

6. *Агеев О.А., Замбург Е.Г.* Выращивание наноструктурированных пленок оксида цинка в модуле импульсного лазерного осаждения нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (тезисы) // Сборник тезисов докладов Всероссийской молодежной школы-семинара «Нанотехнологии и инновации - 2009». – С. 20.
7. *Агеев О.А., Замбург Е.Г., Михайличенко А.В., Пташник В.В.* Исследование влияния режимов импульсного лазерного осаждения на электрофизические свойства пленок ZnO (тезисы) // Сборник трудов международной научно-технической конференции и молодежной школы-семинара «Нанотехнологии - 2010». – Ч. 2. – С. 31.
8. *Киффер Р., Браун Х.* Ванадий, ниобий, тантал: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1968. – 312 с.
9. *Зеров В.Ю.* Пленки VOx с улучшенными болометрическими характеристиками для ИК-матриц / В.Ю. Зеров, Ю.В. Куликов, В.Г. Маляров и др. // Журнал технической физики. – 2001. – Вып. 9. – Т. 27. – С. 57-63.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.С. Кужаров.

Замбург Евгений Геннадьевич

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: zamburg@gmail.com.

347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

Михайличенко Александр Валерьевич

E-mail: alexandrVM@bk.ru.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

Пташник Виталий Витальевич

E-mail: angellite2006@gmail.com.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

Zamburg Evgeniy Genad'evich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: zamburg@gmail.com.

2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

Mikhaylichenko Alexandr Valer'evich

E-mail: alexandrVM@bk.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

Ptashnik Vitaliy Vital'evich

E-mail: angellite2006@gmail.com.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

УДК 621.373.8.002

В.Н. Джуплин, А.В. Михайличенко, Д.И. Чердниченко

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЛЕНОК ОКСИДА ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Исследовано нанесение пленок оксидов ванадия методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Проведен сравнительный анализ морфологии поверхности и удельного сопротивления пленок оксида ванадия, полученных методом ИЛО и окислением чистого ванадия в атмосфере кислорода. Установлено, что при температуре абляции оксиды вана-

дия V_2O_5 активно диссоциирует на компоненты. При понижении температуры факела происходит обратный процесс восстановления оксида ванадия из компонентов вблизи поверхности подложки. Измерение удельного сопротивления и рентгеновский фотоэлектронный анализ показали, что пленки, полученные в вакууме, состоят преимущественно из металлического ванадия с присадкой окислов в поверхностном слое пленки. Пленки состава V_2O_5 получаются при лазерной абляции в атмосферу кислорода.

Оксид ванадия; лазерная абляция.

V.N. Dzhuplin, A.V. Mixajlichenko, D.I. Cherednichenko

PHASE FORMATION RESEARCHING WHILE PULSED LASER DEPOSITION OF VANADIUM OXIDE

Vanadium oxide thin film coating by pulsed laser deposition (PLD) was researched. Comparative analysis of surface morphology and resistivity vanadium oxide thin films, produced by PLD and oxidation of vanadium, was made. Assign, that target material V_2O_5 dissociate to the components close to ablation temperature. While lowing temperature backward process recovering of vanadium oxide from the components was run. Resistivity measurement and X-ray photoelectron analysis show that the vacuum deposit film volume consists of metallic vanadium with paucity of oxide at the surface. Vanadium oxide films can be produced by PLD of target in oxygen.

Vanadium oxide; laser ablation.

Тонкие пленки оксида ванадия (VO_x) используются в качестве чувствительных элементов неохлаждаемых фотоприемников излучения дальнего ИК-диапазона. На их основе разрабатываются системы линейных и двумерных микроболометрических матриц для тепловизионной аппаратуры, свободной от необходимости глубокого охлаждения [1, 2]. Причиной чувствительности пленок VO_x к ИК-излучению является происходящий в них при нагревании фазовый переход, в результате которого полупроводниковый оксид ванадия приобретает металлическую проводимость. При температурах до 67°C диоксид ванадия является полупроводником с моноклинной симметрией кристаллической решетки и шириной запрещенной зоны около $0,7\text{ эВ}$ [3]. При более высокой температуре диоксид приобретает тетрагональную симметрию [4] и проводимость его возрастает на 2–3 порядка.

