

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВАНАДИЯ И ЕГО ОКИСЛОВ ГРУППОВЫМИ МЕТОДАМИ ОБРАБОТКИ

*Владимир ПРИЛЕПОВ, Петр ГАШИН,
Виктор ЗАЛАМАЙ, Аркадий КИРИЦА*

Молдавский государственный университет

TEHNOLOGIA DE OBȚINERE A STRUCTURILOR NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE OXIZI DE VANADIU CU FOLOSIREA METODELOR DE TRATARE ÎN GRUP

Este dezvoltată tehnologia de obținere a structurilor nanocompozite pe bază de oxizi de vanadiu, ceea ce permite folosirea metodelor de tratare în grup. Au fost studiate proprietățile electrofizice ale nanocompozitelor obținute. Se arată că structura straturilor subțiri de nanocompozit reprezintă o matrice dielectrică în bază de oxid de V_2O_5 , în care sunt distribuite uniform clustere conductoare.

Cuvinte-cheie: tehnologie, nanocompozite, straturi subțiri, oxizi de vanadiu, clustere.

TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF NANOCOMPOSITE STRUCTURES BASED ON VANADIUM AND THEIR PROPER OXIDES WITH APPLICATION OF THE GROUP METHODS

The technology of nanocomposite structures based on vanadium and their proper oxides, which allows to apply group methods was developed. The electrophysical parameters of obtained nanocomposites were investigated. It was shown that the structure of the nanocomposite thin films represents a dielectric matrix based on V_2O_5 with uniform distribution of conducting clusters.

Keywords: technology, nanocomposite, thin film, vanadium oxides, cluster.

Введение

Структуры типа металл-диэлектрик могут вести себя как проводники и как диэлектрики. Наличие тонких связей в композитных структурах между металлическими составляющими вблизи порога протекания делают такие структуры чувствительными к внешним воздействиям [4]. Необычные электрические свойства нанокompозитных структур (высокая зарядовая чувствительность, наличие размерного эффекта) обусловлены малыми размерами проводящих гранул, наличием диэлектрической прослойки между ними и квантованием заряда [6]. Если энергия флуктуаций заряда на проводящих гранулах превосходит энергию тепловых флуктуаций в среде из мелкодисперсных гранул, возникает явление кулоновской блокады. Эффект наблюдается на ВАХ, где имеют место кулоновские ступеньки, каждая из которых соответствует изменению во времени заряда на проводящих гранулах. В этом случае, проводимость будет определяться надбарьерным тепловым потоком электронов [1]. Известно о наличии фазового перехода второго рода в композитных структурах на основе ванадия, показана возможность использования данных структур в микроэлектронике в качестве термо- и тензодатчиков, а также увеличение фоточувствительности слоев As_2Se_3 за счет фрактальной поверхности нанокompозитных слоев. [5, 9].

Целью данной работы являлась разработка технологии получения нанокompозитных структур на основе ванадия и его окислов групповыми методами.

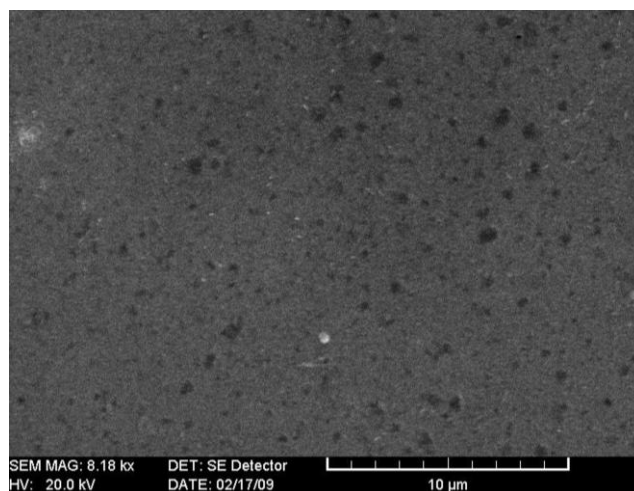
Методика получения нанокompозитных структур

