

На правах рукописи

Бурдюх Сергей Васильевич

**МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ
ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск
2018

Работа выполнена на кафедре общей физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Петрозаводский государственный университет».

Источник: <https://petsu.ru/page/ptoday/contacts#t20c>

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук, доцент

Березина Ольга Яковлевна

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, **Секушин Николай Александрович,**

старший научный сотрудник Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук

Кандидат физико-математических наук, доцент **Квашенкина Ольга Евгеньевна,**

доцент Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «**14**» июня **2018** г. в 15 часов 30 минут на заседании Диссертационного Совета Д 212.190.06 при Петрозаводском государственном университете по адресу: 185910, Петрозаводск, пр. Ленина, д. 33, ауд. 221 .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО ПетрГУ и на сайте <http://dssp.petsu.ru/ds/>.

Автореферат разослан «__» 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Пикулев В.Б.

Актуальность работы: Ванадий, являясь переходным металлом, образует с кислородом большое количество фаз с различной степенью окисления атомов V: β -фаза с содержанием кислорода от 15 до 25 ат.%, γ -фаза ($\text{VO}_{0,53}$), VO, фазы гомологических рядов $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (в том числе V_2O_3 при $n = 2$) и $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-2}$, VO_2 и высший оксид V_2O_5 [1-3]. Субоксиды VO_x ($x < 1$), монооксид VO, а также V_7O_{13} проявляют металлические свойства. Пентаоксид ванадия – диэлектрик с шириной запрещённой зоны $E_g \sim 2,5$ эВ. Замечательным свойством остальных оксидов ванадия является то, что в большинстве из них наблюдается фазовый переход металл-полупроводник (ФПМП) при некоторой критической температуре T_t .

В стехиометричных монокристаллах VO_2 ФПМП происходит при температуре 340 К. Он является фазовым переходом первого рода: при нагревании поглощается, а при охлаждении выделяется скрытая теплота (4,27 кДж/моль), существует температурный гистерезис, ширина которого ΔT_t варьируется в пределах от 0,5 до 20 К, Скачок электропроводности σ при переходе достигает пяти порядков. При температуре выше T_t VO_2 является «плохим металлом» (bad metals [6], как, например, высокотемпературные сверхпроводники в нормальном состоянии и некоторые другие металлические оксиды переходных и редкоземельных элементов). Ниже T_t материал проявляет полупроводниковые свойства с $E_g \sim 0,7$ эВ.

В МОМ структурах с диоксидом ванадия, как и в структурах на основе некоторых других оксидов переходных металлов, наблюдается связанное с ФПМП явление электрического переключения [7] – резкое, значительное и обратимое изменение величины проводимости системы под действием приложенного электрического поля.

Легирование VO_2 различными металлами и водородом позволяет управлять величиной T_t [1, 3, 7-10] и, соответственно, параметрами S-образной ВАХ, например, пороговым напряжением V_{th} . Вместе с тем, исследование ФПМП в диоксиде ванадия, легированном водородом или металлами с валентностью больше 4 (например, W^{6+}), имеет большое значение с точки зрения дальнейшего понимания механизма перехода. Дело в том, что при ФПМП в VO_2 происходит также трансформация кристаллической структуры с удвоением периода решетки вдоль оси с элементарной ячейки. Это позволяет рассматривать ФПМП в данном материале как структурный переход Пайерлса [1] с образованием волн зарядовой плотности. С другой стороны, есть большое количество экспериментальных данных, свидетельствующих в пользу электронно-корреляционного перехода Мотта [3, 8, 10, 11], как иницирующего механизма ФПМП в диоксиде ванадия. В этом смысле легирование, приводящее к увеличению концентрации свободных электронов (если при этом происходит понижение T_t) является эффективным способом проверки гипотезы о реализации перехода Мотта в VO_2 [8-10].

В пленках пентаоксида ванадия в результате электрической формовки образуется канал, состоящий из диоксида ванадия с ФПМП [3, 7, 8]. Таким образом создается элемент с эффектом переключения, а легирование

исходной пленки $V_2O_5 \cdot nH_2O$ вольфрамом позволяет после электроформовки минимизировать статистический разброс величины порогового напряжения V_{th} [7, 8], что важно для практических применений оксиднованадиевых переключателей [7].

Пентаоксид ванадия (V_2O_5) проявляет электрохромные свойства, т.е. под воздействием внешнего электрического поля при наличии электролита происходит значительное изменение оптических свойств, сопровождаемое изменением окраски материала [4]. Данное свойство позволяет использовать V_2O_5 для разработки электрохромных индикаторов, дисплеев, оптоэлектронных переключателей, сенсоров и др. В гидратированном пентаоксиде ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6-1,8$) наблюдается внутренний электрохромный эффект (ВЭХЭ) без контакта с электролитом [5]. Однако скорость окрашивания $V_2O_5 \cdot nH_2O$ является относительно небольшой. Для возможности практического применения необходимо усилить ВЭХЭ каким-либо способом. Одним из них является дополнительное легирование пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ водородом. Объяснение механизма усиления ВЭХЭ позволит расширить возможности его практического применения.

Всё вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что легирование пленок оксидов ванадия представляет несомненный интерес, так как оно позволяет усилить ВЭХЭ, а также менять параметры ФППП и переключения в широких пределах. Все это ставит перед исследователями задачу получения легированных тонких пленок разнообразными способами.

