
ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ NbO₂–TiO₂

© 2022 г. С. И. Лопатин*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru*

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучено парообразование и термодинамические свойства системы NbO₂–TiO₂. Испарение образцов проводилось из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Определены парциальные давления молекулярных форм пара, активности компонентов конденсированной фазы, энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. Установлено, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения.

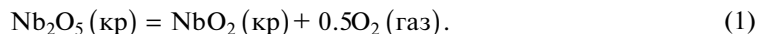
Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, парообразование, оксиды титана, ниобия, активности, энергии Гиббса

DOI: 10.31857/S0132665122020056

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные тонкие пленки широко используются в таких областях, как микро- и наноэлектроника. Тонкие слои являются основой современной технологии в производстве интегральных схем. Тонкие пленки на основе оксидов титана и ниобия применяются в качестве интерференционных оптических покрытий [1]. Синтез гетероструктур на основе оксидов титана и ниобия с заданными свойствами позволит создать новый материал для нужд областей современного производства, где применяются тонкопленочные прозрачные проводящие оксиды [2]. Как правило, пленки получают путем испарения в вакууме механической смеси этих оксидов необходимого состава с последующим окислительным отжигом полученного материала, либо реактивного распыления мишени в атмосфере высокочистого кислорода [3].

Для того, чтобы синтезировать пленки заданного состава необходимы знания температурных интервалов перехода в пар и состава пара над индивидуальными оксидами и их смесями. В работе [4] измерено давление пара над Nb₂O₅ в температурном интервале 1432–1756 К. Установлено, что Nb₂O₅ переходит в пар согласно уравнению (1).



В работе [5] сделана попытка спрогнозировать состав пара над гипотетической двухфазной смесью оксидов титана и ниобия с учетом процессов диссоциативного испарения. При этом авторы принимали во внимание тот факт, что Nb₂O₅ диссоциирует согласно уравнению (1).

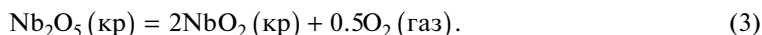
Кроме того, давление пара NbO и TiO над смесью диоксидов титана и ниобия, по оценке авторов, должно быть не менее, чем на 2 порядка ниже давлений пара соответствующих диоксидов.

В системе ниобий–кислород в твердом состоянии образуются три оксида, NbO, NbO₂ и Nb₂O₅ с температурами плавления, равными 2217, 2360 и 1783 К соответственно [6]. Области гомогенности этих оксидов находятся в пределах NbO_{0,94–1,04}, NbO_{1,94–2,09} и Nb₂O_{4,485–5,0} [7].

Литературные данные, касающиеся процессов парообразования диоксидов титана и ниобия, систематизированы в [8, 9]. Диоксид титана в температурном интервале 1900–2100 К переходит в пар в виде TiO₂, TiO и атомарного кислорода. При изотермической выдержке соотношение парциальных давлений $p(\text{TiO}_2)/p(\text{TiO})$ уменьшается за счет изменения области гомогенности конденсированной фазы за счет частичной потери кислорода. Диоксид ниобия в температурном интервале 1850–2100 К переходит в пар преимущественно в виде NbO₂. Относительное содержание NbO не превышает 2%. Согласно данным работы [10], при испарении в слабовосстановительных условиях из вольфрамовой эффузионной камеры зависимость парциального давления NbO₂ над индивидуальным диоксидом ниобия в температурном интервале 2012–2155 К описывается уравнением (2).

$$\lg p(\text{NbO}_2, \text{Па}) = -28640/T + 13.26. \quad (2)$$

По данным работы [11], Nb₂O₅ при нагревании диссоциирует согласно уравнению (3). В работе [12] методом высокотемпературной масс-спектрометрии были определены парциальные давления NbO₂ над твердым и жидким Nb₂O₅. Определены температура и энтальпия плавления Nb₂O₅, равные 1772 К и 108.4 ± 19.8 кДж/моль.



