



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2021-19-3-22-30>

Оригинальная статья  
Original paper

УДК621.3.049.77: 621.793

## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 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, Республика Беларусь)

<sup>2</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» (г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 26 января 2021

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2021

**Аннотация.** Целью работы являлось исследование влияния параметров процесса нанесения и последующего отжига на свойства пленок оксида ванадия  $VO_x$ , осажденных методом реактивного магнетронного распыления V мишени в  $Ar/O_2$  смеси газов. Получены зависимости структуры, фазового состава, температурного коэффициента сопротивления (ТКС), удельного сопротивления  $\rho$ , ширины запрещенной зоны  $E_g$  пленок от концентрации кислорода в  $Ar/O_2$  смеси газов в процессе нанесения  $GO_2$  и температуры отжига пленок в атмосфере  $O_2$ . Установлено, что после нанесения пленки имеют аморфную структуру. Процессы кристаллизации наблюдаются при температурах более  $275^\circ C$ . При этом формируются поликристаллические пленки с моноклинной, кубической или смешанной кристаллической решеткой и происходит переход от промежуточного оксида  $V_4O_9$  к смешанной фазе  $VO_2/VO_x/V_2O_5$  и далее к высшему оксиду  $V_2O_5$ . Характер изменения  $\rho$ , ТКС и  $E_g$  пленок при изменении температуры отжига имеют сложный характер и во многом определяется  $GO_2$ . Установлено, что с точки зрения использования  $VO_x$  пленок в качестве термочувствительных слоев предпочтительными являются следующие условия нанесения и отжига: пленки наносятся при концентрации кислорода 25 % в  $Ar/O_2$  смеси газов и отжигаются при температуре  $250\text{--}275^\circ C$  в атмосфере кислорода 10 мин. При данных условиях получены пленки  $VO_x$  с  $\rho = (1,0 - 3,0) \cdot 10^{-2}$  Ом·м, ТКС = 2,05 %/ $^\circ C$  и  $E_g = 3,76\text{--}3,78$  эВ.

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

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Благодарности.** Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научных проектов № Т19КИТГ-016 и № Т20КИТГ-013.

**Для цитирования.** Нгуен Т.Д., Занько А.И., Голосов Д.А., Завадский С.М., Мельников С.Н., Колос В.В., То Т.К. Влияние отжига на структурно-фазовые и электрофизические свойства пленок оксида ванадия. Доклады БГУИР. 2021; 19(3): 22-30.

## INFLUENCE OF ANNEALING ON STRUCTURE, PHASE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF VANADIUM OXIDE FILMS

TUYEN D. NGUYEN<sup>1</sup>, ANDREY I. ZANKO<sup>2</sup>, DMITRIY A. GOLOSOV<sup>1</sup>,  
SERGEY M. ZAVADSKI<sup>1</sup>, SERGEY N. MELNIKOV<sup>1</sup>, VLADIMIR V. KOLOS<sup>2</sup>, T.K. TO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

<sup>2</sup>JSC "INTEGRAL" – the managing company of the "INTEGRAL" holding (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 26 January 2021

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2021

**Abstract.** The aim of this work was to study the effect of the parameters of deposition process and subsequent annealing on the properties of vanadium oxide  $\text{VO}_x$  films deposited by the pulsed reactive magnetron sputtering of a V target in an  $\text{Ar}/\text{O}_2$  gas mixture. The dependences of the structure, phase, temperature coefficient of resistance (TCR), resistivity  $\rho$ , band gap  $E_g$  of the films on the oxygen concentration in  $\text{Ar}/\text{O}_2$  gas mixture during the deposition  $\Gamma_{\text{O}_2}$ , and the temperature of annealing in an  $\text{O}_2$  atmosphere were obtained. The films were found to have an amorphous structure after deposition. Crystallization processes are observed at temperatures above 275 °C. In this case, depending on the temperature, polycrystalline films with a monoclinic, cubic or mixed crystal lattice are formed and a transition occurs from the intermediate oxide  $\text{V}_4\text{O}_9$  to the mixed phase  $\text{VO}_2/\text{VO}_x/\text{V}_2\text{O}_5$  and then to the higher oxide  $\text{V}_2\text{O}_5$ . The character of changes in  $\rho$ , TCR and  $E_g$  of films coming from the change in the annealing temperature is complex and largely determined by  $\Gamma_{\text{O}_2}$ . It was established that with the view of using  $\text{VO}_x$  films as thermosensitive layers, the following conditions of deposition and annealing would be preferable: films deposited at the oxygen concentration 25 % in  $\text{Ar}/\text{O}_2$  gas mixture and annealed at a temperature of 250–275 °C in an  $\text{O}_2$  atmosphere for 10 min. Under these conditions  $\text{VO}_x$  films with the following properties were obtained:  $\rho = (1.0 - 3.0) \cdot 10^{-2}$  Ohm·m, TCR = 2.05 %/°C, and  $E_g = 3.76-3.78$  eV.