Современные методы легирования, основанные на термодиффузионной обработке, имеют недостаток, связанный с неоднородным распределением легирующей примеси. К тому же для проведения легирования необходим существенный нагрев образца. Легирование на этапе синтеза (например, при магнетронном распылении с использованием V-W мишени или введением оксида вольфрама в исходный золь при получении пленок золь-гель методом) также приводит к неоднородному распределению примесей и даже к фазовому расслоению. Методы ионно-лучевой имплантации требуют высоких энергий ионов, при этом глубина проникновения легирующих элементов в материал недопустимо высока, а сами системы ионно-лучевой имплантации требуют сложных устройств фокусировки пучка и перемещения образца, так что имплантация при низких энергиях и малых глубинах легирования становится малоэффективной. Метод *плазменно-иммерсионной ионной имплантации* (ПИИИ) [12], впервые примененный в настоящей работе для легирования тонких пленок оксидов ванадия, лишен этих недостатков. При ПИИИ образец помещается непосредственно в низкотемпературную плазму, и имплантация осуществляется сразу по всей поверхности образца. Это приводит к большой скорости набора необходимой дозы (и, соответственно, концентрации легирующей добавки), при этом процесс обработки является низкотемпературным. Однородность легирования зависит только от однородности плазмы над поверхностью образца. В зависимости от поставленной задачи энергия имплантируемых ионов может варьироваться в пределах от единиц до сотен кэВ.

Таким образом, модификация свойств плёнок оксидов ванадия при их легировании методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации является *актуальной проблемой физической электроники*.

Цель работы заключается в исследовании закономерностей модификации фазового состава, структуры и физических свойств тонких пленок пентаоксида и диоксида ванадия при их легировании водородом методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации. Кроме того, в работе была поставлена цель оценить возможность модификации параметров переключаемых структур на основе оксидов ванадия указанным методом при легировании другими элементами (на примере вольфрама).

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Проектирование и создание установки для ПИИИ на основе плазменного источника с накаливаемым катодом.

2. Разработка методики ПИИИ водорода в пленки диоксида ванадия VO_2 и гидратированного пентаоксида ванадия $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$, а также вольфрама – в пленки гидратированного пентаоксида ванадия.

3. Разработка методики расчета глубины проникновения водорода в пленки $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$.

4. Создание измерительного стенда и программного обеспечения к нему для изучения электрических характеристик пленок $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$.

5. Реализация метода масс-спектрометрического контроля состава газовой среды во время имплантации.

6. Разработка методики изучения ВЭХЭ в пленках $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$, легированных водородом.

7. Моделирование кинетики тока при протекании ВЭХЭ в пленках гидратированного пентаоксида ванадия.

8. Исследование структуры, состава, электрофизических и оптических свойств оксидов ванадия, легированных методом ПИИИ.

9. Создание образцов переключателей с S-образной ВАХ на основе сэндвич структур $\text{Au-V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O-Au}$, в которых пленки $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ легированы водородом или вольфрамом.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые:

1. Показано, что метод гидрирования с помощью ПИИИ имеет существенные преимущества перед другими способами гидрирования, описанными в литературе, такие как меньшее время набора дозы, меньшая температура процесса, равномерность распределения водорода по пленке, контролируемая глубина внедрения водорода.

2. Предложен способ значительного увеличения скорости окрашивания при внутреннем электрохромном эффекте в пленках ксерогеля V_2O_5 за счет легирования части поверхности водородом методом ПИИИ. Изучено влияние имплантации водорода на структуру и состав пленок.

3. На основе модели диффузионного импеданса произведена оценка коэффициента диффузии, фарадеевского контактного сопротивления,

сопротивления ионного зарядопереноса в пленках гидратированного пентаоксида ванадия до и после имплантации водорода, а также в неоднородной пленке, состоящей из исходной и гидрированной областей; определены причины увеличения эффективности электрохромного окрашивания в неоднородной пленке.

4. Методом ПИИИ проведено легирование пленок VO_2 водородом и изучено влияние имплантации на параметры ФПМП.

5. С использованием методов РСА, ЯМР, ТГА, КРС получены новые данные о структуре, составе, электрофизических и оптических свойствах оксидов ванадия, легированных методом ПИИИ.

6. Методом ПИИИ осуществлена имплантация вольфрама в пленки V_2O_5 . При этом газовая среда формировалась испарением гексакарбонила вольфрама.

7. Изучено влияние имплантации водорода и вольфрама на параметры переключения в структурах $\text{Au-V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O-Au}$.

Научно-практическая значимость работы определяется тем, что полученные в ней экспериментальные результаты способствуют развитию представлений о физике явлений ВЭХЭ в гидратированном пентаоксиде ванадия и ФПМП в диоксиде ванадия. Результаты исследований могут служить экспериментальной базой для разработки безэлектролитных электрохромных индикаторов нового поколения на основе V_2O_5 , переключаемых сэндвич-структур металл- VO_2 -металл со стабильными, воспроизводимыми и регулируемыми с помощью легирования пороговыми параметрами, а также других устройств и приборов оксидной электроники на основе диоксида ванадия. Разработанный метод ПИИИ может использоваться для поверхностного легирования пленок на заданную глубину различными химическими элементами для направленного изменения свойств пленок. Результаты работы могут использоваться при чтении курсов «Материалы электронной техники», «Физико-технические основы нанотехнологий», «Физика тонких пленок» на направлениях подготовки бакалавриата 16.03.01 «техническая физика» и 11.03.04 «электроника и наноэлектроника», а также при подготовке магистров по направлениям 12.04.01 «приборостроение» и 11.04.04 «электроника и наноэлектроника» при чтении курса «Специальные вопросы микро- и нанотехнологий», при курсовом и дипломом проектировании.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Имплантация водорода методом ПИИИ в пленки гидратированного пентаоксида ванадия приводит к существенному увеличению скорости электрохромного окрашивания на области, соседней с нелегированной, при подаче напряжения определенной полярности. По результатам численного моделирования кинетики тока в пленках гидратированного пентаоксида ванадия до и после имплантации водорода установлено, что имплантация

приводит к уменьшению фарадеевского сопротивления контактов, увеличению коэффициента диффузии, а, следовательно, и к увеличению общего ионного тока, вследствие чего и происходит рост скорости окрашивания.

