

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЁНОК ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

Березина О.Я.¹, Зломанов В.П.², Кириенко Д.А.¹, Пергамент А.Л.¹, Татевосян С.С.², Яковлева Д.С.¹

¹ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет» (185910, Россия, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33), e-mail: berezina@petrsu.ru.

²ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова), e-mail: zlomanov@inorg.chem.msu.ru.

Описаны методики получения пленок оксидов ванадия, включая VO₂, тремя различными способами: расплавленным, алкоксидным и ацетилацетонатным золь-гель методами. Пленки исследовались при помощи рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, четырехзондового метода измерения температурных зависимостей удельного сопротивления. Проведено сравнение состава, структуры и свойств полученных пленок; описано влияние легирования на их свойства. Показано, что в пленках, полученных расплавленным методом, кристаллиты имеют значительный разброс по размерам, а легирование вольфрамом увеличивает неоднородность поверхности. Пленки, полученные алкоксидным и ацетилацетонатным золь-гель методами, имеют однородную структуру, причем легирование хромом уменьшает размер зерен. Однако фазовый переход металл-изолятор в VO₂ наиболее четко выражен (скачок сопротивления при температуре перехода максимален) у пленок, полученных расплавленным методом. Параметры перехода существенно зависят от времени восстановительного отжига и концентрации легирующей добавки.

Ключевые слова: оксиды переходных металлов, оксиды ванадия, фазовый переход металл-изолятор, золь-гель метод.

INFLUENCE OF THE PREPARATION CONDITIONS AND DOPING ON THE PROPERTIES OF THE VANADIUM OXIDES FILMS

Berezina O.J.¹, Zlomanov V.P.², Kirienko D.A.¹, Pergament A.L.¹, Tatevosjan S.S.², Jakovleva D.S.¹

¹Petrozavodsk State University (185910, Russia, Petrozavodsk, Lenin av., 33), e-mail: berezina@petrsu.ru.

²Moscow State University n.a.M.V.Lomonosov (119991, Russia, Moscow, GSP – 1, Leninskie gori), e-mail: zlomanov@inorg.chem.msu.ru.

The techniques of vanadium oxide films preparation, including VO₂, in three different ways are described: the melt, alkoxide and acetylacetonate sol-gel methods. Films were studied by X-ray diffraction phase analysis, scanning electron microscopy, and four-probe measurements of the resistivity temperature dependences. A comparison of the composition, structure and properties of the films is made, and the effect of doping on their properties is described. It is shown that in the films obtained by the melt method, crystallites have significant variations in size, and doping with tungsten increases the heterogeneity of the surface. The films obtained by alkoxide and acetylacetonate sol-gel methods have a uniform structure, and doping with chromium reduces the grain size. However, the metal-insulator phase transition in VO₂ most clearly shows itself (i.e. the resistance jump at the transition temperature is maximum) in the films obtained by the melt method. Parameters of the transition depend strongly on the annealing reduction time and dopant concentration.

Key words: transition metal oxides, vanadium oxides, metal-insulator phase transition, sol-gel method.

Введение

Оксиды переходных металлов (ОПМ) и фазы внедрения (бронзы, гидраты, легированные соединения) на их основе обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые определяются особенностями кристаллической и электронной структур этих соединений. Для большинства ОПМ характерны электронные неустойчивости, такие как фазовые переходы металл-изолятор (ПМИ) и эффекты переключения.

В диоксиде ванадия фазовый переход полупроводник–металл при температуре около 68 °С был обнаружен в 1959 году [9]. При этом переходе структура из моноклинной превращается в тетрагональную, высвобождаются ранее спаренные электроны и происходят резкие обратимые изменения свойств вещества, прежде всего электрофизических и оптических характеристик. После нескольких переходов из-за изменений в структуре монокристалл разрушается, в то время как пленка выдерживает до 10^8 циклов [6]. Поэтому оптимизация методов получения тонких плёнок диоксида ванадия представляет значительный научный и практический интерес.

