

УДК 681.7:539.216.2

## Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства пленок оксида ванадия, полученных методом реактивного магнетронного осаждения при постоянном токе

А. А. Баранов, М. С. Третьякова, С. А. Жукова, В. Е. Турков

*В работе представлены результаты исследования влияния вакуумного отжига на микроструктуру, фазовый состав и электрофизические свойства пленок  $VO_x$ , полученных методом реактивного магнетронного осаждения. Исследование кристаллической структуры и фазового состава проводилось методом рентгеноструктурного анализа в геометрии параллельного пучка. Определение электрофизических свойств пленок  $VO_x$  было проведено с помощью метода длинной линии. Было установлено, что вакуумный отжиг осажденных при комнатной температуре пленок  $VO_x$ , имеющих рентгено-аморфную структуру, сопровождается снижением содержания кислорода, приводящим к уменьшению сопротивления и ТКС с сохранением аморфной структуры при 200 °С и образованием кристаллических фаз  $VO_2$  и  $V_4O_7$  при 300 °С и 400 °С соответственно.*

PACS: 68.55.-a, 07.57.Kp, 81.15.Cd

*Ключевые слова:* неохлаждаемый, микролометр, оксид ванадия, реактивное магнетронное осаждение, метод длинной линии.

### Введение

Развитие неохлаждаемых микролометрических устройств определяется возрастающими требованиями к ИК-мониторингу. Особое внимание уделяется свойствам терморезистивного тонкопленочного материала микролометра, отвечающим за способность достижения высоких характеристик устройства. В качестве терморезистивного материала микролометров в настоящее время наиболее широко используются полупроводниковые пленки  $VO_x$  [1]. Тонкие пленки  $VO_x$  обладают высоким значением температурного коэффициента сопротивления (ТКС), низкой величиной  $1/f$ -шума, а также совместимы с КМОП-технологией и имеют хорошие пассивационные характеристики в сочетании с нитридом кремния.

Применение реактивного магнетронного [2] и ионно-лучевого осаждения [3] позволяет получать пленки  $VO_x$  с высокой однородностью при воспроизводимости процесса осаждения. Полученные пленки должны обладать стабильностью свойств при нагреве вплоть до 300 °С на протяжении проведения всех технологических процессов производства и интеграции их в конечную микроэлектромеханическую систему (МЭМС). Однако электрофизические свойства пленок оксида ванадия  $VO_x$  существенно различаются в зависимости от содержания кислорода (через параметр  $x$ ), изменение которого в зависимости от окислительно-восстановительных условий в процессе получения сопровождается формированием фаз, таких как  $V_3O_7$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_2O_5$  ( $x > 2,5$ ),  $VO_2$  ( $x = 2$ ),  $V_2O_3$ ,  $V_4O_7$ ,  $V_5O_9$ ,  $V_3O_5$  и др. ( $x < 2$ ) [4].

С целью получения стабильных свойств пленок  $VO_x$  обычно используют двухстадийный способ: осаждение пленок с последующим отжигом [5—8]. Отжиг пленок приводит к перераспределению атомов, росту зерен и изменению фазового состава в зависимости от температуры отжига и среды.

Целью данной работы являлось исследование влияния вакуумного отжига на микроструктуру, фазовый состав и электрофизические свойства пленок оксида ванадия.

Баранов Александр Александрович, инженер.  
Третьякова Мария Сергеевна, младший научный сотрудник.  
Жукова Светлана Александровна, начальник научно-технологического комплекса НИЦ нанотехнологий.  
Турков Владимир Евгеньевич, начальник НИЦ нанотехнологий – заместитель генерального директора.  
ФГУП «ЦНИИХМ им. Д. И. Менделеева».  
Россия, 115487, Москва, ул. Нагатинская, 16а.  
Тел. 8 (906) 061-44-01. E-mail: alexsoft17@mail.ru

Статья поступила в редакцию 28 июля 2016 г.