Существует несколько способов нанесения пленок VO_x , основными из которых являются: реактивное магнетронное и ионно-лучевое распыление ванадиевой мишени в кислородно-аргоновой смеси [5, 6], вакуумное распыление металлического ванадия с последующим окислением в смеси аргона и кислорода [3], зольгель метод [7]. Обилие способов свидетельствует о нерешенности проблем, возникающих при использовании диоксида ванадия и проблем, существующих в самой природе этого материала. При многократных изменениях кристаллической решетки во время фазовых переходов материал постепенно теряет прочность, объемные кристаллы растрескиваются [4], возрастают шумы и нестабильность параметров приемников ИК-излучения на основе диоксида ванадия.

Целью данной работы является исследование процессов при формировании пленок оксидов ванадия методом импульсного лазерного осаждения. Основа метода состоит в том, что при импульсном воздействии лазерного излучения формируется факел, из которого нагретые до высоких температур компоненты мишени осаждаются на подложку. Указывалось, что перспективность метода ИЛО обусловлена не только возможностью контроля структуры и состава пленки, но и возможностью обеспечить стехиометрическую идентичность материала распыляемой мишени и материала пленки, сконденсированного на подложке [8, 9].

Экспериментальная часть. Формирование пленок. Исследования проводились на пленках оксида ванадия, полученных двумя способами: методом ИЛО и вакуумным напылением металлического ванадия с последующим окислением во влажной среде. При формировании пленок методом ИЛО в модуле многофунк-

ционального комплекса НАНОФАБ НТК-9 [10] мишень V_2O_5 распылялась в атмосфере кислорода. Мишень облучалась импульсным эксимерным Kr-F лазером с длиной волны 248 нм и длительностью импульсов 20 нс, плотность потока лазерного излучения 2 Дж/см^2 и давлении кислорода в камере 0,03 Торр. Количество импульсов варьировалось в пределах $9 \cdot 10^3$ – $3,5 \cdot 10^4$ с частотой 10 Гц. Параллельно проводились эксперименты по получению пленок оксида ванадия методом ИЛО в вакууме, с использованием аналогичных режимов. Осаждение производилось на подложки из оксида кремния и ситалла.

При формировании пленок оксида ванадия вторым методом подложка с нанесенным слоем ванадия окислялась в диффузионной печи при температуре (430–450) °С в парах H_2O .

Исследование морфологии, состава и свойств пленок. Результаты исследования морфологии поверхности пленок методами атомно-силовой микроскопии в зондовой нанолaborатории Ntegra Vita представлены на рис. 1.

Электросопротивление пленки измерялось двухзондовым методом, в диапазоне температур 20–75 °С. Температурные зависимости коэффициентов сопротивления (ТКС) рассчитаны по температурным зависимостям удельного сопротивления и представлены на рис. 2.

Состав пленок изучался с помощью многофункционального рентгеновского фотоэлектронного микроскопа ESCALAB 250.