Температура фазового перехода может изменяться в зависимости от наличия примесных катионов и нестехиометрии по кислороду. В целом можно констатировать, что введение примесей в ОПМ позволяет направленно изменять их электрофизические и оптические свойства в широком диапазоне [4]. Также представляет интерес изучение влияния легирования на процесс образования плёнок.

Интенсивное развитие исследований ОПМ в последнее время [5; 7] связано, в первую очередь, с очевидными перспективами для прикладных разработок в различных областях физики, электроники и химической технологии. Электрохромные индикаторы и дисплеи, стекла с переменным светопропусканием (smart windows), электронные переключатели и сенсоры, катоды литиевых батарей и ионоселективные мембраны, антистатические покрытия и проводящие резисты для электронно-лучевой литографии – вот далеко не полный перечень применений ОПМ и композитных материалов на их основе [3; 5; 7].

Золь-гель метод, который используется в данной работе для получения пленок оксидов ванадия и структур на их основе, обладает целым рядом достоинств по сравнению с традиционными способами изготовления тонких пленок. Он отличается простотой и дешевизной, не требует сложного технологического оборудования, что чрезвычайно важно при массовом производстве. Этот метод позволяет наносить тонкопленочные покрытия на подложки большой площади и сложной формы при невысоких температурах, относительно легко осуществлять легирование, например, вводя примеси на этапе приготовления золя. Более того, этот метод позволяет получать такие «экзотические» объекты, как нанотрубки ОПМ (включая оксид ванадия) [5]. Важно подчеркнуть, что именно (и только) золь-гель метод позволяет получать гидратированные ОПМ, обладающие полимерной анизотропной структурой и набором уникальных физических свойств.

Разработка золь-гель методики получения тонких пленок ОПМ, а также исследование влияния примесей на свойства полученных пленок является актуальной задачей как с точки зрения развития модельных представлений о механизмах процессов и явлений,

наблюдающихся в данных материалах, так и для разработки на их основе различных технических приложений.

Методика получения пленок

В данной работе пленки оксидов ванадия получали золь-гель методом тремя способами.

1. Расплавным золь-гель методом.
2. Алкоксидным химическим синтезом (прекурсором для получения плёнок VO_2 является триэтоксиванадил $\text{VO}(\text{OEt})_3$).
3. Ацетилацетонатным химическим синтезом (в качестве прекурсора используется ацетилацетонат ванадила $\text{VO}(\text{acac})_2$) [10], простейший β -дикетонат, который при температурном воздействии способен разлагаться с образованием VO_2 .

1.1 Расплавный золь-гель метод (способ 1)

Водный раствор геля пентаоксида ванадия готовился выливанием расплава V_2O_5 в воду [2; 8]. В этом растворе октаэдры VO_6 , связываясь ребрами в двойные слои, образуют полядерные ленты, между которыми внедряются молекулы воды. Слоистая структура золя V_2O_5 позволяет вводить различные примеси.

Для получения легированного вольфрамом геля порошок WO_3 высыпали прямо в печи в тигль с расплавом V_2O_5 после часовой выдержки при температуре 900°C , затем выдерживали еще 2–3 минуты и выливали расплав в воду. Полученный гель устойчив, может храниться длительное время. С течением времени вязкость геля увеличивается, поэтому для получения нужной консистенции гель разбавляли дистиллированной водой.

Для получения плёнок гидратированного пентаоксида ванадия гель наносили на подложку контактным способом (путем нанесения капли раствора из пипетки с последующим распределением по подложке) или методом центрифугирования со скоростью 3000 об/мин. Толщина пленки определяется в основном вязкостью геля, которую легко менять, добавляя воду, и скоростью вращения центрифуги.