2. Имплантация водорода методом ПИИИ в пленки гидратированного пентаоксида ванадия приводит к подавлению проявления ВЭХЭ на легированной области пленки. Это связано с частичным восстановлением V^{5+} до V^{4+} при гидрировании, что было обнаружено с помощью ЯМР анализа и спектроскопии КРС.

3. Имплантация водорода методом ПИИИ в пленки диоксида ванадия приводит к подавлению ФПМП и при концентрации водорода больше 10 атомных процентов – к металлизации. При этом, согласно данным РСА и спектроскопии КРС, сохраняется моноклинная кристаллическая структура, что указывает на электронно-корреляционную природу ФПМП в диоксиде ванадия.

4. Легирование пленок гидратированного пентаоксида ванадия водородом перед формовкой приводит к увеличению скачка проводимости в переключаемых структурах на его основе. Электроформовку в данном случае облегчает частичное восстановление V^{5+} до V^{4+} в пленке пентаоксида ванадия в процессе ПИИИ.

5. На примере имплантации вольфрама в гидратированный пентаоксид ванадия показано, что метод ПИИИ может быть применен для модификации переключаемых структур имплантацией ионов металлов.

Достоверность научных исследований подтверждается воспроизводимостью результатов исследований на большом количестве образцов, полученных в лаборатории, где выполнялась работа; адекватностью экспериментальных методик поставленным задачам и использованием современного научного оборудования для получения экспериментальных результатов; согласием полученных результатов с литературными данными; соответствием результатов теоретическим расчетам.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: 2-я молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015), X международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2016), международная молодежная конференция «Физика.Спб» (Санкт-Петербург, 2016), XIV международная конференция «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2017), III Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы физико-математических наук» (Орел, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 4 из списка ВАК, включая 4 из БД Scopus, 5 тезисов докладов в материалах конференций. Перечень публикаций приведен в конце автореферата.

Вклад автора. Работа над диссертацией проводилась лично автором в период с 2012 по 2017 годы в лабораториях физико-технического института Петрозаводского университета. Она заключалась в подготовке и проведении эксперимента, обработке результатов, написании текста диссертации, статей и подготовке их к публикации. Представленные в главе 4 расчеты выполнены в соавторстве с к.ф.-м.н. П.П. Борисковым.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 207 страниц, 103 рисунка, 11 таблиц и 201 наименование библиографических ссылок на 22 стр.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, научная новизна, научно-практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой аналитический обзор литературы по теме исследования.

Описываются свойства оксидов ванадия. Основное внимание уделено диоксиду и пентаоксиду ванадия. Рассмотрены механизмы фазового перехода металл-полупроводник в VO_2 , приведены модели, объясняющие данный эффект.

Изменения кристаллической структуры при переходе (удвоение элементарной ячейки) можно трактовать в рамках механизма Пайерлса. Однако существует большое количество экспериментальных данных, свидетельствующих в пользу электронно-корреляционного перехода Мотта как инициирующего механизма ФПМП в диоксиде ванадия. Также описано влияние легирования водородом на ФПМП в VO_2 . В [13] утверждается, что гидрирование инициирует электронный переход в металлическую фазу, не сопровождающийся изменением структуры от моноклинной к тетрагональной симметрии, а в [14] металлизация при гидрировании связывается с вызванным внедрением водорода искажением структуры. Отмечается, что основные способы гидрирования диоксида ванадия основаны на термодиффузии атомарного [9] или молекулярного [15, 16] водорода.

Описывается эффект переключения в МОМ структурах на основе диоксида ванадия, влияние легирования W на параметры переключения.

Рассматривается ксерогель оксида ванадия (V), способы его получения, структура и свойства. Особое внимание уделено электрохромному эффекту. В гидратированном пентаоксиде ванадия имеет место внутренний

электрохромный эффект (ВЭХЭ) [5, 17]. Особенность его заключается в том, что он протекает в отсутствие электролита, а ионы, за счет которых происходит изменение окраски пленки под действием электрического поля, находятся внутри самого электрохромного материала. Модель механизма внутреннего электрохромного эффекта основана на гипотезе о разрыве мостиковых связей V-O-V между ванадий-кислородными октаэдрами в цепочках V_2O_5 под воздействием протонов, образующихся в результате диссоциации воды в межслоевом пространстве ксерогеля.

Заключительная часть главы посвящена плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ). Описываются физические принципы ПИИИ, требования к экспериментальному оборудованию, а также примеры существующих установок. ПИИИ имеет множество преимуществ, такие как большая плотность тока и относительно малое время процесса, высокие дозы имплантации, широкий диапазон энергий ионов (от 10 эВ до 100 кэВ и выше), большие площади имплантации, возможность обработки 3-D объектов сложной формы. Благодаря своим преимуществам, ПИИИ может быть использована для легирования водородом и металлами пленок оксидов ванадия с целью модификации их свойств.

В заключении главы конкретизированы основные задачи диссертационной работы.

Глава 2 представляет собой описание технологии получения образцов, методик экспериментальных исследований, а также созданной установки для ПИИИ.

Образцы пленок поликристаллического диоксида ванадия VO_2 были изготовлены методом реактивного магнетронного распыления. Пленки гидратированного пентаоксида ванадия получали с помощью «золь-гель» технологии. Гель пентаоксида ванадия получали расплавленным методом [8, 17]. Для получения пленок гидратированного пентаоксида ванадия гель наносился на стеклянную подложку (предметное стекло). После нанесения образцы высушивались в химическом шкафу при комнатной температуре в течение суток.