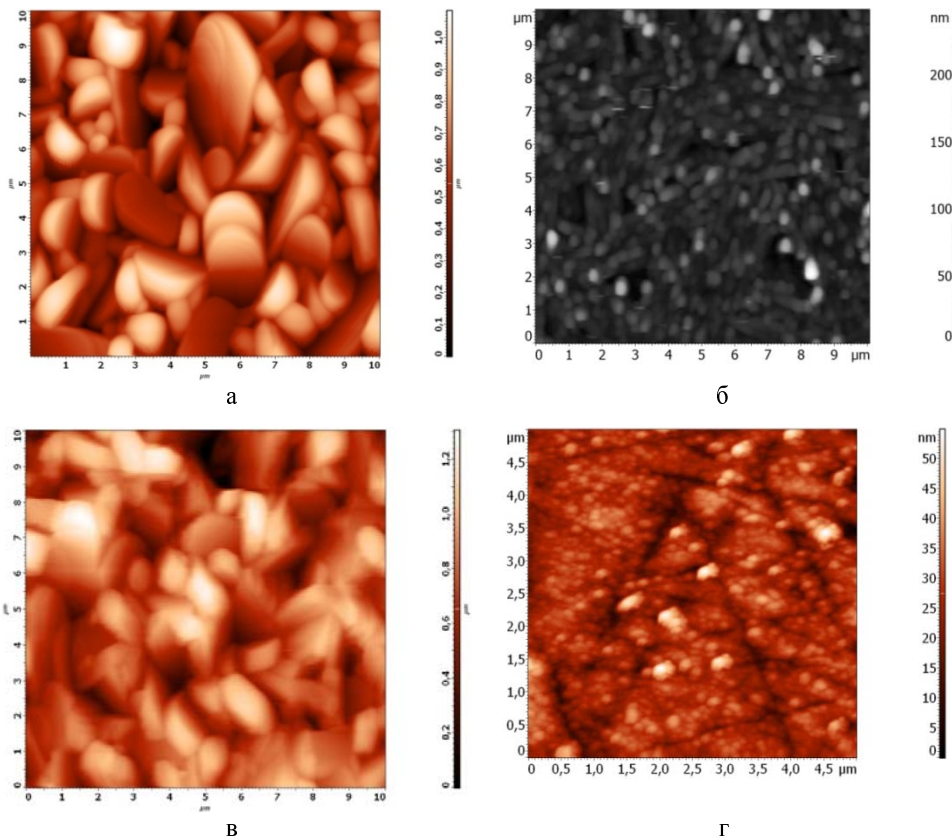


Рис. 1. Морфология поверхности пленок оксида ванадия, полученных окислением чистого ванадия: а – SiO_2 ; в – SiO_2 ; ИЛО б – ситалл; г – ситалл на различных подложках

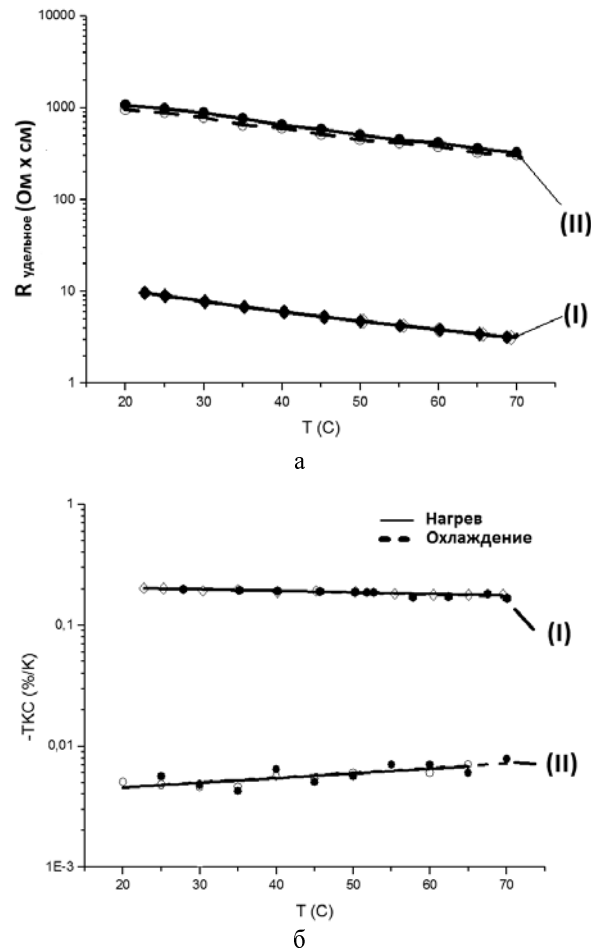


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления (а) и ТКС (б) пленок оксида ванадия, полученных методами ИЛО (I) и окислением металлического ванадия (II)