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

**Conflict of interests.** The authors declare no conflict of interests.

**Gratitude.** The work was supported by the BRFFR, research program grants № T19КИТГ-016 and № T20КИТГ-013.

**For citation.** Nguen T.D., Zanko A.I., Golosov D.A., Zavadski S.M., Melnikov S.N., Kolos V.V., To T.Q. Influence of annealing on structure, phase and electrophysical properties of vanadium oxide films. Doklady BGUIR. 2021; 19(3): 22-30.

### Введение

В последнее десятилетие отмечается резкое увеличение исследований, направленных на разработку неохлаждаемых болометрических матриц ИК диапазона, использующих терморезистивные свойства чувствительного элемента [1]. Терморезистивный материал болометра должен обладать высоким значением температурного коэффициента сопротивления (ТКС), малыми значениями теплопроводности, удельного сопротивления  $\rho$  и шумов. Оксид ванадия  $\text{VO}_x$  обладает наилучшим сочетанием показателей, поэтому именно его чаще всего используют в качестве терморезистивного материала [2]. Нанесенные методом реактивного магнетронного распыления пленки аморфного оксида ванадия обладают требуемыми характеристиками: ТКС = 2,2–2,3 %/°C,  $\rho = (0,6-4,0) \cdot 10^{-2}$  Ом·м [3]. Однако в процессе производства болометрических датчиков после нанесения слоя оксида ванадия производится еще ряд термических процессов. Оксиды ванадия имеют сравнительно низкую термическую стабильность, что приводит при повышенных температурах к кристаллизации и дальнейшему окислению пленок. Начальные процессы кристаллизации в пленках  $\text{VO}_x$  отмечаются уже при температурах около 200 °C [2]. Поэтому для стабилизации требуемой

фазы и структуры пленки требуется проводить предварительный отжиг [4]. В данном случае процесс отжига является ключевым фактором, определяющим конечную структуру, состав и свойства пленок  $VO_x$ . При этом температура отжига должна превышать все последующие температурные процессы ( $250\text{ }^\circ\text{C}$ ), но в то же время ограничивается термостойкостью полиимида, используемого в качестве жертвенного слоя при формировании подвешенных ячеек микроболометров ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Чаще всего пленки низших оксидов ванадия получают путем восстановления высшего оксида  $V_2O_5$  при высокотемпературном отжиге ( $500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) в инертной среде или восстановительной атмосфере. Однако при этом возникает целый ряд проблем: взаимодействие материалов пленки и подложки, деградация характеристик ранее сформированных КМОП структур и т.п. Поэтому исследование возможности низкотемпературного синтеза однофазных тонких пленок низших оксидов ванадия представляет собой актуальную задачу. Одним из возможных путей решения данной проблемы является нанесение пленок низших оксидов ванадия ( $VO$ ,  $V_2O_3$ ) и дальнейшее формирование определенной кристаллической структуры и фазы путем отжига в атмосфере кислорода. Однако формирование однофазных пленок промежуточных оксидов является большой проблемой из-за узкого диапазона технологических режимов, обеспечивающих оптимальные характеристики. Таким образом, целью работы являлось исследование влияния режимов процесса нанесения и последующего отжига в атмосфере  $O_2$  на структурно-фазовые и электрофизические свойства пленок  $VO_x$ .

### Методика проведения эксперимента

Пленки  $VO_x$  наносились методом импульсного реактивного магнетронного распыления V мишени (чистота 99,96 %) в среде  $Ar/O_2$  рабочих газов. Описание схемы установки магнетронного нанесения и методика нанесения пленок приведены в статье [3]. Пленки  $VO_x$  наносились на структуры  $Si_3N_4/SiO_2/Si$  и оптическое стекло BK7. Концентрация кислорода в  $Ar/O_2$  смеси газов  $G_{O_2}$  изменялась от 0 до 33,34 %. Толщина нанесенных пленок регулировалась временем распыления и составляла около 150 нм. Для кристаллизации пленок производился их отжиг на установке ИК нагрева R-321B2AN в атмосфере  $O_2$ . Время отжига было постоянным и составляло 10 мин. Температура отжига варьировалась от 200 до  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Толщина нанесенных пленок измерялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Структура и фазовый состав пленок определялись методами дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) и рамановской спектроскопии. Для исследования пленок методом EBSD использовался двулучевой электронно-ионный микроскоп Versa 3D Lovac (США). Дифракционные картины получены при угле наклона подложки  $70^\circ$ . Рамановская спектроскопия пленок осуществлялась с помощью сканирующего конфокального микроскопа SOL Instrument Confotec NR500 с длиной волны лазера 488 нм при мощности 1,46 мВт. Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимались при комнатной температуре в диапазоне  $150\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ . Электронномикроскопические изображения пленок получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью высокоразрешающего автоэмиссионного растрового электронного микроскопа Hitachi S-4800. Ширина оптической запрещенной зоны нанесенных пленок определялась по краю собственного оптического поглощения [5]. Для этого были получены спектры оптического пропускания пленок с помощью спектрофотометра Проскан МС-121. Для исследования электрических свойств пленок  $VO_x$  методом ионно-лучевого распыления формировались Ti контакты. Сформированные резисторы имели прямоугольную форму размером  $7,5 \times 15\text{ мм}$  (коэффициент формы  $K_\phi = 0,5$ ). Электрическое сопротивление пленок  $VO_x$  измерялось при комнатной температуре при токе 100 мкА. Удельное сопротивление пленок рассчитывалось исходя из толщины пленки, сопротивления резистора  $R$ , его коэффициента формы  $K_\phi$ . При измерениях ТКС пленок температура терморезисторов изменялась от комнатной до  $90\text{ }^\circ\text{C}$  и обратно со скоростью  $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Температурный коэффициент сопротивления рассчитывался по формуле

$$TKC = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $T$  – температура терморезистора.