Описана установка для ПИИИ. Рассмотрены основные её части, приводятся результаты зондовых измерений, а также расчет тока на образец во время имплантации.

Исследования образцов пленок VO_2 и $V_2O_5 \cdot nH_2O$ до и после имплантации проводились различными методами. Толщина определялась с помощью оптического констант лазерного сканирующего микроскопа, определение оптических констант осуществлялось на спектрофотометре. Структура пленок исследовалась методами рентгенографического анализа. Для изучения морфологии поверхности пленок и их элементного состава применялся сканирующий электронный микроскоп с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Влияние имплантации водорода на пленки V_2O_5 изучалось с помощью спектрометра ядерного магнитного резонанса (ЯМР), спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС). Для определения количества воды в пленках ксерогеля

$V_2O_5 \cdot nH_2O$, воды, ушедшей из образца из-за нагрева во время эксперимента по имплантации, использовался метод термогравиметрии. Температурная зависимость удельной электропроводности пленок VO_2 измерялась четырехзондовым методом. Эксперименты по изучению электрохромного эффекта проводились на специально созданном для этого измерительном стенде. Для определения парциальных давлений компонентов газовой смеси во время экспериментов по имплантации вольфрама газовая среда анализировалась с помощью квадрупольного масс-спектрометра.

Глава 3 посвящена экспериментальному исследованию влияния имплантации водорода и вольфрама на свойства диоксида ванадия и гидратированного пентаоксида ванадия.

В разделе 3.1 приводятся результаты расчета глубины проникновения имплантированной примеси, а также профили концентрации примеси в материале мишени.

В разделе 3.2 описано влияние имплантации водорода на электрофизические свойства и структуру пленок диоксида ванадия.

После имплантации водорода происходит изменение температурных зависимостей удельной электропроводности пленок VO_2 (Рисунок 1). При дозе имплантации $N = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, которая соответствует концентрации водорода в пленке $3,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (10,5 ат. %) происходит металлизация пленок.

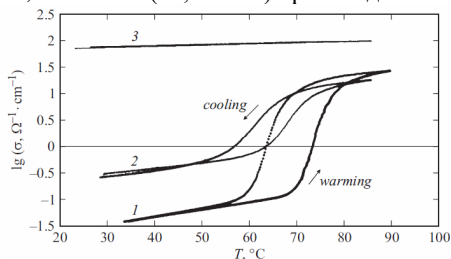


Рисунок 1 – Температурная зависимость удельной электропроводности пленки VO_2 . Кривая 1 - исходный образец; 2 - зона, закрытая маской; 3 – зона с имплантацией водорода. Доза имплантации $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, ускоряющее напряжение 2 кВ.

Рентгенографический анализ показал, что при комнатной температуре VO_2 в исходной и гидрированной пленках находится в моноклинной фазе, а при нагревании происходит переход в тетрагональную фазу. При этом температура структурного перехода у обеих пленок остается одинаковой – приблизительно 68 °С. Исследования с помощью спектрометра КРС подтверждают эти данные. Спектр КРС исходной и гидрированной пленки практически совпадают и соответствуют спектру кристаллического VO_2 в моноклинной фазе. Таким образом, при легировании посредством ПИИИ водородом до уровня более 10 ат.% диоксид ванадия переходит в металлическую фазу, но при этом сохраняется моноклинная кристаллическая

структура. Следовательно, структурные изменения не являются необходимым условием перехода полупроводник-металл, что указывает на электронно-корреляционную природу ФППП (по механизму перехода Мотта) в диоксиде ванадия.

В разделе 3.3 представлены результаты экспериментов по усилению внутреннего электрохромного эффекта в пленках гидратированного пентаоксида ванадия с помощью ПИИИ.

Влияние гидрирования на структурные и оптические свойства пленок, а также на параметры внутреннего электрохромного эффекта было исследовано такими методами как рентгеноструктурный анализ, оптическая спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, ЯМР анализ, термогравиметрический анализ и др.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что при гидрировании в течение 30 минут пленок гидратированного пентаоксида ванадия, имеющих слоистую структуру, происходит уменьшение межслоевого расстояния от 11,55 Å до 10,04 Å. Изменение межслоевого расстояния на 1,5 Å связано с исчезновением части межслоевой воды за счет нагревания пленки примерно до 100°C. Данный вывод подтверждается результатами термогравиметрического анализа.

Электрохромный эффект наблюдался при постоянном напряжении (30 В) и определенном расстоянии между электродами (3 мм). Измерялась скорость роста окрашенного пятна при различном расположении электродов (Рисунок 2). При расположении отрицательного электрода на негидрированной части пленки, а положительного – на гидрированной, ЭХЭ проявляется гораздо ярче (окрашивается негидрированная область), при смене полярности ЭХЭ практически подавляется.

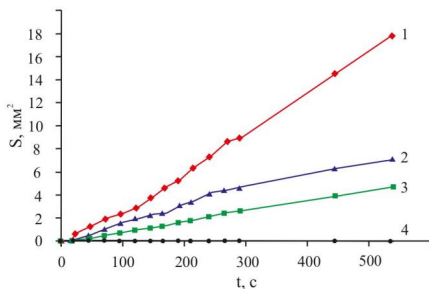


Рисунок 2 – Зависимость площади окрашенного пятна от времени приложения напряжения: 1 – отрицательный электрод на негидрированной области, положительный на гидрированной; 2 – оба электрода на исходной пленке, 3 – оба электрода на гидрированной пленке, 4 – отрицательный электрод на гидрированной области, положительный на исходной.