Расчет температуры поверхности и скорости фронта абляции. Для теоретических исследований процесса используется тепловая теория лазерной абляции. Главными параметрами процессов в точке воздействия лазерного луча при абляции являются: температура поверхности T^* и скорость перемещения фронта абляции v_0 . Температура поверхности в точке воздействия лазера может быть найдена из трансцендентного уравнения [11]:

$$\frac{q}{\rho \cdot c} = (L_b + 2.5 \cdot RT^*) \cdot \exp\left(\frac{L_b}{RT^*}\right) \quad (1)$$

и скорость перемещения фронта абляции по формуле:

$$v_0 = \frac{q}{\rho(L_b + 2.5RT^*)}, \quad (2)$$

где q – плотность потока лазерного излучения; R – универсальная газовая постоянная; ρ , c – плотность и скорость звука в материале мишени; L_b – скрытая теплота испарения. Глубина кратера, сформировавшегося при абляции воздействием единичного импульса, оценивается по формуле

$$\Delta z = v_0(t - t_0). \quad (3)$$

Здесь

$$t_0 = \frac{a}{v_0^2} \frac{9\pi}{4(\rho + 2.5)^2} \quad (4)$$

время установления квазистационарного режима; t – длительность импульса и $\rho = L_b/RT^*$.

Как показали оценки, температура поверхности фронта абляции близка к 8330 °С, в результате чего следует ожидать, что во время абляции имеет место интенсивная диссоциация оксида ванадия. Температурные зависимости изменения потенциала Гиббса рассчитывались в программе Fact Sage. Результаты представлены на рис. 3. Из кривых рис. 3,а видно, что при температурах выше 600 °С идет интенсивная диссоциация V₂O₅ на компоненты.

При абляции в окрестности зоны воздействия лазера будет формироваться быстро расширяющийся факел выброшенного вещества. По мере расширения, давление внутри факела будет уменьшаться, при этом будет наблюдаться и быстрый спад температуры газа у передней границы факела [12]:

$$T(\xi) = \frac{m}{k} v_m^2 \alpha^2 \frac{1-\alpha}{1+\alpha} (1 - \xi)^2, \quad (5)$$

где $v_m = 2c/(\gamma - 1)$ – начальная скорость частиц в факеле; $\gamma = c_p/c_v$ – показатель политропы; m – масса атома; k – постоянная Больцмана; $\alpha = (\gamma - 1)/(\gamma + 1)$.

Полагая, что при лазерном воздействии из-за низкой температуры плавления оксида материал мишени разлагается, расчеты процесса абляции проведены с использованием параметров V₂O₅ (табл. 1).

Таблица 1

Теплофизические параметры оксида ванадия

| Параметр | Величина | Параметр | Величина |
|----------|--|----------|-----------|
| ρ | $3,36 \cdot 10^3$ кг/м ³ | γ | 1,514 |
| c | $1,621 \cdot 10^3$ м/с | α | 0,205 |
| L_b | $264 \cdot 10^3$ Дж/моль | v_m | 2,976 м/с |
| a | $12,0 \cdot 10^{-3}$ м ² /с | v_0 | 4,178 м/с |
| m | $181,8 \cdot 10^{-3}$ кг/моль | | |

Оценки показали, что температура вдоль продольной оси факела на расстоянии 0,66 расстояния “мишень–подложка” становится равной 600 °С. Результаты расчета свободной энергии Гиббса, представленные на рис. 3,б показали, что у переднего фронта факела возможен синтез оксидов ванадия.

На рис. 4 показана примерная граница, разделяющая области диссоциации и синтеза оксидов ванадия в факеле.

Исследования морфологии показали, что пленки, полученные методами ИЛО и окислением слоя металлического ванадия, имеют поликристаллическую структуру с существенно различающимися размерами (табл. 2) и формой зерен (рис. 1).

