



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA (11) 62706 (13) U
(51) МПК
G02F 1/015 (2006.01)

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ТЕРМОХРОМНОЇ ПЛІВКИ ДІОКСИДУ ВАНАДІЮ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ

1

(21) u201101766
(22) 15.02.2011
(24) 12.09.2011
(46) 12.09.2011, Бюл.№ 17, 2011 р.
(72) РОМАНЮК БОРИС МИКОЛАЙОВИЧ, МЕЛЬНИК ВІКТОР ПАВЛОВИЧ, ХАЦЕВИЧ ІГОР МИРОСЛАВОВИЧ, ГОЛТВЯНСЬКИЙ ЮРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ, НІКІРІН ВІКТОР АНДРІЙОВИЧ, ПОПОВ ВАЛЕНТИН ГЕОРГІЙОВИЧ, ГУДИМЕНКО ОЛЕКСАНДР ЙОСИПОВИЧ, ОБЕРЕМОК ОЛЕКСАНДР СТЕПАНОВИЧ
(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ. В.С. ЛАШКАРЬОВА НАН УКРАЇНИ

2

(57) Спосіб виготовлення термохромної плівки діоксиду ванадію, який включає нанесення на підґрунті до 200-250 °С підкладку у вакуумній камері шару аморфного оксиду ванадію і його кристалізацію шляхом термічного відпалу, який **відрізняється** тим, що шар аморфного оксиду ванадію наноситься шляхом магнетронного розпорощення ванадієвої мішені в середовищі газової суміші Ar та O₂, вміст якого складає 3-7 %, зі швидкістю напilenня 5-15 нм/хв., а термічний відпал здійснюють при температурі 300-340 °С впродовж 20-60 хв.

Корисна модель належить до оптоелектроніки і пов'язана з методами формування плівок діоксиду ванадію, які проявляють термохромні властивості.

Діоксид ванадію, завдяки існуванню зворотного переходу з напівпровідникової фази в металічну при температурі T₁ ~ 68 °С, вважається одним з найперспективніших матеріалів для термохромних покриттів, тобто для покриттів оптичне пропускання яких змінюється при зміні їх температури. Вперше фазовий перехід з напівпровідникового стану в металічний в оксиді ванадію спостерігався в 1959 р. Фазовий перехід пов'язаний з трансформацією кристалічної ґратки з моноклінної структури (в цьому стані діоксид ванадію є вузькозонним напівпровідником з шириною забороненої зони E_g=0,7 eВ) в тетрагональну при температурах, вищих T₁, коли валентна зона та зона провідності VO₂ перекриваються, і матеріал проявляє металічні властивості. Такий фазовий перехід зумовлює зміну питомого опору VO₂ на 5 порядків та зміну пропускання світла в інфрачервоній області (2-4,5 мкм) в 1000 разів. Монокристали VO₂ руйнуються при такому фазовому переході, тому практичне використання пов'язане з отриманням полікристалічних плівок діоксиду ванадію.

Для отримання полікристалічних термохромних плівок VO₂ використовується багато методів: магнетронне розпилення ванадієвої мішені в су-

міші Ar та O₂, реактивне випаровування, імпульсне лазерне розпилення, термічне випаровування, випаровування електронним чи іонним променем, осадження золь-гелю та ін. Ефективне термохромне покриття діоксиду ванадію отримують при забезпеченні виконання двох умов: 1) осадження плівки з стехіометричним складом VO₂ та 2) формування саме кристалічної фази діоксиду ванадію. Якість термохромного покриття (відмінність між оптичним пропусканням в напівпровідниковій та металічній фазі), визначається якістю кристалічної структури кристалів діоксиду ванадію - кристали більшого розміру і меншої дефектності забезпечують більш суттєву зміну оптичного пропускання внаслідок фазового переходу.

Проблемою синтезу термохромних плівок на основі діоксиду ванадію є одночасне утворення при нанесенні інших оксидів ванадію (VO, V₂O₃, V₂O₅), що суттєво ускладнює оптимізацію процесу напilenня.

У роботі [1] запропоновано спосіб формування термохромного оксиду ванадію шляхом осадження плівки з газової фази сполук органо-ванадію, таких як ванадій N-пропілат. На отриманих плівках оксиду ванадію спостерігали фазовий перехід при температурі ~68 °С. Отримане термохромне покриття перспективне для контролю пасивної сонячної енергії, оскільки воно прозоре для світла інфрачервоного діапазону при температурах нижчих 68 °С

UA (19) UA (11) 62706 (13) U

але практично не пропускає його при температурах вищих 68 °С. Термохромні плівки полікристалічного діоксиду ванадію, отримані запропонованим методом, забезпечували зміну пропускання світла з довжиною хвилі 2 мкм (в інфрачервоній області) в 8-9 разів.