При расположении обоих электродов на гидрированной области ЭХЭ проявляется слабо, т.к. при гидрировании растет концентрация ионов V^{4+} и

уменьшается концентрация V^{5+} , что доказывается соответствующим изменением цвета пленки после гидрирования и экспериментами по ЯМР (Рисунок 3) и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

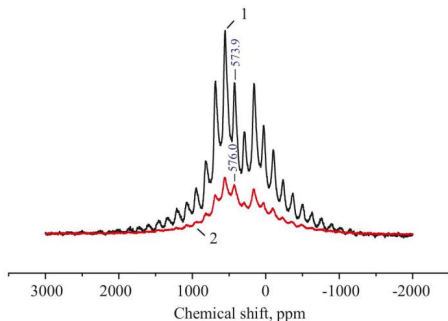


Рисунок 3 - Спектр ЯМР на ядре ^{51}V : 1 – исходная пленка, 2 – гидрированная. Неотмеченные пики являются сателлитами вращения.

В процессе гидрирования происходят два противоположных процесса, определяющих содержание протонов в пленке. При нагреве пленки до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ удаляется вода и принадлежащие ей протоны. В противоположность этому, гидрирование увеличивает содержание водорода в пленке. При этом внедренные из плазмы ионы водорода не могут компенсировать потерю водорода при дегидратации. Этот факт подтверждается результатами 1H ЯМР анализа (Рисунок 4). После обработки количество протонов в пленке (суммарная интенсивность сигнала 1H MAS ЯМР спектра) составляет 65% от первоначального значения. Данные термогравиметрического анализа подтверждают вышесказанное. Однако, несмотря на снижение общего количества водорода в пленке, усиление электрохромного эффекта происходит вследствие снижения фарадеевского сопротивления электрохимических реакций в прикатодной области, а также увеличения коэффициента диффузии протонов.

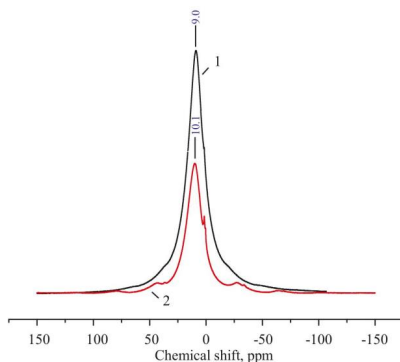


Рисунок 4 - Спектр ЯМР на ядре ^1H : 1 - исходная пленка, 2 – гидрированная

Раздел 3.4 посвящен изучению влияния имплантации водорода и вольфрама на эффект переключения в структурах на основе $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. После имплантации водорода в сэндвич структуре увеличивается скачок проводимости (Рисунок 5). Объясняется это тем, что дополнительное насыщение пленки водородом способствует восстановлению V_2O_5 до VO_2 в образовавшемся канале переключения в ходе электроформовки МДМ структуры. К тому же по данным ЯМР анализа V^{5+} в пленке частично восстанавливается до V^{4+} . В результате канал переключения состоит из более стехиометричного VO_2 с лучшими характеристиками.

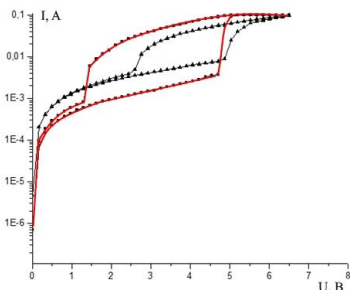


Рисунок 5 – ВАХ исходной пленки $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ (черная линия) и пленки после имплантации водорода после формовки (красная линия) в полулогарифмическом масштабе.

Для изучения влияния легирования вольфрамом на эффект переключения производилась имплантация не самого вольфрама, а его летучего соединения – гексакарбонила вольфрама $\text{W}(\text{CO})_6$.

Для пленки $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ после имплантации $\text{W}(\text{CO})_6$ в течение 1 минуты наблюдался большой по сравнению с исходной пленкой скачок

проводимости при переключении из высокоомного в низкоомное состояние (Рисунок 6, 7).

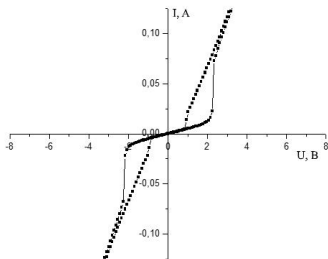


Рисунок 6 – ВАХ исходной пленки $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ после формовки

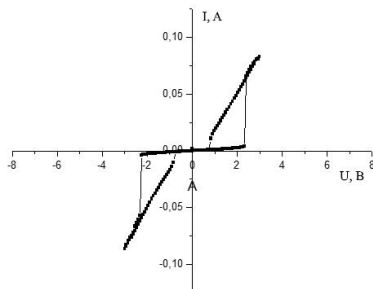


Рисунок 7 – ВАХ $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ после имплантации $W(CO)_6$ в течение 1 минуты, после формовки

Для пленки $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ после имплантации $W(CO)_6$ в течение 5 минут в некоторых случаях наблюдалось появление переключения без электрической формовки сэндвич структуры (Рисунок 8). В других точках такого явления не наблюдалось.

На этой же пленке в любых точках, независимо от того был ли до этого скачок проводимости или нет, после формовки скачок проводимости пропал совсем (Рисунок 9).

