

06;07

## Модификация электрических и оптических свойств гидратированного пентаоксида ванадия при электромиграции протонов

© Е.Л. Казакова, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович

Петрозаводский государственный университет

E-mail: gstef@mainpgu.karelia.ru

Поступило в Редакцию 22 апреля 2002 г.

В пленках гидратированного пентаоксида ванадия исследована модификация оптических и электрических свойств под действием электрического поля. Обнаружен „внутренний“ электрохромный эффект, обусловленный перераспределением ионов водорода внутри пленки, а не внедрением их извне (из электролита). В процессе катодной поляризации при токе  $\sim 10^{-5}$  А,  $t \sim 10$  min происходит локально увеличение концентрации водорода (что подтверждается результатами измерений ионной проводимости), приводящее к изменению оптических свойств. Наблюдается увеличение коэффициента пропускания в длинноволновой области спектра и сдвиг края поглощения (вблизи  $h\nu = 2.3$  eV) в сторону больших длин волн. По данным инфракрасной спектроскопии, указанные изменения сопровождаются также некоторым увеличением содержания воды в окрашенных участках пленки  $V_2O_5 \times nH_2O$ .

Процессы электромиграции представляют значительный интерес для различных областей физики твердого тела и играют важную роль в технологии и эксплуатации компонентов твердотельной электроники. Например, электромиграция атомов металлов (Cu, Al) межсоединений интегральных микросхем является одной из причин отказов электронной техники. С другой стороны, известно, что электромиграция золота может быть использована как эффективный технологический прием для формирования контактов в нанoeлектронных приборах [1].

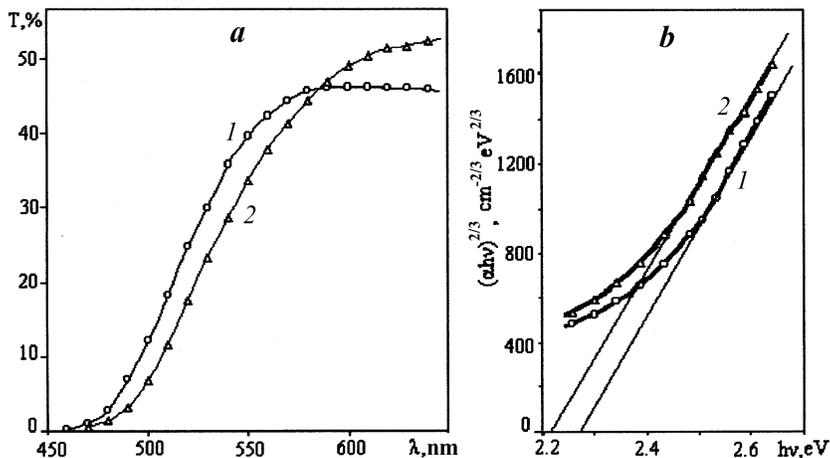
К числу материалов и явлений, в которых высокая ионная проводимость играет определяющую роль, относятся, в частности, суперионные проводники и твердые электролиты, электрохромный эффект в оксидах переходных металлов и электроформовка в аморфных полупроводни-

ках. В последнем случае, в результате химических и структурных превращений в сильном электрическом поле, образуется канал с особыми электрическими свойствами (отрицательной дифференциальной проводимостью) [2]. Электрохромный эффект связан с инжекцией катионов — как правило, водорода или щелочных металлов — извне (из электролита) под действием поля [3].

В настоящее время гидратированный пентаоксид ванадия  $V_2O_5 \times nH_2O$ , получаемый по золь-гель технологии, привлекает внимание исследователей в силу целого ряда перспективных технических применений [4–6]. По электрическим свойствам это полупроводниковый материал со смешанной электронной и ионной (протонной) проводимостью. Собственно ионная проводимость этого соединения изучена достаточно подробно, однако изменения свойств материала, связанные с процессами электромиграции, практически до сих пор не исследованы.

В данной работе исследовалась модификация оптических и электрических свойств пленок ксерогеля  $V_2O_5 \times nH_2O$  ( $n = 1.6–1.8$ ) при электрополевом воздействии на постоянном токе. Образцы изготавливались по методике, описанной в [7]. Для исследования оптических свойств в видимой области спектра (СФ-46;  $\lambda = 400–900$  nm) пленки наносились на стеклянную подложку, а для инфракрасной (ИК) спектроскопии (Specord M80,  $\nu = 400–4000$   $cm^{-1}$ ) — на кремниевую подложку. Измерения электропроводности сэндвич-структур  $Au/V_2O_5 \times nH_2O/Al$  проводились на переменном токе при помощи прибора ВМ-507 в частотном диапазоне 5 Hz–0.5 MHz.

