

УДК 544.623

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК VO<sub>2</sub> В КОНТРОЛИРУЕМОЙ АТМОСФЕРЕ С ПОМОЩЬЮ СУПЕРИОНИКА

Рахымбеков А.Ж., Уразалиев У.И.

*Жетысуский государственный университет имени И. Жансугурова, Талдыкорган,  
e-mail: rahim\_tal@mail.ru*

Практически все полупроводниковые материи содержат кислород в качестве неконтролируемой примеси или легирующей добавки. В оксидных полупроводниках, как и в исследуемой нами полупроводниковой пленке диоксида ванадия, кислород содержится в структуре материалов. Кислород, входящий в состав твердой полупроводниковой пленки, коренным образом изменяет ее свойства. Если кислород является неконтролируемой примесью, либо легирующей добавкой, то он влияет на количество и состояние примеси. Если же описываемый элемент является структурной частью, то он влияет на состав или стехиометрию оксидного соединения. Факт воздействия кислорода на характеристики полупроводников изучен крайне слабо, главным образом вследствие недоработки методов управления его содержания в полупроводниках. Средства постоянного управления показателями парциального давления в ходе окисления помогут расширить возможности изучения и разработки технологии совершенствования процесса. Одним из наиболее подходящих приспособлений, позволяющих повысить эффективность окисления, считается кислородный насос. Этот агрегат предоставляет возможность использования суперионных свойств стабилизированной двуокиси циркония за счет изменения дозировки содержания кислорода в атмосфере инертного газа. Основным принципом действия и характеристиками данного кислородного насоса является уникальное прикладное качество суперионика пропускать через себя только ионы инертного газа кислорода при наличии источника постоянного тока (электромагнитного поля) и высоких значений температуры. Эта методика изготовления полупроводниковой пленки диоксида ванадия в кислородной атмосфере с контролируемыми параметрами абсолютно уникальна и не имеет мировых аналогов. Произведенная нашим методом полупроводниковая пленка нашла применение голографии для фиксации и сохранения оптической информации.

**Ключевые слова:** твердый, оксидный, суперионные свойства, температура, ток, кислородный насос, электромагнитное поле

## PRODUCING FILMS OF VO<sub>2</sub> IN A CONTROLLED ATMOSPHERE BY MEANS OF SUPERIONIC

Rakhymbekov A.Zh., Urazaliev U.I.

*Zhetysusky State University I. Zhansugurov, Taldykorgan, e-mail: rahim\_tal@mail.ru*

Almost all semiconductor materials contain oxygen as an uncontrolled impurity or an alloying additive. In oxide semiconductors, as in the semiconductor film of vanadium dioxide we are studying, oxygen is contained in the structure of materials. Oxygen, which is part of a solid semiconductor film, fundamentally changes its properties. If oxygen is an uncontrolled impurity, or a doping additive, then it affects the amount and state of the impurity. If the described element is a structural part, it affects the composition or stoichiometry of the oxide compound. The fact of the oxygen effect on the semiconductors' characteristics has been poorly studied, mainly due to a lack of methods for controlling its content in semiconductors. The means of constant management of the partial pressure indicators during oxidation will help to expand the possibilities of studying and developing technology for improving the process. One of the most suitable devices to increase the efficiency of oxidation is the oxygen pump. This device provides the possibility of using the superionic properties of stabilized zirconium dioxide by changing the dosage of oxygen in the inert gas atmosphere. Principle of action and basic descriptions of such oxygen pump consist in the unique applied property of superionic – to conduct through itself exceptionally the ions of oxygen under act of the field of direct-current and high temperature. We have found a unique technique to obtain a semiconductor film of VO<sub>2</sub> in a controlled oxygen atmosphere. Thus obtained, the semiconductor film is used in holography for recording and storing optical information.