После нанесения геля образцы высушивались в течение 24 часов при комнатной температуре; при этом золь коагулируется в ксерогель $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,6 - 1,8$) красно-коричневого цвета. Пленки, полученные из гелей с добавками, состав которых можно описать формулой $\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0,01 - 0,12$; $n = 1,6 - 1,8$), имели серо-зеленый оттенок.

В качестве подложек использовали стеклянные пластинки, ситалловые подложки или подложки из монокристаллического кремния (вырезанные из стандартных Si шайб).

Вакуумный отжиг образцов (для получения низших оксидов ванадия восстановлением V_2O_5 - геля) производился с использованием вакуумно-напылительной установки ВУП-5М

при давлении остаточных паров $<10^{-3}$ мм рт. ст. (0,13 Па) при температуре 500 ± 20 °С. Длительность отжига подбиралась экспериментально. В результате получались пленки нестехиометричного легированного VO_2 , в чем убеждались с помощью рентгенофазового анализа.

1.2 Алкоксидный золь-гель метод (способ 2)

Пленки получали из алкоксида (триэтокси) ванадила $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ с использованием метилцеллозольва ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) в качестве растворителя [1]. Пленки наносили методом центрифугирования при скорости 3500 об/мин. Нанесение проводили при комнатной температуре на кремниевые пластины КЭФ-50 или окисленные пластины кремния КДБ-12 с толщиной слоя диоксида кремния 100 нм.

Триэтоксиванадил гидролизовался непосредственно в процессе центрифугирования раствора при его взаимодействии с влагой окружающей среды с образованием аморфных пленок геля оксо- и гидроксополимеров. Далее подложку со слоем геля подвергали ИК-сушке при 190 °С в течение 4 мин для удаления растворителя в условиях контролируемой влажности ($\approx 25\%$). Затем образцы отжигали в муфельной печи на воздухе при 500 °С для удаления углерода и кристаллизации пентаоксида ванадия V_2O_5 . Было проведено два типа отжигов: с кристаллизацией каждого слоя после его нанесения и сушки (последовательный отжиг) и с одновременной кристаллизацией всех нанесенных высушенных слоев (однократный отжиг). Далее для восстановления V_2O_5 до VO_2 образцы отжигали в смеси аргона (95%) и водорода (5%) при 450–500 °С.

1.3. Ацетилацетонатный химический синтез (способ 3)

В литературе описаны методы легирования хромом пленок VO_2 , полученных ацетилацетонатным химическим синтезом. Однако примеси хрома вводились в исходный раствор в виде хлоридов, что осложняет процесс синтеза. Легирование пленок VO_2 марганцем в литературе не описано. В настоящей работе использовались новые легирующие добавки (ацетилацетонаты хрома и марганца). Их химические и кристаллохимические свойства близки к свойствам ацетилацетоната ванадила, что позволило избежать нежелательных химических процессов при синтезе легированных пленок VO_2 .

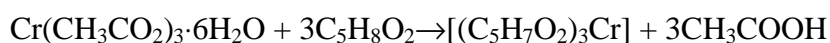
Стратегия синтеза легированных и нелегированных плёнок диоксида ванадия ацетилацетонатным химическим синтезом включает в себя следующие этапы.

1. Синтез $\text{VO}(\text{acac})_2$ взаимодействием VOSO_4 с ацетилацетоном.

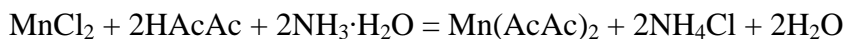


2. Очистка $\text{VO}(\text{acac})_2$ путём перекристаллизации из хлороформа.

3. Синтез ацетилацетоната хрома $\text{Cr}(\text{acac})_3$



и ацетилацетоната марганца $Mn(acac)_3$



4. Приготовление растворов $VO(acac)_2$ в метаноле без добавления и с добавлением $Cr(acac)_3$ и $Mn(acac)_3$.

5. Нанесение плёнок $VO(acac)_2$ методом центрифугирования (spin coating) в течение 10-12 секунд со скоростью 3000 об/мин. В качестве подложки использовалась кремниевая пластинка КЭФ-50 с кристаллографической ориентацией (100).