Пленки толщиной  $d \approx 10$   $\mu m$ , осажденные на стеклянные подложки, подвергались электрополевому воздействию при постоянном токе 10–20  $\mu A$  в течение 10–30 минут в двухэлектродной планарной системе. Расстояние между электродами составляло  $\sim 1$  mm. При пропускании тока через образец наблюдалось постепенно увеличивающееся красное пятно у катода. Данный эффект полностью обратим. Для сэндвич-структур напыленный Al контакт ( $\varnothing = 1$  mm) служил катодом, а величины токов и времени окрашивания мало отличались от соответствующих величин для планарного варианта. При этом напряжение на структуре было значительно меньше, чем в вышеописанной планарной схеме, и не превышало нескольких вольт. Обнаруженный процесс окрашивания качественно подобен электрохромному эффекту, но происходит в „сухой“ системе, т.е. без участия электролита. Поэтому мы назвали его „внутренний электрохромный эффект“. Обычный электро-



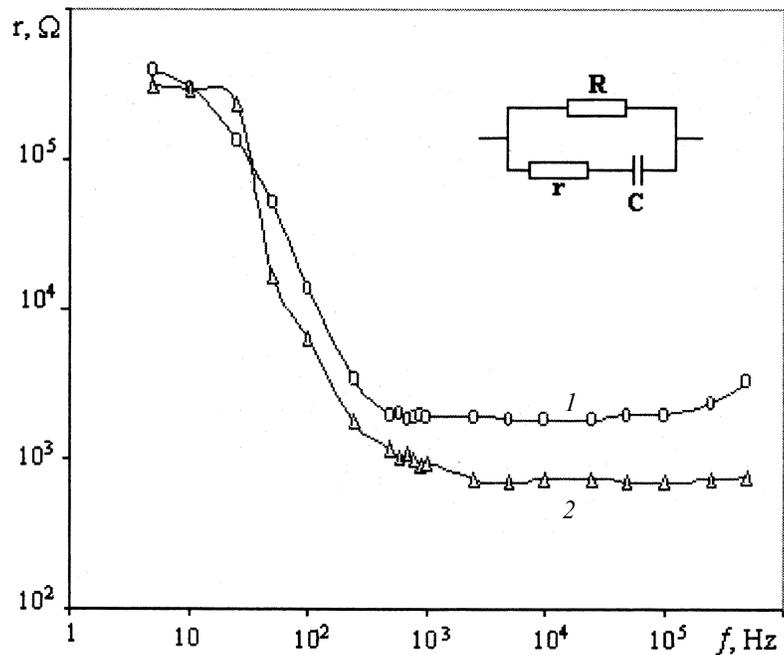
**Рис. 1.** Модификация оптических свойств  $V_2O_5$ -геля при внутреннем электрохромном эффекте: 1 — исходная пленка, 2 — после электрополевого воздействия ( $I = 8 \mu A$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ); *a* — экспериментальный спектр пропускания; *b* — коэффициент поглощения, рассчитанный по методике [10], в координатах, соответствующих прямым запрещенным переходам.

хромный эффект в  $V_2O_5$  впервые наблюдался ранее в работе [8]. Кроме того, в  $V_2O_5$  наблюдаются фото- и термохромные эффекты [6,9], причем в работе [6] исследован фотохромизм в пленках  $V_2O_5$ , полученных по золь-гель технологии.

На рис. 1, *a* представлена зависимость коэффициента пропускания от длины волны. Видно, что при окрашивании наблюдается сдвиг края поглощения в длинноволновую область спектра. При этом оптическая ширина запрещенной зоны при окрашивании уменьшается от 2.28 до 2.22 eV (рис. 1, *b*). Величина  $E_g \approx 2.3 \text{ eV}$  хорошо коррелирует с соответствующим значением, полученным для пленок  $V_2O_5$   $E_g = 2.35 \text{ eV}$  [10]. Это говорит о том, что в  $V_2O_5 \times nH_2O$ , так же как и в чистом (не гидратированном) пентаоксиде ванадия, собственное поглощение обусловлено  $O2p \rightarrow V3d$  электронными переходами. Небольшая модуляция  $E_g$  связана, по-видимому, с некоторым искажением V–O полиэдров в структуре  $V_2O_5 \times nH_2O$  (а величина ширины запрещенной зоны

$V_2O_5$ , как известно, весьма чувствительна к такого рода искажениям, например к симметризации кислородного октаэдра [9]). Отметим, что, несмотря на незначительные изменения  $E_g$  ( $\leq 0.1$  eV), визуальный оптический контраст достаточно высок. Цвет пленки изменялся от желто-зеленого или желто-коричневого (в зависимости от  $d$ ) до красного или темно-пурпурного. Связано это с тем, что при окрашивании происходит не только сдвиг края, но и значительное уменьшение поглощения (увеличение пропускания — см. рис. 1,  $a$ ) в красной области спектра. Сравнение ИК спектров исходной и окрашенной пленки позволяет говорить об увеличении концентрации молекул воды в окрашенной области (например, в результате реакции соединения  $H^+$  с дефектом „V–OH“). Для окрашенного образца наблюдается более интенсивное поглощение в области  $2800–3600$   $cm^{-1}$  (валентные колебания молекул воды) и увеличение поглощения около  $1600$   $cm^{-1}$  (деформационные колебания  $H_2O$ ) [5]. Причем пики поглощения в области  $500–700$   $cm^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей V–O, практически не изменяются.

Для выяснения механизма модификации оптических свойств  $V_2O_5$ -геля, мы провели также исследования электрофизических свойств исходных и модифицированных пленок. Измерения импеданса  $Z$  и угла сдвига фаз  $\varphi$  показали, что величина  $Z$  уменьшается с увеличением частоты, а частотная зависимость  $tg \delta = -ctg \varphi$  имеет характерный минимум в области  $\sim 500$  Hz. Анализ зависимостей  $Z(f)$  и  $tg \delta(f)$  проводился на основе эквивалентной схемы, представленной на рис. 2. Известно, что выбор той или иной схемы замещения при описании свойств структуры определяется ее частотными характеристиками. В частности, схема рис. 2 описывает зависимость с минимумом тангенса угла диэлектрических потерь [11]. При выборе эквивалентной схемы мы руководствовались тем, что исследуемая структура обладает электронной проводимостью ( $R$ ), ионной проводимостью ( $r$ ) и емкостью ( $C$ ). В данной схеме сопротивление  $r$  описывает потери, вызванные миграционной поляризацией [11] протонов. По экспериментальным данным  $Z(f)$  и  $tg \delta(f)$  и с учетом условия минимума  $tg \delta$  были получены частотные зависимости ионной составляющей сопротивления для исходной и окрашенной пленок (рис. 2). Для нахождения трех неизвестных ( $R, r, C$ ) из двух уравнений ( $Z$  и  $tg \delta$ ) функция  $R(f)$  предполагалась заданной, а именно  $R = Af^{-s}$  ( $A = const$ ). Зависимость проводимости неупорядоченных материалов вида  $\sigma \sim f^s$  хорошо известна [2], причем  $s = 0.7–0.9$ . Мы проверили это предположение



**Рис. 2.** Эквивалентная схема и частотная зависимость сопротивления, моделирующего ионную составляющую проводимости  $V_2O_5$ -геля: 1 — исходный образец, 2 — модифицированный ( $I = 20 \mu A$ ,  $t = 30 \text{ min}$ , окрашивание проводилось в сэндвич-структуре).

экспериментально, удалив воду из одного из образцов (термообработкой при  $T = 300^\circ C$ ) и исключив тем самым ионную проводимость [4]. Оказалось, что дисперсия  $R(f)$  действительно описывается степенной функцией в широком интервале частот с  $s = 0.71 \pm 0.07$ .

Из рис. 2 видно, что в результате катодной поляризации происходит локальное увеличение ионной проводимости и, следовательно, концентрации протонов в окрашенной области. Это приводит к электрохромному окрашиванию, т.е. к модификации оптических свойств (рис. 1). Отметим, что в отличие от стандартного электрохромного и фотохромного эффекта в  $V_2O_5$  в нашем случае наблюдается противоположный

цветовой контраст, т. е. не от желтого к зеленому [4,6,8,9], а от желтого к красному. Это может объясняться влиянием воды, концентрация которой, согласно данным ИК спектроскопии, также возрастает при окрашивании. Впрочем, этот вопрос (относительно инверсии контраста) не вполне ясен и требует дополнительного изучения.

Таким образом, представленные в настоящей работе результаты показывают, что в пленках ксерогеля  $V_2O_5 \times nH_2O$  наблюдается модификация оптических и электрических свойств, вызванная перераспределением протонов внутри пленки в результате их электромиграции под действием электрического поля. В заключение отметим, что электрохромные материалы перспективны для использования в качестве малогабаритных дисплеев, управляемых током оптических фильтров и т. п. [3,4,6,8]. В этом смысле обнаруженный „внутренний“ электрохромный эффект, позволяющий отказаться от использования электролита, представляет безусловный интерес для технических приложений.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке программы „Университеты России — фундаментальные исследования“, проект 2613.

Авторы благодарят также С.Н. Кузнецова за проведение измерений ИК спектров.

## Список литературы

- [1] *Alivisatos A.P., Park J., Mc Euen P.L.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 301–303.
- [2] *Mott H., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 658 с.
- [3] *Фаулен Б.В., Крэнделл В.С.* Электрохромные дисплеи на основе  $WO_3$  // Дисплеи / под ред. Панкова Ж. М.: Мир, 1982. С. 228–266.
- [4] *Livage J.* // Chem. Mater. 1991. V. 3. № 4. P. 578–593; *Livage J.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2000. V. 19. P. 275–278.
- [5] *Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клещев Д.Г., Денисова Т.А., Бурмистров В.А.* Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М.: Наука, 1986. 160 с.
- [6] *Гаврилюк А.И., Ланская Т.Г.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 6. С. 12–16.
- [7] *Стефанович Г.Б., Пергамент А.Л., Казакова Е.Л.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 12. С. 62–67.

- [8] *Гаврилюк А.И., Чудновский Ф.А.* // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. В. 4. С. 174–177.
- [9] *Гаврилюк А.И., Рейнов Н.М., Чудновский Ф.А.* // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. В. 20. С. 1227–1230.
- [10] *Ramana C.V., Naidu B.S., Hussain O.M.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. L35–L38.
- [11] *Рез И.С., Поплавко Ю.М.* Диэлектрики: основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 250 с.