Недоліками даного методу є використання легколетючих сполук орґано-ванадію (ванадій n-пропілат) та одночасне утворення в плівці при осадженні не термохромного оксиду ванадію V_2O_5 .

В роботі [2] запропоновано ориґінальний метод синтезу діоксиду ванадію, який включає в себе два етапи. Перший етап - хімічне осадження з газової фази V_2O_5 . Другий - термічний відпал при температурі 400-700 °С, 6 год., який дозволяє відновити V_2O_5 до VO_2 . Для отриманого таким чином матеріалу перехід спостерігається при температурі ~65 °С.

Основний недолік запропонованого методу необхідність повного відновлення V_2O_5 , що пов'язане зі значними затратами часу та з великими енергозатратами.

В роботі [3] запропоновано метод синтезу термохромного покриття на основі діоксиду ванадію з низькою температурою переходу. Зниження температури переходу досягається шляхом легування плівки VO_2 іонами металів, іонний радіус яких більший ніж у ванадію (ніобій, молібден, іридій, тантал або вольфрам). Таким чином отримують плівку VO_2 , для якої фазовий перехід спостерігається при температурах 45-60 °С, що суттєво нижче значення характерного для чистого монокристалу діоксиду ванадію - 68 °С. Зниження температури до величини кімнатної (25-55 °С) значно збільшує перспективи практичного використання таких термохромних покриттів.

Основний недолік даного методу полягає в існуванні кореляції між термохромними властивостями та температурою переходу: чим нижчої температури переходу вдається досягти, тим гірші термохромні властивості отриманої плівки (найкращі термохромні властивості проявляють нелеговані плівки VO_2).

В роботі [4] запропоновано метод покращення властивостей термохромного покриття на базі полікристалічного діоксиду ванадію за рахунок нанесення верхнього шару діоксиду титану. Діоксид титану виступає у якості просвітлюючого покриття і покращує термохромні властивості структури. Отримане покриття поєднує в собі властивості плівки діоксиду титану (гідрофільність, антибактеріальні властивості та поглинання ультрафіолетових променів) з термохромними властивостями діоксиду ванадію.

Одним з недоліків розробленої технології є необхідність формування двошарового покриття, що, з одного боку, зменшує пропускання такої системи, а з іншого, ускладнює процес отримання такої структури. Ще одним недоліком запропонованого методу є невелике значення термохромного ефекту - зміна оптичного пропускання в ІЧ області в 5-7 разів.

Метод формування термохромних плівок діоксиду ванадію, запропонований в [5], вибрано як найближчий аналог. В даному випадку аморфні

плівки діоксиду ванадію осаджувались на скляну підкладку шляхом розпилення мішені з спресованого порошку VO_2 електронним променем у вакуумній камері. Підкладка в процесі напилення нагрівалась до температури 250 °С. Товщина отримуваних плівок знаходилась в діапазоні 100-400 нм. Для кристалізації осаджені плівки діоксиду ванадію піддавались швидкому термічному відпалу (RTA) при температурах 350-500 °С, впродовж 10-60 с на повітрі. Для плівок, підданих термічному відпалу, на температурній залежності оптичного пропускання світла в інфрачервоній області ($\lambda=3100$ нм) спостерігався різкий перехід, температура якого збільшувалась від 55 до 75 °С зі збільшенням температури RTA-відпалу від 350 до 500 °С. Максимальний термохромний ефект (максимальна зміна оптичного пропускання) спостерігалась для плівок діоксиду ванадію, відпалених при температурі 400 °С, впродовж 20-30 с. на повітрі - оптичне пропускання світла з довжиною хвилі 3100 нм внаслідок переходу зменшувалось в 10-12 разів.

Основним недоліком даного методу є необхідність отримання товстих плівок полікристалічного VO_2 , оскільки суттєвий термохромний ефект спостерігався тільки для плівок товщиною 300 нм, а зменшення товщини плівки погіршувало термохромні властивості структури. З іншого боку, збільшення товщини плівки приводить до зменшення пропускання світла даною структурою і погіршує ефективність такої структури. Крім того, для товстих плівок (>300 нм) виникає проблема адгезії, особливо при багатократних швидких змінах температури. Ще одним недоліком запропонованого підходу є все таки невелике значення термохромного ефекту - зміна оптичного пропускання в 10-12 разів.