6. ИК-сушка плёнок с целью удаления растворителя и образования нелегированных и легированных плёнок $VO(acac)_2$.

7. Отжиг плёнок в атмосфере влажного азота при $550\text{ }^\circ\text{C}$ 35 минут, затем нагрев до $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 минут с целью превращения $VO(acac)_2$ в диоксид ванадия. В результате образуется хорошо закристаллизованная фаза VO_2 .

Результаты и их обсуждение

2.1. Фазовый состав и структура плёнок

По результатам рентгенофазового анализа пленок, изготовленных расплавным золь-гель методом, можно сделать вывод, что в результате восстановления пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при отжиге в вакууме происходит их кристаллизация и образуется нестехиометрический VO_2 , близкий по составу к $VO_{2,1}$.

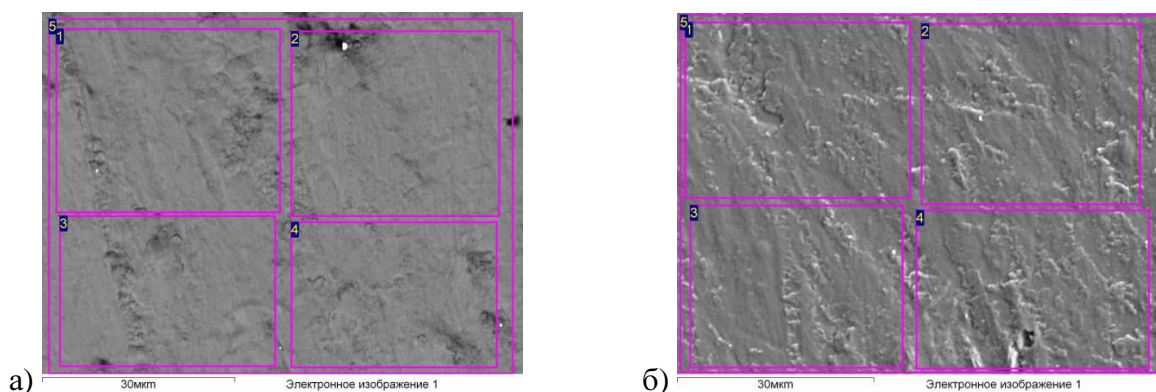


Рис. 1. Электронные фотографии поверхности пленок пентаоксида ванадия, легированного вольфрамом с концентрацией 3 ат.% (а) и 12 ат.% (б).

Фотографии поверхности пленок $V_{1-y}W_yO_2$ ($y = 0,03$ и $y = 0,12$) на ситалле, выполненные с помощью электронного микроскопа EVO-50 XVP фирмы LEO с энергодисперсионной приставкой-анализатором INCA-energy 450 Oxford Instrument, приводятся на рис. 1. С ростом концентрации примеси поверхность становится менее однородной.

При получении пленок алкоксидным золь-гель методом после окислительного отжига образуется моноклинный пентаоксид ванадия: ориентированный при послойном отжиге и

неориентированный при однократном, что следует из набора и индексов дифракционных отражений. Это может быть связано с ориентирующим влиянием подложки при послойной кристаллизации слоев и проявляется при сравнении снимков СЭМ: пленки после однократного отжига оказываются более дефектными, чем после послойного отжига; в них наблюдаются округлые неупорядоченные зерна, видны пустоты.

Пленки неориентированного пентаоксида ванадия на кремнии восстанавливаются в диоксид в более жестких условиях, чем ориентированного (500 °С, 40 мин. и 450 °С, 15 мин. соответственно). Кроме того, на дифрактограмме пленки, полученной однократным окислительным отжигом, после восстановления имеются пики низших оксидов; это обусловлено неравномерностью процесса восстановления из-за неупорядоченной структуры.

