

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ В СВЧ ДИАПАЗОНЕ

Лелюк Д.П.¹, Мишин А.Д.¹, Маклаков С.С.¹, Макаревич А.М.²

¹ Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук (ИТПЭ РАН)

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Целью данной работы было исследование фазового перехода в эпитаксиальных пленках VO₂, в том числе в частотном диапазоне 6-20 ГГц. Методом МОСVD получены биаксиально текстурированные пленки VO₂ на гибких металлических подложках с системами оксидных буферных слоев. В полученных образцах диоксида ванадия на гибких подложках изменение сопротивления при фазовом переходе составило 3-4 порядка, что сопоставимо с результатами для пленок VO₂ на монокристаллах, но значительно ниже по себестоимости. Изучена принципиальная возможность проведения фотолитографии на поверхности эпитаксиальных пленок VO₂, исследован их оптимальный травитель. Выявлен яркий гистерезис проводимости исследуемых образцов от температуры в окрестностях точки перехода.

Введение

Диоксид ванадия при температуре 68°C проявляет резкий переход металл-полупроводник, сопровождающийся значительным изменением проводимости (до 10⁵ раз) и оптической прозрачности в ИК и ТГц диапазонах, что открывает перспективы его использования в микроэлектронике и оптике. Однако для практического применения в современных технических устройствах необходимо синтезировать пленки VO₂ высокого качества, например, в виде эпитаксиальных покрытий на различных подложках. Металлические ленты с буферными слоями могут заменить монокристаллические подложки, так как они позволяют получать высококачественные эпитаксиальные пленки функциональных оксидов в текстурированном виде, обладают высокой гибкостью и низкой стоимостью. В качестве металлических лент с буферными слоями могут быть использованы архитектуры, широко известные в технологии получения ВТСП-проводов второго поколения и содержащие оксидные слои, близкие по кристаллографическим параметрам к VO₂ (MgO, Y₂O₃, YSZ - ZrO₂, стабилизированный Y₂O₃).

Современные исследования описывают применение пленок VO₂ в составе устройств с перестраиваемым диапазоном частот: антенн, фазовращателей, рефлекторов, которые требуются в беспроводных системах, а также переключателей и резонаторов, работающих в ТГц области. Эта возможность реализуется благодаря метаматериалам - структурам, в которых путем изменения параметров топографии поверхности возможно управление электромагнитным откликом пленочных образцов при взаимодействии с излучением. Применение метаматериалов в качестве подложек для микрополосковых печатных антенн позволяет повысить коэффициент усиления и улучшить широкополосные свойства антенны, что отвечало бы современным требованиям к радиотехническим устройствам [1]. Изменение концентрации носителей заряда при фазовом переходе диоксида ванадия вызывает изменение прозрачности: VO₂ с металлической проводимостью преимущественно отражает излучение в широкой области спектра, а диэлектрический VO₂ более прозрачен. За счет этого можно создавать материалы с управляемыми свойствами, позволяющие воздействовать на ТГц излучение температурой, электрическим зарядом или излучением лазера. Метаматериалы с определенной топографией поверхности усиливают интенсивность ТГц излучения, т.к. в узловых точках происходят локализация и усиление излучения резонансной частоты, а диоксид ванадия играет роль матрицы с изменяемой диэлектрической проницаемостью [2]. Также в статьях [3], [4] сообщается об использовании пленочных покрытий из диоксида ванадия в перестраиваемых фильтрах и линиях задержки. К примеру, в исследовании [5] был разработан тонкопленочный VO₂-резонатор, с частотой 15 и 30 ГГц с изолированной и короткозамкнутой пленкой, соответственно. Использование таких материалов с контролем перехода фаз позволяет быстро и точно проводить перестройку характеристик СВЧ устройств.

В целом, изменения проводимости и оптических свойств на всех длинах волн при фазовом переходе в диоксиде ванадия делают его многообещающим компонентом для применения в различных устройствах: оптические модуляторы, оптические переключатели, настраиваемые поглотители микроволнового излучения, системы сканирования конфигурации СВЧ-полей и т.д.