Для получения нанокompозитных структур на основе ванадия и его окислов были использованы принципы самоорганизации и самосогласования. Как отмечено в [7, 10], самоорганизованные структуры возникают в системах открытого типа, подвергающихся воздействию извне притоком вещества, обладающего определенной мощностью воздействия, чтобы обеспечить переход системы в область, удаленную от равновесия. Эти процессы инициируются термодиффузией. При нанесении слоя ванадия на прогретую до заданной температуры подложку возникает поток тепла, направленный от прогретой подложки к поверхности слоя ванадия. При напуске рабочего газа, например, кислорода, возникает диффузия кислорода от поверхности слоя ванадия к подложке. Поток кислорода будет направлен не только по границе зерен ванадия, но и вдоль подложки. При таком методе на слой ванадия воздействуют два встречных потока – тепловой и концентрационный, которые направлены под углом друг к другу. Подбором температуры подложки и времени экспозиции рабочего газа создаются условия

перехода системы ванадий-рабочий газ в новое неравновесное состояние. При последующей термической обработке полученных слоев создаются наноструктуры на основе ванадия и его окислов, стабильные во времени, как с зеркальной, так и с фрактальной поверхностями.

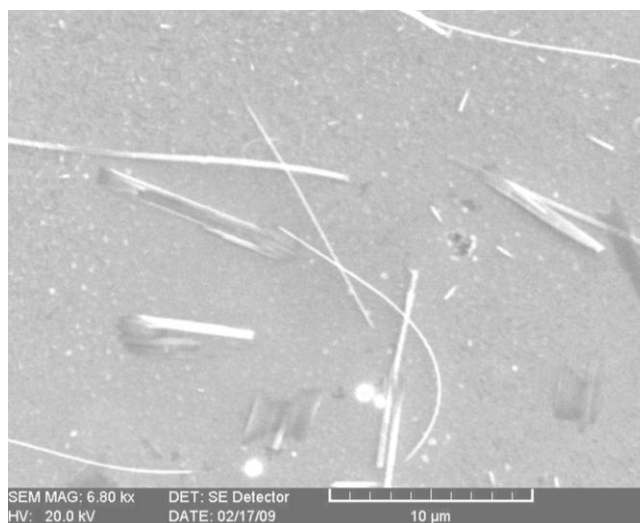
Слои ванадия наносили термическим испарением в вакууме из электронного испарителя с кольцевым катодом на предварительно подготовленные ситалловые, стеклянные и кварцевые подложки. Вакуумная установка позволяет одновременно получать до 40 образцов (размером 48x60 mm) в едином технологическом цикле. Использовали также стеклянные пластины с проводящим прозрачным покрытием на основе ИТО ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$). Перед напылением ванадия поверхность ИТО обрабатывали в 7% растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в серной кислоте, что приводило к образованию поверхностных точечных дефектов, наблюдаемых в микроскоп. Поверхность ситалловых пластин предварительно металлизировали подстилающим слоем на основе алюминия. Обработанные подложки загружали в кассеты и размещали на барабане внутри вакуумной камеры. При достижении остаточного давления в камере не более 10^{-2} Pa подложки прогревали до температуры 280°C , что приводило к обезгаживанию поверхности образцов. Затем температуру подложек устанавливали в 200°C и наносили ванадиевый адгезивный слой, поверх которого осаждали проводящий слой алюминия. Рабочую камеру охлаждали до комнатной температуры и проводили замену свидетеля на нового свидетеля. При достижении остаточного давления в камере не более 10^{-2} Pa устанавливали температуру подложек 220°C для нанесения основного слоя ванадия. Поверхностное сопротивление получаемых слоев ванадия контролировали по свидетелю. Технология позволяет получать слои ванадия с поверхностным сопротивлением в интервале от 2 до 8 $\text{k}\Omega/\square$, что в дальнейшем позволило создавать нанокompозитные структуры. После напыления ванадия температуру подложек повышали до 300°C , и в вакуумную камеру подавали кислород через микронатекатель. Процесс первичного формирования нанокompозитных структур контролировали по сопротивлению свидетеля и при увеличении сопротивления в два раза отключали подачу кислорода и прогрев подложек. Образцы оставляли в рабочей камере на 24 часа, и за это время их сопротивление увеличивалось в три раза по отношению к первоначальному сопротивлению слоя ванадия. Полученные слои подвергали термическому отжигу на воздухе при температуре 340°C в течение 90 минут для всей партии из сорока пластин.

Данная обработка приводит к появлению новой стабильной структуры, состоящей из диэлектрической матрицы, в которой равномерно по всему объему распределены проводящие кластеры. Наличие кластеров обусловлено самой технологией получения, так как процесс окисления не может быть дискретным. Согласно [8], внутри проводящего кластера находятся "мертвые" концы связей, с которыми в первую очередь будет взаимодействовать слабое электромагнитное поле при структурировании полученных пленок. Стабильность нанокompозитной структуры на основе ванадия и его окислов не нарушается после проведения повторного термического отжига при более высоких температурах и временах экспозиции. На рис.1 представлены изображения поверхностей нанокompозитных структур, полученных на растровом электронном микроскопе Vega Tescan. Нанокompозитные слои, выращенные на подстилающем электроде из алюминия, обладают поверхностью, представленной на рис.1, а.



a

Слои, выращенные на структурированном проводящем покрытии ИТО, обладают фрактальной поверхностью, рис.1, *b*.



b

Рис.1. Поверхности нанокompозитных структур: *a* – подстилающий электрод на основе алюминия, *b* – подстилающий электрод на основе ИТО.

Структура и состав нанокompозитов

Проведенные исследования Рамановских спектров нанокompозитных структур (рис.2, кривая 1) обнаруживают определенную периодичность, которая практически полностью соответствует аналогичным исследованиям на чистом слое V_2O_5 [3]. Это позволяет предположить, что в полученных образцах диэлектрическая матрица нанокompозита на основе ванадия и его окислов состоит преимущественно из V_2O_5 . Структурирование тех же пленок слабым электромагнитным полем (50 Hz, пиковое значение 30 мТ) лишь незначительно уменьшает величину максимумов Рамановских спектров, не нарушая их периодичности (рис.2, кривая 2). Оптимизируя температуру подложек с алюминиевым покрытием и технологию вакуумного осаждения слоя ванадия, мы получили практически однородные зеркальные поверхности нанокompозитных слоев, толщина которых лежит в пределах 30-40 nm.

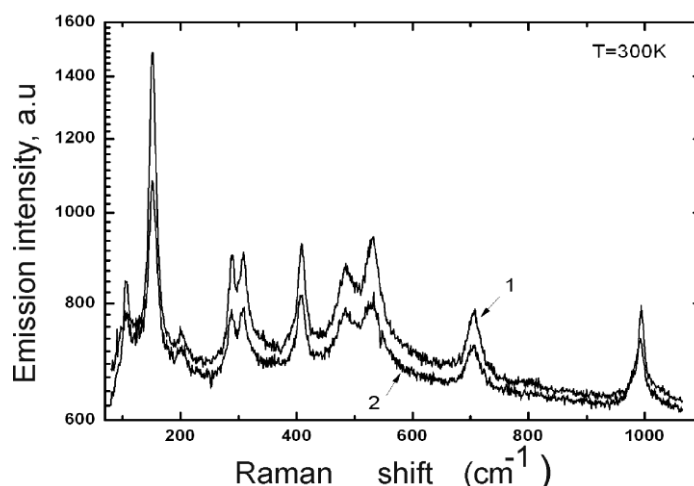


Рис.2. Рамановские спектры нанокompозитных структур: 1 – без структурирования, 2 – при структурировании.

Оптические свойства нанокompозитов

Исследования оптических свойств проводились на двулучевом спектрометре Jasco V640 при температуре 300 К. В спектрах отражения (R , рис.3) наблюдаются два максимума, расположенных при 2,89 eV и 4,34 eV.

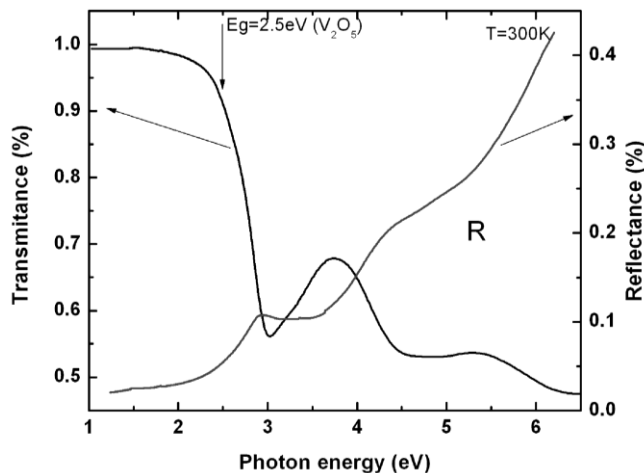


Рис.3. Спектры пропускания и отражения нанокompозитных структур.

В спектрах пропускания (рис.3) четко наблюдается край оптического поглощения. Из полученной зависимости определена ширина запрещенной зоны, которая равна 3,09 eV. Все особенности, наблюдаемые в спектрах отражения и пропускания, связаны с переходами из различных зон проводимости в валентную зону [2]. Структурирование исследуемых слоев слабым электромагнитным полем (50 Гц, пиковое значение 30 мТл) вызывает смещение спектров пропускания в сторону УФ. Полученные спектры отражения и пропускания указывают на хорошее оптическое качество нанокompозитных структур; неизменность спектров в различных точках образца свидетельствует о высокой однородности пленок, созданных на значительных поверхностях стеклянных и кварцевых подложек.

Электрические свойства

В продольном направлении поверхностное сопротивление нанокompозитной пленки лежит в пределах 10^6 - 10^7 Ohm/□, а температурный коэффициент сопротивления (ТКС) всегда отрицателен ($-1,3 \times 10^{-2}$ grad. $^{-1}$), что можно отнести к преобладанию диэлектрической составляющей на основе V₂O₅. В поперечном направлении сопротивление слоя не превышает 1,5-3 Ohm/□ и ТКС всегда положителен, что соответствует металлическому типу проводимости (рис.4). При измерении температурной зависимости ВАХ в поперечном направлении было установлено, что при температуре 144°C и напряжении на образце 270 mV наблюдается скачкообразный переход слоя из проводящего в диэлектрическое состояние и ток через образец резко падает до нуля. Если убрать питающее напряжение и снять остаточные заряды с поверхности образца заземлением, то вновь проведенные измерения ВАХ полностью повторяют первоначальный ход с фазовым переходом при $U_{обр.} = 270$ mV (рис.4).

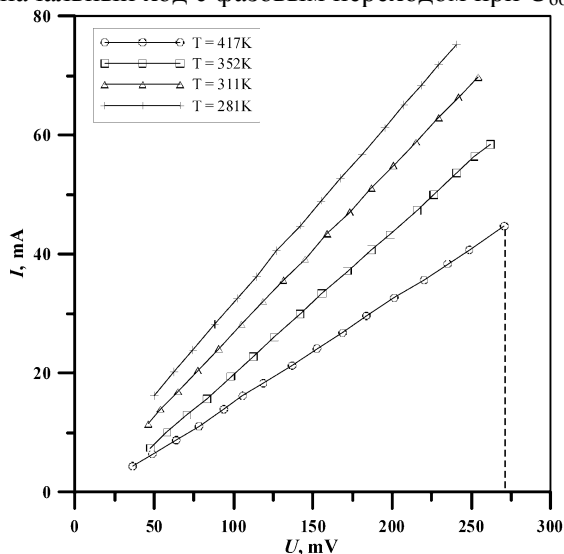


Рис.4. Температурная зависимость ВАХ в поперечном направлении.

Проведенные исследования показали, что температура фазового перехода определяется диаметром верхнего электрода (7-10 мкм), толщиной слоя и размерами проводящих кластеров. Изменяя толщину слоя и размер проводящего кластера, можно управлять температурой фазового перехода в пределах 110-150°C.

Необходимо отметить, что наличие размерного эффекта в полученных нанокompозитах свидетельствует о равномерном распределении проводящих кластеров по всему объему.

При исследовании ВАХ нанокompозитных структур в поперечном направлении установлено, что с увеличением напряжения происходит изменение зарядового состояния проводящих кластеров, которые организуют более «крупные» кластеры, что уменьшает внутренне сопротивление структуры и обуславливает увеличение тока через образец на новом, более высоком уровне с сохранением линейности ВАХ на этом уровне. При подаче входного напряжения, большего, чем установившийся второй уровень, происходит переход на более высокий уровень. При снижении напряжения сохраняется линейность ВАХ на данном уровне до определенного напряжения, после чего скачкообразно происходит переход на более низкий уровень. В зависимости от величины поданного напряжения переход с первого уровня может осуществляться на третий (или более высокий) уровень, но сами уровни зарядового состояния для всех образцов, полученных в едином технологическом цикле, одинаковы. Скачкообразные переходы можно объяснить образованием (или разрушением) более крупных (или более мелких) кластеров за счет кулоновских электронов [8].

Если проструктурировать нанокompозитный слой слабым электромагнитным полем (50 Hz, пиковое значение 30 мТ), то проявляется структура, в которой всегда наблюдаются переходы с низкого уровня на близлежащий высокий и обратно, без изменения энергетического состояния системы (рис.5).

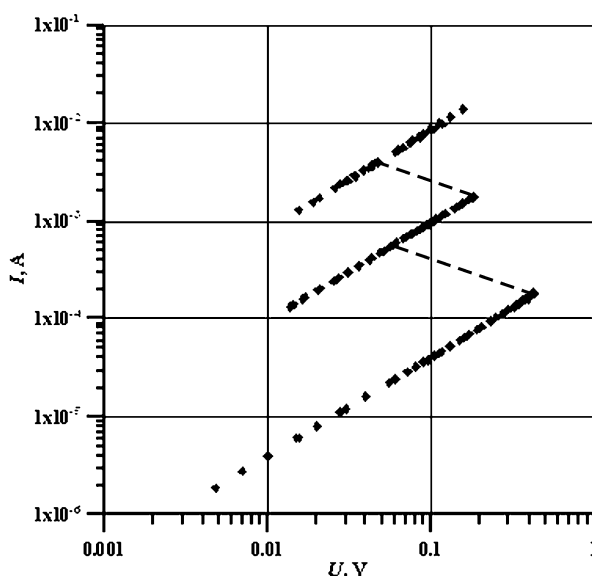


Рис.5. Изменение зарядового состояния нанокompозитного слоя после структурирования.

Выводы

Разработана групповая технология получения нанокompозитных структур на основе ванадия и его окислов с однородными и стабильными во времени параметрами на ситалловых и стеклянных подложках в количестве до 40 образцов. При структурировании полученных нанокompозитов, слабое электромагнитное поле взаимодействует с «мертвыми» связями, находящимися внутри проводящего кластера. Таким образом, структура нанокompозита представляет собой диэлектрическую матрицу на основе V_2O_5 , внутри которой равномерно распределены проводящие кластеры.

Библиография:

1. CHEN, W., AHMED, H., NAKAZOTO, K. Coulomb blockade at 77 K in nanoscale metallic islands in a lateral nanostructure. In: *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol.66, p.3383-3384.
2. LAZUKOVA, N.I., GUBANOV, V.A., MOKEROV, V.G. Electronic absorption spectra of V_2O_5 . In: *International Journal of Quantum Chemistry*, 1977, vol.X11, p.915-923.

3. SE-HEE LEEA, et al. Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films. In: *Solid State Ionics*, 2003, 165, p.111-116.
4. АНДЕРСЕН, Ф. Локальные моменты и локализованные состояния. В: *УФН*, 1979, вып.1, №76, с.19-39.
5. ГАШИН, П.А., ПРИЛЕПОВ, В.Д., СПОЯЛЭ, Д.М. Функциональные нанокompозитные материалы для датчиков микроэлектроники. В: *Studia Universitatis*, 2007, nr.7, p.277-279.
6. МЕДВЕДЕВ, Ю.В., ГРИШИН, А.М. Зарядовое состояние проводящих мелкодисперсных систем в диэлектрической матрице. В: *ФТТ*, 2001, т.43, вып. 5, с.900-905.
7. НИКОЛОС, Г., ПРИГОЖИН, Н. *Самоорганизация в неравновесных системах*. Москва: «Мир», 1979, 512 с.
8. ПОКЛОНСКИЙ, Н.А., ГОРБАЧУК, Н.И. *Основы импедансной спектроскопии композитов*. Минск: БГУ, 2005. 132 с.
9. ПРИЛЕПОВ, В.Д., ГАШИН, П.А., КИРИЦА, А.Б., СПОЯЛЭ, Д.М. Влияние мелкодисперсных слоев на основе ванадия на кратность фотоответа в структурах с аморфными пленками As_2Se_3 . В: *ЖТФ*, 2010, т.80, вып.5, с.154-156.
10. СЕРОВ, И.Н., ЖАБРЯЕВ, В.А., МАРГОЛИН, В.И. Проблемы нанотехнологии в современном материаловедении. В: *Физика и химия стекла*, 2003, т.29, №2, с.242-256.

Prezentat la 30.05.2013