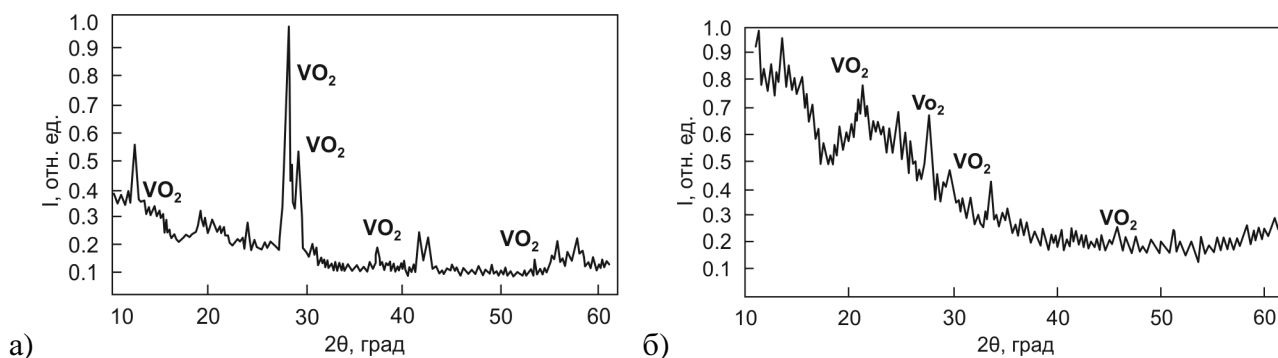


Рис. 2. Дифрактограммы пленок на кремнии (а) и на диоксиде кремния (б) (послойное нанесение), полученных алкоксидным золь-гель методом, после восстановления до диоксида ванадия.

В пленках на диоксиде кремния средний размер зерен оказывается больше. Время восстановительного отжига до диоксида ванадия увеличивается с 15 до 40 мин.

Следует отметить, что в отличие от слоев на кремнии (рис. 2а), пленки, осажденные на диоксиде кремния (рис. 2б), оказываются более аморфными. Это может быть связано с особенностью процессов кристаллизации зерен разного размера.

Таким образом, в результате серии экспериментов было определено, что для получения пленок диоксида ванадия толщиной 110–280 нм на подложках Si и SiO₂ необходимы следующие условия: концентрация раствора VO(OC₂H₅)₃ в метилцеллозольве 0.5 М, послойный окислительный отжиг на воздухе при 500 °С в течение 10–20 мин, восстановительный отжиг в атмосфере Ar + H₂ при 450–500 °С в течение 15 (подложки Si) и 40 мин (подложки Si и SiO₂).

Сравнивая плёнки, полученные ацетилацетонатным химическим синтезом, можно заметить, что легирование хромом (III) и марганцем (III) влияет на структуру и свойства плёнок VO₂: плёнки, легированные марганцем и хромом, оказываются лучше закристаллизованными, чем нелегированные, наименьшим размером зёрен 50-100 нм

обладает плёнка, содержащая Cr(III). Размер зёрен нелегированной и легированной Mn(III) плёнок примерно одинаков: 150-250 нм. Размер зерен контролировался с помощью растрового микроскопа Supra 50 VP.

2.2. Физические свойства пленок

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельного сопротивления пленок диоксида ванадия на ситалле, изготовленных расплавным золь-гель методом (способ 1) при различной продолжительности отжига в вакууме и различной концентрации примеси вольфрама.

При отжиге около 1 часа скачок удельного сопротивления при фазовом переходе в нелегированных пленках достигает двух порядков (рис. 3). С ростом концентрации примеси вольфрама уменьшается удельное сопротивление пленок $V_{1-y}W_yO_2$ при комнатной температуре (рис. 3б). С ростом концентрации примеси снижается температура перехода, увеличивается растянутость перехода по температуре и уменьшается скачок сопротивления. У пленок с концентрацией W больше 6 ат. % в диапазоне температур 50–380 К ФПМП не наблюдался.