Задачею запропонованого способу є покращення термохромного ефекту плівок діоксиду ванадію при зменшенні їх товщини та збільшенні деградаційної стійкості в залежності від часу та кількості термічних циклів нагрів-охолодження.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що в способі виготовлення термохромної плівки оксиду ванадію, який включає нанесення на підґріт до 200-250 °С підкладку у вакуумній камері шару аморфного оксиду ванадію і його кристалізацію шляхом термічного відпалу, шар аморфного оксиду ванадію наносять шляхом магнетронного розпорошення ванадієвої мішені в середовищі газової суміші Ar та O_2 , вміст якого складає 3-7 %, зі швидкістю напилення 5-15 нм/хв., а термічний відпал здійснюють при температурі 300-340 °С впродовж 20-60 хв.

В процесі нашого дослідження плівки наносились на кремнієві та кварцові підкладки у вакуумній камері установки ВУП-5М шляхом розпилення мішені ванадію (чистоти 99,7 %) на планарному магнетроні. Для отримання плазми використовувалась Ar , вміст O_2 в якому змінювали. Режими нанесення плівок варіювались в межах:

температура підкладки	200-400 °С;
швидкість напорошення	3-25 нм/хв.;
товщина плівки	40-600 нм;
вміст кисню в робочій суміші	2-8 %;

потужність розряду магнетрона 50-250 Вт. Після нанесення частина плівки піддавалась наступним термічним відпалам на повітрі при температурах 200-400 °С, тривалістю 10-60 хв. На досліджуваних зразках проводили вимірювання поверхневого опору та пропускання у видимій та ближній ІЧ області при нагріві зразка від -10 до 105 °С. Структурні властивості зразків аналізувалися методом х-променевої дифракції. Товщина плівки визначалася з допомогою профілометра і порівнювалася з даними еліпсометрії.

В процесі дослідження впливу технологічних параметрів нанесення плівки (відсоток O_2 в суміші, тиск в камері, потужність розряду магнетрона та температура підкладки) на їх електрофізичні та оптичні властивості було встановлено, що зміна швидкості осадження плівки призводить до зміни їх питомого опору і дозволяє отримувати плівки різного стехіометричного складу: від чистого ванадію до оксиду ванадію V_2O_5 (Фіг.1). При концентраціях кисню в суміші менше 3 % плівки діоксиду ванадію складаються з оксиду ванадію при низьких швидкостях напорошення. В цих режимах незначна зміна швидкості осадження приводить до суттєвої зміни опору плівки, що значно ускладнює контроль стехіометричного складу плівки в процесі напорошення. При концентраціях O_2 в суміші більше 7 % отримуються високоомні плівки, опір яких слабо зменшується зі зміною швидкості осадження. Такі плівки мають світло-жовте забарвлення, а їх склад відповідає складу V_2O_5 . При швидкостях осадження більше 15 нм/хв. в суміші з концентрацією кисню 3-6 % осаджуються провідні плівки з включеннями чистого ванадію, а при швидкостях менше 5 нм/хв. - високоомні плівки за складом близьким до V_2O_5 . Виходячи з наведених даних, для отримання плівки VO_2 ми використовували оптимальні режими напорошення в суміші $Ag+5\% O_2$ при швидкостях 10-12 нм/хв.

Як свідчать дані дифрактометрії х-променів плівки нанесені при температурі підкладки $T_s > 400$ °С одразу після напорошення мали кристалічну структуру (Фіг.2а), а осаджені при нижчих температурах - 200-250 °С, були аморфними (Фіг.2б, нижня крива). Відпал таких аморфних плівки при температурах 300-340 °С впродовж 20-60 хв. на повітрі привів до їх кристалізації (Фіг.2б, верхня крива).

Таким чином було отримано дві серії полікристалічних плівки оксиду ванадію: 1) осаджені при температурі підкладки ≥ 400 °С, в яких одразу після напорошення спостерігалася термохромність; 2) осаджені при температурі 200-250 °С, в яких термохромний ефект спостерігався тільки після додаткової термічної обробки.

