

## Влияние хемосорбции донорных и акцепторных газов на фазовый переход полупроводник—металл в пленках диоксида ванадия

© Е.А. Тутов<sup>1</sup>, В.П. Зломанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет,  
Москва, Россия

E-mail: tutov\_ea@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2013 г.  
В окончательной редакции 22 апреля 2013 г.)

Гетерофазные текстурированные пленки диоксида ванадия на подложке монокристаллического кремния синтезированы золь-гель-методом из растворов триэтоксиванадила  $\text{VO}(\text{OEt})_3$  в метилцеллозоле  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Исследовано влияние хемосорбции озона и паров этанола на параметры фазового перехода полупроводник—металл в диоксиде ванадия  $\text{VO}_2(\text{B})$ . Обнаружено повышение температуры перехода в восстановительной атмосфере и ее понижение в окислительной атмосфере.

### 1. Введение

Фундаментальные и прикладные исследования фазового перехода полупроводник—металл в диоксиде ванадия, впервые описанного еще в 1959 г. [1], продолжают с неослабевающим интересом [2–4]. Несмотря на значительное количество научных публикаций, к реальным коммерческим устройствам можно отнести, по видимому, только терморезисторы. Одной из принципиальных причин, ограничивающих широкое использование эффекта, является большое количество соединений в системе ванадий—кислород [5], а также легкость отклонения от стехиометрии в оксидных фазах ванадия при относительно мягких воздействиях [6], что приводит к нестабильности их электрофизических характеристик.

С другой стороны, в нестехиометрических и легированных оксидах ванадия появляется возможность управления в широких пределах основными параметрами фазового перехода: температурой, формой и шириной петли гистерезиса, диапазоном изменения проводимости [7–12]. Влияние хемосорбции газов на свойства оксидов ванадия сравнительно мало исследовано, и применение их в сенсорах, как правило, не связано с фазовым переходом [13–18].

Идея использования оксидов металлов, обладающих фазовым переходом полупроводник—металл, для разработки хемосорбционных газовых сенсоров резистивного типа, работающих при температуре резкого изменения электропроводности, была сформулирована Башкировым и др. в [19]. В качестве подтверждения идеи авторы ссылаются на работу 1976 г. [20], в которой сообщается о возможности фазового перехода в пленке  $\text{VO}_2$  при ее восстановлении водородом, выделяющимся при электролизе электролита.

По вопросу о переходе полупроводника с дырочной проводимостью в металлическое состояние с вырожденным электронным газом отсутствуют детально установ-

ленные закономерности, и некоторые авторы развивают идею о роли дырок в фазовом переходе в диоксиде ванадия [21]. Так, в работе [22] были исследованы пленки диоксида ванадия  $p$ -типа проводимости и на основании измерений эффекта Холла показана смена знака носителей заряда при переходе от полупроводниковой проводимости к металлической.

Отметим, что гидрирование пленок диоксида ванадия с целью управления параметрами фазового перехода из полупроводникового состояния в металлическое (снижения температуры перехода) [10,12,23] является процессом практически необратимым („легированием“) и может быть использовано при создании сенсоров водорода только дозиметрического (накопительного) типа. Аналогичный эффект снижения температуры фазового перехода вызывает легирование  $\text{VO}_2$  катионом большей валентности ( $W$ ), являющимся донором электронов [7,8]. Оба эти процесса влияют как на электронную подсистему диоксида ванадия, так и на его атомную структуру, и комплексный механизм фазового перехода полупроводник—металл в диоксиде ванадия по-прежнему остается не до конца понятным.

Использование хемосорбционного эффекта поля представляется перспективным способом воздействия на электронную подсистему поверхностных состояний полупроводника, поэтому целью настоящей работы является изучение влияния хемосорбции донорного (пары этанола) и акцепторного (озон) газов на параметры фазового перехода полупроводник—металл в пленках диоксида ванадия.

### 2. Методика

Одним из распространенных подходов к формированию пленок оксидов переходных металлов является использование золь-гель-технологии. К сожалению, на-

учные основы золь-гель-процессов синтеза пленок оксидов ванадия разработаны недостаточно. В то же время степень проявления уникальных свойств этого материала существенным образом определяется условиями его синтеза.