В работе [10] определены парциальные давления пара оксидов титана и ниобия и построена диаграмма “давление пара–состав конденсированной фазы” при температуре 2200 К. Установлено, что наиболее летучим компонентом системы TiO₂–Nb₂O₅ является оксид ниобия. Исходные составы конденсированной фазы системы TiO₂–Nb₂O₅ в результате термической диссоциации в вакууме и потери кислорода, но без изменения соотношения Nb : Ti были интерпретированы в рамках системы TiO_{1,67}(Ti₃O₅)–NbO₂, где чистыми компонентами являются продукты диссоциации – конгруэнтно сублимирующиеся оксиды ниобия и титана.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии [13, 14] на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для высокотемпературных термодинамических исследований. Образцы (прокаленные на воздухе смеси TiO₂ и Nb₂O₅ с содержанием 10, 40, 50, 67, 75 и 90 мол. % TiO₂) испаряли из вольфрамовых двояных одностенных эффузионных камер (twin), нагреваемых электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К в температурном интервале 2100–2300 К. Для проверки аппаратуры измеряли давление пара фторида кальция [7]. Ионизация молекул, присутствующих в паре, осуществлялась медленными электронами с энергией 25 эВ. При таком значении ионизирующего напряжения процессы диссоциативной ионизации в значительной степени были подавлены. Идентификацию ионов в масс-спектре производили по их массовому числу, изотопному составу и энергии появления (ЭП), измеряемой по методу исчезновения ионного тока. Калибровку шкалы энергий ионизирующих электронов проводили по энергии ионизации золота [15]. Определение пар-

циальных давлений молекулярных форм пара проводилось методом сравнения ионных токов. При этом образец и стандарт давления размещались в отдельных отсеках сдвоенной эффузионной камеры. Связь между измеряемыми ионными токами и парциальными давлениями исследуемого вещества (i) и стандарта (s) дается соотношением (3).

$$p_i = p_s \frac{I_i T_i \sigma_s \gamma_s}{I_s T_s \sigma_i \gamma_i}. \quad (3)$$

Здесь p – парциальное давление; I – интенсивность ионного тока; T – температура, К; σ – эффективные сечения ионизации электронным ударом; γ – коэффициент чувствительности вторично-электронного умножителя. Идентичность условий испарения из обеих камер достигалось за счет тщательной механической обработки эффузионных отверстий и подбора диаметра и расположения кольцевых катодов испарителя.

В качестве стандартов давления ИЮПАК рекомендует кадмий, серебро или золото [16, 17]. Точность измерения давлений можно существенно повысить, если в качестве стандартов использовать давления пара чистых компонентов системы. В этом случае в формуле (3) сокращаются коэффициенты σ и γ , а в величины интенсивностей ионных токов не требуется вводить поправки на диссоциативную ионизацию и изотопный состав ионов. В настоящей работе в качестве стандартов давления были использованы конгруэнтно-сублимирующиеся оксиды NbO_2 и Ti_3O_5 [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы, содержащие 10, 40, 50, 67, 75 и 90 мол. % TiO_2 , были приготовлены керамическим методом. Механические смеси TiO_2 и NbO_2 перетирались в агатовой ступке и прокаливались на воздухе при температуре 1600 К в течение 10 ч. Процедура повторялась 4–5 раз. Качественный состав полученных образцов контролировался методом рентгенофазового анализа порошков с использованием дифрактометра Rigaku Mini-Flex II (на базе РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ) излучение CuK_α . Исследование фазового состава подтвердило, что единственными компонентами образцов являются твердые растворы системы $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$.