Пленки VO_2 особенно важны для работы с СВЧ и ТГц излучением, поскольку только немногие материалы проявляют отклик на частоты данных диапазонов. В объединении с резонирующим элементом диоксид ванадия уже применялся для управления волной ТГц-излучения, что позволяло существенно увеличить глубину модуляции за счет значительного сужения полезной пропускной способности устройства [6].

Экспериментальная часть

В данной работе получены эпитаксиальные пленки VO_2 по реакции пирогидролиза гексафторацетилацетоната ванадила $\text{VO}(\text{hfa})_2$ [7], [8], [9] методом MOCVD, который является наиболее удобным методом с точки зрения себестоимости, простоты оборудования, гибкости процесса, высокой скорости нанесения при сохранении качества целевых материалов [11].

Для получения устойчивой системы эпитаксиальных пленок требуются отсутствие химического взаимодействия между пленкой и подложкой, близость параметров кристаллической решетки, стабильность подложки в условиях нанесения пленки, а также сходство коэффициентов термического расширения пленки и подложки в параллельных направлениях (для дальнейшей устойчивости). В соответствии с этими требованиями на металлическую ленту из сплава Hastelloy со слоем MgO дополнительно проводилось осаждение буферных слоев YSZ и Y_2O_3 методом MOCVD по реакции окислительного термоллиза дипивалоилметанатов соответствующих металлов.

Изображения на поверхности пленок диоксида ванадия формировали методом фотолитографии. Исследован оптимальный травитель диоксида ванадия - $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=16:1:1:2$.

Полученные пленочные материалы характеризовали совокупностью физико-химических методов анализа с целью определения их фазового состава (РФА, КР-спектроскопия), ориентации кристаллических зерен ($2\theta/\omega$ -, ϕ -сканирование), морфологии (СЭМ, АСМ). Проводящие свойства полученных пленочных материалов на основе VO_2 изучены четырехконтактным методом. Фотолитографические изображения на поверхности диоксида ванадия исследовались на спектрометре комбинационного рассеяния.

Исследования радиофизических свойств пленок VO_2 проводились путем измерения коэффициента прохождения для образцов в свободном пространстве с помощью специального высокотемпературного квазиоптического стенда. Принципиальная схема стенда представляет собой печь с радиопрозрачными окнами, в которую помещается исследуемый образец, и систему измерительных рупоров, подключенных к векторному анализатору цепей.

Обсуждение результатов

Результаты рентгеновской дифракции и ϕ -сканирования для пленок VO_2 (размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$) на гетероструктурах состава YSZ/MgO и $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}$ представлены на рисунках 1-4. В случаях обеих структур буферных слоев обнаружены пики, отвечающие (002)-рефлексам VO_2 . При получении пленок VO_2 на Y_2O_3 было замечено, что пик Y_2O_3 (004), расположенный на $33,8^\circ$ на дифрактограмме (рис. 3) после нанесения диоксида ванадия меняет свое положение и оказывается на $33,07^\circ$. Это предположительно связывается с фактом взаимодействия Y_2O_3 с фтором, содержащимся в прекурсоре $\text{VO}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})$, и образованием в верхнем слое оксида иттрия фазы YOF [06-0346]. Текстурированный рост YOF и близость его параметров к Y_2O_3 , а значит, и к VO_2 , обеспечивают дальнейший эпитаксиальный рост диоксида ванадия на оксофториде иттрия.

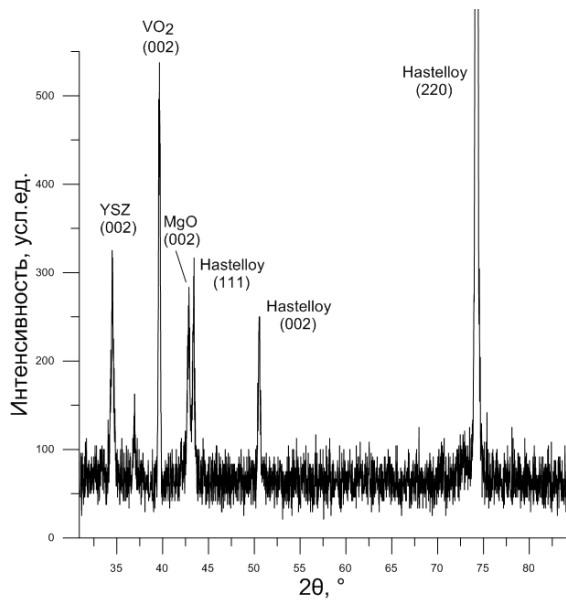


Рис. 1. Подложка YSZ/MgO/Hastelloy. Результаты РФА для пленок с VO₂.