### Результаты и их обсуждение

Проведены исследования влияния отжига на структуру и фазовый состав пленок оксида ванадия. Методами EBSD и рамановской спектроскопии установлено, что после нанесения все пленки оксида ванадия, независимо от  $\Gamma_{O_2}$ , имели аморфную структуру. Аморфное состояние пленок также подтверждено методом СЭМ. На рис. 1 представлены СЭМ изображения пленок оксида ванадия, нанесенных при  $\Gamma_{O_2} = 25\%$  и отожженных при различной температуре. На СЭМ изображениях начальные процессы кристаллизации наблюдались при температурах около  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1, б). При этом структура пленок становилась зернистой в виде кристаллитов размером до  $100\text{ нм}$ . При увеличении температуры отжига размеры зерен увеличивались, что приводило к формированию на поверхности сплошной зернистой структуры с поперечным размером кристаллитов до  $200\text{ нм}$  (рис. 1 в, г). При этом отмечалось увеличение начальной толщины пленок.

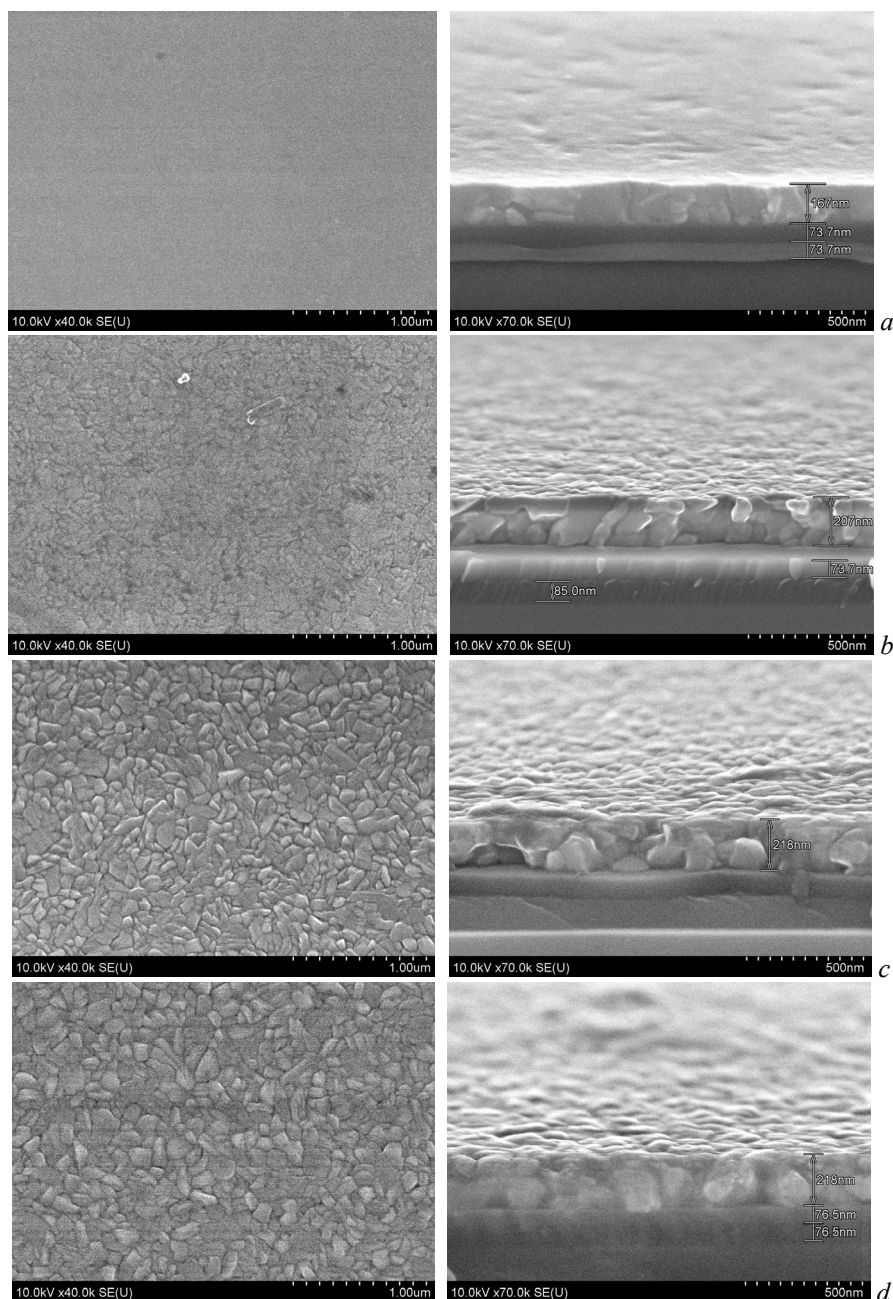
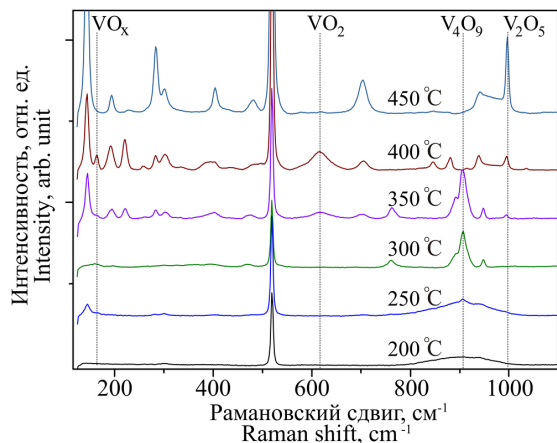