В масс-спектрах пара над системой $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$ в температурном интервале 2180–2230 К фиксировались пики ионов NbO^+ , NbO_2^+ , TiO^+ и TiO_2^+ с энергиями появления, равными 6.3, 8.3, 6.8 и 9.6 эВ. Полученные величины хорошо согласуются с значениями энергий ионизации молекул NbO , NbO_2 , TiO и TiO_2 соответственно. При изотермической выдержке при температуре порядка 2200 К интенсивности ионных токов NbO^+ и NbO_2^+ постепенно снижались, а интенсивности TiO^+ и TiO_2^+ увеличивались. В то же время соотношение интенсивностей $\text{TiO}^+ : \text{TiO}_2^+$ также увеличивалось. При постоянной температуре, с одной стороны, происходило более интенсивное удаление более летучего диоксида ниобия из образца. С другой стороны, при высокотемпературной выдержке диоксид титана, теряя кислород, постепенно превращался в Ti_3O_5 . Этот процесс сопровождается уменьшением парциального давления TiO_2 и увеличением парциального давления TiO [8, 9].

Анализ масс-спектров пара, зависимость интенсивностей ионных токов от температуры и величины энергий появления ионов свидетельствуют о том, что пар над системой $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$ состоит из смеси NbO , NbO_2 , TiO , TiO_2 и атомарного кислорода. Кислород образуется при диссоциации диоксидов ниобия и титана до монооксидов. Равновесие молекулярный кислород–атомарный кислород при температуре 2200 К сдвинуто в сторону атомарного кислорода [7]. Продукты взаимодействия образцов с материалом камеры (газообразные оксиды вольфрама WO_x , где $x = 1, 2, 3$) не были об-

наружены вследствие термической неустойчивости твердых и газообразных оксидов вольфрама при температуре 2200 К [7]. Отношение парциальных давлений $p(\text{NbO})/p(\text{NbO}_2)$ не превышало 1–2%, поэтому в дальнейших расчетах предполагалось, что переход в пар диоксида ниобия осуществляется только в виде NbO_2 .

Для определения величин парциальных давлений молекулярных форм пара над изучаемыми образцами системы $\text{NbO}_2\text{—TiO}_2$ и активностей компонентов конденсированной фазы в сравнительный отсек эффузионной камеры попеременно загружались индивидуальные оксиды NbO_2 и Ti_3O_5 . Активность диоксидов ниобия и титана в конденсированной фазе определялась по уравнению (4), где p – давление пара MO_2 над изучаемой системой, а p^0 – давление пара над индивидуальным оксидом. $M = \text{Nb}, \text{Ti}$.

$$a(\text{MO}_2) = \frac{p(\text{MO}_2)}{p^0(\text{MO}_2)}. \quad (4)$$

Для того, чтобы корректно определить активность диоксида титана в конденсированной фазе, в одну из ячеек загружали такое количество образца, чтобы интенсивность ионного тока TiO_2^+ при рабочей температуре, равной 2200 К, оставалась постоянной в течение 5–7 мин. В дальнейшем интенсивность ионного тока TiO_2^+ начинала постепенно снижаться. Возникающая при этом погрешность измерения величины активности может быть значительной. Загружаемый в сравнительный отсек эффузионной камеры оксид титана Ti_3O_5 испаряется конгруэнтно с переходом в пар TiO и TiO_2 , причем соотношение парциальных давлений $p(\text{TiO}_2)/p(\text{TiO})$ остается постоянным вплоть до полного испарения оксида [18, 19]. Давление пара TiO_2 над Ti_3O_5 описывается уравнением (5) [10].

$$\lg p(\text{TiO}_2, \text{Па}) = -\frac{25120 \pm 674}{T} + (10.81 \pm 0.22). \quad (5)$$

Величины энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса рассчитывались по уравнениям (6) и (7) соответственно.

$$\Delta G = RT[x(\text{NbO}_2) \ln a(\text{NbO}_2) + x(\text{TiO}_2) \ln a(\text{TiO}_2)], \quad (6)$$

$$\Delta G^E = RT[x(\text{NbO}_2) \ln \gamma(\text{NbO}_2) + x(\text{TiO}_2) \ln \gamma(\text{TiO}_2)]. \quad (7)$$