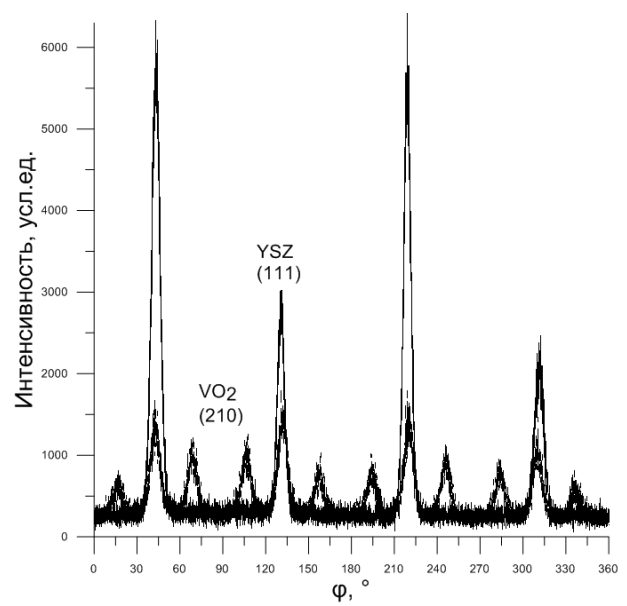


Рис. 2. Трехвариантная структура роста VO₂ по результатам φ-сканирования для YSZ (сплошная линия) и для VO₂ (штриховая линия).

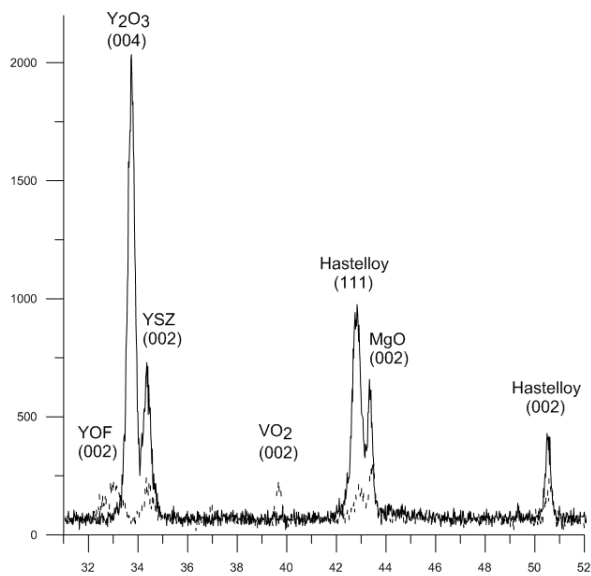


Рис. 3. Подложка Y₂O₃/YSZ/MgO/Hastelloy. Результаты РФА: до нанесения пленок VO₂ (сплошная линия) и после нанесения пленок VO₂ (штриховая линия).

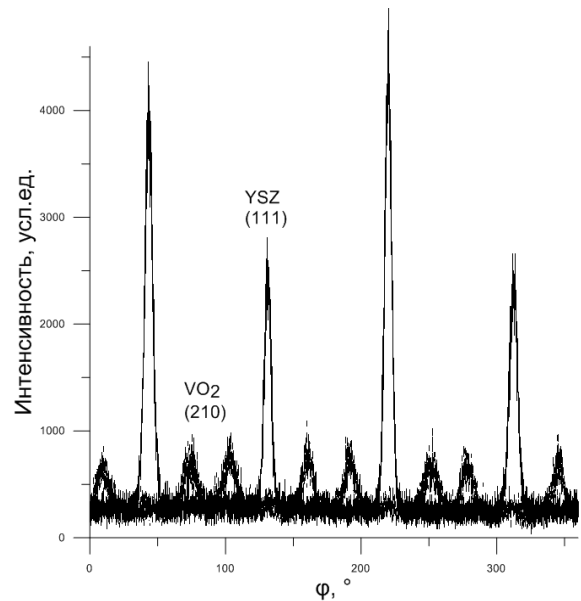


Рис. 4. Двухвариантная структура роста VO₂ по результатам φ-сканирования для YSZ (сплошная линия) и для VO₂ (штриховая линия).

На рисунках 5 и 6 можно изображены трехмерное изображение края фотолитографической структуры на пленке VO₂ и профиль слоя, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

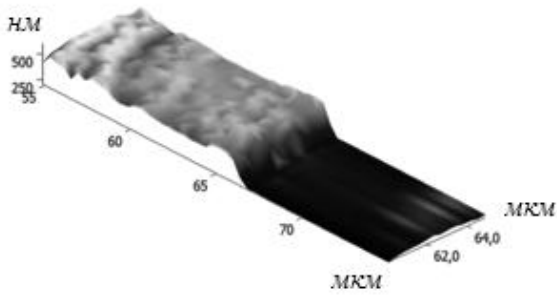


Рис. 5. Визуализированное трехмерное изображение края фотолитографической структуры на пленке VO_2 .

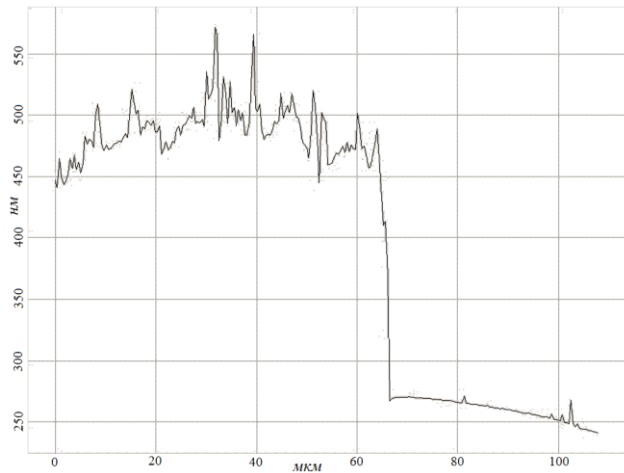


Рис. 6. Профиль края фотолитографического изображения для пленок VO_2 . Высота «ступеньки» 200 нм.

После отработки методики фотолитографического травления пленок на небольших образцах VO_2 было проведено формирование заданных структур на круглых образцах на сапфировой подложке диаметром 76,2 мм (рис. 7).

Были исследованы проводящие свойства образцов. На рис. 8 представлены зависимости сопротивления полученных пленок VO_2 на подложках $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ и $\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$. Видно, что введение дополнительного слоя Y_2O_3 приводит к увеличению амплитуды перехода (R_{25}/R_{80}) с $1,3 \cdot 10^3$ до $1,1 \cdot 10^4$. Это коррелирует с долей разориентации ячеек пленок VO_2 и предшествующего ему слоя, что можно наблюдать по результатам ф-сканирования (на каждый вариант расположения ячейки YSZ приходится два варианта расположения ячейки VO_2 , а не три, как на рис. 4). По сравнению с YSZ ($a = 5,14 \text{ \AA}$) оксид иттрия ($a = 10,604 \text{ \AA}$, $1/2 \cdot a = 5,3 \text{ \AA}$) позволяет получать пленки диоксида ванадия (для металлической фазы $a = 4,54 \text{ \AA}$) с меньшим рассогласованием параметров ячейки.

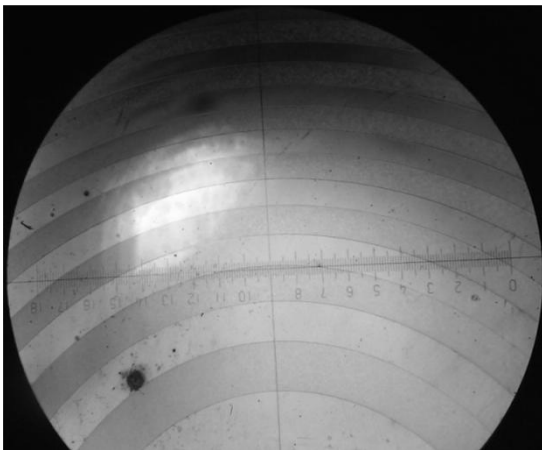


Рис. 7. Фотолитографическое изображение на пленках VO_2 /сапфир диаметром 76,2 мм