Як видно з Фіг.3а та б для обох серій плівки спостерігається різка зміна питомого опору при температурах 62-68 °С, що відповідає переходу з напівпровідникового стану в металічну фазу. Криві 1, 3 відповідають зміні питомого опору при нагріванні зразків, криві 2, 4 - при їх охолодженні. Для плівки отриманої запропонованим нами двостадійним методом зміна питомого опору значно суттєвіша (Фіг.3б) ніж для плівки отриманих при температурах підкладки більше 400 °С (Фіг.3а) і

складає майже 4 порядки. Додаткові відпали при температурах 300-400 °С на повітрі впродовж 20-60 хв. не покращують термохромні властивості та кристалічну структуру плівки отриманих при температурі підкладки ≥ 400 °С.

Для плівки синтезованих запропонованим методом характерна кардинальна відмінність спектру оптичного пропускання в інфрачервоній області при температурах нижче (20 °С) і вище (90 °С) температури фазового переходу (Фіг.4а). З температурної залежності оптичного пропускання світла ($\lambda = 2$ мкм) видно, що величина оптичного пропускання зменшується в 50 разів, температура переходу при нагріванні (крива 5) складає ~ 58 °С, а при охолодженні (крива 6) - 48 °С (Фіг.4б).

Запропонований нами спосіб дозволяє, на відміну від найближчого аналогу, отримувати термохромні плівки діоксиду ванадію малої товщини (40-150 нм), які забезпечують внаслідок фазового переходу зміну оптичного пропускання в ІЧ області в 20-50 разів. Зменшення товщини плівки, з одного боку, збільшує пропускання світла такою структурою при температурах нижчих температури переходу (покращує ефективність термохромного покриття), з іншого боку, вирішує проблему адгезії та деградації такої структури. Для плівки діоксиду ванадію невеликої товщини сили взаємодії атомів плівки з атомами кварцової підкладки виявляються суттєвішими за напруження, які виникають в плівці внаслідок невідповідності кристалічних ґраток. Тому для таких плівки спостерігаються краща адгезія ніж у випадку товстих плівки діоксиду ванадію. Як свідчать дані дифрактометрії х-променів, термохромні плівки діоксиду ванадію, отримані запропонованим нами методом, мають доволі досконалу кристалічну структуру з моноклінною кристалічною ґраткою. Аналіз розмірів кристалітів за формулою Шеррера показує, що середній розмір кристалітів складає 26 нм. Таким чином, висока досконалість кристалічної структури і разом з тим формування кристалітів невеликого розміру забезпечує для отриманих плівки поєднання хороших термохромних властивостей з деградаційною стійкістю - нанорозмірні кристаліти не руйнуються внаслідок фазового переходу з напівпровідникового стану в металічний, як це спостерігається для масивних монокристалів. Отримані нами зразки піддавались сотні разів циклам нагрів-охолодження і при цьому не спостерігалось змін їхніх властивостей. Приклад:

Плівка VO_x ($x=1,9$) осаджувалася на кварцове скло методом магнетронного розпилення мішени ванадію (99,7%). Технологічні параметри отримання:

температура підкладки	200 °С;
вміст кисню в робочій суміші	5 %;
потужність розряду магнетрона	74 Вт;
тиск в робочій камері під час напорошення	0,4 Па;
відстань від магнетрона до кварцового скла	65 мм;
швидкість напорошення	10-11 нм/хв.;
товщина плівки	105 нм.

Перед нанесенням плівки камера відкачувалася до вакууму $\sim 3 \times 10^{-4}$ Па. Після напорошення зразки

охлаждались у рабочей камере при давлении $\sim 0,2$ Па до комнатной температуры.

Отримані плівки піддавалися термічному відпалу при температурі $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 хв., на повітрі, з метою їх кристалізації та формування стехіометричного діоксиду ванадію.

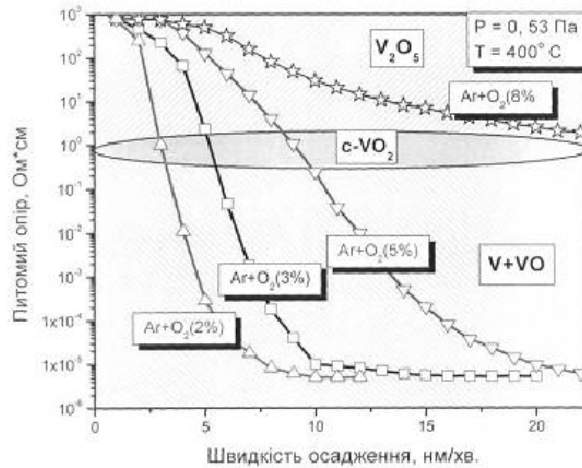
На отриманих структурах було досліджено температурні залежності питомого опору (Фіг.3б) та оптичного пропускання (Фіг.4б). Порівнюючи отримані результати з даними, наведеними в найближчому аналізі, можна сказати, що запропонований нами метод забезпечує внаслідок фазового переходу в 4-5 разів більшу зміну оптичного пропускання в інфрачервоній області. Дані дифракції x-променів свідчать про те, що синтезована плівка складається з нанокристалів діоксиду ванадію з моноклінною кристалічною структурою, якій відповідають піки від семи кристалографічних площин: (011), (-211), (-212), (220), (130), (-204) та (-302) кристалічної ґратки VO_2 (Фіг.2б, верхня крива). Вміст інших оксидів ванадію (VO , V_2O_3 , V_2O_5) незначний, оскільки на дебаєграмах відсутні піки характерні для кристалітів цих оксидів.

