

## СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ВАНАДИЯ НА КРЕМНИИ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2011 Е. А. Тутов<sup>1</sup>, Д. А. Виниченко<sup>2</sup>, Е. Е. Тутов<sup>3</sup>, Х. И. Аль-Кафаджи<sup>1</sup>,  
Н. А. Румянцева<sup>1</sup>, В. П. Зломанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет, Ленинские горы 1, стр. 3, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> ОАО «Концерн «Созвездие», Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 13.01.2011 г.

**Аннотация.** Высокоупорядоченные пленки оксидов ванадия с металлическим и полупроводниковым характером проводимости на подложках монокристаллического кремния с термическим слоем диоксида кремния и без него синтезированы золь-гель методом из растворов триэтоксиванадила  $\text{VO}(\text{OEt})_3$  в новом растворителе — метилцеллозоле  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Измерены высокочастотные вольт-фарадные характеристики полученных МОП структур. Исследовано влияние освещения на их электрическую емкость.

**Ключевые слова:** пленки оксидов ванадия, золь-гель метод, фазообразование, вольт-фарадные характеристики, фотоемкостный эффект.

### ВВЕДЕНИЕ

Фазовый переход первого рода металл — полупроводник в соединениях d- и f-металлов, главным образом оксидов, интенсивно исследуется около сорока лет в связи с разнообразными возможностями его практических применений [1—3]. В системе ванадий-кислород насчитывается по разным источникам до двадцати соединений, начиная с субоксида  $\text{V}_9\text{O}$  и до высшего оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Некоторые из них (в частности,  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{VO}_2$ ) обладают ярко выраженным фазовым переходом, реализованным в коммерческих приборах, а также фактически являются модельными материалами для изучения этого явления. В то же время, в тонкопленочных материалах фазовый переход металл-полупроводник имеет ряд специфических особенностей [4].

Свойства тонких пленок могут существенно отличаться от свойств массивного материала. При уменьшении характеристического параметра объекта (размера кристаллита, толщины пленки) до значений, сравнимых с расстоянием туннелирования для электронов, экспериментально наблюдаются структурные аномалии и изменения фазового состояния. Возрастающий вклад поверхностной энергии делает термодинамически возможным и

даже выгодным образование фаз с более высокой симметрией при более низких температурах и давлениях. В зависимости от метода получения металлоксидной пленки и последующих воздействий и обработок возможно формирование различных полиморфных модификаций таких оксидов, а также управление концентрацией и преобладающим типом дефектов в них.

Одним из распространенных и технологически гибких методов формирования пленок оксидов переходных металлов (ОПМ) является золь-гель процесс. К сожалению, научные основы золь-гель методов синтеза пленок оксидов ванадия разработаны недостаточно. Число растворителей ограничено метиловым, этиловым и изоамиловым спиртами, которые трудно очистить от следов влаги. В качестве исходных веществ в основном используют алкоголяты металлов, которые токсичны и легко гидролизуются в присутствии следовых количеств воды.

Эти особенности приводят к неустойчивости золь-гелей и коагуляции, неоднородности получающихся пленок, нарушению экологии окружающей среды. Не определены температурные, концентрационные, временные условия управления процессами золь-гель с последующим превращением

гелей в пленки с заданными составом, структурой и соответственно электрофизическими свойствами. Степень проявления уникальных свойств ОПМ существенным образом определяется условиями их синтеза. Преимущества золь-гель метода заключаются в возможности точного контроля стехиометрии на начальном этапе формирования пленок.

Целью наших исследований было изучение фазо- и дефектообразования в пленках оксидов ванадия при их формировании золь-гель методом на подложках из монокристаллического кремния с собственным оксидным слоем и без него и исследование электрофизических характеристик полученных МОП структур.

### МЕТОДИКА

Пленки оксидов ванадия синтезировали из 0,5 М раствора триэтоксиванадила  $\text{VO}(\text{OEt})_3$  в метилцеллозольве  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , нанося его методом центрифугирования на подложку. Порцию раствора 0,7 мл накапывали на подложку на центрифуге, затем включали ее на 15 секунд на скорости 3000 об/мин. При этом происходил гидролиз этоксида ванадила, и образовывался слой аморфных оксо- и гидроксополимеров.

После этого образец подвергали ИК-сушке в течение 7 минут при 190 °С для испарения избытка растворителя (пленки после этого остаются рентгеноаморфными). Затем образец отжигали в муфельной печи на воздухе при 500 °С для образования пентаоксида ванадия. Такой цикл повторяли 7 раз. Были получены однородные пленки (микроструктуру изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL-6380LV) с хорошей адгезией толщиной до 10 микрон на кремнии (100) со слоем диоксида кремния и на кремнии без оксидного слоя. Далее проводили восстановительный отжиг в токе смеси 5 %  $\text{H}_2$  + 95 % Ar при 450 °С (10, 20 и 30 минут).

Фазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4,0 с использованием фокусировки по Брэггу-Брентано при отфильтрованном  $K_\alpha$ -излучении кобальта со средневзвешенной длиной волны  $\lambda = 0,179021$  нм при режиме трубки 30 кВ, 20 мА.

Прямые методы изучения структурно-фазовых характеристик металлоксидных пленок, к которым относится, прежде всего, дифракция рентгеновских лучей, могут быть дополнены измерением вольт-фарадных характеристик гетероструктуры Si/ $\text{MeO}_x$ . По отношению к кремнию широкозонные ( $> 3$  эВ)

металлоксидные полупроводники, толщина которых, как правило, не превышает дебаевской длины экранирования, проявляют себя как диэлектрики, и высокочастотные вольт-фарадные характеристики (ВЧ ВФХ) имеют типичный для структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) вид [5].

Метод ВЧ ВФХ, в отличие от рентгеноструктурных исследований, может быть применен для изучения параметров оксидов в аморфном состоянии, обладает большей локальностью анализа, дает наглядную информацию об электронных состояниях на межфазной границе кремний/оксид.

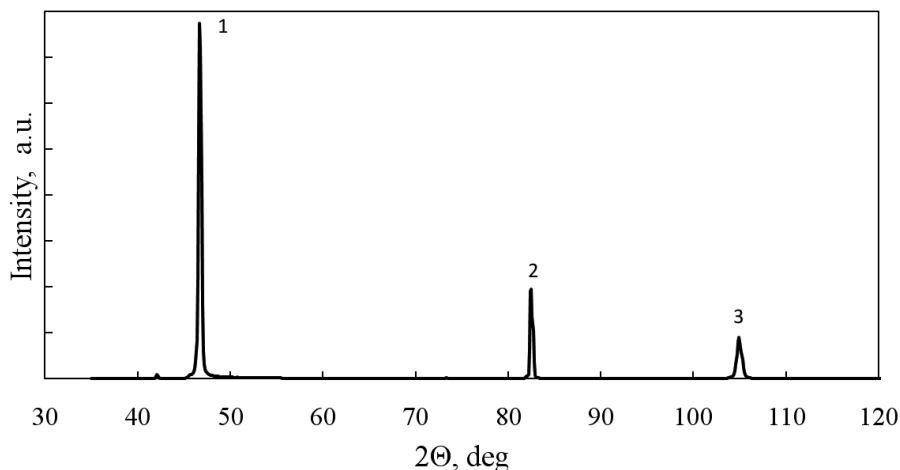
Электрофизические характеристики МОП структур  $\text{Ag}/\text{VO}_x/\text{Si}$  и  $\text{Ag}/\text{VO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$  изучали методами C-V характеристик на частоте 1 МГц и импедансной спектроскопии в диапазоне частот 12 Гц — 100 кГц. Толщина диоксида кремния составляла 1 мкм. Нанесение металлических контактов (Ag) площадью 1 мм<sup>2</sup> не включало термического воздействия на образцы. Для освещения структур использовали белый свет с удельной мощностью 0,01 Вт/см<sup>2</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановительный отжиг пленок высшего оксида ванадия на кремнии в течение 10 и 20 минут приводил к формированию высокоориентированных слоев (рис. 1) с металлическим характером проводимости, образующих с кремнием структуру типа диода Шоттки. Идентифицировать полученную фазу не удалось.

Увеличение длительности отжига до 30 минут привело к появлению на дифрактограмме рефлексов фаз оксидов  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  с полупроводниковым характером проводимости. Вольт-фарадные характеристики такой структуры  $\text{Ag}/\text{VO}_x/\text{Si}$  имеют вид, типичный для МДП структур (рис. 2), где в роли диэлектрика выступает широкозонный оксидный полупроводник, низкую плотность поверхностных состояний на границе кремний — оксид и небольшой отрицательный поверхностный заряд. Влияние освещения сказывается в увеличении скорости генерации неосновных носителей заряда в кремнии, что приводит к образованию инверсионного слоя и насыщению емкости при отрицательном смещении, а неравновесное обеднение наступает при более высоких напряжениях [6].