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности и бокового среза пленок оксида ванадия, отожженных при различной температуре: *a* –  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , *b* –  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , *c* –  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , *d* –  $450\text{ }^\circ\text{C}$

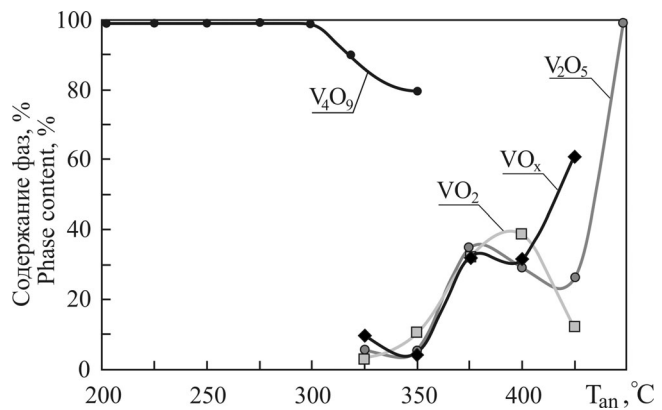
Fig. 1. SEM images of the surface and cross section of vanadium oxide films annealed at different temperatures: *a* –  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , *b* –  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , *c* –  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , *d* –  $450\text{ }^\circ\text{C}$

Анализ пленок методом рамановской спектроскопии показал, что фазовый состав отожженных пленок имел большую зависимость от температуры отжига. На рис. 2 представлены КР спектры пленок оксида ванадия, нанесенных при  $\Gamma_{O_2} = 25\%$  и отожженных в атмосфере  $O_2$  в диапазоне температур 200–450 °С,  $t_{an} = 10$  мин. При  $T_{an} = 200\text{--}250$  °С не отмечалось значительного изменения КР спектров. При температуре 275 °С формировались рамановские сдвиги при 762  $cm^{-1}$  и 906  $cm^{-1}$ , характерные для фазы  $V_4O_9$  [6]. При увеличении температуры до 350 °С их интенсивность увеличивалась и уменьшалась полуширина. Уменьшение полуширины рамановских полос связано с переходом фазы  $V_4O_9$  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  $VO_2$  (пики на 195, 223, 260 и 615  $cm^{-1}$ ) [6, 7],  $V_2O_5$  (пики на 145, 285, 303, 405, 483, 704 и 998  $cm^{-1}$ ) [6, 7], и переходная фаза с рамановскими сдвигами на 165, 846, 881, 939 и 1035  $cm^{-1}$ , идентифицируемая разными источниками как  $V_3O_7$  [6],  $V_6O_{13}$  [8],  $V_7O_{16}$  [9]. В данной статье эти полосы были обозначены  $VO_x$ , как предложено в [7].



**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния пленок оксида ванадия после отжига в атмосфере кислорода ( $\Gamma_{O_2} = 25\%$ )

**Fig. 2.** Raman spectra of vanadium oxide films after annealing in an  $O_2$  atmosphere ( $\Gamma_{O_2} = 25\%$ )



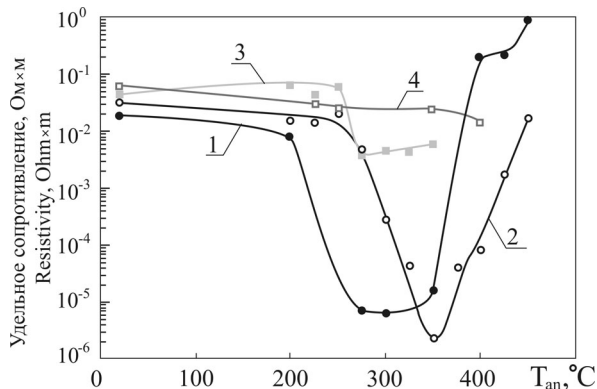
**Рис. 3.** Зависимость относительного содержания различных фаз оксида ванадия от температуры отжига ( $\Gamma_{O_2} = 25\%$ )

**Fig. 3.** Relative content of various phases of vanadium oxide as a function of annealing temperature ( $\Gamma_{O_2} = 25\%$ )

