

УДК 539.219.3:538.931

О.В. Шаміс, А.К. Орлов, І.Є. Котенко к.т.н., С.М. Волошко проф. д.ф.-м.н.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Україна

ТЕРМІЧНО-ІНДУКОВАНЕ МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ V ТА V/Ag

O.V. Shamis, A.K. Orlov, I.E. Kotenko Ph.D., S.M. Voloshko Prof. Dr

THERMALLY INDUCED MASS TRANSFER IN V AND V/Ag THIN FILMS

Тонкі плівки на основі оксидів ванадію є перспективним матеріалом для використання у сенсорній електроніці завдяки вираженій зміні фізичних властивостей при фазовому перетворенні «метал-діелектрик», що спостерігається в даних матеріалах за температур близьких до кімнатної [1,2]. Проте, з огляду на полівалентну природу ванадію і відсутність чіткого розуміння розвитку процесів окиснення, особливо на початкових стадіях, стабілізація стехіометричних оксидів ванадію є надзвичайно складним завданням. Ефективним методом покращення експлуатаційних характеристик є легування плівок оксидів ванадію сріблом, що може забезпечити подолання чинників, які стримують їх промислове використання [3,4].

Метою даної роботи є встановлення закономірностей структурних та фазових перетворень в тонких плівках V(25нм)/SiO₂(001) та масоперенесення компонентів у системі V(25нм)/Ag(25нм)/SiO₂(001) при відпалі в температурному інтервалі 400°C-600°C у вакуумі 10⁻³ Па. Також, проаналізовано вплив додаткового шару срібла на процеси окиснення ванадію в тонкоплівковому стані.

Одношарові тонкі плівки V товщиною 25 нм та двошарові композиції V(25 нм)/Ag(25 нм) отримано методом електронно-променевого осадження на підкладки з монокристалічного SiO₂(001) за кімнатної температури. Ванадій, чистотою 99,7 %, осаджувався з мішені у формі стрижня, срібло (чистота 99,99 %) – з молібденового тигля. Робочий вакуум в камері осадження становив 10⁻⁷ Па. Для проведення електроннографічних та електронномікроскопічних у якості підкладки використовувались кристали NaCl(100). Отримані зразки піддавались термічній обробці протягом 15 хв. у високому (10⁻⁷ Па) та низькому (10⁻³ Па) вакуумі за температур 400 °C, 500 °C та 600 °C.

У процесі електроннографічного дослідження *in-situ* зразки піддавались безперервному нагріву до 680 °C у вакуумі 10⁻³ Па. Рентгеноструктурний фазовий аналіз проведено за допомогою синхротронного випромінювання з використанням методу ширококутового рентгенівського розсіювання ковзаючого променя (GIWAXS), пошаровий хімічний аналіз системи V/Ag – методом мас-спектрометрії вторинних іонів. Особливості мікроструктури визначались за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії.

Для дослідження взаємної дифузії компонентів в системі V/Ag та виключення впливу кисню проведено серію відпалів у надвисокому (10⁻⁷ Па) вакуумі в аналогічному температурному інтервалі (400-600°C). Виявлено, що термічна обробка за даних умов не призводить до суттєвих структурних змін, що виключає дифузію Ag в шар V за об'ємним механізмом.

Встановлено, що відпал системи V/Ag у вакуумі 10⁻³ Па стимулює дифузію атомів срібла границями зерен ванадію до зовнішньої поверхні, що зменшує поверхневу енергію системи і в даному випадку є додатковою рушійною силою масоперенесення. Термічно індукована дифузія срібла границями зерен ванадію

уповільнює процес викривлення ґратки ванадію в результаті його окиснення, та запобігає підвищенню дефектності кристалічної структури в процесі відпалу, що має місце при термічній обробці одношарових тонких плівок.

Вплив фактору нанорозмірності проявляється в тому, що формування фаз відбувається в іншій послідовності та за інших температур ніж у масивному стані. Так, формування оксидних фаз ванадію в композиції V/Ag відбувається наступним чином:



В той час, у масивному стані за концентрації кисню 0-60% в температурному інтервалі $T_{\text{кімн}}-700$ °С оксидоутворення відбувається за схемою:



Розраховано параметри елементарної комірки на всіх стадіях структурних перетворень.

За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що при відпалі за температури 400°C середній розмір зерен ванадію та срібла збільшується в порівнянні з вихідним станом (V – 33,8 нм, Ag – 57 нм) і становить 46,4 нм та 70 нм відповідно. За температури відпалу 600 °С середній розмір зерен ванадію зменшується до 10-15 нм, а розмір зерен срібла продовжує збільшуватися і досягає 80 нм. В одношаровій плівці ванадію зменшення розміру зерен не спостерігається.

За результатами фазового, структурного та пошарового хімічного аналізу запропоновано багатостадійну модель дифузії у системі V/Ag. Припускається, що зменшення розміру зерен ванадію у двошарових композиціях порівняно із одношаровими пов'язане з дифузією атомів срібла в шар ванадію при термічній обробці у вакуумі 10^{-3} Па. Оскільки дифузія відбувається за зернограничним механізмом, цілком ймовірним є реалізація механізму дифузійно-індукованої міграції границь зерен. При реалізації масоперенесення за даною схемою заповнені атомами срібла границі зерен ванадію починають рухатися в напрямку, перпендикулярному до їх вихідного положення, залишаючи за собою леговану зону. Саме за реалізації такого механізму розмір зерен ванадію може зменшуватися.

Фазовий склад зони за рухомою границею зерна остаточно не визначений. За даними електронної мікродифракції після відпалу за температури 600 °С на малих кутах реєструється дифракційний максимум, який не відповідає ванадію та сріблу чи їх оксидам. Припускається, що поява нового рефлексу може бути пов'язаною із утворенням нової фази з великим періодом, ймовірно потрійного оксиду Ag-V-O з невідомою стехіометрією. Додатковою рушійною силою для утворення потрійних сполук можна вважати напруження, які виникають в процесі викривлення ґратки ванадію при окисненні.

Література:

1. Metal–Insulator–Transition VO₂ Switches With Temperature-Stable High / W.A. Vitale, C.F.Moldovan, M.Tamagnone, A. Paone, A.Schüler // IEEE Electron Device Lett. – 2015– №36–p.972-974.
2. VO₂ Film with High Luminous Transmittance and Infrared Modulation for Smart Windows Application / J. Zheng, S. Bao, P. Jin // Nano Energy – 2015 – №11– p.136-145.
3. Hwang H.S. Characterization of Ag-doped vanadium oxide (AgxV2O5) thin film for cathode of thin film battery / H.S. Hwang, S.H. Oh, H.S. Kim, W.I. Cho // Electrochimica Acta – 2004 – №50 – p. 485-489.
4. Hou J. Improving the contrast of top-emitting organic light-emitting diodes with alternating V2O5/Ag layers / J. Hou, S. Gao, J. Zhao, Q. Liang, J. Qin // Thin Solid Films – 2013 – №34 – p. 645–649.