

**А.Е. Комлев, А.Е. Ряховский, В.И. Шаповалов**

ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

## **Применение пленок оксида ванадия в терагерцовом диапазоне**

*Представлен краткий обзор публикаций о применении пленок оксида ванадия в качестве активных слоев электронных компонентов, работающих в терагерцовом диапазоне*

**Ключевые слова:** оксид ванадия, пленка, терагерцовый диапазон

В мире ведутся обширные исследования и разработки по применению пленок сложных ( $\text{BaSrTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  и др.) и простых ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и др.) оксидов в качестве активных слоев электронных компонентов.

Изучается применение пленок для изготовления сверхбыстродействующих FET транзисторов, оптических модуляторов, газовых сенсоров, солнечных батарей, водородных топливных элементов и т.д. При этом количество публикаций, посвященных пленкам простых оксидов, за двенадцать лет увеличилось более, чем в десять раз (см. рисунок 1) [1].

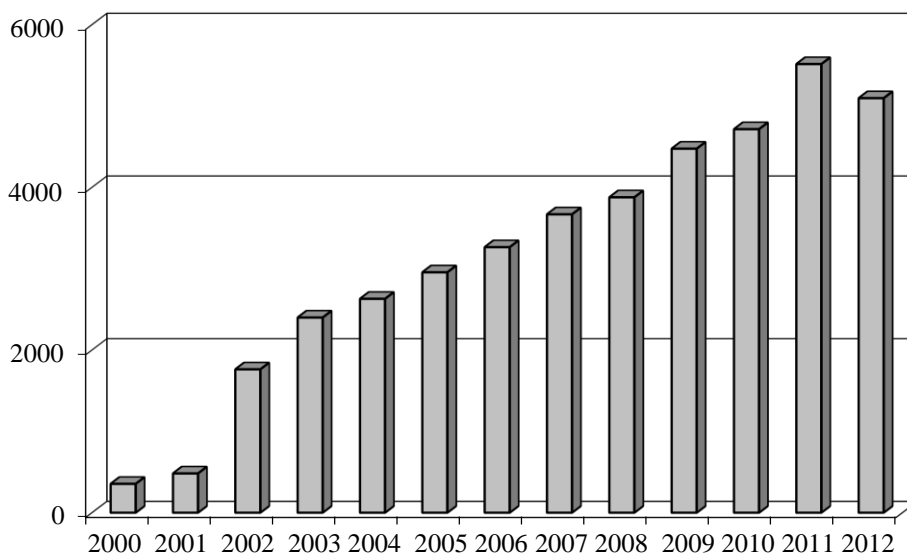


Рисунок 1

В последние годы возросло число работ по применению пленок оксидов в электронных устройствах, работающих в интервале частот от 0.3 до 10 ТГц. К ним относятся модуляторы переключатели, фильтры и др. В этом диапазоне лежат спектры излучения астрономических объектов, а также спектры сложных органических молекул. Терагерцовое излучение безвредно для человека, что позволяет применять его для медицинской диагностики, в современных системах безопасности, экологического мониторинга, для контроля качества медикаментов и продуктов питания.

Исследованы пленки как сложных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [2]–[6];  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [7]–[9];  $\text{BaSrTiO}_3$  [10], [11];  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [12];  $\text{SrTiO}_3$  [13], так и простых оксидов  $\text{SnO}_2$  [14], [15];  $\text{HfO}_2$  [16];

$\text{Al}_2\text{O}_3$  [17];  $\text{ZnO}$  [18]–[22]. Большой научный интерес проявлен к оксиду ванадия ( $\text{VO}_2$ ) [23]–[36] монокристаллы которого в стандартных условиях, обладая диэлектрическими свойствами, при частотах ниже 6.7 ТГц имеют высокую прозрачность и низкое поглощение, обусловленное низкой концентрацией свободных носителей ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) [23]. При температуре  $T_t = 68 \text{ }^\circ\text{C}$  [23], [30], [32], [33] оксид ванадия претерпевает фазовый переход диэлектрик-металл, при котором моноклинная кристаллографическая структуры преобразуется в тетрагональную [23], [26], [30], [37], [38] с резким (до пяти порядков) уменьшением электрического сопротивления. Переход может быть инициирован разогревом пленки лазерным импульсом [24], [26], [37], [39] или электрическим полем [28], [38]. В работе [24] отмечено, что при освещении пленки лазерным импульсом с дозой 0.15 мДж/см<sup>2</sup> переключение происходит в течение 8 пс. При использовании для накачки пленки импульсного лазера с дозой 2.0 мДж/см<sup>2</sup> время переключения лежит в диапазоне несколько сотен фемтосекунд [26]. Для этого перехода характерен гистерезисный эффект (см. рисунок 2 [30], где кривая 1 отражает прямой, а кривая 2 – обратный переход).

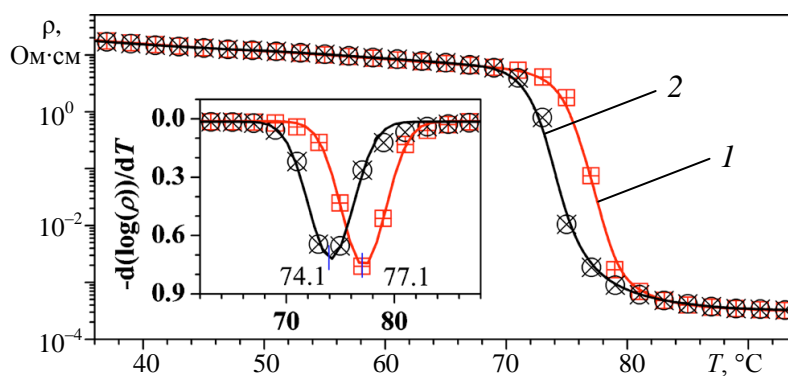


Рисунок 2

Переход сопровождается резким изменением оптических свойств в терагерцовом и инфракрасном спектральных диапазонах [40]–[42]. На рисунке 3 приведены ветви гистерезиса для коэффициента пропускания  $Tr$  пленки  $\text{VO}_2$ , измеренного на длине волны 4 мкм [33].

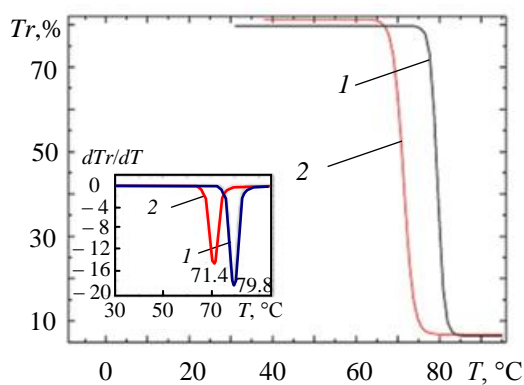


Рисунок 3

Уменьшение коэффициента пропускания в широком диапазоне частот от 0.3 до 2.5 ТГц может быть более 80% [24]. При этом коэффициент отражения  $R$  значительно увеличивается. На рисунке 4 показано изменение величины  $R$  в ИК диапазоне структуры с пленкой  $\text{VO}_2$ , осажденной на сапфировой подложке [43]

Все эти выдающиеся характеристики указывают на мощный потенциал пленок  $\text{VO}_2$  для широкополосного переключения и модуляции в терагерцовом диапазоне для изготовления модуляторов [23] и переключателей [41], [38], [44]. Кроме этого изучается возможность изготовления матаматериалов [45]–[47] оптических устройств хранения данных [47], 3D перестраиваемых фотонных кристаллов [48 и др.

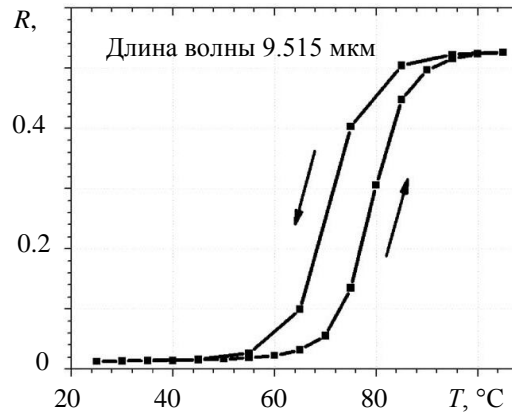


Рисунок 4

Чтобы оценить характеристику фазового перехода пленки, определяют производную измеренной величины по температуре (см. врезки на рисунках 2 и 3). Графики  $d\log\rho/dT=f(T)$  и  $dTr/dT=f(T)$  обеих ветвей содержат экстремумы. Температуру, соответствующую экстремуму каждой ветви определяют как температуру фазового перехода при нагревании  $T_1$  и охлаждении  $T_2$  пленки. Температуру перехода  $T_t$  пленки вычисляют в форме среднего  $T_t = (T_1 + T_2)/2$ , а ширину  $\Delta T$  гистерезиса – как разность  $\Delta T = T_1 - T_2$ . Ширина температурного интервала фазового перехода при нагревании или охлаждении характеризуется полушириной каждой кривой.

Во многих работах для изучения действительной и мнимой компонент проводимости пленок, используют метод терагерцовой спектроскопии во временной области [23], [30], [32]. Метод позволяет с высоким разрешением непосредственного детектировать электрическое поле терагерцового импульса с длительностью порядка 1 пс. Измерение электрического поля позволяет извлечь информацию не только об изменении амплитуды поля при его взаимодействии с объектом, но и о сдвиге фазы, а значит, открывает возможности для исследования сверхбыстрых процессов.

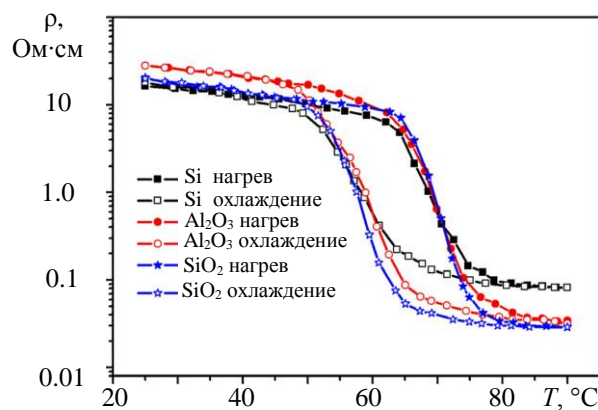


Рисунок 5

Ширина температурного интервала перехода и ширина петли гистерезиса зависят от качества кристаллов, размера зерна и границ, дефектов связанных с легированием, и других факторов [43], [49]–[52]. В частности, сильное влияние оказывает материал подложки. Сапфир является относительно прозрачным для ТГц волн и является наиболее подходящей подложкой для эпитаксиального роста пленок VO<sub>2</sub> [23], [26], [30], [41]. В работе [23] установлено, что свойства пленок и характеристики фазового перехода находятся под сильным влиянием кристаллической ориентации сапфировой подложки. В зависимости от этого фактора сопротивление вследствие фазового перехода может уменьшаться в  $(4.8\text{--}9.4)\cdot 10^4$  раза, а ширина гистерезиса – изменяться в диапазоне 3.9–6.1 °С.

Влияние материала подложки на свойства пленок VO<sub>2</sub> изучено в [31]. Сопротивление пленок, осажденных на кремний, уменьшается только на два порядка (см. рисунок 5), а коэффициент пропускания в диапазоне 0.1-1.5 ТГц – примерно на 35 %. В то время, как у пленок на подложках из сапфира и оксида кремния сопротивление уменьшается на три порядка и коэффициент пропускания – на 50 %. Аналогичный результат получен в работе [53]. В ней установлено, что пленки, осажденные на кремний, наряду с кристаллической фазой VO<sub>2</sub> с высокой концентрацией металлических вакансий, содержат аморфную фазу VO<sub>x</sub> ( $x > 2.6$ ). В этих образцах ширина петли гистерезиса лежала в диапазоне 10–16 °С. В то же время для образцов с сапфировой подложкой эта величина не превышала значения 6 °С.

В большинстве случаев исследуют терагерцовые свойства пленок толщиной 50–150 нм. Для их осаждения используют золь-гель технологию [31], ВЧ реактивное магнетронное распыление [26], [42], реактивное магнетронное распыление на постоянном токе [38], реактивное распыление [24], [50], импульсное реактивное распыление [23], [30], [41], импульсное лазерное осаждение [28], [40], [44], [49], [53].

Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-00731-а).

#### Библиографический список

1. <http://web.ebscohost.com/ehost/search/>
2. Bachar N., Farber E., Roth M. et al. // J. Low Temperat. Phys. 2010. V. 158. P. 647–652.
3. Mezzetti E., Gerbaldo R., Rovelli A., et al. // Phys. C: Superconduct. 2010. V. 470. P. 918–921.
4. Probst P., Semenov A., Müller A., et al. // Phys. Rev. B: Cond. Mater Mater. Phys. 2012. V. 85. P. 1–8.
5. Laviano F., Gerbaldo R., Mezzetti E., et al. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011. V. 21. P. 748–751.
6. Probst P., Scheuring A., Siegel M., et al. // J. Low Temperat. Phys. 2012. V. 167. P. 898–903.
7. Bilbro L., Aguilar R., Logvenov G. et al. // Nature Phys. 2011. V. 7. P. 298–302.
8. Beyer M., Städter D., Demsar J., et al. // Phys. Rev. B: Cond. Mater Mater. Phys. 2011. V. 83. P. 214515
9. Nakamura D., Shibuya Y., Imai Y. et al. // Phys. C. 2010. V. 470. P. S47–S48.
10. Houzet G., Blary K., Mounaix P., et al. // Ferroelectr. 2012. V. 430. P. 36–41.
11. Kang S., Kwak M., Kang K., et al. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Frequen. Contr. 2011. V. 58. P. 2276–2280.
12. Kwak M., Kang S., Kang K., et al. // Ferroelectr. 2011. V. 422. P. 19–22.
13. Katayama I., Aoki H., Tanaka K., et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 1–5.
14. Ngquan Z., Jingshan L., Chia E., et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2012. V. 45. P. 1–6.
15. Chen C., Lin Y., Chang C. et al. // IEEE J. Quant. Electron. 2010. V. 46. P. 1746–1754.
16. Dudek P., Schmidt R., Devi A., et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 5796–5799.
17. Ye P.D., Wilk G.D., Tois E.E. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. ;87. P. 013501(3 pages).
18. Zhang X., Guo H., Yong A. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 033101 (4 pages).
19. Balci S., Baughman W., Wilbert D. et al. // Solid-State Electron. 2012. V. 78. P. 68–74.

20. Kim K., Kang S., Kwak M. et al. // *Ferroelectr.* 2011. V. 422. P. 9–13.
  21. Lai W., Zhu Y., Zhang H. et al. // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. P. 1218–1221.
  22. Han J., Zhu Z., Zhao Y., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 031107 (3 pages).
  23. Zhao Y., Lee J.H., Zhu Y., et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 053533 (8 pages).
  24. Chen Z., Wen Q.-Y., Dong K. et al. // *Chin. Phys. Lett.* 2013. V. 30. P. 1–4.
  25. Cocker T., Titova L., Hegmann F., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 221905 (3 pages).
  26. Kyoung J., Choi S., Kim D., et al. // *AIP Confer. Proc.* 2011. V. 1399. P. 1027–1028.
  27. Jeong Y., Bernien H., Kim D., et al. // *AIP Confer. Proc.* 2011. V. 1399. P. 967–968.
  28. Jeong Y.-G., Bernien H., Kyoung J.-S. et al. // *Opt. Expr.* 2011. V. 19. P. 21211–21215.
  29. Minah S., Jisoo K., Daisik K., et al. // *Nano Lett.* 2010. V.10. P. 2064–2068.
  30. Chen C., Zhu Y., Fan Z., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 211905 (3 pages).
  31. Shi Q., Huang W., Yan J., et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P.033523 (6 pages). (8 pages).
  32. Cocker T., Titova L., Hegmann F., et al. // *Phys. Rev. B: Cond. Mater Mater. Phys.* 2012. V. 85. P. 1–
- 11.
33. Xu Y., Huang W., Zhang Y., et al. // *Appl. Sur. Sci.* 2012. V. 259. P. 256–260.
  34. Zhan H., Astley V., Hvasta M. // *Appl. Phys.Lett.* 2007. V. 91. P. 162110 (3 pages).
  35. Andreev V.N., Kapralova V.M., Klimov V.A. // *Phys. Solid State.* 2007. V. 49. P. 2318–2322.
  36. Pauli S.A., Herger R., Willmott P.R. et al. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 073527 (6 pages).
  37. Cavalleri A., Dekorsy T., Chong H.H.W. et al. // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 161102 (4 pages).
  38. Chen C., Wang R., Shang L. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 171101 (3 pages).
  39. Semenov A.L. // *Phys. Solid State.* 2007. V. 49. P. 1157–1160.
  40. Nakajima M., Takubo N., Hiroi Z. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 211905 (3 pages).
  41. Chen C., Zhu Y., Zhao Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 211905 (3 pages).
  42. Balu R., Ashirt P.V. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 021904 (3 pages).
  43. Ruzmetov D., Zawilski K.T., Narayanamurti V. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 113715 (7 pages).
  44. Dumas-Bouchiat F., Champeaux C., Catherinot A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 223505 (3 pages).
  45. Driscoll T., Palit S., Qazilbash M.M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 024101 (3 pages).
  46. Shelton D.J., Coffey K. R., Boreman G. D. // *Opt. Express* 2010. V. 18. P. 1330–1335.
  47. Goldflam M.D., Driscoll T., Chapler B. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 044103 (3 pages).
  48. Mazurenko D.A., Kerst R., Dijkhuis J.I. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 041114 (3 pages).
  49. Nag J., Payzant E.A., More K.L. et al. // *Appl. Phys.Lett.* 2011. V. 98. P. 251916 (3 pages).
  50. Ruzmetov D., Zawilski K.T., Narayanamurti V. et al. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 113715 (7 pages).
  51. Chen C., Fan Z.Y. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 262106 (3 pages).
  52. Nagashima K., Yanagida T., Tanaka H. et al. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 026103 (3 pages).
  53. Kovacs G.J., Burger D., Skorupa I. et al. // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 063708 (5 pages).