Отримані плівки діоксиду ванадію демонструють хорошу деградаційну стійкість. Після 200 циклів нагрів-охолодження, здійснених впродовж 300 діб, змін термохромних властивостей плівок не зафіксовано.

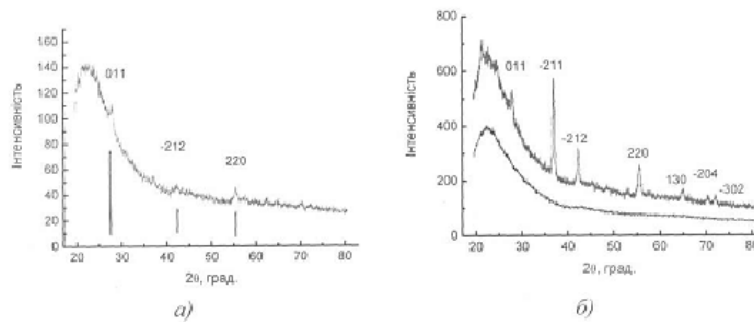
Експериментальні дані показують, що запропонований спосіб перспективний для практичного використання оскільки він не вимагає спеціалізованого обладнання, процес відпалу відбувається при нижчих температурах ніж в прототипі, забезпечує значне покращення термохромних властивостей і демонструє деградаційну стійкість плівок.

Джерела інформації:

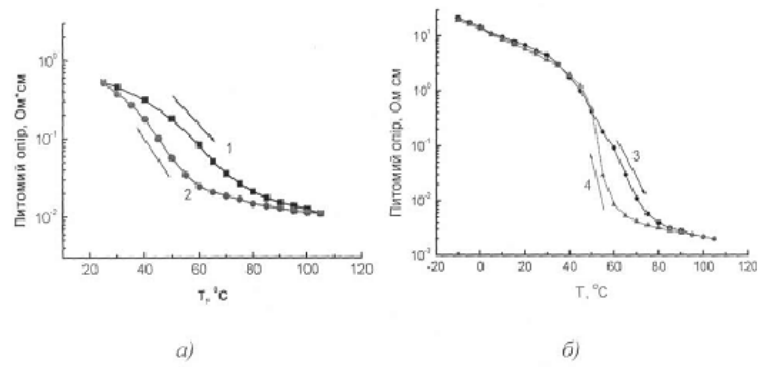
1. Патент США №US 1983/4400412
2. Marta I., Dolores G., Cefe L. Vanadium dioxide thermochromic opals grown by chemical vapour deposition. // Pure Appl. Opt. 10 (2008) 125202 (6pp)
3. Патент США №US 1983/4401690
4. Патент США №US 2003/0054177
5. M.-It. Lee, M.-G. Kim. RTA and stoichiometry effect on the thermochromism of VO_2 thin films // Thin Solid Films 286 (1996) 219-222.



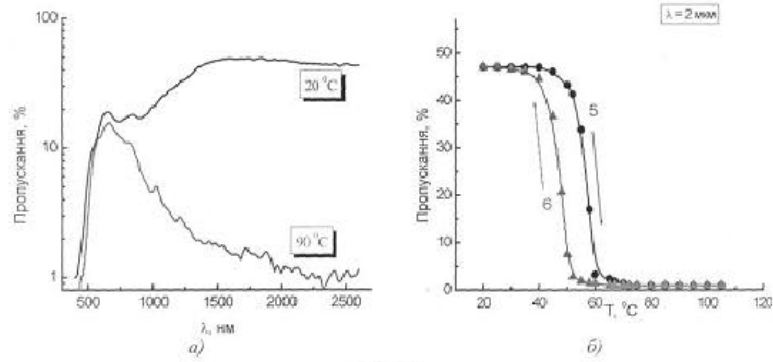
Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4