Размеры зерен в пленке, полученной методом ИЛО, на порядок меньше, чем размер зерна пленок, полученных окислением металлического ванадия. Это указывает на возможность решения проблемы растрескивания объемных кристаллов оксида ванадия при многократных фазовых переходах.

Результаты измерения температурной зависимости сопротивления пленок, полученных методами ИЛО и окислением металлического ванадия, представлены на рис. 2,а. Кривые, полученные методом ИЛО, показывают уменьшение сопротивления при нагреве, а затем рост при охлаждении. Участок резкого уменьшения сопротивления в диапазоне 50–70 °С, характерный для пленок чистого VO₂, отсут-

стует [3]. Из этого следует косвенный вывод, что изучаемый слой оксида ванадия содержит целый ряд окислов. Значения температурных коэффициентов сопротивления (ТКС), представленные на рис. 2,б, больше чем у пленок, применяемых в ИК-фотоприемниках с металлическим чувствительным элементом, но меньше чем в микролометрических структурах, описанных в работе [5].

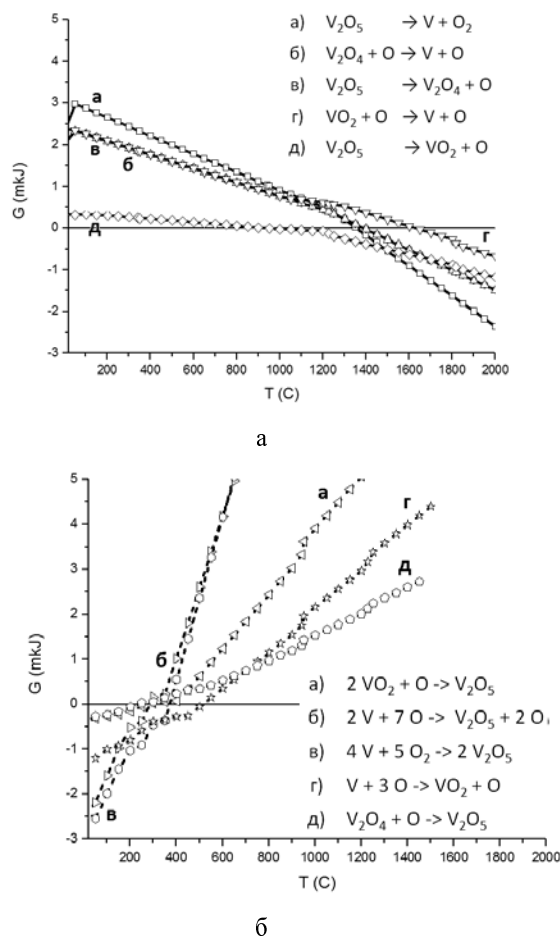


Рис. 3. Энергия Гиббса системы V-O при диссоциации (а) и восстановлении (б) оксида

При анализе процессов ИЛО был проведен эксперимент по распылению мишени V_2O_5 в бескислородной среде (в вакууме 10^{-6} Торр). Судя по кривым на рис. 5, пленка, сформированная в вакууме, имеет практически металлическую проводимость. Однако характер изменения температурной зависимости удельного сопротивления указывает на присутствие в пленке оксида ванадия, что было подтверждено исследованием химических связей пленок методом рентген-электронных спектров.

Выявлено, что элементный состав пленки оксида ванадия, полученной в вакууме методом ИЛО в пределах её толщины, существенно различается. Внутренние слои материала пленки состоят из чистого металлического ванадия при малой доли оксида V_2O_3 . Поверхность пленки состоит, главным образом, из смеси оксидов ванадия V_2O_3 и V_2O_5 с малой присадкой чистого ванадия.