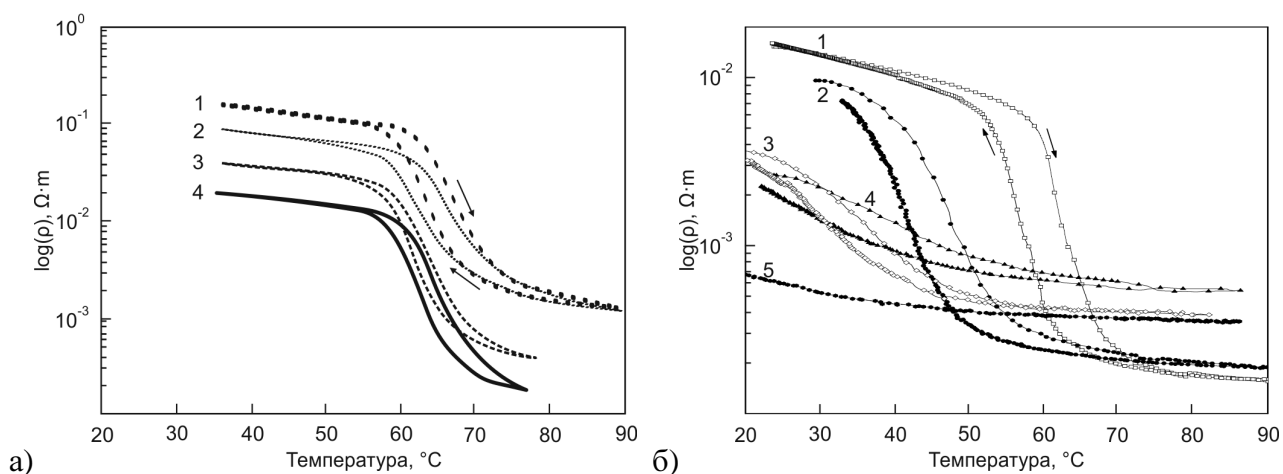


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок $V_{1-y}W_yO_2$ на ситалле, изготовленных расплавным золь-гель методом: (а) при различной продолжительности отжига в вакууме (1 – 15 мин, 2 – 30 мин, 3 – 45 мин, 4 – 60 мин), $y = 0$; (б) при различной концентрации «у» примеси вольфрама (1 – $y = 0$; 2 – $y = 0,016$; 3 – $y = 0,03$; 4 – $y = 0,06$; 5 – $y = 0,12$) и времени отжига 60 мин.

На рис. 4 представлена температурная зависимость сопротивления пленки VO_2 на диоксиде кремния, полученной из растворов триэтоксиванадила в метилцеллозольве (способ 2). Средний размер зёрен в этих пленках, по данным электронной микроскопии, составляет 0,5–1,0 мкм. Петля гистерезиса широкая, переход значительно размыт по температуре, скачок проводимости незначительный – в несколько раз. Это можно объяснить аморфизацией и неоднородностью протекания процесса восстановления на поверхности и в

объёме крупного зерна, пленка представляет собой VO_2 с сильно нарушенной стехиометрией.

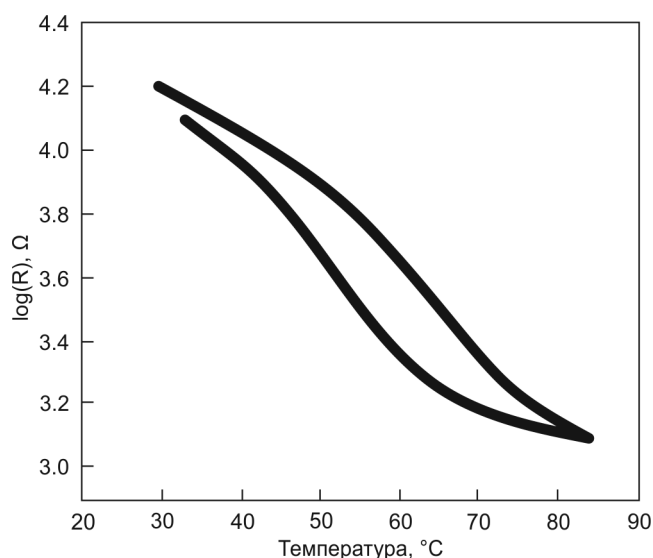


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления пленки на диоксиде кремния, изготовленной алкоксидным химическим синтезом (способ 2).

