

06;07;11;12

Оптические свойства тонких пленок аморфных оксидов ванадия

© Д.О. Кикалов, В.П. Малиненко, А.Л. Пергамент,
Г.Б. Стефанович

Петрозаводский государственный университет

Поступило в Редакцию 12 октября 1998 г.

Приведены результаты экспериментального исследования оптических свойств анодных пленок оксидов ванадия. Показано, что в зависимости от режима окисления можно получать пленки различного фазового состава (VO_2 , V_2O_5 или смесь двух фаз), существенно модифицируя при этом спектры поглощения и пропускания. Оптические свойства оксидов, состав которых близок к стехиометричной двуокиси ванадия, показывают наличие фазового перехода металл–полупроводник (ФПМП) в аморфных пленках. Представленные результаты являются важными как с точки зрения технических приложений тонкопленочных систем на основе анодных оксидов ванадия, так и для более детального понимания физического механизма ФПМП и влияния на переход структурного разупорядочения.

Изучение оптических свойств оксидов ванадия представляет значительный интерес с точки зрения различных технических приложений. В частности, резкое и обратимое изменение оптических свойств диоксида ванадия при фазовом переходе металл–полупроводник в сочетании с интерференционными явлениями в тонких пленках позволяет использовать этот материал в качестве реверсивной среды для записи и хранения оптической информации, управляемых зеркал с переменным отражением, визуализаторов и детекторов ИК и СВЧ излучения и других устройств [1]. Кроме того, в [2] сообщается о производстве высокочувствительных и эффективных болометров на основе оксидов ванадия — как VO_2 , так и высшего оксида (V_2O_5), а также пленок, представляющих собой смесь фаз VO_2 – V_2O_5 . В последнем случае может быть достигнуто наиболее удачное сочетание оптических и электрических свойств материала, необходимое для оптимизации параметров ИК детекторов. В аморфном V_2O_5 проявляется также электрохромный эффект [3], который используется в электрохромных

дисплеях, управляемых фильтрах и оптических средах с переменным светопропусканием ("smart windows") [2].

Одним из удобных способов получения тонких пленок оксидов металлов является электрохимическое (анодное) окисление. Анодные оксидные пленки являются, как правило, структурно разупорядоченными, а их стехиометрия (при окислении переходных металлов с переменной валентностью) соответствует высшему оксиду. Однако в случае анодного окисления ванадия фазовый состав оксидной пленки идентифицируется в одних работах как V_2O_5 , а в других — как VO_2 или смесь V_2O_5 с низшими оксидами (см., например [3] и ссылки там). В [4] были доложены предварительные результаты, показывающие, что фазовым составом анодного оксида ванадия можно управлять выбором соответствующих режимов и условий окисления (состав электролита, плотность анодного тока, время анодирования), т.е. кислородную стехиометрию оксидной пленки можно варьировать от VO_2 до V_2O_5 .

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических свойств тонких пленок оксидов ванадия. Исследуемые образцы были получены анодным окислением вакуумно-напыленных слоев металлического ванадия на кварцевых, стеклянных и ситалловых подложках. При этом использовались два различных режима окисления [4] и соответственно было получено два типа образцов: практически стехиометричный VO_2 (тип I) и пленки с повышенным содержанием фазы V_2O_5 (тип II). Измерения пропускания T и отражения R проводились спектрофотометрическим методом в диапазоне λ от 300 до 2000 nm.

На рис. 1 представлены спектры пропускания четырех образцов, полученных в различных условиях. Для измерения T , так же как и для многих приложений в оптических устройствах, необходимы пленки на прозрачных подложках. Это означает, что при анодировании слой ванадия должен быть окислен полностью, до подложки. Оказалось, однако, что в этом случае состав анодного оксида отвечает в основном высшей степени окисления ванадия (V_2O_5) независимо от режима анодирования — I или II тип. О наличии значительного количества пентаоксида ванадия свидетельствует как электрофизические свойства таких образцов (относительно высокое сопротивление, отсутствие ФПМП), так и зависимость $T(h\nu)$, на которой виден резкий спад пропускания в области 2–2.5 eV (кривая 1 на рис. 1), что соответствует краю собственного поглощения V_2O_5 [5]. Указанный эффект связан, очевидно, с тем, что в процессе роста анодного оксида при достижении им

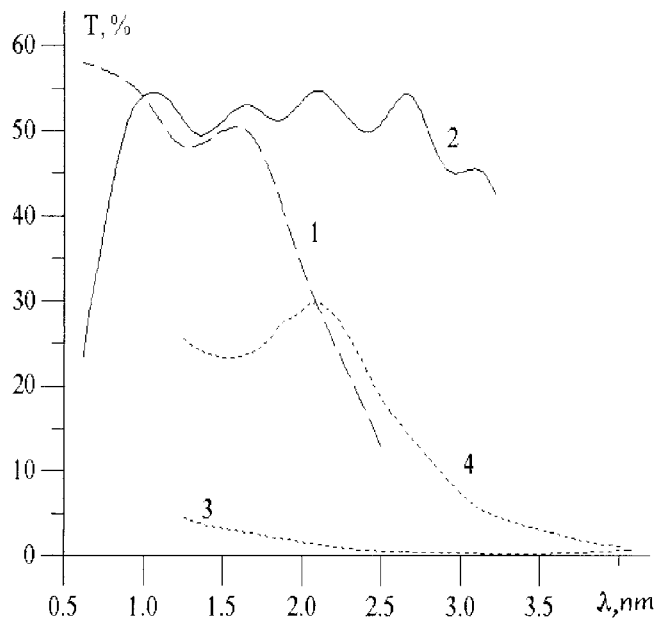


Рис. 1. Спектры пропускания анодных оксидов ванадия (1–4 — образцы, полученные по различным технологиям: см. обсуждение в тексте).

границы с диэлектрической подложкой происходит доокисление низших оксидов до V_2O_5 . Избежать этого можно либо оставляя при окислении полупрозрачный слой ванадия, либо используя прозрачное проводящее покрытие (например, SnO_2) в качестве подслоя между подложкой и ванадием. Спектр пропускания для одного из таких образцов иллюстрируется кривой 2 на рис. 1. Наличие интерференционных экстремумов с $\Delta(h\nu) \sim 0.26$ eV связано с относительно толстым ($d \sim 600$ nm) слоем диоксида олова. Спектры 2, 3 и 4 на рис. 1 принадлежат образцам типа I, т.е. полученным в условиях анодирования, обеспечивающих рост пленки с относительно большим содержанием диоксида ванадия. Об этом свидетельствуют как электрофизические свойства данным образцов, так и прямые исследования фазового состава при помощи Оже-спектроскопии. Кроме того, это подтверждается отсутствием на кривой 2 поглощения в области 2–2.5 eV, характерного для пентаоксида ванадия.