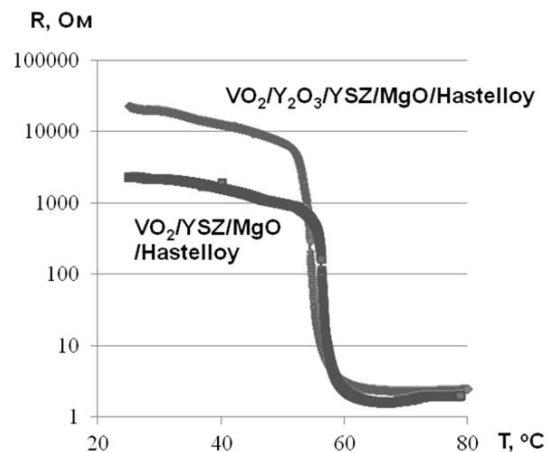


Рис. 8. Фазовый переход в пленках VO_2 на гетероструктурах $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}/\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$ и $\text{YSZ}/\text{MgO}/\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$.

Таким образом, на структурах состава $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}/\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$ можно получить текстурированные пленки VO_2 , при фазовом переходе в котором сопротивление будет снижаться на 4 порядка. Это является подтверждением возможности успешно получать пленки диоксида ванадия на

гибких подложках и открывает перспективы его применения при существенно меньших затратах по сравнению с осаждением на монокристалл.

На высокотемпературном квазиоптическом стенде были исследованы радиофизические свойства образцов VO_2 диаметром 76,2 мм в СВЧ области. Данные для амплитуды коэффициента прохождения снимались в диапазоне частот 6-20 ГГц. Для показаний на частоте 14,7 ГГц была построена температурная зависимость проводимости образцов в интервале 20-90 °С. На основании полученных данных был построен график зависимости коэффициента прохождения от температуры, имеющий ярко выраженный гистерезис (рис. 9 и рис. 10).

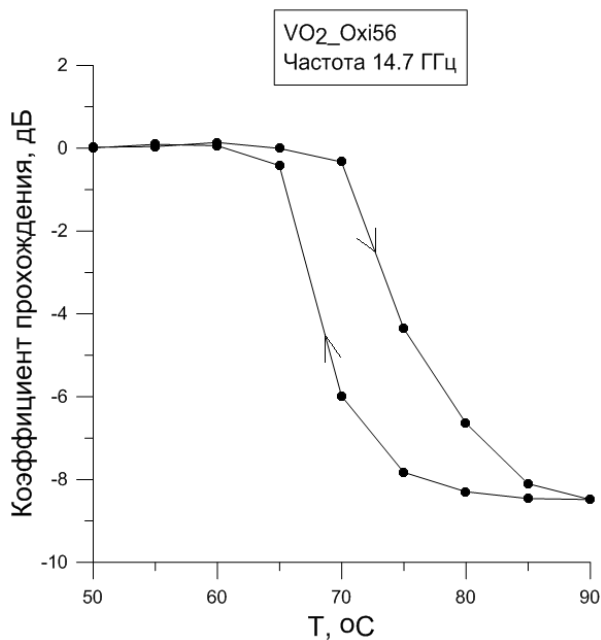


Рис. 9. Зависимость коэффициента прохождения от температуры для более тонкого образца VO_2 на трехдюймовой сапфировой подложке.