Подобное поведение кремниевых МОП структур с несобственным оксидным слоем является достаточно типичным [7]. Отметим отсутствие особенностей в энергетическом спектре плотности поверхностных состояний на гетерогранице крем-

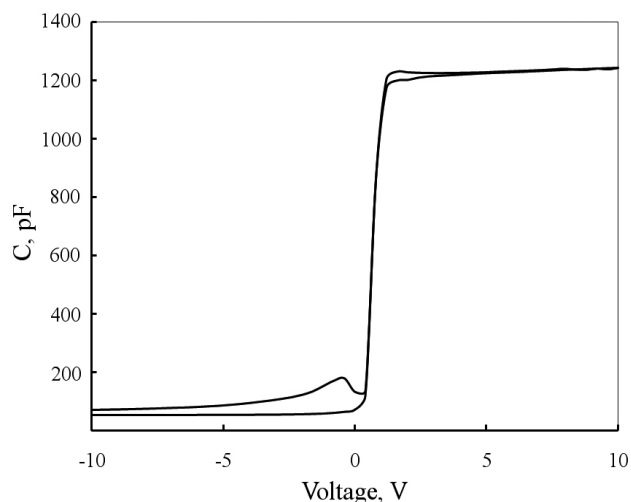


№ рефлекса	Угол, град.	Относит. интенс.	<i>d</i> , нм	Фаза
1	46,700	100	0,22584	VO <sub>x</sub>
2	82,500	25,17	0,13576	c-Si
3	104,900	11,65	0,11290	VO <sub>x</sub>

**Рис. 1.** Дифрактограмма пленки оксида ванадия на кремнии после восстановительного отжига в течение 20 минут

ний — оксид ванадия, которые могут наблюдаться для структур с анион-дефицитным оксидным слоем [5, 8].

Большой коэффициент перекрытия емкости, высокая крутизна и низкое пороговое напряжение переключения из режима обогащения в режим инверсии делают эту структуру перспективной для изготовления варикапов.

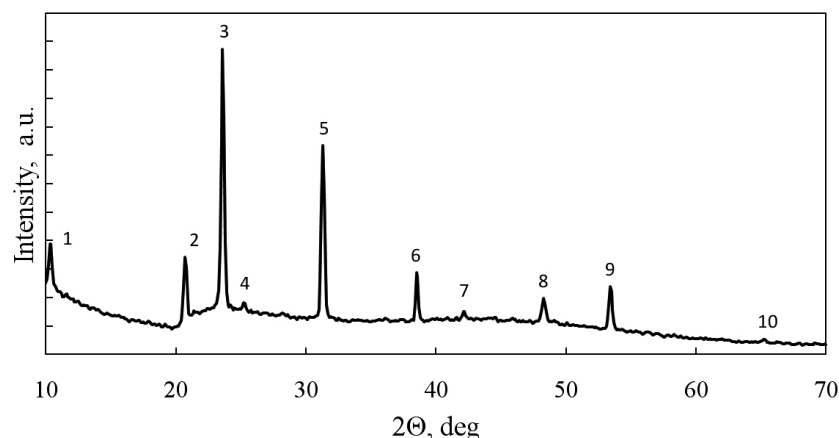


**Рис. 2.** ВЧ ВФХ структуры Ag/VO<sub>x</sub>/Si с пленкой оксида ванадия после восстановительного отжига в течение 30 мин (смесь фаз VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>) без освещения (нижняя кривая) и при освещении белым светом с удельной мощностью 0,01 Вт/см<sup>2</sup> (верхняя кривая)

В выбранных режимах формирования пленок на кремнии со слоем SiO<sub>2</sub> по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 3) возможно получение двухфазного оксидного слоя (моноклинного V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> и орторомбического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), причем для фазы V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> наблюдаются только рефлексы от плоскостей с индексами (00*l*).

Оксид V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — полупроводник с шириной запрещенной зоны около 2,5 эВ, а V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> при комнатной температуре должен иметь металлический характер проводимости, что, однако, в электрофизических характеристиках пленок не проявляется. При нагреве структуры до 200 °С на воздухе в течение одного часа не наблюдалось изменения оптического отражения в видимом диапазоне спектра, что косвенно свидетельствует об отсутствии фазового перехода в этом интервале температур. Отметим как существенный момент, что при этом не произошло изменений в картине дифракции рентгеновских лучей от данного образца, что свидетельствует о его устойчивости к окислению атмосферным кислородом.

Высокочастотные вольт-фарадные характеристики структуры Ag/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (рис. 4) имеют более сложный вид, так как в ней два полупроводниковых слоя (оксид ванадия и кремний) разделены диэлектриком (диоксидом кремния), и приложение внешнего смещения изменяет область



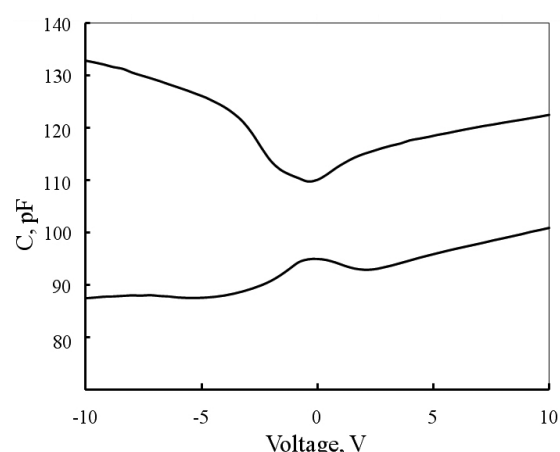
№ рефлекса	Угол, град.	Относит. интенс.	$d$ , нм	Фаза	$(hkl)$
1	10,300	12,94	0,99718	$V_6O_{13}$	(001)
2	20,700	25,32	0,49822	$V_6O_{13}$	(002)
3	23,600	100,00	0,43771	$V_2O_5$	(001)
4	25,200	9,07	0,41033	$V_2O_5$	(101)
5	31,300	65,41	0,33182	$V_6O_{13}$	(003)
6	38,500	19,97	0,27150	c-Si	
7	42,100	6,11	0,24921	$V_6O_{13}$	(004)
8	48,300	10,85	0,21878	$V_2O_5$	(002)
9	53,400	15,33	0,19921	$V_6O_{13}$	(005)
10	65,200	1,02	0,16614	$V_6O_{13}$	(006)

**Рис. 3.** Дифрактограмма пленки оксида ванадия на диоксиде кремния после восстановительного отжига в течение 20 мин

пространственного заряда в обоих полупроводниках. Для структуры  $Ag/VO_x/SiO_2/Si$  наблюдается фотодиэлектрический эффект [9] — освещение вызывает быстрое и обратимое увеличение электрической емкости, что может быть использовано при разработке фотоварикапов. Максимальное изменение тангенса угла диэлектрических потерь структуры соответствует частоте тестирующего сигнала 100 Гц.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На подложках монокристаллического кремния с термическим слоем диоксида кремния и без него из растворов триэтоксиванадила в новом растворителе — метилцеллозолье  $CH_3OCH_2CH_2OH$  золь-гель методом синтезированы высокоупорядоченные пленки оксидов ванадия (эпитаксиальные с металлическим характером проводимости и



**Рис. 4.** ВЧ ВФХ структуры  $Ag/VO_x/SiO_2/Si$  с пленкой оксида ванадия после восстановительного отжига в течение 20 минут (смесь фаз  $V_2O_5$  и  $V_6O_{13}$ ) без освещения (нижняя кривая) и при освещении белым светом с удельной мощностью  $0,01 \text{ Вт/см}^2$  (верхняя кривая)

текстурированные с полупроводниковым). Вольт-фарадные характеристики полученных МОП структур свидетельствуют об их перспективности для создания варикапов и фотоварикапов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл — полупроводник и его применение. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1979. 183 с.
2. Мотт Н. Ф. Переходы металл — изолятор. М.: Наука, 1979. 344 с.
3. Maekawa S., Tohyama T., Barnes S. E., et al. Physics of Transition Metal Oxides. Series: Springer Series in Solid-State Sciences, 2004. V. 144. 337 p.

4. Pergament A. L., Velichko A. A., Berezina O. Ya., et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. № 42. P. 422—424.

5. Тутов Е. А., Рябцев С. В., Тутов Е. Е. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 65—68.

6. Ковтонюк Н. Ф., Сальников Е. Н. Фоточувствительные МДП-приборы для преобразования изображений. М.: Радио и связь, 1990. 160 с.

7. Tutov E. A., Baev A. A., Ryabtsev S. V., et al. // Thin Solid Films. 1997. V. 296. P. 184—187.

8. Tutov E. A., Baev A. A. // Applied Surface Science. 1995. V. 90. P. 303—308.

9. Роках А. Г. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и диэлектриках. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1984. 158 с.

---

*Тутов Евгений Анатольевич* — д.х.н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208363, e-mail: tutov\_ea@mail.ru

*Виниченко Дмитрий Александрович* — студент химического факультета, Московский государственный университет

*Тутов Евгений Евгеньевич* — к.ф.-м.н., с.н.с., ОАО «Концерн «Созвездие», Воронеж

*Аль-Кхадджи Хусам Имад* — магистрант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

*Румянцева Нина Анатольевна* — ведущий инженер кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

*Зломанов Владимир Павлович* — д.х.н., профессор химического факультета, Московский государственный университет

*Tutov Evgenie A.* — grand PhD (chemistry sciences), associated professor of solid state physics and nanostuctures chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208363, e-mail: tutov\_ea@mail.ru

*Vinichenko Dmitry A.* — student, Moscow State University

*Tutov Evgenie E.* — PhD, senior scientific employee, «Concern «Sozvezdie», Voronezh

*Al-Khafaji H.I.* — master student of solid state physics and nanostuctures chair, Voronezh State University

*Rumyantseva Nina A.* — leading engineer of solid state physics and nanostuctures chair, Voronezh State University

*Zlomanov Vladimir P.* — grand PhD (chemistry sciences), professor, Moscow State University