В зависимости от режимов получения металлоксидной пленки и последующих воздействий и обработок возможно формирование различного фазового состава и полиморфных модификаций оксидных фаз, а также управление концентрацией и преобладающим типом дефектов в них.

В соответствии с ранее отработанной методикой [24] пленки оксида ванадия синтезировали из раствора триэтоксиванадила  $\text{VO}(\text{OEt})_3$  в метилцеллозолье  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , нанося его методом центрифугирования на подложку монокристаллического кремния *n*-типа проводимости ориентации (001). После гидролиза этоксида ванадила и образования слоя аморфных оксидов и гидроксополимеров образец подвергали ИК-сушке для испарения избытка растворителя (пленки после этого оставались рентгеноаморфными). Затем образец отжидали в муфельной печи на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  для образования пентаоксида ванадия.

Были получены однородные пленки толщиной до нескольких микрометров (микроструктура изучалась с помощью растрового электронного микроскопа JEOL-6380LV) с хорошей адгезией к кремнию. Далее проводился восстановительный отжиг (10–30 min) в токе смеси 5 vol.%  $\text{H}_2$  + 95 vol.%  $\text{Ar}$  при  $450^\circ\text{C}$  для формирования низших оксидов ванадия.

Фазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием отфильтрованного  $K_\alpha$ -излучения кобальта (средневзвешенная длина волны  $\lambda = 0.179021$  nm). Размер кристаллитов оценивался по уширению рефлексов рентгеновской дифракции по соотношению Дебая–Шерера.

Электрическое сопротивление структур  $\text{Ag}/\text{VO}_x/\text{Si}$  на постоянном и переменном токе (в последнем случае использовался LCR-метр INSTRON, модель 819) изучалось в интервале температур от комнатной до  $100^\circ\text{C}$ . Нанесение металлических контактов (Ag) площадью  $\sim 1$  mm<sup>2</sup> не включало термического воздействия на образцы.

Измерения проводились в трубчатом нагревателе в потоке воздуха, создаваемом микрокомпрессором, с насыщенными парами этилового спирта (что составляет около 5 vol.%). Также были проведены измерения в потоке воздуха с озоном (с концентрацией порядка 10 ppb). Скорость нагрева и охлаждения образца составляла примерно один градус в минуту.

### 3. Результаты и обсуждение

После восстановительного отжига пленок высшего оксида ванадия на кремнии в течение 30 min на дифрактограмме обнаруживаются рефлексы фаз оксидов  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  и  $\text{VO}_2$  (см. таблицу) с размером кристаллитов

Дифрактометрический анализ пленки оксида ванадия на кремнии после восстановительного отжига в течение 30 min. Средний размер кристаллитов диоксида ванадия 25 nm

Номер рефлекса	Угол, deg	Относительная интенсивность	<i>d</i> , nm	( <i>hkl</i> )	Фаза
1	10.40	32.12	0.988	(001)	$\text{V}_6\text{O}_{13}$
2	16.70	9.27	0.616	(001)	$\text{VO}_2(\text{B})$
3	20.70	29.47	0.498	(002)	$\text{V}_6\text{O}_{13}$
4	23.60	19.00	0.438	(001)	$\text{V}_2\text{O}_5$
5	31.30	100.00	0.332	(003)	$\text{V}_6\text{O}_{13}$
6	33.90	41.06	0.307	(002)	$\text{VO}_2(\text{B})$
7	38.50	78.48	0.272	(002)	<i>c</i> -Si
8	42.20	15.89	0.249	(004)	$\text{V}_6\text{O}_{13}$
9	48.50	21.85	0.218	(002)	$\text{V}_2\text{O}_5$
10	52.00	14.90	0.204	(003)	$\text{VO}_2(\text{B})$
11	53.40	24.83	0.200	(005)	$\text{V}_6\text{O}_{13}$

15–100 nm. Фаза диоксида ванадия идентифицирована нами как метастабильная полиморфная модификация, обычно обозначаемая  $\text{VO}_2(\text{B})$ . Данная фаза моноклинной сингонии относится к пространственной группе  $C2/m$  (или  $C_{2h}^3$ ), и ее структура принадлежит к той же серии, что и  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  [25].

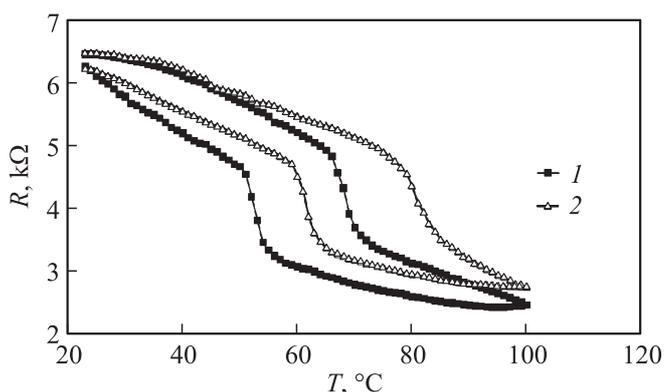
Обращает на себя внимание четко выраженная ориентация всех оксидов ванадия в плоскости (001). Повидимому, влияние кремниевой подложки на текстуру оксидной пленки в этом результате не является определяющим, так как мы получали в аналогичных условиях высокоориентированные пленки оксидов ванадия и на окисленном монокристаллическом кремнии [24].

Для структуры с гетерофазной пленкой оксида ванадия, содержащей фазу  $\text{VO}_2(\text{B})$ , при исследовании температурной зависимости сопротивления на постоянном и переменном токе наблюдались характерные для фазового перехода ступенчатое изменение проводимости и петля гистерезиса в интервале температур  $50$ – $70^\circ\text{C}$  (рис. 1, 2).

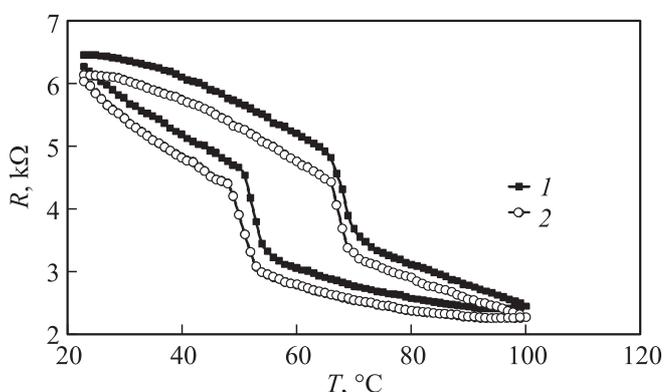
Суммарное изменение сопротивления структуры при фазовом переходе в диоксиде ванадия не слишком значительное (2.5–3 раза), что связано с протеканием тока по другим полупроводниковым фазам.

Ширина петли гистерезиса для фазового перехода в диоксиде ванадия составляет примерно пятнадцать градусов. Хемосорбция паров этанола смещает фазовый переход в область высоких температур более чем на десять градусов (рис. 1), при этом петля гистерезиса становится заметно шире (примерно на четыре градуса). Общее сопротивление структуры повышается.

Такое проявление хемосорбционного эффекта поля характерно для взаимодействия донорного газа (восстановителя) с полупроводником *p*-типа [26]. Диоксид ванадия в восстановительной среде должен иметь электронную проводимость, определяемую ионами ванадия более низкой степени окисления ( $\text{V}^{3+}$ ), однако известна его способность к окислению кислородом воздуха, и



**Рис. 1.** Зависимость сопротивления структуры  $\text{Ag}/\text{VO}_x/\text{Si}$  от температуры в потоке воздуха (1) и в потоке воздуха с насыщенными парами этанола (2). Правая ветвь петли — нагрев, левая — охлаждение.



**Рис. 2.** Зависимость сопротивления структуры  $\text{Ag}/\text{VO}_x/\text{Si}$  от температуры в потоке воздуха (1) и в потоке воздуха с концентрацией озона 10 ppb (2). Правая ветвь петли — нагрев, левая — охлаждение.

многие авторы отмечают, что на поверхности  $\text{VO}_2$  может присутствовать высший оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Дырочная проводимость диоксида ванадия в этом случае может быть следствием избытка аниона относительно стехиометрического количества, по крайней мере в поверхностных слоях, которые и определяют адсорбционное взаимодействие.

Озон сравнительно невысокой концентрации (на уровне 10 ppb) влияет на фазовый переход менее значительно и в противоположном направлении: несколько снижает температуру перехода и сопротивление пленки в целом (рис. 2).

О механизме влияния хемосорбции донорных и акцепторных газов на параметры фазового перехода полупроводник–металл в диоксиде ванадия можно высказать следующие предположения. На поверхности пленки в диоксиде ванадия электронного типа проводимости в результате сорбции атмосферного кислорода в принципе может образовываться инверсионный слой (с дырочной проводимостью), сопротивление которого в восстановительной атмосфере должно повышаться, что

мы и фиксируем в эксперименте. Озон лишь незначительно усиливает действие кислорода.

Вторая возможная составляющая эффекта изменения сопротивления при хемосорбции — возникновение механических напряжений в пленке, к величине и знаку которых параметры фазового перехода очень чувствительны. Таким образом, хемосорбция, по-видимому, оказывает комплексное воздействие на диоксид ванадия, влияя не только на электронную подсистему, но и на структурный аспект такого воздействия.

Для гетерофазных пленок влияние хемосорбции газов на положение и форму петли гистерезиса может быть связано не только с процессами непосредственно в диоксиде ванадия, но и с изменениями в фазах других оксидов (например, дегидратацией пентаоксида ванадия в парах этанола или окислением-восстановлением  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ).

Исследованные нами пленки оксида ванадия проявили стабильность в условиях термоциклирования в окислительно-восстановительной атмосфере без заметной деградации электрических характеристик.

В отличие от пленок прессованные таблетки из порошка поликристаллического диоксида ванадия стабильной моноклинной структуры ( $n$ -типа проводимости по измерениям эффекта Зеебека), синтезированного восстановлением пентаоксида ванадия щавелевой кислотой, при нагреве на воздухе до температуры выше точки фазового перехода утрачивали способность к резкому изменению сопротивления за один-два цикла. Общее сопротивление образца при этом заметно снижалось. Быстрая деградация фазового перехода в порошковом диоксиде ванадия в окислительной атмосфере (на воздухе) связана с большим количеством доступных для молекул кислорода межзеренных границ, на которых образуется фаза  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , что подтверждается дифрактометрическим анализом. Термоциклирование таких деградировавших образцов в атмосфере доноров электронов (этанол, аммиак) сопровождалось уменьшением количества фазы оксида  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  и восстановлением фазового перехода полупроводник–металл в диоксиде ванадия.

Тепловые эффекты каталитического взаимодействия этанола с кислородом на поверхности оксида ванадия также являются существенными и могут приводить к повышению температуры сенсора, поэтому в работе мы использовали внешнее термостатирование.

Как указывалось ранее, идея применения полупроводниковых оксидов с резкой зависимостью сопротивления от температуры в области фазового перехода как термокаталитических газовых сенсоров также обсуждалась в [19]. В практической реализации этой идеи на квазиодномерных структурах диоксида ванадия („нанопроводах“) [27–29] использовался саморазогрев  $\text{VO}_2$  до температуры фазового перехода, облегчаемый в присутствии донорного газа (водорода). По-видимому, такой вариант газового сенсора, использующего фазовый переход полупроводник–металл в диоксиде ванадия, является наиболее практичным. Принципиальным моментом остается весьма низкая рабочая температура

сенсора, определяемая температурой фазового перехода полупроводник–металл.

#### 4. Заключение

Золь-гель-методом синтезированы высокоупорядоченные пленки оксида ванадия на подложках монокристаллического кремния. По данным рентгеноструктурного анализа в пленках присутствуют фазы  $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$  и  $VO_2(B)$  с размером кристаллитов 15–100 нм. В диоксиде ванадия происходит обратимый переход между состояниями с высокой и низкой проводимостью при температуре около 70°C, параметрами которого можно управлять с помощью хемосорбции газов.

Обнаружено, что хемосорбция акцепторного газа (озон) понижает сопротивление структуры с пленкой оксида ванадия и температуру фазового перехода, а донорного газа (пары этанола) — повышает, что характерно для дырочного полупроводника.

Для определения типа носителей заряда в оксидах ванадия и роли электронов и дырок в фазовом переходе полупроводник–металл необходимы дополнительные исследования.

#### Список литературы

- [1] F.J. Morin. *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- [2] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. *ФТП* **46**, 1194 (2012).
- [3] T. Driscoll, H.-T. Kim, B.-G. Chae, M. Di Ventra, D.N. Basov. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 043 503 (2009).
- [4] E. Strelcov, Y. Lilach, A. Kolmakov. *Nano Lett.* **9**, 2322 (2009).
- [5] H.A. Wriedt. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **10**, 271 (1989).
- [6] C.H. Griffiths, H.K. Eastwood. *J. Appl. Phys.* **45**, 2201 (1974).
- [7] B.G. Chae, H.T. Kim, S.J. Yun. *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, D53 (2008).
- [8] A.L. Pergament, A.A. Velichko, O.Ya. Berezina, E.L. Kazakova, N.A. Kuldin, D.V. Artyukhin. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 422 204 (2008).
- [9] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **48**, 682 (2006).
- [10] В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов. *ФТТ* **49**, 2209 (2007).
- [11] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, А.И. Сидоров, С.Д. Ханин. *ФТТ* **52**, 2269 (2010).
- [12] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. *ФТТ* **54**, 562 (2012).
- [13] A.R. Raju, C.N.R. Rao. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **18**, 1260 (1991).
- [14] C. Imawan, H. Steffes, F. Solzbacher, E. Obermeier. *Sens. Actuators B* **77**, 346 (2001).
- [15] J. Liu, X. Wang, Q. Peng, Y. Li. *Adv. Mater.* **17**, 764 (2005).
- [16] H. Serier, M.-F. Achard, O. Babot, N. Steunou, J. Maquet, J. Livage, C. Leroy, R. Backov. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1745 (2006).
- [17] В.Л. Волков, Г.С. Захарова, Г. Дай, М. Тонг. *Нано- и микросистемная техника.* **7**, 6 (2001).
- [18] V. Bondarenka, S. Grebinkij, S. Mickevičius, V. Volkov, G. Zacharova. *Sens. Actuators B* **28**, 227 (1995).
- [19] Л.А. Башкиров, У. Барди, Ю.К. Гунько, И.М. Жарский, Г.С. Петров, Н.Я. Шишкин, А.И. Клындюк, Н.В. Богомазова, О.А. Чеботарь, В.А. Черкасов, С.В. Курган, Д.В. Косов, Л.И. Куницкий. *Сенсор* **2**, 34 (2003).
- [20] A. Chenevas-Paule. *J. Phys. Colloques* **37**, C4-75 (1976).
- [21] H.-T. Kim, B.-J. Kim, Y.W. Lee, B.-G. Chae, S.J. Yun. *Physica B* **403**, 1434 (2008).
- [22] H.-T. Kim, B.-G. Chae, D.-H. Youn, S.-L. Maeng, G. Kim, K.-Y. Kang, Y.-S. Lim. *New J. Phys.* **6**, 52 (2004).
- [23] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. *ФТП* **45**, 1197 (2011).
- [24] Е.А. Тутов, Д.А. Виниченко, Е.Е. Тутов, Х.И. Аль-Кафаджи, Н.А. Румянцева, В.П. Зломанов. *Конденсированные среды и межфазные границы* **13**, 358 (2011).
- [25] В.Л. Волков. *Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. УНЦ АН СССР, Свердловск* (1987). 179 с.
- [26] Р.Б. Васильев, Л.И. Рябова, М.Н. Румянцева, А.М. Гасков. *Успехи химии* **73**, 1019 (2004).
- [27] E. Strelcov, Y. Lilach, A. Kolmakov. *Nano Lett.* **9**, 2322 (2009).
- [28] J.M. Baik, M.H. Kim, C. Larson, C.T. Yavuz, G.D. Stucky, A.M. Vodtke, M. Moskovits. *Nano Lett.* **9**, 3980 (2009).
- [29] J.W. Byon, M.-B. Kim, M.H. Kim, S.Y. Kim, S.H. Lee, B.C. Lee, J.M. Baik. *J. Phys. Chem. C* **116**, 226 (2012).