

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ВАНАДИЯ

Шебеко В.Н.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Уткина Е.А. – канд. техн. наук

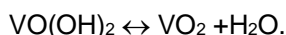
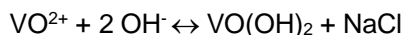
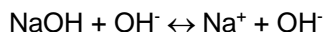
Представлены результаты исследования и разработки процесса электрохимического осаждения наноструктурированных тонких пленок оксида ванадия на подложки Si/Ti в электролите на основе NH_4VO_3 в потенциостатическом режиме с помощью потенциогальваностата AutoLab-100N. Исследованы переходные характеристики фототока в электрохимической ячейке при освещении осаждаемой тонкой пленки широкополосным излучением галогенной лампы.

Одним из основных тонкопленочных материалов современных фотодетекторов инфракрасного (ИК) излучения и их матриц является оксид ванадия VO_x [1]. Боллометры на его основе имеют высокий температурный коэффициент удельного сопротивления материала (ТКС), необходимый для эффективного детектирования ИК излучения. Активная область поглощения ИК излучения в оксиде ванадия должна быть достаточно большой, чтобы обеспечить необходимое увеличение температуры слоя, что требует увеличения размеров пикселей и ухудшает пространственное разрешение боллометрического зондирования. Изменить размер пикселей можно при использовании двумерных слоистых структур пленок VO_x и наноструктурированных подложек. Кроме того, наноструктурированный VO_x характеризуется более низкой температурой фазового перехода полупроводник/металл и более высоким значением ТКС [2], что позволяет повысить чувствительность боллометрического прибора на его основе. Тонкопленочный наноструктурированный оксид ванадия является также перспективным материалом для суперконденсаторов [3]. Исследование и разработка низкотемпературных электрохимических процессов формирования тонких наноструктурированных пленок оксида ванадия, а также конструкции тестовых элементов на их основе является актуальной прикладной задачей для создания эффективных сенсорных устройств ИК диапазона длин волн, устройств накопления электроэнергии, иных приложений.

Для осаждения пленок оксида ванадия разработан метод электрохимического осаждения на подложку Si/Ti. Для приготовления электролита для электрохимического осаждения диоксида ванадия использовали навеску 0.585 г NH_4VO_3 , которую растворяли в 100 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании при 70°C для получения концентрации 0.05 М. $\text{pH} = 9.2$ при температуре 20°C регулировали, добавляя NaOH (1.0 М). Полученный раствор желтого цвета выдерживали при комнатной температуре в течение 5 суток.

Осаждение проводили в потенциостатическом режиме при напряжении - 2.5В в течение времени от 20 минут до 2 часов, в зависимости от толщины получаемой пленки. После осаждения осуществляли отжиг при 150°C , 30 мин для удаления остатков воды и примесей. Процесс осаждения осуществляли с помощью потенциогальваностата AutoLab-100N (Нидерланды). Данное устройство обеспечивало более точный контроль низкого потенциала. Для осаждения использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку.

Механизм катодного осаждения представляет собой последовательность реакций:



На рисунке 1 представлены изображения поперечного скола структуры $\text{VO}_2/\text{Ti}/\text{Si}$, полученной методом электрохимического осаждения пленки VO_x до и после отжига. Как видно, на границе Ti/VO_x происходит частичное окисление слоя титана с изменением содержания кислорода в пленке VO_x .

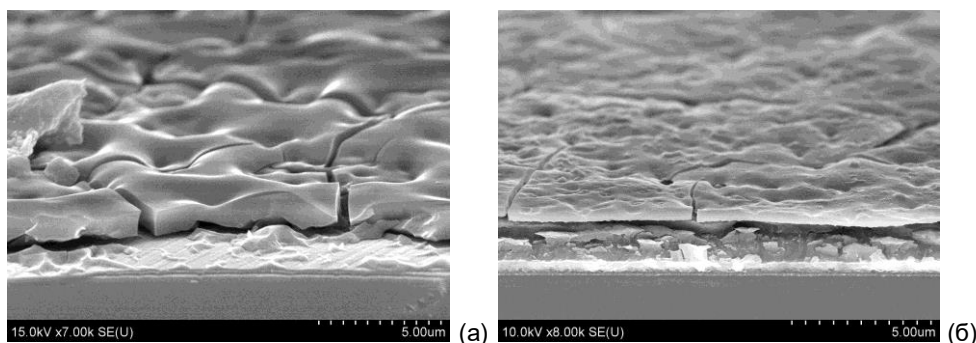


Рисунок 1 – СЭМ изображение поперечного скола структуры Si/ Ti/ VO_x до (а) и после (б) отжига при 500°C

Ширина запрещенной зоны E_g полупроводникового оксида ванадия VO_x варьируется в зависимости от стехиометрии, легирования, других электрофизических характеристик [4]. В случае пентоксида V₂O₅ $E_g \sim 2.2-2.8$ эВ для прямых и $E_g \sim 1.8$ для непрямых переходов. V₂O₃ характеризуется $E_g \sim 0.5-0.7$ эВ, однако претерпевает фазовый переход полупроводник-металл при температуре 150-160 К. Диоксид VO₂ в полупроводниковой фазе обладает $E_g \sim 2.6$ эВ для прямых и $E_g \sim 0.5 - 0.7$ эВ для непрямых переходов. Электрофизические характеристики пленок VO_x зависят от ряда факторов – легирования, температуры, механических напряжений. [5]. Измерения фоточувствительности осаждаемых пленок VO_x позволяют оптимизировать процесс осаждения для получения контролируемых характеристик.

Разработанный в НИЛ4.2 экспресс-метод оценки типа и величины фотопроводимости формируемых электрохимическим методом полупроводниковых слоев использован для исследования фоточувствительности слоев VO_x непосредственно в электрохимической ячейке (рисунок 2). Метод не требует формирования токоподводящих электродов к исследуемой тонкой пленке, совместим с технологической ячейкой выращивания пленки полупроводника и основан на эффекте переноса заряда между фоточувствительным образцом исследуемой пленки и противоэлектродом фотоэлектрохимической ячейки. Регистрировались переходные характеристики фототока в фотоэлектрохимической ячейке при облучении импульсами света галогенной лампы при варьировании потенциала электрода от -500 до 100 мВ. О наличии фотопроводимости формируемой пленки свидетельствуют участки роста и спада тока при включении/выключении света. Тип проводимости определяется по положению участка фотоотклика: анодная область соответствует *n*-типу проводимости, катодная – *p*-типу. Данный метод позволяет оперативно корректировать режимы процессов осаждения, а процесс регистрации совместим с процессом электрохимического (или химического) осаждения пленки полупроводника без необходимости извлечения образца из ячейки.

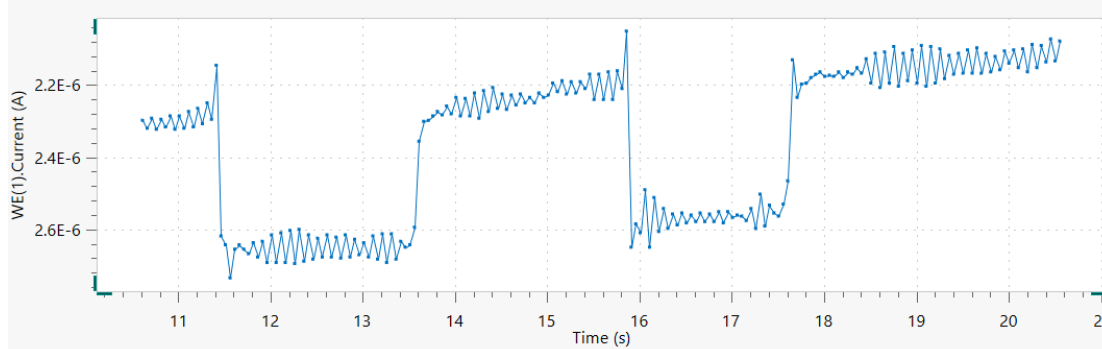


Рисунок 2 – Переходные характеристики фототока в электрохимической ячейке

Список использованных источников:

1. Philipose, U. Analyzing the bolometric performance of vanadium oxide thin films modified by carbon nanotube dispersions / U. Philipose, C. Littler, [et al.] // *Materials*. – 2023. – V.16. – P. 1534-1540.
2. Choi, S. Synthesis of VO₂ nanowire and observation of metal-insulator transition / S. Choi, B. J. Kim, [et al.] // *Jp. J. Appl. Phys., Part 1*. – V. 47 (4). – P. 3296-3298.
3. Abdullah, H. Advances of vanadium oxides in supercapacitor applications // In: *Vanadium Oxide-Based Cathode for Supercapacitor Applications. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Springer, Singapore*. - 2024. – P. 77–115.
4. Schneider, K. Optical properties and electronic structure of V₂O₅, V₂O₃ and VO₂ // *J Mater Sci: Mater Electron*. – 2020. – V. 31. – P. 10478–10488.
5. Shuzhi Qin, Yicheng Fan, Xiang Qiu, Guoqing Gou, Kun Zhang, Qingguo Feng, Gongwen Gan, Wan Sun. Modulation of the Phase Transition Behavior of VO₂ Nanofilms by the Coupling of Zr Doping and Thickness-Dependent Band Gap // *ACS Appl. Electron. Mater.* – 2022. – V. 4 (12). – P. 6067–6075.