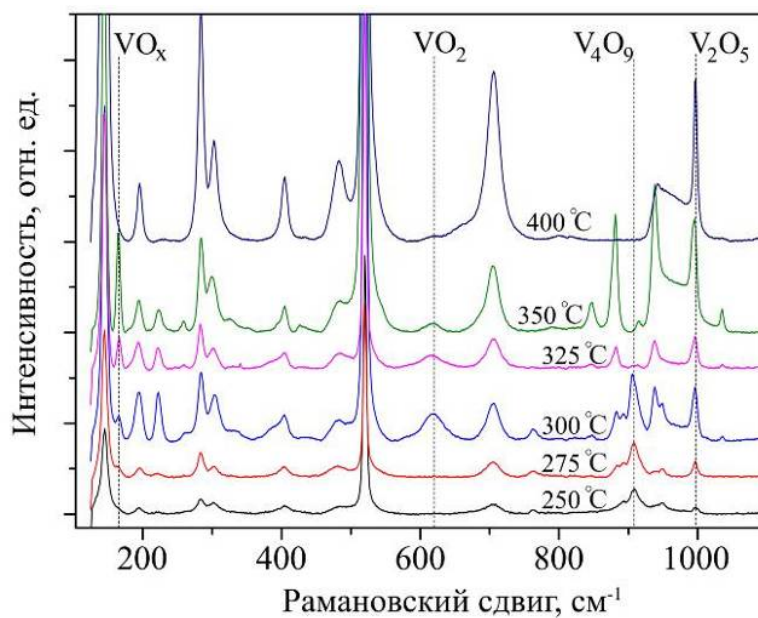


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния пленок оксида ванадия после отжига в атмосфере кислорода ( $\Gamma_{\text{O}_2} = 25\%$ ,  $t_{\text{отж}} = 60$  мин)

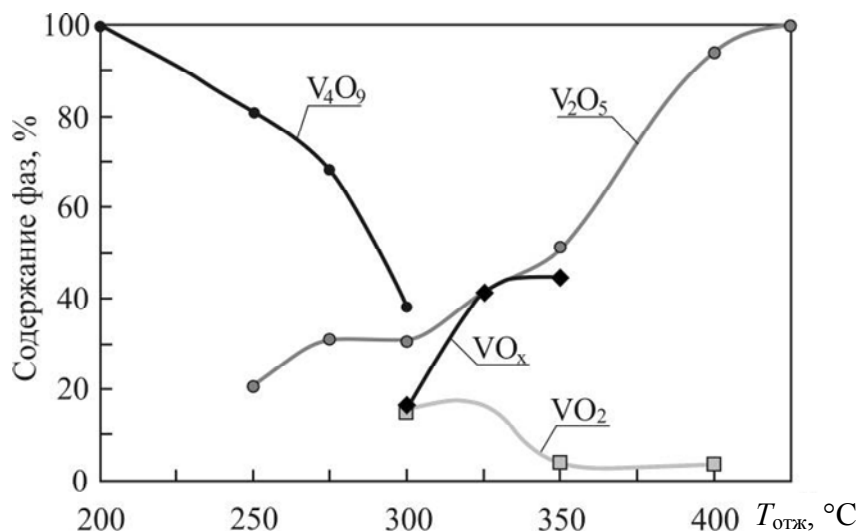


Рис. 7. Зависимость относительного содержания различных фаз оксида ванадия от температуры отжига ( $\Gamma_{\text{O}_2} = 25\%$ ,  $t_{\text{отж}} = 60$  мин)