Здесь ΔG и ΔG^E – энергия Гиббса и избыточная энергия Гиббса, a – активность, γ – коэффициент активности, T – температура, К, R – газовая постоянная. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате определения термодинамических свойств системы $\text{NbO}_2\text{—TiO}_2$ было установлено, что величины активности диоксида титана в конденсированной фазе характеризуются отрицательным отклонением от идеального поведения. В свою очередь активности диоксида ниобия проявляют небольшое положительное отклонение. Следует отметить, что присутствие диоксида титана в конденсированной фазе вызывает положительное отклонение активности SiO_2 в системах $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—TiO}_2\text{—SiO}_2$ и $\text{BaO—TiO}_2\text{—SiO}_2$ [20]. В то же время, активности оксидов кальция и бария характеризуются значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения. Величины активности диоксида церия в системе $\text{TiO}_2\text{—CeO}_2\text{—ZrO}_2$ характеризуются отрицательным отклонением от идеального поведения, а диоксида титана положительным [21]. Введение в систему $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ диоксида титана значительно повышает величины активности и коэффициентов активности CeO_2 по сравнению с бинарной системой, при одинаковой мольной доле CeO_2 .

Таблица 1. Зависимость парциальных давлений молекулярных форм пара над системой NbO₂–TiO₂, активностей диоксидов ниобия и титана, энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса от концентрации компонентов конденсированной фазы при температуре 2200 К

x, мол. дол.		p, Па			a		–ΔG, кДж/моль	–ΔG ^E , кДж/моль
TiO ₂	NbO ₂	TiO ₂	TiO	NbO ₂	TiO ₂	NbO ₂		
0	1.0	0	0	1.80	0	1	0	0
0.10	0.90	0.01	0.01	1.60	0.03	0.89	8.19	2.24
0.40	0.60	0.06	0.02	1.10	0.11	0.61	21.55	9.24
0.50	0.50	0.07	0.02	0.96	0.14	0.53	23.38	10.70
0.67	0.33	0.11	0.03	0.76	0.28	0.42	20.80	9.20
0.75	0.25	0.12	0.03	0.56	0.36	0.31	19.35	9.07
0.90	0.10	0.18	0.04	0.11	0.52	0.06	15.88	9.93
1.0	0	0.24	0.05	0	1	0	0	0

Причины отклонений величин активностей от идеального поведения, по-видимому, связаны с разницей кислотно-основных свойств оксидов, образующих вышеперечисленные системы. Кислотно-основные свойства диоксидов церия, циркония, титана, ниобия и кремния в значительной степени схожи. Образование термически прочных соединений в бинарных системах, образованных вышеперечисленными оксидами, маловероятно. Уменьшение кислотных свойств оксида титана при замене