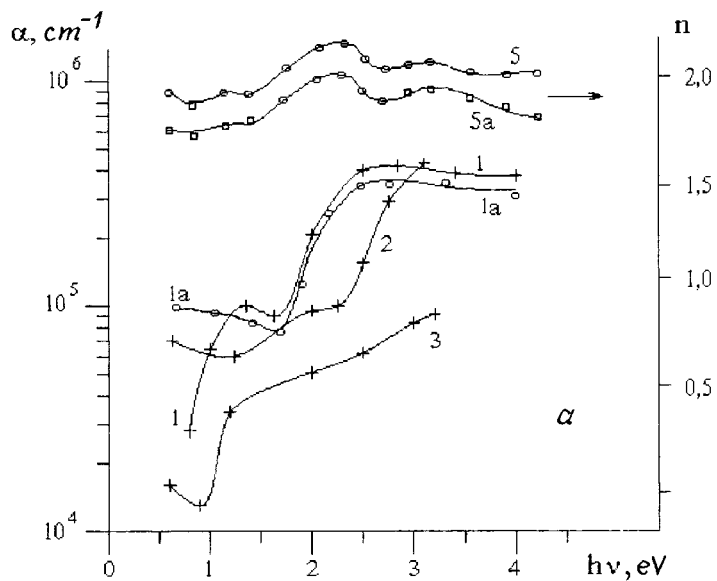


Рис. 2. *a* — спектральные зависимости показателя преломления и показателя поглощения неупорядоченной VO_2 . 1, 1a, 5, 5a — образец типа I (1, 5 — полупроводниковая фаза, 1a, 5a — металлическая фаза). 2, 3 — образцы типа II. *b* — спектральные зависимости показателя поглощения для оксидов V: 1a, 2 — монокристаллическая VO_2 (1 — $E \parallel a_2$, 2 — $E \parallel a_1$, полупроводниковая фаза; 1a — металлическая фаза) [7]; 3, 4 — пленки VO_2 (3, 4 — пленки с разной стехиометрией) [8]; 5, 6 — монокристаллическая V_2O_5 (5 — $E \parallel a$, 6 — $E \parallel c$, где E — напряженность электрического поля) [5]. Значения α для оксидов V_2O_5 увеличены в 100 раз.

Необходимо отметить, что на основании только лишь спектров пропускания трудно судить об оптических свойствах образцов и их взаимосвязи с фазовым составом. Более детальную информацию об оптических свойствах материала можно получить из анализа его спектра поглощения $A = 1 - T - R$, откуда линейный коэффициент поглощения α легко получить из закона Бугера–Ламберта. Однако в случае анодных оксидов ванадия интерпретация данных по $A(\lambda)$ осложняется наличием дополнительных слоев (V или SnO_2), необходимость введения которых

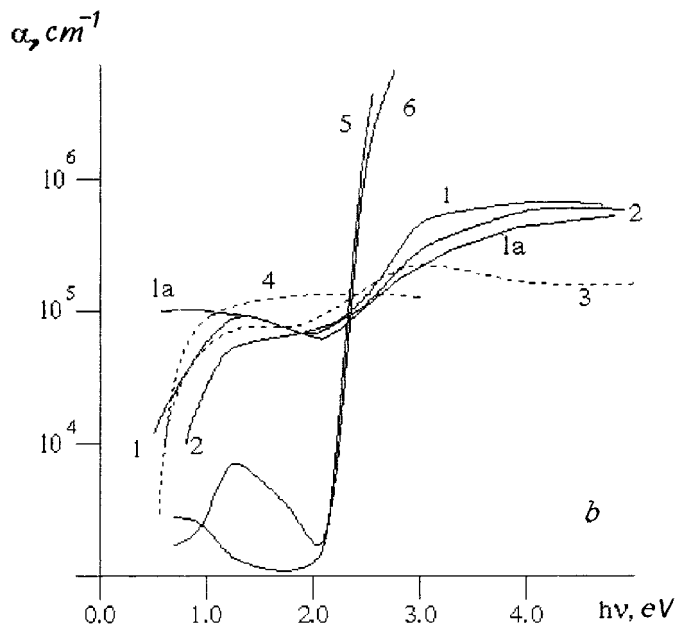


Рис. 2 (продолжение).

обсуждалась выше. По этой причине для определения оптических констант n и k (и $\alpha = 4\pi k/\lambda$) мы использовали метод, основанный на измерении коэффициентов отражения поляризованного света R_p и R_s , из которых n и k рассчитываются численно по известным соотношениям [6]. Фактически решается задача, аналогичная обратной задаче эллипсометрии с той лишь разницей, что вместо эллипсометрических углов Ψ и Δ в эксперименте измеряются R_p и R_s . Результаты для трех образцов представлены на рис. 2, *a*; здесь же для сравнения показаны спектры монокристаллов VO_2 [7] и V_2O_5 [5] и кристаллических пленок VO_2 [8] (рис. 2, *b*).

Спектр поглощения образцов типа I (кривая 1 на рис. 2, *a*) соответствует чистому диоксиду ванадия и качественно повторяет ход кривой $\alpha(h\nu)$ монокристалла VO_2 . Поэтому полосу поглощения с $h\nu = 1$ eV можно сопоставить с запрещенной зоной VO_2 [1], а относительно широ-

кий пик с началом в районе 2 eV обусловлен "2p → 3d" переходами [7]. В некоторых случаях эта полоса с $h\nu = 2 \div 3$ eV может и не наблюдаться, например в пленках VO₂ при вариации кислородной стехиометрии [8] (см. рис. 2, b, кривая 4). Наблюдаемые отличия связаны с модификацией электронного спектра аморфной анодной пленки по сравнению с монокристаллом.

При переходе к образцам типа II наблюдается изменение спектров поглощения (рис. 2, a, кривые 2 и 3), а именно происходит уменьшение α по абсолютной величине и появляется особенность в области $h\nu \sim 2.5$ eV, что связано с появлением некоторого количества фазы V₂O₅. Из независимых исследований фазового состава и структуры анодных оксидных пленок на ванадии методами электронной Оже-спектроскопии и рентгеновской дифракции [9,10] известно, что образцы типа I являются аморфной двуокисью ванадия, на внешней границе которой существует тонкий переходный слой, обогащенный кислородом, близкий по составу к V₂O₅. Образцы типа II также рентгеноаморфны, но при переходе к данному режиму окисления происходит уширение внешнего слоя пентаоксида ванадия. Именно этим и объясняется наблюдаемая трансформация спектров поглощения анодного оксида ванадия. Следует отметить, что использование модели однослойной гомогенной пленки для расчета оптических констант является в данном случае не вполне корректным: получаемые таким образом значения n и k являются не истинными характеристиками материала, а некоторыми эффективными интегральными величинами. Однако, как видно из представленных результатов, характер спектральной зависимости этих величин соответствует поведению истинных оптических констант оксидов ванадия и адекватно отражает наличие и количественное соотношение фаз VO₂ и V₂O₅.

Таким образом, анодное окисление ванадия позволяет получать тонкие пленки различных оксидов, таких как VO₂, V₂O₅ или двухфазная система VO₂-V₂O₅. Фазовый состав контролируется выбором соответствующих режимов оксидирования. Необходимо подчеркнуть, что в аморфном диоксиде ванадия, получаемом методом анодного окисления, сохраняется переход металл-полупроводник, хотя его характеристики несколько модифицированы по сравнению с кристаллическим VO₂ [10]. Это обстоятельство является важным как с точки зрения технических приложений тонкопленочных систем на основе анодных оксидов ванадия, так и для более детального понимания физического механизма

ФПМП и влияния на переход структурного разупорядочения. В этом плане особенно актуальным представляется дальнейшее исследование оптических свойств аморфного VO_2 , на основании которых можно судить об электронно энергетическом спектре данного материала в отсутствие дальнего кристаллографического порядка.

Работа выполнена при поддержке программы "Университеты России — фундаментальные исследования", проект 2613.

Список литературы

- [1] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [2] Jeromines H., Picard F., Vincent D. // Optical Engineering. 1993. V. 32. N 9. P. 2092–2099.
- [3] Ord J.L., Bishop S.D., DeSmet D.J. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. N 1. P. 208–214.
- [4] Chudnovskii F.A., Pergament A.L., Stefanovich G.B. Anodic oxidation of vanadium. — Seventh international symposium of passivity and passivation of metals and semiconductors. Abstracts, Clausthal, Germany. 1994. P. 149.
- [5] Kenny N. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. N 8. P. 1237–1246.
- [6] Пиеницын В.И., Абаев М.И., Лызлов Н.Ю. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. Л.: Химия, 1982. 152 с.
- [7] Мокеров В.Г. и др. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 7. С. 1801–1805.
- [8] Nyberg G.A. et al. // Thin Solid Films. 1987. V. 147. P. 111–116.
- [9] Стефанович Г.Б. Фазовый переход металл-полупроводник в структурно разупорядоченной двуокиси ванадия. Дис. на соис. канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 1986. 185 с.
- [10] Chudnovskii F.A., Stefanovich G.B. // J. Solid State Chem. 1992. V. 98. P. 137–145.