Для количественной оценки содержания фаз в пленке были выбраны рамановские полосы, характерные для различных фаз оксида ванадия:  $V_2O_5$  (998  $cm^{-1}$ ),  $VO_2$  (615  $cm^{-1}$ ),  $V_4O_9$  (906  $cm^{-1}$ ),  $VO_x$  (165  $cm^{-1}$ ). При анализе предполагалось, что концентрация в пленке различных фаз оксида ванадия пропорциональна интенсивности их пиков. На рис. 3 представлена зависимость относительной концентрации различных фаз оксида ванадия от температуры отжига. Как видно из рисунка, при температурах до 300 °С пленки являлись однофазными и состояли из оксида  $V_4O_9$ . При повышении температуры интенсивность линий оксида  $V_4O_9$  уменьшалась, и при  $T_{an}$  более 350 °С данная фаза исчезала. При  $T_{an} = 325$  °С 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  $T_{an} = 400$  °С и при дальнейшем увеличении температуры снижалось до нуля при 425 °С. При этом содержание оксидов  $VO_x$  и  $V_2O_5$  продолжало увеличиваться. Содержание оксида  $VO_x$  достигало максимума 62 % при  $T_{an} = 425$  °С, и также при более высоких температурах КР пики исчезали. При  $T_{an} = 450$  °С на КР спектре пленки отмечены только пики, характерные для фазы  $V_2O_5$ . То есть пленки окислялись до высшего оксида. Методом EBSD установлено, что поликристаллическая структура пленок формировалась при температурах более 300 °С. В зависимости от температуры отжига отмечено формирование моноклинной, кубической или смешанной моноклинной/кубической кристаллической решетки.

Проведены исследования влияния отжига в атмосфере  $O_2$  на электрофизические характеристики пленок  $VO_x$ . На рис. 4 представлена зависимость удельного сопротивления при комнатной температуре от температуры отжига  $\rho(T_{an})$  пленок оксида ванадия, нанесенных при различной концентрации кислорода в  $Ag/O_2$  смеси газов. Как видно из рисунка,

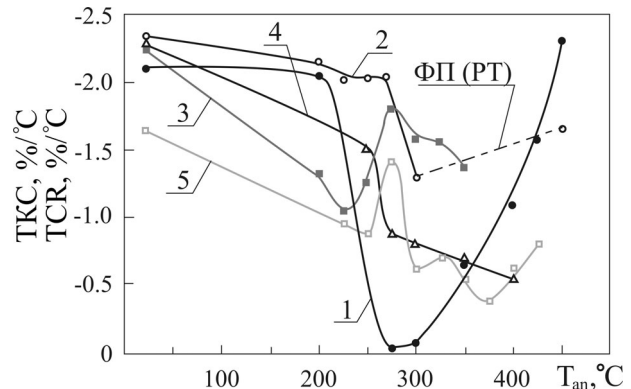
зависимости  $\rho(T_{an})$  имели сложный характер и во многом определялись  $\Gamma_{O_2}$ . Независимо от  $\Gamma_{O_2}$ , удельное сопротивление пленок оксида ванадия практически не изменялось при температурах отжига до 200–250 °С. Для пленок, нанесенных при  $\Gamma_{O_2}$  менее 25 %, при увеличении температуры до 300–350 °С удельное сопротивление снижалось до  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  Ом·м. При дальнейшем увеличении температуры  $\rho$  резко увеличивалось и достигало 1,0 Ом·м при температурах более 450 °С. При увеличении концентрации кислорода до 27,5 % снижение удельного сопротивления при температурах отжига 275–350 °С было не столь значительное –  $\rho = (3 - 6) \cdot 10^{-3}$  Ом·м. При дальнейшем повышении  $T_{an}$  более 350 °С удельное сопротивление также увеличивалось и становилось более 1,0 Ом·м. При концентрации кислорода 33,34 % удельное сопротивление пленок практически не зависело от температуры отжига и составляло  $(2 - 7) \cdot 10^{-2}$  Ом·м.



**Рис. 4.** Зависимость удельного сопротивления от температуры отжига пленок оксида ванадия, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов:

1 – 16,67 %, 2 – 25 %, 3 – 27,5 %, 4 – 33,34 %

**Fig. 4.** Resistivity as a function of annealing temperature of VO<sub>x</sub> films deposited at various oxygen concentrations in an Ar/O<sub>2</sub> gas mixture: 1 – 16.67 %, 2 – 25 %, 3 – 27.5 %, 4 – 33.34 %



**Рис. 5.** Зависимость ТКС от температуры отжига пленок оксида ванадия, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов:

1 – 16,67 %, 2 – 25 %, 3 – 27,5 %, 4 – 29,17 %, 5 – 33,34 % (ФП – фазовый переход)

**Fig. 5.** Dependence of TCR on the annealing temperature of vanadium oxide films deposited at various oxygen concentrations in an Ar/O<sub>2</sub> gas mixture:

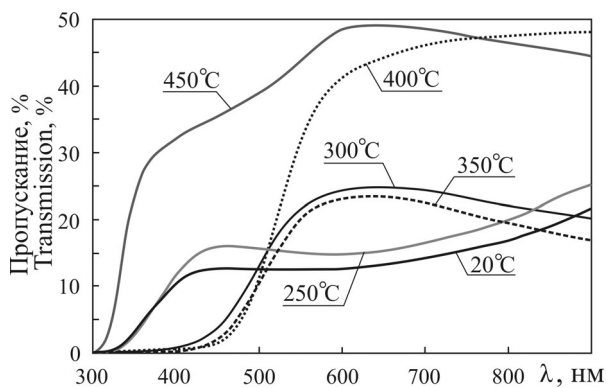
1 – 16.67 %, 2 – 25 %, 3 – 27.5 %, 4 – 29.17 %, 5 – 33.34 % (PT – phase transition)

ТКС пленок оксида ванадия также имел сложную зависимость от температуры отжига и  $\Gamma_{O_2}$  (рис. 5). Было обнаружено, что ТКС пленок связан с удельным сопротивлением. В основном пленки, имеющие низкое  $\rho$ , имели низкие значения ТКС. Для пленок, нанесенных при низких концентрациях кислорода ( $\Gamma_{O_2} = 16,67$  %), ТКС снижался с 2,2 до 0,1–0,2 %/°С при температурах отжига 275–300 °С, что связано с уменьшением удельного сопротивления пленок. При дальнейшем увеличении  $T_{an}$  ТКС пленок увеличивался, что связано с увеличением  $\rho$  пленок. Для пленок, нанесенных при  $\Gamma_{O_2} = 25$  %, ТКС незначительно снижался с 2,3 до 2,05 %/°С при  $T_{an} = 275$  °С. При дальнейшем увеличении температуры происходило резкое снижение удельного сопротивления и ТКС пленок. Однако при этом наблюдалось формирование фазового перехода (ФП) с гистерезисом вблизи температуры 67 °С. Фазовый переход при данной температуре характерен для диоксида ванадия VO<sub>2</sub>. Для пленок, нанесенных при большей концентрации кислорода ( $\Gamma_{O_2} \geq 27,5$  %), фазовый переход отсутствовал. ТКС пленок в общем случае имел более низкие значения и снижался при увеличении температуры отжига. Однако при  $T_{an} = 225$ –350 °С наблюдались скачки ТКС, что, по-видимому, связано с изменением степени окисления ванадия и структуры пленок.

Для оценки ФП измерялось сопротивление пленок в предельных точках гистерезиса и рассчитывался скачок сопротивления  $\gamma = R_{max}/R_{min}$ . Установлено, что при увеличении температуры отжига скачок сопротивления при ФП увеличивался и достигал максимума ( $\gamma = 230$ ) при  $T_{an} = 400$  °С. При дальнейшем увеличении температуры происходило уменьшение  $\gamma$ , и при  $T_{an} = 450$  °С фазовый переход пропадал. Для расчета оптической ширины запрещенной зоны получены спектры оптического пропускания пленок оксида ванадия, отожженных при различной температуре (рис. 6). Пленки VO<sub>x</sub>, нанесенные при  $\Gamma_{O_2} = 25$  %, обладали высоким

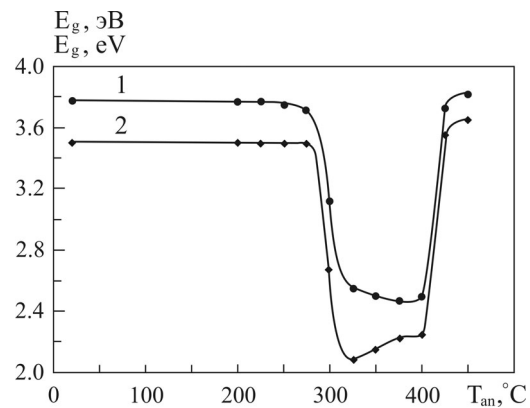
оптическим поглощением. Коэффициент пропускания на длине волны 630 нм составлял 0,13. Край оптического пропускания находился на длине волны около 350 нм. При температурах отжига 200–275 °С коэффициент пропускания пленок незначительно повышался до 0,175. При этом край оптического пропускания практически не изменялся. Резкое изменение спектра пропускания наблюдалось при  $T_{an} = 300$  °С. Коэффициент пропускания пленок увеличивался до 0,25, и край оптического пропускания смещался до 450 нм. При дальнейшем увеличении температуры оптическое пропускание уменьшалось до 0,18 и далее увеличивалось до 0,44 при  $T_{an} = 400$  °С. При этом край оптического пропускания смещался до 475 нм.

С использованием полученных оптических спектров проведены расчеты оптической ширины запрещенной зоны пленок. На рис. 7 представлены зависимости  $E_g$  от температуры отжига для прямых (1) и непрямых переходов (2). Рассчитанная ширина запрещенной зоны для непрямых переходов имела меньшие значения по сравнению с прямыми переходами, но характер кривых был сходным. Ширина запрещенной зоны для пленок, отожженных при температурах до 300 °С, практически не изменялась и для прямых и непрямых переходов составляла соответственно  $E_g^{dir} = 3,78$  эВ и  $E_g^{indir} = 3,50$  эВ. При  $T_{an} = 300$  °С ширина запрещенной зоны резко уменьшалась и достигала минимума  $E_g^{dir} = 2,76$  эВ и  $E_g^{indir} = 2,10$  эВ в диапазоне температур отжига 300–400 °С. При дальнейшем увеличении температуры ширина запрещенной зоны резко увеличивалась до  $E_g^{dir} = 3,82$  эВ и  $E_g^{indir} = 3,65$  эВ при  $T_{an} = 450$  °С.