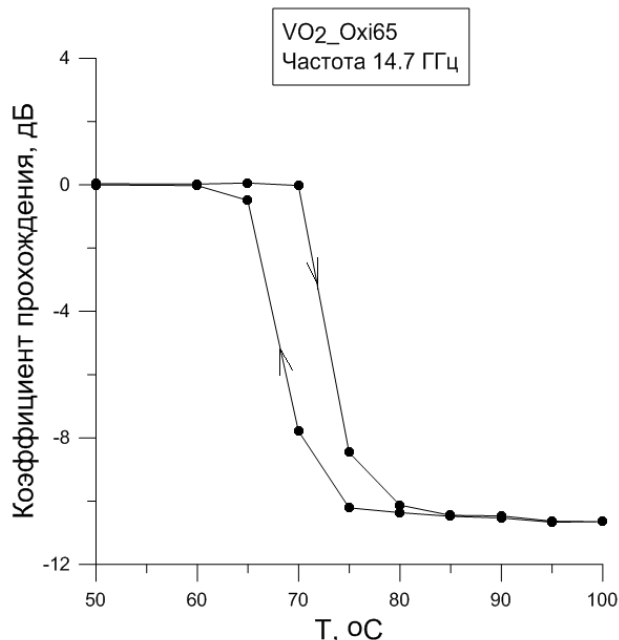


Рис. 10. Зависимость коэффициента прохождения от температуры для менее тонкого образца VO_2 на трехдюймовой сапфировой подложке.

Для проведения измерений на данном квазиоптическом стенде поперечный размер образца должен составлять не менее 200×200 мм². При меньших размерах образца не может быть гарантирована точность получаемых данных в связи с возрастанием вклада дифракционных эффектов. Поэтому описанные измерения образцов размером $38,1 \times 38,1$ мм² претендуют в большей степени на качественную, чем на количественную оценку их радиофизических свойств. Истинные значения амплитуды коэффициента прохождения находятся ниже 10 дБ, т.е. разность значений проводимости при фазовом переходе в образцах больше, чем на рисунках 9 и 10.

Заключение

В ходе работы изучен фазовый переход в пленках диоксида ванадия на металлических подложках. По результатам исследований свойств пленочных материалов сделан вывод, что нанесение на систему буферных слоев $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ приводит к лучшему порядку изменения проводимости диоксида ванадия, чем в случае системы $\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$, что связано с особенностями эпитаксиального роста пленок VO_2 . Полученные пленочные материалы демонстрируют высокие характеристики перехода металл-полупроводник (изменение сопротивления составляет 10^4 Ом). Изучена принципиальная возможность проведения фотолитографии на поверхности эпитаксиальных пленок VO_2 для получения метаматериалов. Результаты измерений радиофизических свойств пленок VO_2 на высокотемпературном квазиоптическом стенде также выявили наличие гистерезиса проводимости образцов в СВЧ диапазоне от температуры в области точки фазового перехода. Полученные пленки VO_2 могут быть рассмотрены в качестве ключевых компонентов волноводов-модуляторов ТГц- и СВЧ-излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ястребцова О.И. Преимущества использования метаматериалов в качестве подложек для микрополосковых печатных антенн // *Фундаментальные Проблемы Радиоэлектронного Приборостроения*. 2014. Vol. 14, № 5. P. 251–254.
2. Chen H.-T. et al. Active terahertz metamaterial devices // *Nature*. 2006. Vol. 444, № 7119. P. 597–600.
3. Zhou Y. Electrical switching dynamics and broadband microwave characteristics of VO₂ radio frequency devices // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113, № 18. P. 184501.
4. Givernaud J. et al. Tunable band stop filters based on Metal-Insulator Transition in vanadium dioxide thin films // *2008 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*. 2008. P. 1103–1106.
5. Subramanyam G. et al. Thermally controlled vanadium dioxide thin film microwave devices // *2013 IEEE 56th International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS)*. 2013. P. 73–76.
6. Zhi C. et al. Ultrafast and Broadband Terahertz Switching Based on Photo-Induced Phase Transition in Vanadium Dioxide Films // *Chin. Phys. Lett.* 2013. Vol. 30, № 1.
7. Makarevich A.M. et al. Low-temperature MOCVD of Epitaxial CaF₂ and SrF₂ Films // *ECS Trans.* 2009. Vol. 25, № 8. P. 525–532.
8. Makarevich A.M. et al. Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties // *J. Mater. Chem. C*. 2015. Vol. 3, № 35. P. 9197–9205.
9. Barreca D. et al. Vanadyl Precursors Used to Modify the Properties of Vanadium Oxide Thin Films Obtained by Chemical Vapor Deposition // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146, № 2. P. 551–558.
10. Takahashi Y. et al. Superconducting layer thickness dependence of magnetic relaxation property in CVD processed YGdBCO coated conductors // *Phys. C Supercond. Its Appl.* 2011. Vol. 471, № 21. P. 1025–1028.