© Баранов А. А., Третьякова М. С., Жукова С. А., Турков В. Е., 2016

### Экспериментальная часть Фазовый состав и микроструктура

Микроструктура и свойства тонкопленочных материалов зависят от материала подложки [9], поэтому (с целью имитации условий формирования структуры микроболометрического пикселя) пленки  $\text{VO}_x$  осаждались согласно разработанной рецептуре, представленной в таблице, на кремниевые подложки со слоем  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , толщина которого 250 нм, с последующим вакуумным отжигом при температурах 200 °С, 300 °С, 400 °С в течение 1 ч. Отжиг пленок осуществлялся в вакуумной печи RTP-150 при давлении  $2,7 \times 10^{-1}$  Па. Толщина пленок оксида ванадия была выбрана исходя из условия совместимости поверхностного сопротивления пленок с используемой схемой считывания.

Исследование фазового состава пленок проводили с помощью рентгеноструктурного анализа в геометрии параллельного пучка. Съёмка была проведена в интервале углов  $2\theta$  от 10 до 90° с шагом  $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$  и скоростью сканирования 0,03 град/с. Угол падающего луча при съёмке составлял  $\omega = 1^\circ$ .

Из представленной на рис. 1 дифрактограммы видно, что осажденные при комнатной темпе-

ратуре пленки имеют рентгено-аморфную структуру, которая сохраняется после проведения вакуумного отжига при 200 °С. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 300 °С сопровождается образованием кристаллитов фазы  $\text{VO}_2$  (М) с самым интенсивным пиком при 27,85°, а при отжиге до 400 °С — формированием фазы Магнели  $\text{V}_4\text{O}_7$  ( $x < 2$ ), свидетельствующим о снижении содержания кислорода в составе пленок.

Таблица

Условия получения пленок  $\text{VO}_x$ 

Технологические параметры	Условия
Температура подложки, °С	25
Поток $\text{O}_2$ , sccm	8,2
Поток Ar, sccm	200
Мощность, Вт	300
Состав мишени	99,99 % V
Толщина пленки, нм	200

Области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов, определенные по уширению отражений 110 (в случае  $\text{VO}_2$ ) и 1-20 (в случае  $\text{V}_4\text{O}_7$ ) без учета возможных напряжений составили 16 нм и 8 нм соответственно.

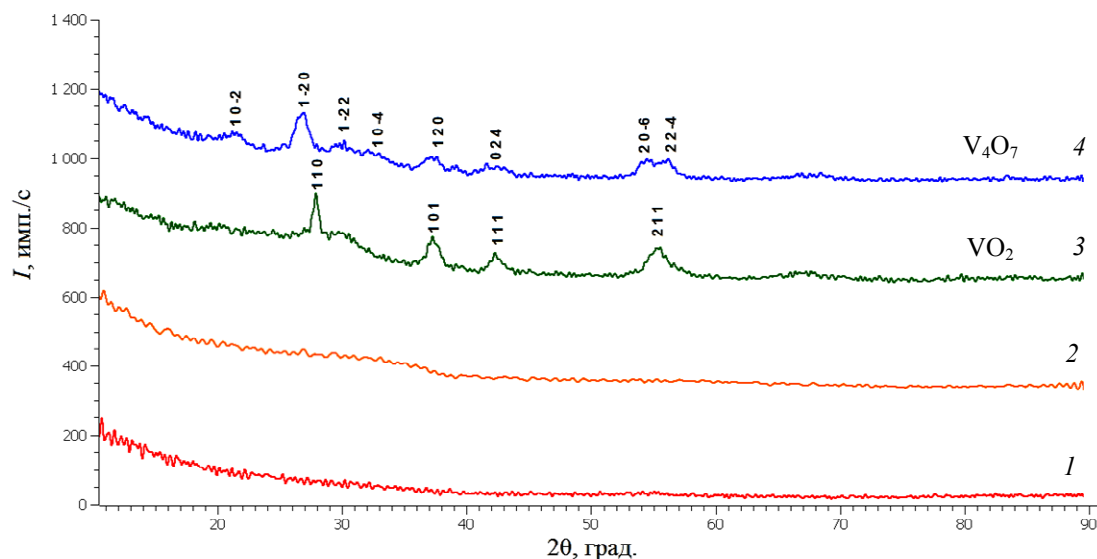


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок оксида ванадия: 1 — без отжига, 2 — отжиг при температуре 200 °С, 3 — отжиг при температуре 300 °С, 4 — отжиг при температуре 400 °С. Дифрактограммы смещены относительно друг друга на 300 имп/с.