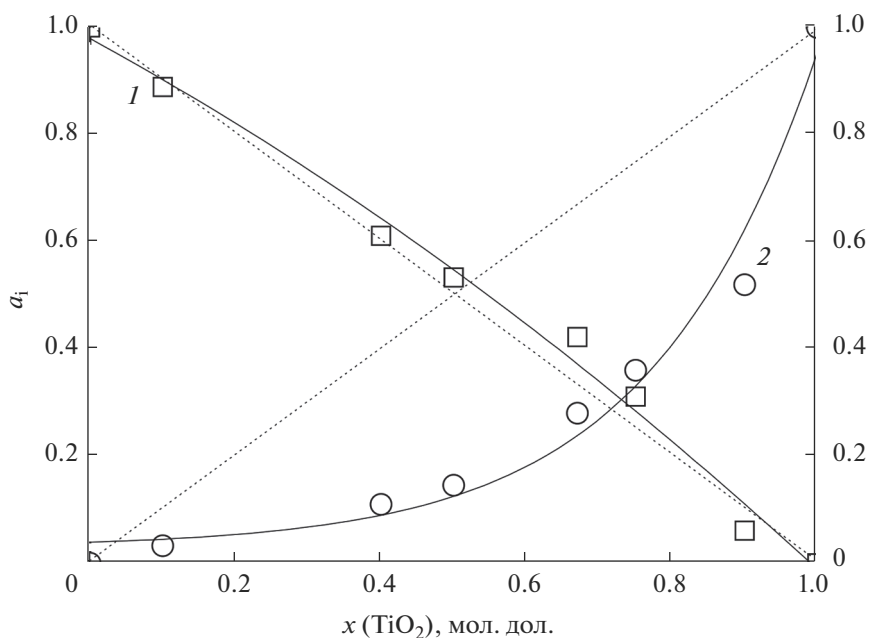


Рис. 1. Зависимости активностей диоксидов ниобия и титана от концентрации компонентов конденсированной фазы в системе NbO₂–TiO₂ при температуре 2200 К: NbO₂ (1), TiO₂ (2).

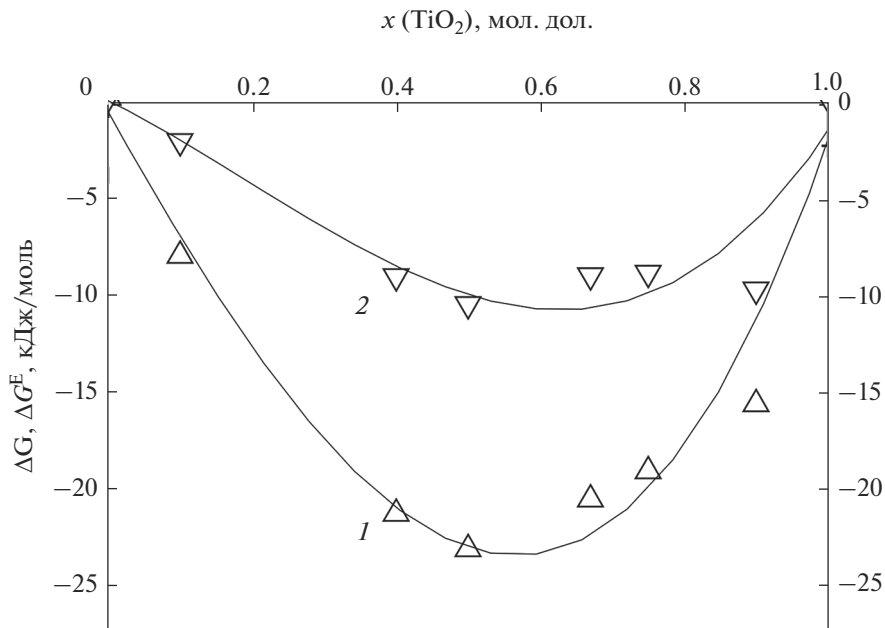


Рис. 2. Зависимости энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса от концентрации компонентов конденсированной фазы в системе $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$ при температуре 2200 К: ΔG (1), ΔG^E (2).

TiO_2 на Ti_3O_5 в системе $\text{NbO}_2\text{--Ti}_x\text{O}_y$, приводит к отрицательному отклонению активности NbO_2 от идеального поведения [9].

Значительное отрицательное отклонение от идеального поведения величин активности TiO_2 приводит к тому, что система $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$ в целом характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Минимумам на кривых зависимости энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса отвечает состав 50 мол. % $\text{NbO}_2\text{--}50$ мол. % TiO_2 (рис. 2). По данным работы [3], при термическом вакуумном отжиге системы $\text{TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ образуется фаза, идентифицирующаяся по дифракционным максимумам, как TiNbO_4 .

Поскольку изученная система характеризуется избирательным испарением более летучего диоксида ниобия, то термодинамические свойства этой системы можно исследовать, проводя полное изотермическое испарение образца, содержащего 90 мол. % NbO_2 . При этом конденсированная фаза будет постепенно обогащаться менее летучим диоксидом титана. К сожалению, получить корректные данные по определению активности диоксида титана в конденсированной фазе не представляется возможным вследствие качественного изменения состава конденсированной фазы и перехода TiO_2 в Ti_3O_5 .

