

УДК 66.017

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ОКИСНОВАНАДИЕВЫХ ПЛЕНОК

Иванов В.И.

*ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения», Хабаровск,
e-mail: ivanov@festu.khv.ru*

Оксиды ванадия относятся к средам с термоиндуцированным фазовым переходом полупроводник – металл. При нагревании в области фазового перехода полупроводник переходит в металлическое состояние и при этом меняет свои оптические свойства. В ряде работ продемонстрировано использование двуокиси ванадия для записи оптической информации и динамической голографии. В данной работе исследованы возможности технологического управления свойствами окиснованадиевых пленок для оптимизации их нелинейно-оптических характеристик. Исследовались окиснованадиевые пленки, полученные вакуумным напылением и методом пиролиза ацетилацетоната ванадила. Экспериментальное определение параметров пленок проводилось по зависимостям френелевского коэффициента отражения и электропроводности от температуры. Полученные результаты показывают, что варьированием технологических условий получения окиснованадиевых пленок, можно существенно изменять параметры пленок и тем самым оптических характеристик среды. Наибольшей нелинейностью при этом характеризуются пиролитические пленки двуокиси ванадия.

Ключевые слова: диоксид ванадия, пиролиз, фазовый переход металл – полупроводник, голографическая чувствительность

TECHNOLOGICAL MANAGEMENT OF OPTICAL PROPERTIES OF OXIDE VANADIUM FILMS

Ivanov V.I.

Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, e-mail: ivanov@festu.khv.ru

Vanadium oxides belong to materials with thermoinduced semiconductor-metal phase transition. When heated in the field of phase transition the semiconductor goes into metal state and then it changes its optical properties. In a number of works it was illustrated the use of vanadium dioxide for optical information recording and dynamic holography. In this work the capabilities of technological management by the properties of vanadium oxides films are investigated for optimizing their nonlinear optical properties. Vanadium oxides films are studied obtained by pyrolysis of vanadyl acetylacetonate and vacuum deposition. Experimental determination of parameters of films was carried out by measuring the dependencies of reflectivity and conductivity with temperature. The results show that the variation of technological conditions of making vanadium oxide films, you can significantly change the parameters of the films and thus their optical performance. The most non-linearity was in the pyrolytic vanadium dioxide films.

Keywords: vanadium dioxide, pyrolysis, metal-semiconductor phase transition, holographic sensitivity

Наногетерогенные среды (НГС) широко используются для записи оптической информации и в динамической голографии [7, 9]. В общем случае НГС состоит из дисперсионной среды (матрицы) и дисперсной фазы (наночастиц), включающей одну или несколько компонент. Изменение оптических свойств НГС под действием излучения может быть обусловлено модуляцией показателя преломления, коэффициента поглощения или экстинкции (рассеяния). Можно выделить концентрационные механизмы нелинейности среды, в которых в результате светоиндуцированных эффектов происходит изменение концентрации наночастиц. Такими примерами в жидкофазных средах являются электрострикционный [4–6] и термодиффузионный [8, 12, 13] эффекты. К отдельному классу относятся НГС со статическими неоднородностями, в которых и матрица и дисперсная фаза находятся в твердом состоянии [10]. К последнему

классу относятся в том числе среды с термоиндуцированным фазовым переходом полупроводник – металл (ФППМ), который, в частности, наблюдается в окислах ванадия [2]. При ФППМ полупроводник переходит в металлическое состояние и при этом меняет свои оптические свойства [2, 3]. В ряде работ продемонстрировано использование VO_2 для записи оптической информации, в динамической голографии [2].

Целью данной работы являлось изучение возможностей технологического управления свойствами окиснованадиевых пленок для оптимизации их нелинейно-оптических характеристик. В работе исследовались окиснованадиевые пленки, характеризующиеся размытым фазовым переходом полупроводник – металл вблизи температуры 65 °С.