Анализ полученных результатов показывает, что не только температура оказывает большое влияние на структуру и фазовый состав пленок оксида ванадия, но и время отжига. При реактивном магнетронном распылении формируются аморфные пленки  $\text{VO}_x$  с недостатком кислорода (промежуточные оксиды). Так, при  $\Gamma_{\text{O}_2} = 25\%$  формируются пленки состава  $\text{V} : \text{O} = 2,25$ . При отжиге в атмосфере кислорода 10 мин процессы кристаллизации наблюдаются при температурах более  $275^\circ\text{C}$ . При этом, в зависимости от  $\Gamma_{\text{O}_2}$ , формируются поликристаллические пленки кубической или смешанной моноклинной/кубической кристаллической решеткой. При увеличении температуры отжига происходит переход от промежуточного оксида  $\text{V}_4\text{O}_9$  к смешанной фазе  $\text{VO}_2/\text{VO}_x/\text{V}_2\text{O}_5$  с моноклинной/кубической или моноклинной кристаллической решеткой и далее к высшему оксиду  $\text{V}_2\text{O}_5$ . То есть при отжиге в атмосфере  $\text{O}_2$  происходит формирование поликристаллических пленок и их дальнейшее окисление. В смешанной фазе пленка представляет собой отдельные области с различной степенью окисления. Наличие фазы  $\text{VO}_2$  говорит о формировании при отжиге микрообластей со степенью окисления меньшей, чем исходный состав пленки (для  $\text{VO}_2$  отношение  $\text{V} : \text{O} = 2$ ). При увеличении времени отжига до 60 мин начальное образование высшего оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$  наблюдается уже при температуре  $250^\circ\text{C}$ . При увеличении температуры содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$  практически линейно увеличивается и при  $T_{\text{отж}} = 400^\circ\text{C}$  пленки представляют собой оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$  с небольшим содержанием оксида  $\text{VO}_2$ . При дальнейшем увеличении времени отжига до 120 мин пленки становятся однофазными и состоят, по-видимому, из высшего оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

### Заключение

Проведены исследования влияния параметров процесса нанесения и последующего отжига на структурно-фазовые характеристики пленок оксида ванадия, осажденных методом импульсного реактивного магнетронного распыления V мишени в  $\text{Ar}/\text{O}_2$  смеси газов. Установлено, что на конечную структуру и фазовый состав пленок оказывает большое влияние не только температура отжига, но и время. При реактивном магнетронном распылении формируются аморфные пленки  $\text{VO}_x$  с недостатком кислорода. При отжиге происходит переход от промежуточного оксида  $\text{V}_4\text{O}_9$  к смешанной фазе  $\text{VO}_2/\text{VO}_x/\text{V}_2\text{O}_5$  с моноклинной/кубической или моноклинной



кристаллической решеткой и далее к высшему оксиду  $V_2O_5$ . Для формирования пленок с высоким содержанием фазы  $VO_2$  желательно производить отжиг при температуре 400 °С и времени отжига 10 мин. При данных параметрах получены пленки с содержанием оксида  $VO_2$  около 40 %.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научных проектов № T19КИТГ-016 и № T20КИТГ-013.*

### Литература

1. Mauger, A. Review  $V_2O_5$  thin films for energy storage and conversion / A. Mauger, Ch. M. Julien // AIMS Materials Science. – 2018. – Vol. 5, No. 3. – P. 349–401.
2. Strain-induced self organization of metal-insulator domains in single-crystalline  $VO_2$  nanobeams / J. Wu [et al.] // Nano Letters. – 2006. – Vol. 6, No. 10. – P. 2313–2317.
3. Электрофизические свойства пленок оксида ванадия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления / Т. Д. Нгуен [и др.] // Докл. БГУИР. – 2020. – № 18 (6). – С. 94–102.
4. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides / P. Shvets [et al.] // Journal of Raman spectroscopy. – 2019. – Vol. 50, No. 8. – P. 1226–1244.
5. Ureña-Begara, F. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature / F. Ureña-Begara, A. Crunteanub, J.-P. Raskina // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 403. – P. 717–727.
6. Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy / Ch. Zhang [et al.] // Thin Solid Films. – 2016. – Vol. 620. – P. 64–69.
7. Synthesis of nanostructured solid-state phases of  $V_7O_{16}$  and  $V_2O_5$  compounds for ppb-level detection of ammonia / J. Huotari [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 675. – P. 433–440.

*Получено 10.02.2021 г.*