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы при формировании тонких пленок заданного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы парообразования системы $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$ в широкой области концентраций при температуре 2200 К. Установлено, что различие летучестей оксидов, образующих

систему, приводит к избирательному испарению диоксида ниобия. Установлено, что система характеризуется незначительным положительным отклонением активности диоксида ниобия и отрицательным отклонением диоксида титана от идеального поведения. Минимумам на кривых зависимости энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса при температуре 2200 К отвечает эквимольный состав, соответствующий соединению $TiNbO_4$. Обнаружить это соединение в газовой фазе не удалось. По-видимому, это связано с незначительным различием кислотно-основных свойств NbO_2 и TiO_2 [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ritter Э.* Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений / В кн.: Физика тонких пленок / Под ред. Г. Хасса, М. Франкомбра, Р. Гофмана. Т. 8. М.: Мир, 1978. С. 7–60.
2. *Ховив А.М., Сидоркин А.С.* Лазерно-стимулированное оксидирование поликристаллической меди // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. № 8. С. 2520–2522.
3. *Ховив Д.А., Дивакова Н.А., Зайцев С.В.* Эволюция фазового состава двухслойной структуры $TiO_2/Nb_2O_5/Si$ при вакуумном термическом отжиге // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 400–402.
4. *Голубцов И.В., Лапицкий А.В., Ширяев В.К.* К вопросу о летучести окислов ниобия // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 1960. Т. 3. № 4. С. 571–578.
5. *Юдин Б.Ф., Конопелько М.В., Федотова Г.В., Введенский В.Д.* Термодинамический анализ процессов диссоциативного испарения двухфазной смеси оксидов титана и ниобия // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 25. № 8. С. 938–941.
6. *Segui M., Trombe F.* Effect of lanthanum oxide on niobium, tantalum and titanium oxide volatilization at high temperature // C. R. Acad. Sci. C. 1968. V. 267. № 17. P. 1039–1043.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982.
8. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
9. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
10. *Семенов Г.А., Лопатин С.И.* Исследование процессов испарения в оксидной системе $TiO_2-Nb_2O_5$ // ЖПХ. 2001. Т. 74. Вып. 6. С. 881–885.
11. *Голубцов И.В., Лапицкий А.В., Ширяев В.К.* К вопросу о летучести окислов ниобия // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1960. Т. 3. № 4. С. 571–573.
12. *Matsui T., Naito K.* High temperature vaporization studies on the niobium-oxygen system by mass spectrometric method // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. V. 47. № 1. P. 253–256.
13. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
14. *Семенов Г.А., Столярова В.Л.* Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
15. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R. D., Mallard W.G.* Gas-phase ion and neutral thermochemistry // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 1–861.
16. *Paule R.C., Mandel J.* Analysis interlaboratory measurements on the vapour pressure of cadmium and silver // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 397–431.
17. *Paule R.C., Mandel J.* Analysis interlaboratory measurements on the vapour pressure of gold // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371–394.
18. *Gilles P.W., Carlson K.D., Fransen H.F., Wahlbeck P.G.* High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 1. Vaporization characteristics of the crystalline phases // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 7. P. 2461–2465.
19. *Hampson P.J., Gilles P.W.* High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 7. Mass spectrometry and dissociation energies of TiO (g) and TiO_2 (g) // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 8. P. 3708–3711.
20. *Столярова В.Л., Лопатин С.И.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств компонентов системы $BaO-TiO_2-SiO_2$ // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 2. С. 179–186.
21. *Лопатин С.И., Шугуров С.М., Курапова О.Ю.* Парообразование и термодинамические свойства системы $CeO_2-TiO_2-ZrO_2$ // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 10. С. 1568–1572.
22. *Лопатин С.И.* Реакционная способность газообразных оксидов // ЖНХ. 2003. Т. 48. № 3. С. 475–478.