Для пленок, изготовленных из растворов ацетилацетоната ванадила в метиловом спирте (способ 3), проводились измерения зависимости коэффициента отражения от температуры на длине волны $\lambda = 632,8$ нм. Изменение коэффициента отражения происходит плавно в районе 65–70 °C и составляет для различных образцов 13–28%, что говорит о наличии в этих пленках выраженного фазового перехода металл-изолятор.

Заключение

Расплавный способ получения пленок оксидов ванадия представляется нам наиболее простым. На пленках диоксида ванадия, полученных этим способом, наиболее четко проявляется фазовый переход металл-полупроводник. Однако кристаллиты имеют значительный разброс по размерам, с высокой неоднородностью морфологии поверхности. Кроме того, получать легированные пленки с точно контролируемой высокой концентрацией примеси этим методом не удастся. Тем не менее, когда не нужны высокая однородность и большая концентрация примеси, этот способ вполне может применяться.

Методы химического синтеза (2 и 3-й) сложнее, однако пленки получаются более однородными. Из этих методов был выбран и существенно модифицирован третий, так как ацетилацетонат ванадила легко синтезируется, менее токсичен и менее подвержен гидролизу в растворе, чем триэтоксиванадил. Методики получения пленок химическим синтезом представляются нам достаточно перспективными, однако требуют доработки для получения оптимальных параметров фазового перехода металл-полупроводник.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012-2016 годы, Минобрнауки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009-2013)», государственные контракты № 16.740.11.0562, № 14.В37.21.0747, № 14.В37.21.1066, № 14.В37.21.0755, а также в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России и заказом Департамента научных и научно-педагогических кадров университету на оказание услуг № 2.3282.2011 и № 2.2774.2011.

Список литературы

1. Березина О.Я., Васильев В.А., Виниченко Д.А. Синтез пленок диоксида ванадия модифицированным золь–гель методом // Неорганические материалы. - 2011. - Т. 47, № 3. – С. 330–335.
2. Плетнёв Р.Н. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. - М. : Наука, 1986. - 160 с.
3. Aegerter M.A. Electrochromism in Materials Prepared by the Sol-Gel Process // Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 1997. - Vol. 8. - P. 689–696.
4. Bishop A. Doped transition metal oxides: networks of local distortions correlated by elastic fields // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 2004. - Vol. 65, № 8-9. - P. 1449-1454.
5. Ceccato R. Growth of nanotubes in sol-gel-derived V₂O₅ powders and films prepared under acidic conditions // J. Mat. Res. - 2009. - Vol. 24, № 2. - P. 475-481.
6. Guzman G., Beteille F., Morineau R. Electrical switching in VO₂ sol-gel films // J. Mater. Chem. - 1996. - Vol. 6. - P. 505.
7. Livage J., Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2001. - Vol. 68. - P. 365-381.
8. Livage J. Vanadium Pentoxide Gels // Chem. Mater. - 1991. - Vol. 3, № 4. - P. 578–593.
9. Morin F. J. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature // Phys. Rev. Lett. - 1959. - Vol. 3. - P. 34.
10. Pan M., Zhong H., Wang S. // Journal of Crystal Growth. - 2004. - № 265. - P. 121.

Рецензенты:

Стефанович Генрих Болеславович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой информационно-измерительных систем и физической электроники, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск.

Фофанов Анатолий Дмитриевич, д.ф.-м.н., профессор, кафедра физики твердого тела, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск.