

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОВОДИМОСТИ АНОДНЫХ ПЛЕНОК TiO_2 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Д. А. Коваленко, М. А. Буневич, И. А. Врублевский

*Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск*

Изучены электрические свойства тонких пленок TiO_2 , полученных методом электрохимического окисления. Проведено исследование вольт-амперных характеристик пленок в диапазоне температур 263–300 К. Выявлен механизм токов ограниченного пространственного заряда для проводимости тонких пленок. Определена асимметрия ВАХ при прямом и обратном включении.

Ключевые слова: диоксид титана, электрохимическое окисление, токи ограниченного пространственного заряда, вольт-амперные характеристики, полупроводниковые свойства.

INVESTIGATION OF CONDUCTIVITY MECHANISMS IN ANODIC TiO_2 FILMS AT LOW TEMPERATURES

D. A. Kovalenko, M. A. Bunevich, I. A. Vrublevsky

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

The electrical properties of TiO_2 thin films obtained by electrochemical oxidation method have been studied. An investigation of current-voltage characteristics of the films was conducted in the temperature range of 263–300 K. A space charge limited current mechanism for the conductivity of thin films was identified. Asymmetry of I - V characteristics under forward and reverse bias conditions was determined.

Keywords: titanium dioxide, electrochemical oxidation, space charge limited currents, current-voltage characteristics, semiconductor properties.

Пленки TiO_2 в настоящее время находят применение в солнечных ячейках в качестве n -типа транспортного слоя, в детекторах УФ излучения, самоочищающих покрытиях и в фотокатализе. Во многих из применений используются электропрово-

дающие свойства TiO_2 , хотя проводимость в этих случаях и не определяется его собственными свойствами.

В работе пленки Al толщиной 100 нм и Ti толщиной 50 нм наносились на подложки из стекла методом магнетронного распыления в среде аргона. Перед процессом вакуумного нанесения подготовленные образцы подвергались химической обработке, а затем промывались дистиллированной водой и сушились в эксикаторе при 60 °С. Для формирования анодной пленки использовалось электрохимическое окисление Ti в электролите на основе смеси 2%-ного водного раствора щавелевой кислоты и 1%-ного водного раствора сульфаминовой кислоты.

Используя саморегулирующийся процесс анодного окисления Ti при потенциостатическом режиме, путем выбора напряжения анодирования задавали толщину образующейся анодной пленки TiO_2 . Электрохимическое окисление Ti проводилось в электролите при напряжении 10 В и последующей выдержкой до полного спада тока анодирования. По результатам измерений методом эллипсометрии установлено, что толщина анодного оксида TiO_2 составляла 14 нм. После электрохимического окисления пленок Ti проводился отжиг образцов с полученными пленками оксида титана при температуре 140 °С.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов, помещенных на держатель оптического проточного азотного криостата со стабилизацией температуры, измерялись на постоянном токе в атмосфере азота в интервале температур $T = 263\text{--}300$ К с шагом 10 К с использованием автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра. Напряжение варьировалось с переменным шагом в пределах от $-0,5$ до $+0,5$ В. Электрические контакты к образцам изготавливались с использованием серебряной проволоки, которая крепилась к металлическим электродам углеродной или серебряной пастой (SPI).

Определить основной механизм проводимости можно с помощью построения ВАХ в координатах, позволяющих выделить линейные участки, которые соответствуют определенному механизму проводимости. На рисунке показаны ВАХ образца в обычных и в двойных логарифмических координатах. Как видно из рис. 1, ВАХ сильно зависит от температуры, что характерно для токов ограниченного пространственного заряда (ТОПЗ), так как степень заполнения ловушек зависит от температуры.

Для пленок TiO_2 следует учитывать, что при малых напряжениях плотность инжектированных свободных зарядов меньше плотности свободных носителей заряда и поэтому преобладает закон Ома. Следовательно, вблизи точки с нулевым смещением имеет место омическая проводимость. Поэтому для проведения анализа использовалось напряжения со значением выше 0,06 В. Можно видеть, в логарифмическом масштабе экспериментальные точки хорошо аппроксимируются линейной функцией. Такое поведение зависимости тока от напряжения смещения характерно для токов ограниченного пространственного заряда (ТОПЗ). Следовательно, механизм проводимости на этом участке определяется ТОПЗ. ВАХ на этом участке описывается степенной зависимостью тока от напряжения $J \propto U^m$ со значениями m равными 1,24, 1,34 и 1,52 (положительная область) и 1,21, 1,33 и 1,47 (отрицательная область) для температуры образца 298, 283 и 263 К соответственно.

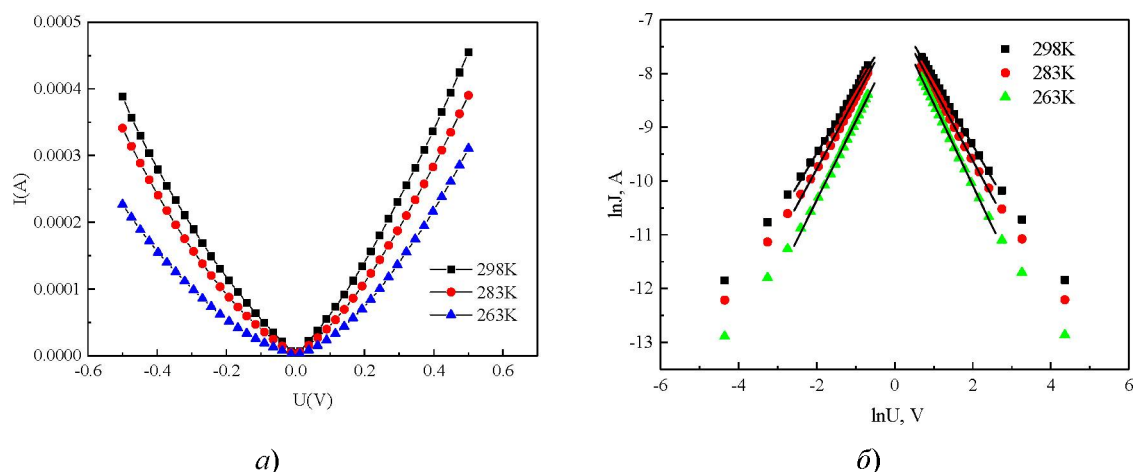


Рис. 1. ВАХ анодной пленки TiO_2 (14 нм) в прямом и обратном включении в обычных (а) и в двойных логарифмических координатах (б). Температура образца: 298, 283, и 263 К, максимальное напряжение 0,5 В

Полученные данные для различных температур показали, что ВАХ анодной пленки TiO_2 имеют сложное поведение. ВАХ в прямом (отрицательный потенциал на Ti электроде) и обратном (положительный потенциал на Ti электроде) включении пленочной структуры не являются симметричными, хотя наблюдаемая асимметрия проводимости является незначительной. Проведенный анализ механизмов проводимости показал, что анодный оксид TiO_2 является полупроводником n-типа, в запрещенной зоне которого имеются как электронные ловушки, так и донорные центры, образованные анионными (кислородными) вакансиями.

Литература

1. Electronic Properties at the Junction Interfaces between Anodic Titanium Oxide Films and Conducting Polymers / T. Ogawa [et al.] // Faculty of Engineering, Chiba University. – 2004. – P. 1–33.
2. Tunable rapid electron transport in titanium oxide thin films / R. Li. [et al.] // Applied Physics Letters. – 2023. – Vol. 122. – P. 011601.