### Электрофизические свойства

Определение поверхностного сопротивления пленок в интервале температур 25—70 °С производилось методом длинной линии [10], позволяющим определить вклад переходного контактного сопротивления. Для этого на кремниевой подложке с промежуточным слоем  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ , обеспечивающим электрическую изоляцию и имитирующим мембрану микроболометра, была сформирована

тестовая структура, состоящая из последовательно расположенных контактных NiCr-площадок  $250 \times 5000$  мкм с различной величиной зазора между ними (200 мкм, 300 мкм, 500 мкм, 700 мкм) и осажденной полупроводниковой пленки  $\text{VO}_x$ . Измерения сопротивления проводились на зондовой станции Cascade Microtech PM5, причем в качестве измерительной части использовался прецизионный мультиметр Rigol DM3068.

Поверхностное сопротивление пленок  $VO_x$  было определено путем построения зависимости сопротивления между контактными площадками  $R$  от величины зазора между ними  $Z$ , пример которой представлен на рис. 2.

Экспериментальные данные зависимости  $R - Z$ , описываются выражением, имеющим следующий вид:

$$R = \frac{R_{\text{пов.}} Z}{W} + 2R_k, \quad (1)$$

где  $R_{\text{пов.}}$  — поверхностное сопротивление пленки  $VO_x$ ,  $R_k$  — контактное сопротивление,  $W$  — длина контактной площадки.

Таким образом, пересечение зависимости  $R - Z$  с осью ординат будет соответствовать значению  $2R_k$ , а угол наклона зависимости — значению  $R_{\text{пов.}}/W$ . Контактное сопротивление  $R_k$  составило 0,4 % от измеряемого поверхностного сопротивления.

Поверхностное сопротивление пленок, осажденных при комнатной температуре, составляющее 190 кОм/кв, снижается на 30 %, 40 % и 99,9 % после проведения вакуумного отжига в течение 1 ч при 200 °С, 300 °С и 400 °С соответственно. Однако дальнейшая выдержка пленок при указанных значениях температуры приводит к падению сопротивления лишь на 2 % в час. Подобное поведение сопротивления пленок может быть объяснено снижением доли кислорода преимущественно в приповерхностных слоях пленки и малым коэффициентом диффузии кислорода из нижних слоев.

Зависимость сопротивления полупроводниковых материалов от температуры имеет экспоненциальный вид, поэтому для определения температурного коэффициента сопротивления пленок  $VO_x$  была проведена линеаризация полученной зависимости  $R_{\text{пов.}} - T$ . Представив численное значение сопротивления в логарифмическом масштабе, функциональная зависимость  $\ln(R_{\text{пов.}}) - T$  будет иметь линейный вид, как показано на рис. 3.

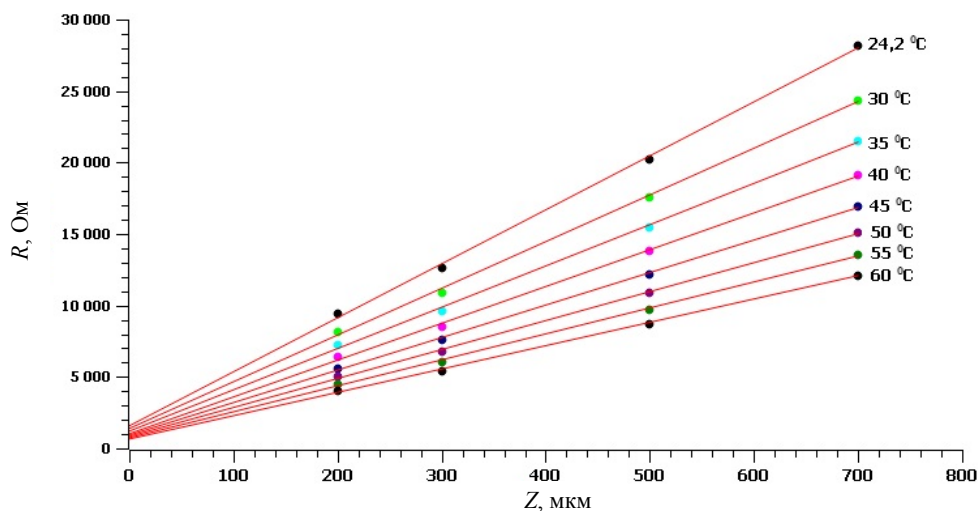


Рис. 2. Зависимость сопротивления между контактными площадками от величины зазора между ними для пленок  $VO_x$  (без отжига) при различных значениях температуры.

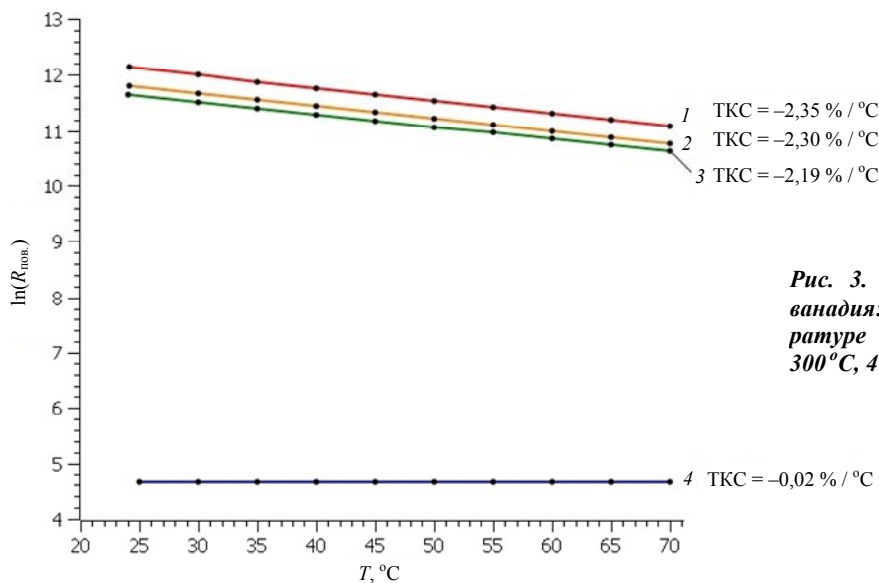


Рис. 3. Зависимость  $\ln(R_{\text{пов.}}) - T$  пленок оксида ванадия: 1 — без отжига, 2 — отжиг при температуре 200 °С, 3 — отжиг при температуре 300 °С, 4 — отжиг при температуре 400 °С.

Для расчета температурного коэффициента сопротивления было использовано выражение

$$\alpha = \frac{d(\ln R_{\text{пов.}})}{dT}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — температурный коэффициент сопротивления,  $R_{\text{пов.}}$  — поверхностное сопротивление,  $T$  — температура.

Как видно из рис. 3, осажденные при комнатной температуре пленки обладают самым высоким значением ТКС, а именно,  $-2,35 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ . ТКС пленок падает с уменьшением сопротивления и достигает минимального значения  $-0,02 \text{ \%}/^\circ\text{C}$  при образовании фазы  $\text{V}_4\text{O}_7$ . Формирование фазы  $\text{VO}_2$  при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , претерпевающей фазовый переход полупроводник—металл в области  $68 \text{ }^\circ\text{C}$  не сказывается на виде зависимости  $\ln(R_{\text{пов.}}) - T$ , что может быть интерпретировано как свидетельство небольшого содержания данной фазы в составе пленок.

### Заключение

В работе методом реактивного магнетронного осаждения при комнатной температуре были получены пленки  $\text{VO}_x$ , имеющие рентгено-аморфную структуру с величиной ТКС на уровне  $-2,35 \text{ \%}/^\circ\text{C}$  и поверхностным сопротивлением  $190 \text{ кОм/кв}$ .

Вакуумный отжиг пленок сопровождается снижением содержания кислорода, приводящим к уменьшению сопротивления и ТКС с сохранением

аморфной структуры при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  и образованием кристаллических фаз  $\text{VO}_2$  и  $\text{V}_4\text{O}_7$  при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно.