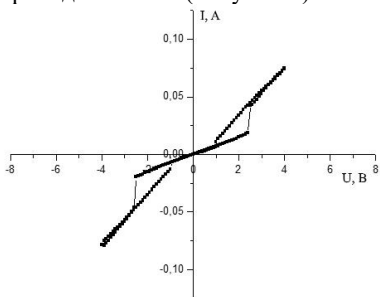


Рисунок 8 – ВАХ $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ после имплантации $W(CO)_6$ в течение 5 минут, без формовки

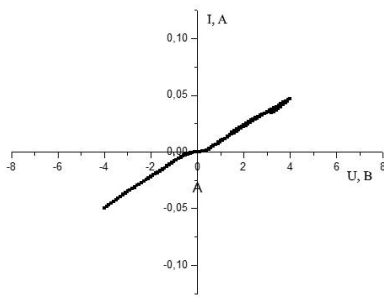


Рисунок 9 – ВАХ $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ после имплантации $W(CO)_6$ в течение 5 минут, после формовки

Для объяснения экспериментальных данных выдвигается предположение, что при большой дозе имплантации W нагрев и ионная бомбардировка, происходящие одновременно с имплантацией, вызывают преобразование ксерогеля V_2O_5 в диоксид ванадия, т.е. после плазменной обработки в некоторых областях пленки может сформироваться фаза $VO_2 \cdot W$. Вследствие этого предварительная электроформовка не требуется, а скачок сопротивления при переключении уменьшается. При электроформовке, в

результате электромиграции W из осажденного слоя в канал переключения возможно дополнительное легирование вольфрамом. Если при этом содержание W возрастет с исходных 7 ат.% до 9.5 ат.%, то легированный вольфрамом VO₂ канал станет металлическим и переключение в нем происходить не будет.

При имплантации малых доз W параметры переключения улучшаются вследствие роста проводимости и снижения температуры фазового перехода VO₂ в канале переключения за счет образования дефектов донорного типа [18, 19].

В главе 4 с помощью теории электрохимической импедансометрии осуществлен анализ кинетики тока в пленках гидратированного пентаоксида ванадия, дано теоретическое объяснение явления усиления внутреннего электрохромного эффекта при имплантации водорода.

В рассматриваемой модели кинетики тока учитываются следующие ионные процессы, которые вовлекают в участие переноса заряда дополнительные электроны внешней цепи (то есть те электроны, которые в чисто электронном токе через объем ГПВ не участвуют): электрохимические реакции разряда-ионизации, диффузия и полевая миграция протонов в область ГПВ, примыкающую к электроду.

Спротивление, оказываемое электронам, участвующим в электрохимической реакции разряда-ионизации протонов, называют фарадеевским контактным сопротивлением [20]. По существу, эта реакция и есть механизм инициализации ЭХЭ, когда в прикатодной области образуются водородосодержащие центры окраски. Фарадеевский импеданс стадии разряда-ионизации (окисления-восстановления) чисто активный и равен [20]:

$$Z_f = R_f = \left(\frac{\partial i}{\partial \eta} \right)^{-1} \approx \frac{R_g T}{\gamma n F i} = \frac{R_g T}{\gamma n F i_0} \exp \left\{ - \frac{\gamma n F \eta}{R_g T} \right\} \quad (1),$$

где γ – коэффициент переноса заряда ($0 < \gamma < 1$), η – поляризационное перенапряжение электрода, $R_g = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, $F = 96484,56$ Кл/моль – число Фарадея, n – валентность ионов. Таким образом, фарадеевское контактное сопротивление в общем случае является функцией перенапряжения электрода, то есть зависит от прикладываемого к нему внешнего потенциала.

Наиболее важным механизмом, который контролирует кинетику ионного переноса заряда на больших временах, является молекулярная (ионная) диффузия. Исследование диффузионных процессов производилось на основе модели диффузионного импеданса Варбурга. Импеданс является функцией корня от частоты и имеет в качестве вещественного параметра коэффициент Варбурга:

$$W = \frac{R_g T N_A}{S n^2 F^2 c_0 \sqrt{D}} \quad (2),$$

где c_0 – равновесная концентрация ионов, S – площадь электрода, $N_a=6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авагадро. Для плоского случая импеданс Варбурга имеет вид:

$$Z_w^{pl} = \frac{W}{\sqrt{i\omega}} \quad (3),$$

Кинетика тока рассчитывалась по следующему выражению:

$$i(t) = \frac{U}{R_o} + \frac{U}{R_f + R_{dr}} + \frac{U \cdot R_{dr}}{R_f \cdot (R_f + R_{dr})} \cdot \exp(\alpha^2 t) \cdot \operatorname{Erfc}(\alpha \sqrt{t}) \quad (4),$$

где R_f - фарадеевское контактное сопротивление, R_o и R_{dr} - сопротивления электронного и ионного (дрейфового) зарядопереноса, $\alpha = W \cdot (R_f + R_{dr}) / (R_{dr} \cdot R_f)$.

По результатам моделирования можно сделать вывод, что имеется существенное отличие в фарадеевских сопротивлениях пленок: в исходной пленке оно 3,5 раза выше, чем для варианта, когда катод находится на исходной пленке, а анод на гидрированной. То есть, электроны, которые эмитируются с катода и участвуют в восстановительных ЭХЭ реакциях в прикатодной области, создают больший фарадеевский ток. Рост этого тока можно объяснить большим (отрицательным) сдвигом поляризационного потенциала у катода по сравнению с потенциалом в глубине пленки. Для неоднородной пленки с гидрированной и негидрированной областью коэффициент диффузии примерно в 2,5 раза выше, чем для исходной пленки.

Таким образом скорость электрохромного окрашивания увеличивается вследствие увеличения фарадеевского тока и коэффициента диффузии.

В Заключение перечислены основные результаты и выводы работы.

1. Создана установка для ПИИИ на основе плазменного источника с накаливаемым катодом; разработаны методики ПИИИ водорода и вольфрама в пленки оксидов ванадия, а также расчета глубины проникновения водорода в пленки $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$. Показано, что метод ПИИИ является высокотехнологичным способом модификации поверхностных свойств пленок оксидов металлов, позволяющим легировать поверхности сложной формы на контролируемую глубину от единиц до десятков нанометров, задавать дозу облучения. При этом имплантация производится равномерно по всей площади образца.

2. Создан измерительный стенд для изучения электрических характеристик пленок $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$. Разработана методика изучения ВЭХЭ в пленках $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$, легированных водородом. Показано, что имплантация водорода методом ПИИИ в пленки гидратированного пентаоксида ванадия приводит к существенному увеличению скорости электрохромного окрашивания на области, соседней с легированной, при подаче напряжения определенной полярности. Эффективность электрохромного окрашивания возрастает примерно в 1,5 раза по сравнению с нелегированной пленкой. При этом ВЭХЭ на легированной области пленки ослабляется, что связано с уменьшением концентрации ионов V^{5+} , необходимых для образования высших поливанадиевых кислот, дающих красную окраску. Можно сделать вывод, что найден способ существенного увеличения скорости электрохромного окрашивания пленок гидратированного пентаоксида ванадия без применения электролита при определенном расположении электродов - а именно, если отрицательный электрод расположен на негидрированной области, а положительный на гидрированной. При обратной полярности или, когда оба электрода находятся на гидрированной области, ЭХЭ практически отсутствует.

3. На основе модели диффузионного импеданса произведена оценка коэффициента диффузии, фарадеевского контактного сопротивления, сопротивления ионного зарядопереноса в пленках гидратированного пентаоксида ванадия (ГПВ) до и после имплантации водорода, а также в неоднородной пленке, состоящей из областей исходного и гидрированного ГПВ. По результатам моделирования экспериментальных зависимостей кинетики тока показано, что в неоднородной пленке по сравнению с исходной пленкой фарадеевское сопротивление 3,5 раза ниже. То есть для случая неоднородной пленки существенно упрощается присоединение электронов, эмитируемых с катода и участвующих в ходе восстановительных реакций ЭХЭ. Вследствие этого увеличивается фарадеевский ток, а, следовательно, и скорость электрохромного окрашивания. Рост фарадеевского тока объясняется неодинаковым сдвигом поляризационного потенциала у катода и анода. Дополнительным вкладом в усиление ЭХЭ эффекта является увеличение коэффициента диффузии, а вследствие этого и ионного тока. Для неоднородной пленки с гидрированной и негидрированной областями коэффициент диффузии в 2,5 раза выше, чем для исходной пленки.

4. Имплантация водорода методом ПИИИ в пленки диоксида ванадия при небольшой концентрации водорода приводит к уменьшению скачка проводимости при ФПМП, т.е. к подавлению ФПМП, и при концентрации водорода больше 10% - к металлизации пленки. В результате имплантации атомов водорода, которые играют роль доноров электронов, удается создать метастабильную моноклинную фазу VO_2 с металлической проводимостью при температуре ниже температуры равновесного фазового перехода в нелегированном материале. Данные результаты свидетельствуют о реализации электронно-корреляционного механизма ФПМП (перехода Мотта) в диоксиде ванадия. Кроме того, варьируя дозу имплантации, можно изменять скачок проводимости и температуру фазового перехода, что является важным с точки зрения практических применений.

5. Легирование пленок гидратированного пентаоксида ванадия водородом перед электроформовкой приводит к увеличению скачка проводимости в переключаемых сэндвич структурах. По данным ЯМР анализа в пленке V^{5+} частично восстанавливается до V^{4+} . В результате канал переключения состоит из более стехиометричного VO_2 с лучшими характеристиками.

6. Имплантация малых доз вольфрама в пленки пентаоксида ванадия значительно улучшает параметры переключения. При имплантации относительно больших доз эффект переключения наблюдается без предварительной формовки, но в случае формовки переключение исчезает из-за металлизации или пробоя.

Список опубликованных работ:

1. Бурдюх С.В. Модификация свойств диоксида ванадия методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации/ С.В. Бурдюх., Г.Б. Стефанович, А.Л. Пергамент, О.Я. Березина, Н.А. Авдеев, А.Б. Черемисин // ПЖТФ. – 2016. – т. 42. – в. 1. – с. 65–72.
2. Березина О.Я. О механизме внутреннего электрохромного эффекта в гидратированном пентаоксиде ванадия / О.Я. Березина, П.П. Борисков, С.В. Бурдюх, Е.В. Мошкина, А.Л. Пергамент, Д.С. Яковлева // Прикладная физика. – Москва. - 2016. - №3. - С.85-88. - Режим доступа: <http://applphys.orion-ir.ru/appl-16/16-3/PF-16-3-85.htm>. - ISSN 1996-0948.
3. Burdyukh S.V. Effect of tungsten implantation on the switching parameters in V_2O_5 films / S.V. Burdyukh, O. Ya. Berezina, A.L. Pergament // J. Phys.: Conf. Ser. -2017. – v. 929. - doi :10.1088/1742-6596/929/1/012043
4. Burdyukh S.V. Modification of the properties of vanadium oxide thin films by plasma-immersion ion implantation / S.V. Burdyukh, O. Ya. Berezina, A.L. Pergament // Adv. Cond. Matter Phys. – 2018. – v. 2018. - Article ID 9789370
5. Бурдюх С.В. Влияние гидрирования на оптические свойства пленок пентаоксида ванадия / С.В. Бурдюх, Н.А. Авдеев, А.И. Мельников, Д.С. Яковлева // Сборник материалов второй молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении». – М. – 2015. - с 99.
6. Березина О.Я. ЯМР тонких пленок гидрированного пентаоксида ванадия / О.Я. Березина, С.В. Бурдюх, Ю.Г. Колягин// Сборник трудов Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». - СПб. - Издательство Политехнического университета. – 2016. - с. 307-308.
7. Бурдюх С.В. Влияние имплантации вольфрама на параметры переключения в пленках V_2O_5 / С.В. Бурдюх, О.Я. Березина, А.С. Шарлаев // Тезисы докладов международной молодежной конференции Физика.Спб. - СПб. - 2016. - с.133-134.
8. Бурдюх С.В. Влияние имплантации водорода на фазовый переход в пленках диоксида ванадия / С.В. Бурдюх С.В., О. Я. Березина, А.Л. Пергамент, И.С. // Тезисы докладов международной конференции «Физика диэлектриков». - СПб. - 2017. – с. 192-194.
9. Березина О.Я. Электрохромный эффект в гидрированных пленках пентаоксида ванадия / О.Я. Березина, Д.С. Яковлева, С.В. Бурдюх // Современные проблемы физико-математических наук: материалы III Международной научно-практической конференции. – Орел. - 2017 г. - с. 197-201.

Цитируемая литература

1. Бугаев, А.А. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение / А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. – Л.: Наука, 1979. - 183 с.
2. Lamsal C. Optical properties of vanadium oxides – an analysis / C. Lamsal, N. M. Ravindra // *J Mater Sci.* – 2013. – v. 48. - pp. 6341–6351.
3. Пергамент А. Л. Электронные неустойчивости в соединениях переходных дисс. на соискание ст. доктора ф-м. наук. СПб., 2007.
4. Chernova N.A. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics / N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillonb, M.S. Whittingham // *Journal of Materials Chemistry.* – 2009. – № 19. – pp. 2526–2552.
5. Yakovleva D. S. Internal electrochromism in vanadium pentoxide xerogel films / D. S. Yakovleva, A. L. Pergament, O. Ya. Berezina, P. P. Boriskov, D. A. Kirienko, V. B. Pikulev // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2016. - v. 44. - pp. 78-84.
6. Jaramillo R. Origins of bad-metal conductivity and the insulator–metal transition in the rare-earth nickelates / R. Jaramillo, Sieu D. Ha, D. M. Silevitch, Shriram Ramanathan // *Nature Physics.* – 2014. – v. 10, pp. 304–307.
7. Pergament A. A. Electrical Switching in Thin Film Structures Based on Transition Metal Oxides / A. A. Pergament, G. B. Stefanovich, V. P. Malinenko, A. A. Velichko // *Advances in Condensed Matter Physics.* – 2015. – v. 2015. - Режим доступа <http://dx.doi.org/10.1155/2015/654840> .- Article ID 654840
8. Березина О. Я. Фазовый переход металл–полупроводник в пленках нестехиометрического диоксида ванадия / О. Я. Березина, А. А. Величко, Л. А. Луговская, А. Л. Пергамент, Г. Б. Стефанович // *Неорганические материалы.* – 2007. – т. 2007. - № 5. - с. 577-583
9. Lin J. Hydrogen diffusion and stabilization in single-crystal VO₂ micro/nanobeams by direct atomic hydrogenation / J. Lin, H. Ji, M. W. Swift, W. J. Hardy, Z. Peng, X. Fan, A. H. Nevidomskyy, J. M. Tour, D. Natelson // *Nano Lett.* - 2014. - v. 14. - pp. 5445-5451.
10. Yoon H. Reversible phase modulation and hydrogen storage in multivalent VO₂ epitaxial thin films / H. Yoon, M. Choi, T. Lim, H. Kwon, K. Ihm, J. K. Kim, S. Choi, J. Son. // *Nature Materials.* – 2016. - v. 15. – pp. 1113–1119.
11. Huffman T. J. Insulating phases of vanadium dioxide are Mott-Hubbard insulators / T. J. Huffman , C. Hendriks, E. J. Walter , Yoon Joonseok, Ju Honglyoul, R. Smith , G. L.Carr , H. Krakauer , M. M. Qazilbash // *Physical Review B.* – 2017. – v. 95. - 075125.
12. Chu P. K. Plasma immersion ion implantation – a fledging technique for semiconductor processing / P. K. Chu., S. Qin, C. Chan, N. W. Cheung, L.A. Larson // *Mater. Sci. Eng. R.* – 1996. - v. 17. - pp. 207-280.
13. Ильинский А.В. Металлизация гидрированием моноклинной фазы в пленках VO₂ / А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин // *Физика и техника полупроводников.* – 2011. – т. 45. - в. 9. – с. 1197-1202.
14. Андреев В.Н. Влияние гидрирования на электропроводность тонких пленок диоксида ванадия / В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан // *ФТТ.* – 2012. – т. 54. - в. 3. – с. 562-566.

15. Hardy W. J. Mesoscopic quantum effects in a bad metal, hydrogen-doped vanadium dioxide / Hardy W.J., Ji H., Paik H., Schlom D. G., Natelson D. // *J Phys Condens Matter*. – 2017. – v. 29. - doi: 10.1088/1361-648X/aa674d
16. Wei J. Hydrogen stabilization of metallic vanadium dioxide in single crystal nanobeams / J. Wei, H. Ji, W. Guo, A. H. Nevidomskyy, D. Natelson // *Nature Nanotechnology*. – 2012. - v. 7. - pp. 357–362.
17. Яковлева Д.С. Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия. Дисс. на соискание степени к. ф.-м. н., Петрозаводск, 2015. – 171 с.
18. Ильинский А.В. Электрические и оптические явления в диоксиде ванадия вблизи фазового перехода полупроводник–металл / А.В. Ильинский, В.А. Климов, С.Д. Ханин, Е.Б. Шадрин // *Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Физика*. – 2006. – № 6 (15). – с. 100–120.
19. Березина О.Я. Влияние условий синтеза и легирования на физические свойства оксидов ванадия. Дисс. на соискание ст. к.ф–м.н. Петрозаводск, 2007.
20. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1983. - 400 с.

Подписано в печать 13.04.18. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печ. л. 1. Тираж 100 экз. Изд. № 64

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Отпечатано в типографии Издательства ПетрГУ
Республика Карелия, 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33.