**Keywords:** solid, oxide, superionic effects, temperature, current, oxygen pump, electromotive force field

Самым действенным способом получения оксидов металлов, включая ванадий, считается применение процесса окисления посредством кислорода газовой фазы. Протекание реакции наряду с ее итоговым результатом зависит от времени процесса, а также кислородного потенциала газовой фазы  $\pi$  [1]. В наиболее простом случае перемешивания кислорода с любым из нейтральных газов при показателе общего давления в 1 атм, фаза  $\pi$  определяется тре-

мическим значением  $T$  и парциальным кислородным давлением  $p$ .

$$\pi = RT \cdot \ln p, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – термическое значение,  $p$  – парциальное кислородное давление.

Общее число сочетаний  $p$  и  $T$ , вес которых идентичен оксидам V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, VO<sub>2</sub>, можно проследить при помощи фазовой диаграммы.

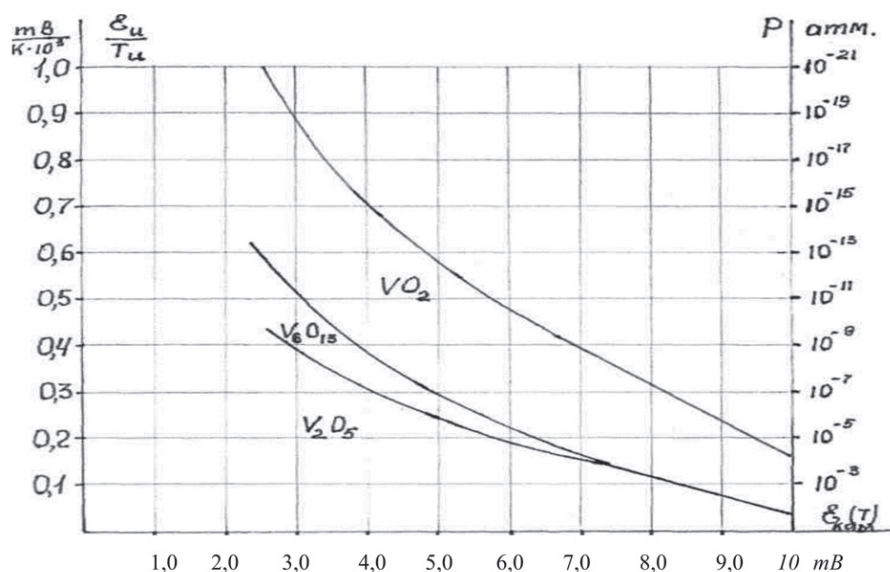


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ванадий – кислород

На основе приведенных данных можно сделать вывод, что несмотря на выдержку ванадия при значениях  $p$  и  $T$ , которые соответствуют точкам, лежащим за пределами верхней границы области  $VO_2$ , получается фаза, где содержание кислорода ниже, чем показатель  $VO_2$ . Выдержка ванадия при значениях  $p$  и  $T$ , соответствующих точкам, находящимся ниже отметок нижней границы области  $VO_2$ , приводит к образованию  $V_6O_{13}$  или  $V_2O_5$ . Тем не менее на фазовой диаграмме отражена только термодинамическая часть процесса. В некоторых случаях определяющая роль отводится кинетическому аспекту окисления. Если термический режим недостаточно высок, то равновесного окисления либо невозможно добиться, либо оно протекает за огромный временной промежуток, вследствие чего процесс лучше проводить, когда значения кислородного потенциала находятся выше равновесного уровня. В такой ситуации специалисты предупреждают об опасности переокисления объекта [2].

Для того чтобы расширить возможности проведения исследований, а также оптимизировать технологический процесс окисления, требуется внедрить средства постоянного управления показателями парциального давления кислорода в ходе рассматриваемого процесса. Оптимальным приспособлением для достижения поставленных целей станет кислородный насос, который предоставляет возможность использовать транспортные качества стабилизированной двуокиси циркония. Основным предназначением данного агрегата является

дозирование количества кислорода в атмосфере инертного газа (рис. 2).

Главные характеристики наряду с принципом действия рассматриваемого агрегата основаны на индивидуальном свойстве суперионика, которое заключается в том, что проводник пропускает через себя только ионы кислорода в условиях электромагнитного поля (тока) и высоких показателей температуры.