Низкотемпературный вакуумный отжиг пленок  $\text{VO}_x$  в восстановительных условиях в интервале  $200\text{—}300 \text{ }^\circ\text{C}$  может быть использован с целью удаления «слабосвязанного» поверхностного кислорода перед проведением последующих производственных операций, не приводя к существенному снижению ТКС.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Rogalski A. // *Infrared Physics & Technology*. 2011. Vol. 54. P. 136.
2. Жукова С. А., Обижаев Д. Ю., Турков В. Е., Рускин Д. Д., Кудрявцев П. Н., Четверов Ю. С. // *Нано- и микро-системная техника*. 2014. Т. 166. № 5. С. 41.
3. Алиев В. Ш., Демьяненко М. А., Есаев Д. Г., Марчишин И. В., Овсяк В. Н., Фомин Б. И. // *Успехи прикладной физики*. 2013. Т. 1. № 4. С. 471.
4. Kang Youn-Bae // *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. Vol. 32. P. 3187.
5. Venkatasubramanian Chandrasekaran A., Cabarcos Orlando M., Allara David L., Horn Mark W., S. Ashok // *Journal of Vacuum Science & Technology*. 2009. Vol. 27. P. 956.
6. Goltvyanskiy Yu., Khatsevych I., Kuchuk A., Kladko V., Melnik V., Lytvyn P., Nikirin V., Romanyuk B. // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 564. P. 179.
7. Öksüzöğlü Ramis Mustafa, Bilgiç Pınar, Yıldırım Mustafa, Deniz Okan // *Optics & Laser Technology*. 2013. Vol. 48. P. 102.
8. Wang Y. L., Li M. C., Zhao L. C. // *Surface Review and Letters*. 2008. Vol. 15. P. 59.
9. Sami Franssila, *Introduction to Microfabrication* — Singapore: Wiley, 2010.
10. Schroder D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization* — New Jersey: Wiley-IEEE Press, 2006.

## Influence of vacuum annealing on electrical properties of vanadium oxide thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering

A. A. Baranov, M. S. Tretyakova, S. A. Zhukova, and V. E. Turkov

FSUE “TsNIIKhM”  
16a Nagatinskaya st., Moscow, 115487, Russia  
E-mail: alexsoft17@mail.ru

Received July 28, 2016

*Consideration is given to results of the investigation of the influence of vacuum annealing on structure, phase composition and electrical properties of vanadium oxide thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering. Structural properties of  $\text{VO}_x$  thin films has been investigated by Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD). The transmission line method was used to determine sheet resistance, contact resistance and TCR of the thin films. GIXRD test indicates that room temperature deposited films*

*are amorphous. It was found that sheet resistance and TCR of the thin films decrease with increasing annealing temperature due to the reduction of the oxygen content in films during the annealing process. The vacuum annealing at 300 °C and 400 °C induces formation of VO<sub>2</sub> and V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, respectively.*

PACS: 68.55.-a, 07.57.Kp, 81.15.Cd

*Keywords:* uncooled, microbolometer, vanadium oxide, reactive DC magnetron sputtering, transmission line method, vacuum annealing.

#### REFERENCES

1. A. Rogalski, *Infrared Physics & Technology* **54**, 136 (2011).
2. S. A. Zhukova, D. Yu. Obizhaev, V. E. Turkov, D. D. Riskin, P. N. Kudryavcev, and Yu. S. Chetverov, *Nano- i Mikr. Tekh.* **166**, 41 (2014).
3. V. Sh. Aliev, M. A. Dem'yanenko, D. G. Esaev, I. V. Marchishin, V. N. Ovsyuk, B. I. Fomin. *Usp. Prikl. Fiz.* **1**, 471 (2013).
4. Youn-Bae Kang, *Journal of the European Ceramic Society.* **3**, 3187 (2012).
5. A. Chandrasekaran Venkatasubramanian, Orlando M. Cabarcos, David L. Allara, Mark W. Horn and S. Ashok. *J. Vac. Sci. Technol.* **27**, 956 (2009).
6. Yu. Goltvyanskyi, I. Khatsevych, A. Kuchuk, V. Kladko, V. Melnik, P. Lytvyn, V. Nikirin, and B. Romanyuk. *Thin Solid Films.* **564**, 179 (2014).
7. Ramis Mustafa Öksüzöğlü, Pınar Bilgiç, Mustafa Yıldırım, and Okan Deniz *Optics & Laser Technology* **48**, 102 (2013).
8. Y. L. Wang, M. C. Li and L. C. Zhao. *Surface Review and Letters* **15**, 59 (2008).
9. Sami Franssila, *Introduction to Microfabrication* (Wiley, Singapore, 2010).
10. D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* (Wiley-IEEE Press, New Jersey, 2006).