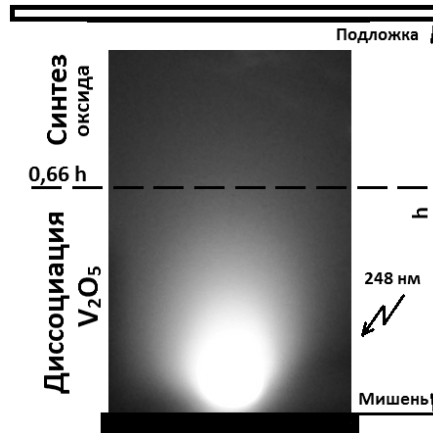


Рис. 4. Примерные области диссоциации и синтеза V_2O_5 в пространстве “мишень–подложка” при ИЛО

Таблица 2

Параметры морфологии пленок оксида ванадия

| | Метод (I) | | Метод (II) | |
|--------------------------------------|-----------|---------|------------|---------|
| | кремний | поликор | кремний | поликор |
| Площадь зерен, $\mu\text{км}^2$ | 0,98 | 0,85 | 0,025 | 0,0032 |
| $Z_{\text{max}}-Z_{\text{min}}$, нм | 1100 | 1258 | 354,6 | 68,28 |
| Плотность зерен, $10^9/\text{см}^2$ | 0,056 | 0,032 | 8,56 | 8,5 |

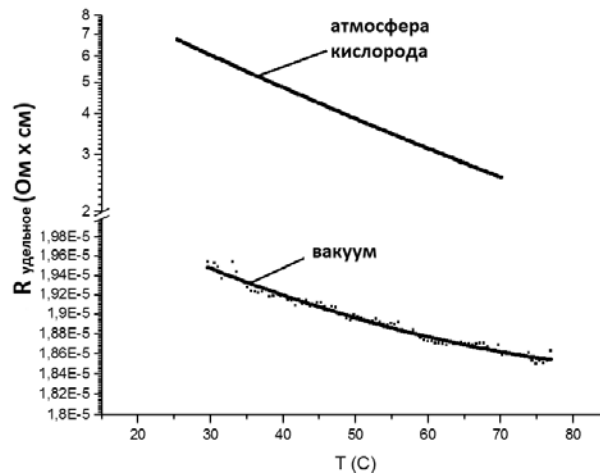


Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления пленок, полученных распылением мишени V_2O_5 в атмосфере кислорода и вакууме

Это подтверждает, что во время облучения мишени V_2O_5 лазерным лучом идет интенсивная диссоциация материала мишени и на подложку напыляется металлический ванадий. Отсюда позволителен вывод о том, что процесс синтеза оксида ванадия при нанесении пленки в вакууме почти отсутствует. Наличие фаз окисла V_2O_3 и V_2O_5 на поверхности пленки свидетельствует о слабовыраженных процессах окисления металлического ванадия из-за малого количества кислорода в факеле.

В состав пленки, полученной в атмосфере кислорода, входили соединения VO , V_2O_3 , V_2O_5 . Ванадий в металлическом состоянии не обнаружен. Следовательно, данные рис. 5 качественно объясняются различием состава пленок, исследуемых с помощью измерения электросопротивления. Гораздо более высокое сопротивление пленок, нанесенных в среде кислорода, объясняется присутствием в ней преимущественно оксидов, нижняя кривая соответствует возросшей электропроводности пленки, богатой металлическим ванадием.