Для реализации уникального потенциала кислородного насоса требуется при монтаже агрегата строго придерживаться инструкции по созданию вакуумной плотности керамической оболочки и соединительных механизмов с магистралью. Кроме того, отдельное внимание следует уделить технологии монтажа электродов и режиму использования прибора [3]. Для производства пленок  $VO_2$  с помощью окислительного метода в регулируемой среде создано устройство, в состав которого вмонтирован кислородный насос, функционирующий на основе стабилизированной двуокиси циркония.

Схема блока кислородного насоса, вмонтированного в агрегат по синтезу пленки  $VO_2$ , отображена на рис. 3.

Помимо самого кислородного насоса, установка содержит такие элементы, как электрические печи сопротивления, включающие стабилизированные источники питания, стабилизированный источник качающего тока, схемы определения термического режима и э.д.с. измерительной секции, механизм, производящий газовый поток с установленным составом и скоростными характеристиками. Последний из перечисленных

агрегатов состоит из баллона, в котором содержится сжатый аргон с известной кислородной добавкой  $p_0 = 10^{-5}$  атм, вентиль игольчатого типа, призванный регулировать поток, а также осушительную систему и измеритель скоростного потока.

Подключение кислородного насоса к электрической цепи производится согласно схеме, продемонстрированной на рис. 2. На ней: 1 – сам суперионик, 2, 3 – электроды наружного и внутреннего типа, 4 – термопара.

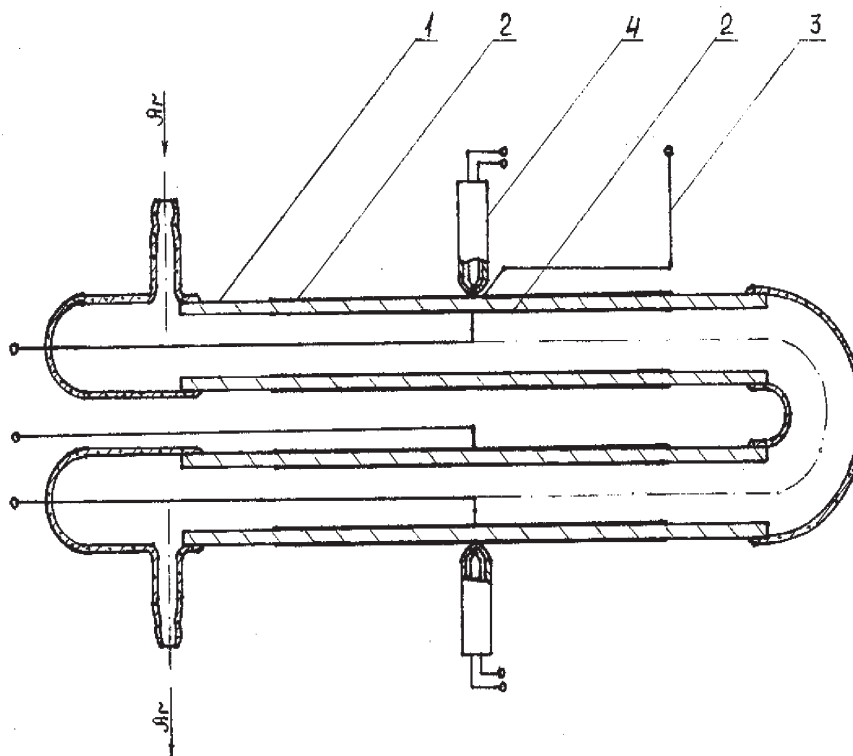


Рис. 2. Кислородный насос для дозирования в потоке инертного газа

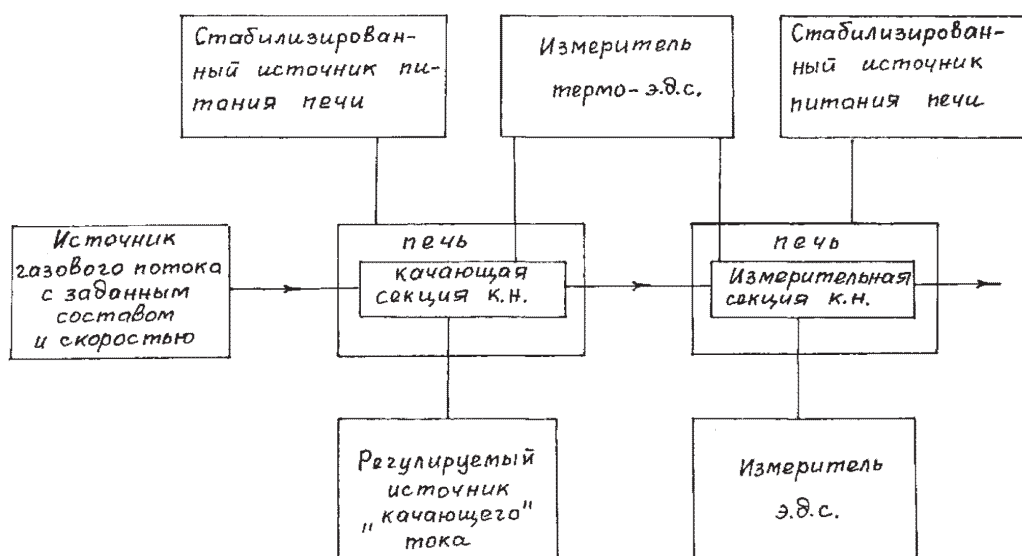


Рис. 3. Блок-схема кислородного насоса

Секции прокатки и измерения монтируются на двух последовательно соединенных трубках 1 из керамического материала с составом  $ZrO_2 + 9$  моль %  $Y_2O_3$ . Это позволяет исключить фактор наличия гальванической связи между ними. Значение длины трубка равно 240 мм, диаметра – 10 мм, толщины стенки – 1 мм. Для производства электродов 2 применяется метод двукратного вжигания платиновой пасты при термическом режиме в  $900^\circ C$  и временном интервале в 1 час. Показатели длины секции прокатки и измерения равны 100 и 5 мм соответственно. Отводы тока 3 изготовлены с применением проволоки из платинового материала, диаметр которой составляет 0,5 мм. Этот элемент припаян к пасте. Термопары платино-платиридиевого типа установлены на секциях прокатки и измерения. Кислородный насос соединен с технологической камерой, где проходит процесс окисления ванадиевые пленки [4]. Данная камера (отображена на рис. 4) является ни чем иным, как трубой из оптического кварца 1, диаметр которой равен 60 мм, длина – 600 мм. Труба содержит вертикально запаянный конец, направленный вверх.

Через кислородный насос протекает газообразный аргон, в составе которого присутствует определенная концентрация кислорода. Он подводится к камере через специальную трубку 2, находящуюся

в верхней части установки. Образец № 3 (пленка ванадия) посредством ситалловой подложки поступает в рабочую зону камеры благодаря держателю 4, вмонтированному на съемную пробку 5, в которой есть отверстия для выхода газообразной смеси.

Держатель содержит термопару 6 для проведения измерений термического режима образца. Благодаря электрической печи сопротивления 7 с регулируемым стабилизированным источником питания обеспечивается заданная температура окислительного процесса. Установка предусматривает функцию постоянного оптического контроля окислительного процесса при помощи лазера ЛП-126. Контроль проводится по длине волны  $\lambda = 0,63$  мкм, исходя из степени интенсивности излучения, отражаемого от окисляемой заготовки. В зависимости от толщины пленки  $VO_2$  устройство изменяет параметры интерференции излучения, отражаемого от  $VO_2$  и металлической поверхности, что свидетельствует об уровне прокисления заготовки. Схематическое изображение систем контроля отображено на рис. 5. Оптическая часть (на рис. 5, а) помимо лазера 1 состоит из механического прерывателя 2, зеркала 3, образца 4, фотоприемника рабочего сигнала 5. Электрическая часть (рис. 5, б) состоит из фотоприемников рабочего и опорного сигналов, фазового детектора, усилителя и двухкоординатных самописцев [5].

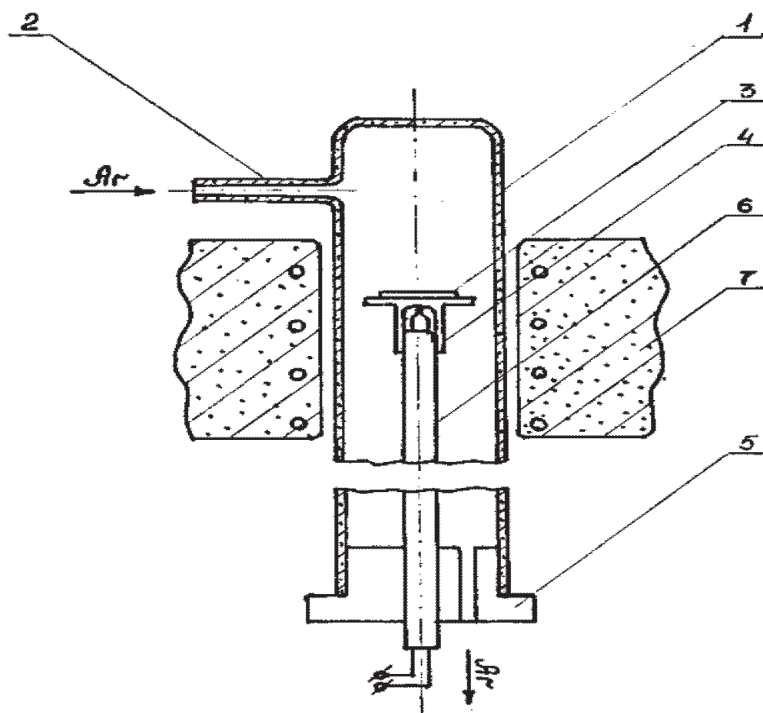
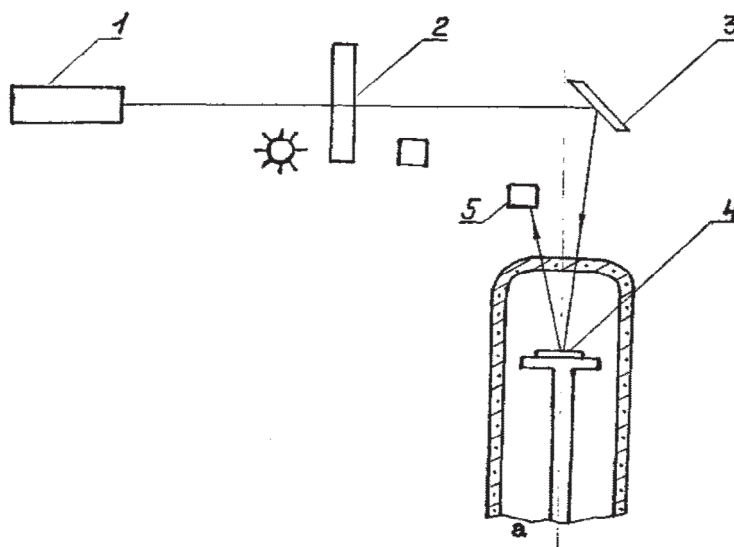
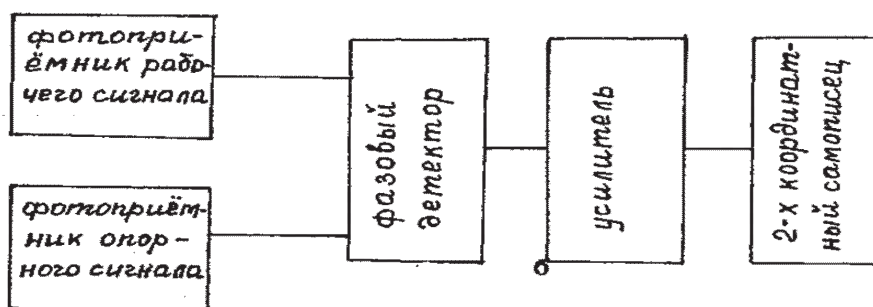


Рис. 4. Технологическая камера для окисления пленок ванадия



а)



б)

Рис. 5. Принципиальные схемы системы оптического контроля окисления пленок ванадия: а – оптическая часть; б – электрическая часть

При подготовке установки к работе изначально следует подключить газовый баллон и установить необходимую скорость газового потока. На следующем этапе включается питание печей кислородного насоса наряду с камерами, после чего поднимается термический режим до требуемых значений. Для того чтобы исключить тепловое разрушение керамической поверхности, скорость повышения температуры кислородного насоса не должна повышаться до отметки больше 300 град/час [6]. Необходимо заблаговременно включить системы оптического контроля наряду с питанием цепи секции прокатки, а затем установить значение тока секции прокатки, обеспечивающее парциальное кислородное давление на выходе  $p$ , связанное с э.д.с. измерительной ячейки  $\varepsilon$  по формуле

$$p = p' \cdot e^{\frac{4Fe}{RT}} \quad (2)$$

Пленка ванадия размещается на площади держателя, которая вводится в рабочую зону камеры. Далее настраивается система оптического контроля таким образом, чтобы отраженный от заготовки лазерный луч попадал на фотоприемник. При окислении ванадия степень интенсивности отраженного луча изменяется, причем наблюдается четкая интерференционная картина, которая показывает глубину прокисления заготовки [7]. Значения парциального кислородного давления и термического режима в рабочей камере задаются опытным путем при учете следующих факторов. В первую очередь химический потенциал кислорода  $\mu_{O_2}$  подбирается достаточно близким к равновесному по сравнению с фазой  $VO_2$

(во избежание образовывания других окислов). Вместе с тем процесс достижения равновесия значительно замедляет скорость релаксации системы (заодно и скоростные характеристики процесса окисления). Для получения пленок  $\text{VO}_2$  за приемлемый временной прожукток  $\mu_{\text{O}_2}$  должно превышать равновесный показатель, но не намного, иначе на выходе получится перекисленная форма. Данного условия удалось добиться при  $T = 480 - 520^\circ\text{C}$  и  $p_{\text{O}_2} = 10^{-2} - 10^{-3}$  атм [8].

На рис. 6 показана зависимость интенсивности отраженного образцом луча от периода окисления. В результате прослеживается тенденция повышения показателя толщины пленки окисла при одновременном снижении интенсивности отражения. Значение толщины окисной пленки, которое соответствует промежутку между соседними экстремумами, рассчитывается по следующей формуле  $d = \left( \frac{\lambda}{4n} \right)$ ,

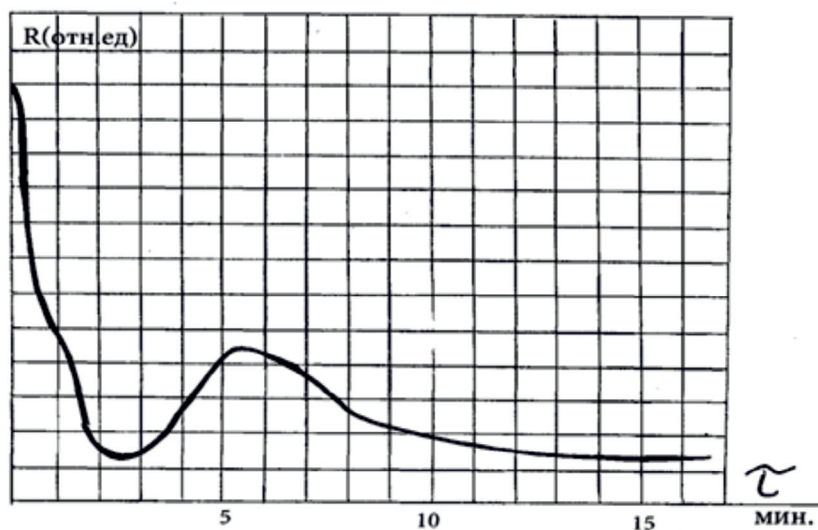


Рис. 6. Интерференционная кривая

Созданная описываемым образом полупроводниковая пленка диоксида ванадия применяется в качестве фотохромного материала, на котором записывают и хранят оптическую информацию. Кроме того, ее используют как переключатель, основанный на фазовом переходе металл – полупроводник, либо в качестве фазового трансформационного интерференционного реверсивного отражателя света [10]. На начальной стадии подготовки устройства к работе термический режим камеры повысили до  $500^\circ\text{C}$ , термическое значение секции прокачки – до  $790^\circ\text{C}$ , термический режим секции измерения – до  $727^\circ\text{C}$ , а также установили поток чистого аргона 3 л/час. Ванадиевые пленки получали ионно-плазменное покрытие в устройстве УРМЗ.279.014. Ванадиевое изделие с толщиной 0,2 мкм на подложке из ситалла толщиной 1мм подвергали нагреву до значения  $500^\circ\text{C}$  при  $P_0 = 3 \cdot 10^{-7}$  атм ( $I_{\text{кв}} = 0,27$  мА,  $E = 290$  мВ), после чего оно проходило через окисление при термическом режиме  $500^\circ\text{C}$  при  $P_0 = 6,3 \cdot 10^{-7}$  атм,  $I_{\text{кв}} = -81$  мА,  $E = 75$  мВ.

где  $\lambda$  – рабочий показатель длины лазерной волны,  $n$  – показатель преломления пленки. Для  $\lambda = 0,63$  мкм и  $n$  для  $\text{VO}_2 = 3$  получаем  $d = 0,5$  мкм. Поскольку окислам ванадия на данной длине волны свойственны комплексные значения преломления, то можно говорить только об оценке толщины  $d$ . Для некоторых задач записывания и обработки оптической информации невозможно узнать точные значения  $d$ , а достаточно произвести пленку  $\text{VO}_2$  с установленной «оптической» толщиной, определяемой по приведенной на рис. 6 зависимости.

Окисленный продукт получил название диоксид ванадия, исходя из характерного фазового перехода полупроводника-металла, который наблюдается при  $68^\circ\text{C}$  и сопровождается скачкообразным изменением электрических и оптических характеристик (для гетероструктур, полученных этим образом, достигалось 40-кратное изменение отражающего коэффициента. Методика производства полупроводниковой пленки в контроли-

руемой среде посредством суперионика предполагает специальные ограничения к техническим условиям монтажа кислородного насоса.

#### Список литературы

1. Жаров А.А., Филиппов С.И. Поглощение кислорода расплавами железа в процессах окисления примесей. Известия вузов: Черная металлургия. – 1975. – № 11. – С. 8–14.
2. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967. – С. 150.
3. Тимошенко Н.Е. Характеристика керамического кислородного насоса в присутствии буферных газов // Электрохимия. – 1981. – т. 17, вып. 10. – С. 1437–1443.
4. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. – М.: Наука, 1966. – С. 120.
5. Тимошенко Н.Е. О поправках к расчетным формулам кислородного насоса на твердом оксидном электролите. – 1975. – № 12. – С. 1816–1820.
6. Пинхусович Р.Л., Патрушев Ю.Н. Метод пулометрического измерения концентраций кислорода в газах. – 1973. – № 1. – С. 36–43.
7. Тимошенко Н.Е., Стерлядкина О.Г. Вольт-амперная характеристика керамического кислородного насоса. – 1975. – С. 65–70.
8. Тимошенко Н.Е. О возможности регулирования кислорода в потоке инертного газа с помощью твердого кислородионного электролита. – 1974. – № 4. – С. 527–535.
9. Тимошенко Н.Е. Характеристики керамического кислородного насоса в присутствии буферных газов. – 1981. – С. 1437–1443.
10. Рахымбеков А.Ж. Тимошенко Н.Е. Метод исследования кинетики окисления с помощью твердых оксидных ионных проводников. – 1986. – С. 1869–1870.