**Рис. 6.** Спектры оптического пропускания пленок оксида ванадия, отожженных при различной температуре ( $\Gamma_{O_2} = 25\%$ )

**Fig. 6.** Optical transmission spectra of vanadium oxide films annealed at different temperatures ( $\Gamma_{O_2} = 25\%$ )



**Рис. 7.** Зависимость ширины запрещенной зоны пленок оксида ванадия для прямых (1) и непрямых (2) разрешенных переходов от температуры отжига ( $\Gamma_{O_2} = 25\%$ )

**Fig. 7.** Dependence of the band gap of  $VO_x$  films for direct (1) and indirect (2) transitions on the annealing temperature ( $\Gamma_{O_2} = 25\%$ )

Анализ полученных результатов показывает, что отжиг в атмосфере кислорода оказывает большое влияние на характеристики пленок оксида ванадия. При реактивном магнетронном распылении формируются аморфные пленки с недостатком кислорода (промежуточные оксиды). Так, при  $\Gamma_{O_2} = 25\%$  формируются пленки состава  $V:O = 2,25$ . При отжиге процессы кристаллизации наблюдаются при температурах более 275 °С. При этом формируются поликристаллические пленки с моноклинной, кубической или смешанной кристаллической решеткой, и происходит переход от промежуточного оксида  $V_4O_9$  к смешанной фазе  $VO_2/VO_x/V_2O_5$  и далее к высшему оксиду  $V_2O_5$ . То есть при отжиге в атмосфере  $O_2$  происходит дальнейшее окисление и кристаллизация пленок. Однако в смешанной фазе в пленке, по-видимому, формируются отдельные области или кристаллиты с различной степенью окисления. Наличие фазы  $VO_2$  говорит о формировании при отжиге в атмосфере  $O_2$  кристаллитов со степенью окисления, меньшей, чем исходный состав пленки (для  $VO_2$  отношение  $V:O = 2$ ). Изменения удельного сопротивления, ТКС и  $E_g$  пленок при изменении температуры отжига имеют сложный характер и во многом определяются  $\Gamma_{O_2}$ . Так, для пленок, нанесенных при  $\Gamma_{O_2} < 25\%$ , изменения  $\rho$ , ТКС и  $E_g$  наблюдаются при температурах более 250–275 °С. При этом происходит резкое падение  $\rho$ , ТКС и  $E_g$ . При дальнейшем увеличении температуры отжига эти параметры опять увеличиваются. По-видимому,



изменения характеристик связаны с образованием оксида ванадия  $\text{VO}_2$ . Наибольший скачок сопротивления при фазовом переходе как раз наблюдается в пленках с наибольшим содержанием фазы  $\text{VO}_2$ . Для пленок, нанесенных при большой концентрации кислорода ( $G_{\text{O}_2} > 25\%$ ), не отмечается значительных изменений  $\rho$  и ТКС, что, по-видимому, связано с первоначальным нанесением пленок, по составу близких к предельному оксиду.

### Заключение

Проведены исследования влияния параметров процесса распыления и последующего отжига в атмосфере  $\text{O}_2$  на характеристики пленок оксида ванадия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления V мишени в  $\text{Ar}/\text{O}_2$  смеси газов. Установлено, что температура отжига оказывает большое влияние как на структурно-фазовые, так и электрофизические характеристики пленок оксида ванадия. При отжиге пленки переходят из аморфного состояния в поликристаллическое. При этом происходит их дальнейшее окисление, и при повышении температуры до  $450^\circ\text{C}$  пленки окисляются до высшего оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Изменение состава и структуры пленок приводит к резким изменениям их электрических характеристик. Установлено, что электрические характеристики пленок оксида ванадия определяются концентрацией различных оксидов в пленке. При концентрации кислорода в  $\text{Ar}/\text{O}_2$  смеси газов  $25\%$  в процессе нанесения и при последующем отжиге при температуре  $250\text{--}275^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода в течение 10 мин получены пленки оксида ванадия с удельным сопротивлением  $(1,0\text{--}3,0)\cdot 10^{-2}$  Ом·м, температурным коэффициентом сопротивления  $2,05\%/^\circ\text{C}$  и шириной запрещенной зоны для прямых переходов  $3,76\text{--}3,78$  эВ. Полученные характеристики позволяют использовать данные пленки в качестве термочувствительных слоев неохлаждаемых микроболометров.