Выводы. Метод импульсного лазерного осаждения позволяет создавать пленки оксидов ванадия требуемого состава. Получены поликристаллические пленки оксида ванадия с размером зерна на порядок меньше в сравнении с зернами пленок, полученных окислением металлического ванадия. Установлено, что при распылении мишени в вакууме стехиометрического повторения состава мишени в пленке на подложке не происходит, при температуре абляции, что объясняется процессами диссоциации оксида ванадия. Обнаружено восстановление оксидов ванадия при быстром спаде температуры в расширяющемся факеле. Это позволило с помощью введения в камеру кислорода давлением 0,003 Торр создавать пленки оксидов ванадия методом импульсного лазерного осаждения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Рогальский А.* ИК-детекторы / Пер. с английского. Под ред. А.В. Войцеховского. – Новосибирск: Наука, 2003.
2. *Тарасов В.В., Якушенко Ю.Г.* Инфракрасные системы «смотрящего» типа. – М.: Логос, 2004. – 443 с.
3. *Golan G., Axelevitch A.* Investigation of phase transition mechanism in vanadium oxide thin film // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* – 2004. – Vol. 6, № 1. – P. 189-195.
4. *Бугаев А.А., Захарченя Б.П.* Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. – М.: Наука, 1979.
5. *Зеров В.* Пленки VOx с улучшенными болометрическими характеристиками для ИК- матриц // *Письма в ЖТФ.* – 2001. – Т. 27, № 9. – С. 57-63.
6. *Обсюк В.Н., Шашкин В.В.* Неохлаждаемые микроболометрические матричные приемники ИК-излучения на основе золь-гель VOx // *Прикладная физика.* – 2005. – № 6. – С. 114-118.
7. *Chen C., Zhang J.* Linear uncooled microbolometer array based on VOx thin films // *J. Infrared Physics & technology.* – 2001. – № 42. – P. 87-90.
8. *Акопьян В., Паринов И., Chang S.* Сверхпроводимость: методы получения высокотемпературных сверхпроводников // *Наука техника.* – 2010. – № 2 (200).
9. *Eason R.* Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials - Published by J. Wiley & Sons, Inc. – 2007. – 682 p.
10. *Коноплев Б.Г., Агеев О.А.* Элионные и зондовые нанотехнологии для микро- и наносистемной техники // *Известия ЮФУ. Технические науки.* – 2008. – № 12 (89). – С. 165-175.
11. *Анисимов С.* Действие большой мощности на металлы. – М.: Наука, 1970.
12. *Chen K. R., Leboeuf J. N.* Mechanisms affecting kinetic energies of laser-ablated materials // *J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14, No. 3, May/June 1996.*

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.С. Кужаров.

Джуплин Владимир Николаевич

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: dzhuplin@mail.ru.

347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; доцент.

Михайличенко Александр Валерьевич

E-mail: alexandrVM.sfu@gmail.com.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

Чередниченко Дмитрий Иванович

E-mail: cheredni@fep.tti.sfedu.ru

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; профессор.

Dzhuplin Vladimir Nikolaevich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: dzhuplin@mail.ru.

2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Associate Professor.

Mikhaylichenko Alexandr Valer'evich

E-mail: alexandrVM.sfu@gmail.com.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

Cherdnichenko Dmitry Ivanovich

E-mail: cheredni@fep.tti.sfedu.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Professor.

УДК 621.315.592:539.213:539.217.5:541.64

**Н.А. Макеева, Лу Пин, В.А. Иванец, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко,
А.Н. Королев**

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОТКЛИКА НА ДИОКСИД АЗОТА
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ТЕОРИИ
САМООРГАНИЗАЦИИ***

Исследовано влияние морфологии поверхности материала на газочувствительные характеристики Си-содержащих пленок полиакрилонитрила (ПАН) с применением теории самоорганизации.

Получены электропроводящие нанокompозитные пленки на основе Си-содержащего ПАН. Исследована морфология поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Определено влияние морфологии поверхности пленок на их газочувствительные характеристики с позиций теории самоорганизации.

Металлорганические функциональные полимеры; сенсорный элемент; газочувствительные тонкопленочные материалы.

**N.A. Makeeva, Lu Ping, V.A. Ivanets, T.V. Semenistaya, N.K. Plugotarenko,
A.N. Korolev**

**FORECASTING THE RESPONSE TO NITROGEN DIOXIDE
OF GAS-SENSING MATERIAL BASED ON POLYACRYLONITRILE WITH
THE METHODS OF THE THEORY OF SELF-ORGANIZATION**

The aim of this work was the study of the morphology of the surface of the material on the gas-sensitive characteristics of Cu-containing films of polyacrylonitrile (PAN) with application of the theory of self-organization.

* Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.», государственный контракт № 02.740.11.0122).