Модель нелинейно-оптической среды

В окрестности ФППМ двуокись ванадия характеризуется достаточно большим по-

глошением ($\alpha \approx 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для $\lambda \approx 10 \text{ мкм}$ [2]), поэтому нелинейное взаимодействие волн эффективно лишь в тонких пленках с толщиной $d \ll \lambda$, что естественным образом приводит к схеме записи динамических голограмм на поверхности среды. В последнем случае динамическая голограмма представляет собой решетку амплитудного френелевского коэффициента отражения ρ (при условии, что оптические характеристики поверхности раздела двух сред могут изменяться под действием падающего излучения). Механизмы «поверхностной» нелинейности могут быть различными, однако все их можно описать, используя зависимость комплексного амплитудного коэффициента отражения ρ от интенсивности $I(r) = |E(r)|^2$ падающего излучения [1, 9]:

$$\rho(I) = \rho(I_0) + (\partial\rho / \partial I)\delta I, \quad (1)$$

где I_0 – среднее значение интенсивности излучения, $\rho = E_{\text{отр}}(x, y) / E_{\text{пад}}(x, y)$, r – радиус-вектор в плоскости раздела сред (x, y) , $\beta = (\partial\rho / \partial I)$ – коэффициент поверхностной нелинейности.

Для термоиндуцированного фазового перехода коэффициент нелинейности определяется параметром

$$\beta = (\partial R / \partial T)(\partial T / \partial I) / 2R_0^{0.5}, \quad (2)$$

где T – температура поверхности среды, R_f^0 – френелевский коэффициент отражения по интенсивности. Из (2) видно, что величина чувствительности определяется величиной перепада (скачка) коэффициента отражения при изменении температуры в области ФППМ [11].

В двуокиси ванадия обратимый термоиндуцированный ФППМ характеризуется скачком электропроводности в 10^2 – 10^5 раз и скачком френелевского коэффициента отражения (для $\lambda = 10 \text{ мкм}$) $\Delta R_f = 60$ – 80% [2]. Оптические параметры связаны с электрофизическими характеристиками образцов. Для установления этой связи исследовались зависимости коэффициента отражения R_f излучения (длина волны излучения $10,6 \text{ мкм}$) и сопротивления (в планарной геометрии) образцов от температуры в окрестности ФППМ. Измерения проводились для пленок двуокиси ванадия, полученных с использованием различных технологий и на разных подложках.

В пленках двуокиси ванадия ФППМ обычно значительно размыт по температуре. На рис. 1 показано изменение коэффициента отражения ΔR поликристаллической пленки VO_2 толщиной $1000 \pm \text{Å}$ для длины волны света $0,45 \text{ мкм}$ и угла падения 11° при нагревании в окрестности ФП [2]. Для

сравнения приведена также температурная зависимость ΔR для монокристалла. Размытие ФП в пленке было интерпретировано в [2] с сосуществованием полупроводниковой и металлической фаз, которое является следствием того, что в окислах ванадия происходит ФП 1-го рода и каждая из фаз может независимо существовать по обе стороны от точки ФП.

Обычно предполагается, что наиболее вероятной причиной сосуществования двух фаз при данной температуре является наличие механических напряжений и в особенности неоднородностей по составу, которые могут довольно значительно изменять температуру ФП.

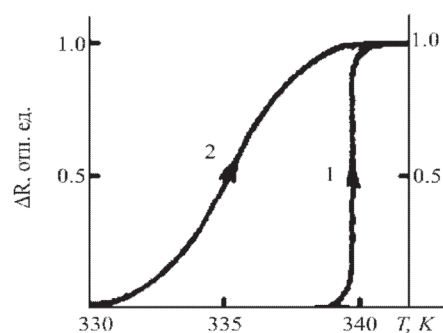


Рис. 1. Изменение коэффициента отражения ΔR с температурой: 1 – монокристалл; 2 – пленка [2]

Причина такого отличия заключается в том, что петля гистерезиса пленки VO_2 складывается из элементарных петель гистерезиса отдельных кристаллитов, из которых состоит пленка [2]. Положение на шкале температур и ширины элементарных петель различны для различных кристаллитов. Поэтому гистерезисные явления в пленке описываются функцией распределения кристаллитов по значениям температур ФП в них и функцией распределения кристаллитов по величинам температурных отступлений от t_c , необходимых для того, чтобы ФП и в данном кристаллите совершился. Отсюда следует, что ширина суммарной петли пленки VO_2 определяется ширинами элементарных петель кристаллитов, соответствующих максимуму распределения элементарных петель по их ширинам, протяженность ветвей суммарной петли по температуре определяется шириной распределения элементарных петель по температурам t_c , положение ветвей суммарной петли на температурной шкале определяется температурным положением максимума этого распределения. В этой модели предполагается, что каждое зерно-кристаллит

пленки обладает одной присущей ему элементарной петлей термического гистерезиса и что элементарные петли отдельных кристаллитов пленки «вертикальны» по температуре [2].

На температуру ФП и форму петли температурного гистерезиса оказывает также влияние наличие примесей в VO_2 и избыток или недостаток кислорода в пленке по сравнению со стехиометрией. Отклонение содержания кислорода в пленке от стехиометрического как в большую, так и в меньшую сторону приводит к расширению температурного интервала ФП.

Пленки VO_2 получались напылением с помощью вакуумно-напылительной установки РР-601 при давлении 10^{-4} мм рт. ст. Затем пленки на подложках помещались в муфельную печь и окислялись в атмосфере при различных температурах. Хотя окиснованадиевая пленка после окисления содержит VO_2 с нарушенной стехиометрией и окислы ряда Магнели [2], в дальнейшем будем пользоваться названием «пленка VO_2 ».

Наряду с пленками VO_2 , полученными вакуумным напылением, были исследованы пленки VO_2 , полученные в результате пиролиза ацетилацетоната ванадила [3].

Экспериментальное определение параметров ФППМ проводилось по зависимостям френелевского коэффициента отражения и электропроводности от температуры. Коэффициент отражения измерялся для углов падения излучения, близких к нормальному. Электропроводность пленок исследовалась в планарной геометрии, контактные электроды наносились вакуумным напылением металла. Нагрев производился как излучением CO_2 -лазера, так и независимым способом.

Поскольку максимум фоточувствительности соответствует максимуму перепада коэффициента отражения ΔR , то эта величина может являться критерием отбора. Поэтому представляет интерес связь между ΔR и скачком электропроводности при фазовом переходе (ФП). Необходимые для этого данные можно получить из температурной зависимости сопротивления и коэффициента отражения на длине волны 10,6 мкм пленок VO_2 . Такие зависимости измерялись как для пиролитических пленок, так и для напыленных, а затем сравнивались. В качестве подложек использовались ситалл, стекло и сапфир. Результаты измерений для пиролитических пленок показаны в таблице.

Наибольший интерес представляют образцы № 1, 2, 3, 7, 8, для которых ΔR колеблется от 57 до 66%. Характерным для этих образцов является большое сопротивление в полупроводниковой фазе (от десятков кОм до МОм) и увеличение электропроводности при нагреве на 2–3 порядка. На основании имеющихся данных о толщине пленок VO_2 можно сказать, что оптимальная величина $d = 0,2-0,3$ мкм. Поэтому для экспресс-отбора пленок VO_2 достаточно измерение сопротивления в полупроводниковой и металлической фазах. У пиролитических пленок VO_2 характерной особенностью является наличие минимума в коэффициенте отражения вблизи ФП полупроводник – металл. В [2] эта особенность объясняется сосуществованием металлической и полупроводниковой фаз.

На рис. 2 показаны зависимости максимального изменения коэффициента отражения при ФППМ от толщины пленки и величины скачка электропроводности.

Параметры пиролитических пленок VO_2 при ФП полупроводник – металл

Образец	Толщина пленки δ , мкм	Оптические свойства для $\lambda = 10,6$ мкм		Электрические свойства		Исходный материал
		$\Delta R, \%$	$t_n, ^\circ\text{C}$	$\lg R_s - \lg R_m$	$t_n, ^\circ\text{C}$	
1	$\Delta = 0,1-0,3$	65	65	2	65	ацетонат ванадила
2	//–//	57	60	2	60	-->--
3	//–//	66	64	3	61	тетрабут-оксид ванадия (возможно появление V_2O_3)
4	//–//	13	64	1	63	
5	//–//	32	66	1,7	66	
6	$\delta = 0,45$	26	57	1,7	54	триэтил-ванадат
7	$\delta = 0,2$	65	72	3	64	-->--
8	–	57	63	2	60	-->--
9	–	28	63	1,5	63	Бис (диметиламид) ванадий-дитрет-бутоксид

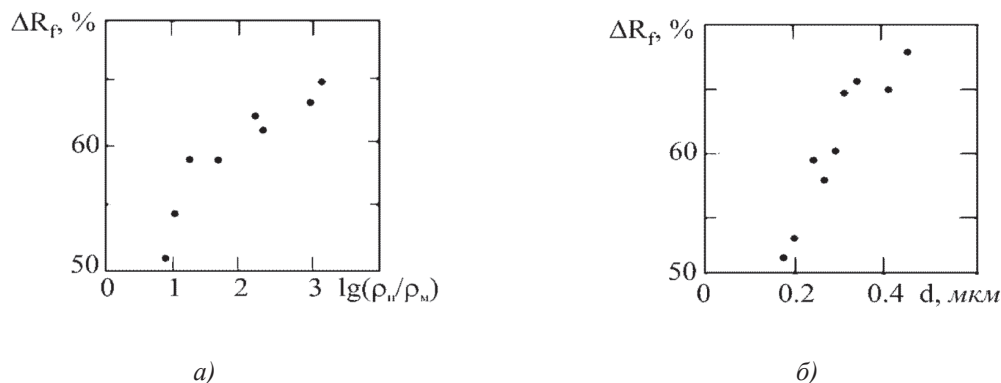


Рис. 2. Зависимость изменения коэффициента френелевского отражения ΔR_f при ФППМ от: а) – скачка электропроводности; б) – толщины пленки

Видно, что параметр поверхностной нелинейности достигает максимума в толстых образцах VO_2 . Линейная связь между ΔR_f и скачком электропроводности обусловлена, по-видимому, одинаковой их зависимостью от степени чистоты пленки VO_2 (количества неокисленного ванадия, примесей, других окислов ванадия). Увеличение скачка отражения ΔR при ФППМ с ростом толщины пленки VO_2 коррелирует с увеличением размера кристаллитов.

Заключение

Полученные результаты показывают, что варьированием технологических условий получения окиснованадиевых пленок можно существенно изменять параметры распределения элементарных петель ФППМ микрокристаллитов и тем самым оптических характеристик среды. Наибольшей нелинейностью при этом характеризуются пиролитические пленки двуокиси ванадия.

Применение двуокиси ванадия можно расширить, используя гетерогенную среду, состоящую из диэлектрической матрицы (например, прозрачного в ИК области спектра фторопласта) и микрочастиц (с объемом дисперсной фазы Φ_0) среды с ФППМ. Данная среда позволяет реализовывать объемные голограммы (при $\Phi_0 \ll 1$), что невозможно для чистого VO_2 из-за большого коэффициента поглощения. Такие среды экспериментально реализованы в [14], там же описаны их оптические свойства в спектральном интервале 0,4–11 мкм и представлены результаты численного расчета дифракционной эффективности композитных пленок с наночастицами VO_2 . Диапазон технологического управления такими средами является гораздо более широким, что

значительно расширяет область применения таких сред [15].

Список литературы

1. Брюханова Т.Н. Пространственно-временные характеристики термооптической рельефографии / Т.Н. Брюханова, Г.Д. Иванова, А.А. Кузин, Н.Н. Рекунова // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 8–2. – С. 243–246.
2. Бугаев А.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение / А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. – Л.: Наука. Ленинград. отд. – 1979. – 220 с.
3. Иванов В.И. Голографическая чувствительность наногетерогенной среды с размытым фазовым переходом / В.И. Иванов, С.Р. Симаков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 216–219.
4. Иванов В.И. Динамические голограммы в микрогетерогенных жидкофазных средах / В.И. Иванов, А.И. Ливашвили, А.И. Лобов, С.Р. Симаков // *Оптический журнал*. – 2004. – № 9. – С. 26–27.
5. Иванов В.И. Микрогетерогенные среды для динамической голографии / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова, С.И. Киришина, А.В. Мяготин // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 12–12. – С. 2580–2583.
6. Иванов В.И. Нанодисперсные среды для динамической голографии / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова и др. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2015. – Т. 58, № 11–3. – С. 153–156.
7. Иванов В.И. Перспективные среды для динамической голографии / В.И. Иванов, Ю.М. Карпец // *Вестник ДВО РАН*. – 2003. – № 1. – С. 93–97.
8. Иванов В.И. Термодиффузионный механизм записи амплитудных динамических голограмм в двухкомпонентной среде / В.И. Иванов, К.Н. Окишев // *Письма в «Журнал технической физики»*. – 2006. – Т. 32, № 22. – С. 22–25.
9. Иванов В.И. Термоиндуцированные механизмы записи динамических голограмм: монография / В.И. Иванов. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 142 с.
10. Иванов В.И. Фотоиндуцированные изменения оптических констант в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / В.И. Иванов, С.Р. Симаков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В. М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 116–121.

11. Иванов В.И. Характеристики нелинейного отражения при обращении волнового фронта излучения поверхностью / В.И. Иванов, А.И. Илларионов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 1997. – № 6. – С. 69–71.

12. Иванова Г.Д. Динамические голограммы в жидкофазной дисперсной среде / Г.Д. Иванова, С.И. Кирюшина, А.В. Мяготин // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9–10. – С. 2164–2168.

13. Иванова Г.Д. Динамические голограммы в наносuspензии / Г.Д. Иванова, С.И. Кирюшина, А.В. Мяготин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В. М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 122–125.

14. Остросаблина А.А. Нелинейно-оптические свойства толстых композитных сред с наночастицами диоксида ванадия. I. Самодифракция излучения видимого и ближнего ИК диапазона / А.А. Остросаблина, А.И. Сидоров // Оптический журнал. – 2005. – Т. 72. – № 7. – С. 36–41.

15. Ivanov V.I. Efficiency and dynamic range of nonlinear reflection of a four-wavelength mixture of radiation / V.I. Ivanov, S.R. Simakov // Russian Physics Journal, 2001. – Vol. 44. – № 1. – P. 117–118.

References

1. Brjuhanova T.N. Prostranstvenno-vremennye karakteristiki termoopticheskoj relefografii / T.N. Brjuhanova, G.D. Ivanova, A.A. Kuzin, N.N. Rekunova // Fundamentalnye issledovaniya. 2015. no. 8–2. pp. 243–246.

2. Bugaev A.A. Fazovyy pererod metall-poluprovodnik i ego primenenie/ A.A. Bugaev, B.P. Zaharchenja, F.A. Chudnovskij. L.: Nauka. Leningrad. otd. 1979. 220 p.

3. Ivanov V.I. Golograficheskaja chuvstvitel'nost' nanogeterogennoj sredy s razmytym fazovym pererodom / V.I. Ivanov, S.R. Simakov // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov, mezhvuz. sb. nauch. tr. / pod obshhej redakciej V.M. Samsonova, N.Ju. Sdobnjakova. Tver: Tver. gos. un-t, 2015. Vyp. 7. pp. 216–219.

4. Ivanov V.I. Dinamicheskie gologrammy v mikroheterogen'nyh zhidkofaznyh sredah / V.I. Ivanov, A.I. Livashvili, A.I. Lobov, S.R. Simakov // Opticheskij zhurnal. 2004. no. 9. pp. 26–27.

5. Ivanov V.I. Mikroheterogen'nye sredy dlja dinamicheskoj golografii / V.I. Ivanov, G.D. Ivanova, S.I. Kirjushina, A.V.

Mjagotin // Fundamentalnye issledovaniya. 2014. no. 12–12. pp. 2580–2583.

6. Ivanov V.I. Nanodispersnye sredy dlja dinamicheskoj golografii / V.I. Ivanov, G.D. Ivanova i dr. // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika. 2015. T. 58, no. 11–3. pp. 153–156.

7. Ivanov V.I. Perspektivnye sredy dlja dinamicheskoj golografii / V.I. Ivanov, Ju.M. Karpec // Vestnik DVO RAN. 2003. no. 1. pp. 93–97.

8. Ivanov V.I. Termodiffuzionnyj mehanizm zapisi amplitudnyh dinamicheskikh gologramm v dvuhkomponentnoj sredе / V.I. Ivanov, K.N. Okishev // Pisma v «Zhurnal tehnicheckoj fiziki». 2006. T. 32, no. 22. pp. 22–25.

9. Ivanov V.I. Termodifuzionnyj mehanizmy zapisi dinamicheskikh gologramm: monografija / V.I. Ivanov. Vladivostok: Dalnauka, 2006. 142 p.

10. Ivanov V.I. Fotoinducirovannye izmeneniya opticheskikh konstant v halkogenidnyh stekloobraznyh poluprovodnikah / V.I. Ivanov, S.R. Simakov // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov, mezhvuz. sb. nauch. tr. / pod obshhej redakciej V. M. Samsonova, N.Ju. Sdobnjakova. Tver: Tver. gos. un-t, 2014. Vyp. 6. pp. 116–121.

11. Ivanov V.I. Harakteristiki nelinejnogo otrazhenija pri obrashhenii volnovogo fronta izlucheniya poverhnostju / V.I. Ivanov, A.I. Illarionov // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika. 1997. no. 6. pp. 69–71.

12. Ivanova G.D. Dinamicheskie gologrammy v zhidkofaznoj dispersnoj sredе / G.D. Ivanova, S.I. Kirjushina, A.V. Mjagotin // Fundamentalnye issledovaniya. 2014. no. 9–10. pp. 2164–2168.

13. Ivanova G.D. Dinamicheskie gologrammy v наносuspензии / G.D. Ivanova, S.I. Kirjushina, A.V. Mjagotin // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov, mezhvuz. sb. nauch. tr. / pod obshhej redakciej V.M. Samsonova, N.Ju. Sdobnjakova. Tver: Tver. gos. un-t, 2014. Vyp. 6. pp. 122–125.

14. Ostrosablina A.A. Nelinejno-opticheskie svojstva tolstyh kompozitnyh sred s nanochasticami dioksida vanadija. I. Samodefokusirovka izlucheniya vidimogo i blizhnego IK diapazona / A.A. Ostrosablina, A.I. Sidorov // Opticheskij zhurnal. 2005. T. 72. no. 7. pp. 36–41.

15. Ivanov V.I. Efficiency and dynamic range of nonlinear reflection of a four-wavelength mixture of radiation / V.I. Ivanov, S.R. Simakov // Russian Physics Journal, 2001. Vol. 44. no. 1. pp. 117–118.