### Список литературы

1. Rogalski A. Infrared Detectors for the Future. *Acta physica polonica A*. 2009;116(3):389-406.
2. Mauger A, Julien Ch. M. Review  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin films for energy storage and conversion. *AIMS Materials Science*. 2018;5(3):349-401. DOI: 10.3934/matrs.2018.3.349.
3. Нгуен Т.Д., Занько А.И., Голосов Д.А., Завадский С.М., Мельников С.Н., Колос В.В. Электрофизические свойства пленок оксида ванадия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления. *Доклады БГУИР*. 2020;18(6):94-102.
4. Suh J. Y., Lopez R., Feldman L.C., Haglund Jr. R.F. Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of  $\text{VO}_2$  nanoparticles and thin films. *Journal of Applied Physics*. 2004;96(2):1209-1213.
5. Рембеза С.И. *Методы измерения основных параметров полупроводников*. Воронеж: Изд-во ВГУ; 1989.
6. Shvets P., Dikaya O., Maksimova K., Goikhman A. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. *Journal of Raman spectroscopy*. 2019;50(8):1226-1244. DOI: 10.1002/jrs.5616.
7. Ureña-Begara F., Crunteanub A., Raskina J.-P. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Applied Surface Science*. 2017;403:717-727. DOI:10.1016/j.apsusc.2017.01.160.
8. Zhang Ch., Yang Q., Koughia C., Ye F., Sanayei M., Wen Sh.-J., Kasapa S. Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*. 2016;620:64-69.
9. Huotari J., Lappalainen J., Eriksson J., Bjorklund R., Heinonen E., Miinalainen I., Puustinen J., Lloyd Spetz A. Synthesis of nanostructured solid-state phases of  $\text{V}_7\text{O}_{16}$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  compounds for ppb-level detection of ammonia. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;675:433-440.

### References

1. Rogalski A. Infrared Detectors for the Future. *Acta physica polonica A*. 2009;116(3):389-406.
2. Mauger A., Julien Ch.M. Review  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin films for energy storage and conversion. *AIMS Materials Science*. 2018;5(3):349-401. DOI: 10.3934/matrs.2018.3.349.
3. Nguyen T.D., Zanko A.I., Golosov D.A., Zavadski S.M., Melnikov S.N., Kolos V.V., To T.K. [Influence of annealing on structural, phase and electrophysical properties of vanadium oxide films]. *Doklady BGUIR = Doklady BGUIR*. 2020;18(6):94-102. (In Russ.)
4. Suh J.Y., Lopez R., Feldman L.C., Haglund Jr. R.F. Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of  $\text{VO}_2$  nanoparticles and thin films. *Journal of Applied Physics*. 2004;96(2):1209-1213.



5. Rembeza S.I. [Methods for measuring basic parameters of semiconductors]. Voronezh: Izdatelstvo VGU; 1989. (In Russ.)
6. Shvets P., Dikaya O., Maksimova K., Goikhman A. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. *Journal of Raman spectroscopy*. 2019;50(8):1226-1244. DOI: 10.1002/jrs.5616.
7. Ureña-Begara F., Crunteanub A., Raskina J.-P. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Applied Surface Science*. 2017;403:717–727. DOI:10.1016/j.apsusc.2017.01.160.
8. Zhang Ch., Yang Q., Koughia C., Ye F., Sanayei M., Wen Sh.-J., Kasapa S. Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*. 2016;620:64-69.
9. Huotari J., Lappalainen J., Eriksson J., Bjorklund R., Heinonen E., Miinalainen I., Puustinen J., Lloyd Spetz A. Synthesis of nanostructured solid-state phases of  $V_7O_{16}$  and  $V_2O_5$  compounds for ppb-level detection of ammonia. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;675:433-440.

### Вклад авторов / Authors contribution

Все авторы в равной степени внесли вклад в написание статьи.

All authors have equally contributed to writing the article.

#### Сведения об авторах

Нгуен Т.Д., аспирант кафедры электронной техники и технологии Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Занько А.И., инженер-технолог ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

Голосов Д.А., к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник Центра 9.1. НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Завадский С.М., к.т.н., доцент, начальник Центра 9.1. НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Мельников С.Н., к.т.н., ведущий научный сотрудник Центра 9.1. НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Колос В.В., заместитель заведующего отраслевой лаборатории новых технологий и материалов ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

То Т.К., магистрант кафедры электронной техники и технологии Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

#### Information about the authors

Nguyen T.D., Postgraduate student at the Electronic Technique and Technology Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Zanko A.I., Process Engineer of JSC “INTEGRAL” – the managing company of the “INTEGRAL” holding.

Golosov D.A., PhD, Associate Professor, Leader Researcher at the Center 9.1 of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Zavadski S.M., PhD, Associate Professor, Head of the Center 9.1 of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Melnikov S.N., PhD, Leader Researcher at the Center 9.1 of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Kolos V.V., Deputy Head of the Industry Laboratory of New Technologies and Materials of JSC “INTEGRAL” – the managing company of the “INTEGRAL” holding.

To T.Q., Undergraduate student at the Electronic Technique and Technology Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

#### Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники;  
тел. +375-29-671-35-43;  
e-mail: golosov@bsuir.by  
Голосов Дмитрий Анатольевич

#### Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovki str., 6,  
Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics;  
tel. +375-29-671-35-43;  
e-mail: golosov@bsuir.by  
Golosov Dmitriy Anatol'evich