

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.344:539.23

СИНТЕЗ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ СМЕСИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА
ВАНАДИЛА И КИСЛОРОДА: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2022 г. В. А. Шестаков^{a, b, *}, Л. В. Яковкина^a, В. Н. Кичай^a

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. Ленинградская, 113, Новосибирск, 630008 Россия

*e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

Проведено термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование процесса синтеза диоксида ванадия из ацетилацетоната ванадила $\text{VO}(\text{acac})_2$ и кислорода в атмосфере аргона. При термодинамическом моделировании использовали метод расчета химических равновесий, основанный на минимизации энергии Гиббса системы. В экспериментальной части работы для синтеза пленок применяли методику химического осаждения из газовой фазы. Результаты термодинамического моделирования и полученные экспериментальные данные могут быть полезны при разработке методов получения пленок, пригодных для применения в твердотельных устройствах.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, CVD-процесс, тонкие пленки, диоксид ванадия

DOI: 10.31857/S0044457X22600608

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия у диоксида ванадия VO_2 фазового перехода [1] он уже более полувека привлекает внимание исследователей как с научной, так и с практической точки зрения.

Фазовый переход 1 рода полупроводник \leftrightarrow металл, наблюдаемый в диоксиде ванадия при температуре, близкой к комнатной (340 K), сопровождается изменением моноклинной $M1(P2_1/c)$ структуры на тетрагональную ($P4_2/mnm$) и характеризуется резким изменением электрических, оптических и механических свойств.

Скачок проводимости до пяти порядков при изменении температуры позволяет использовать VO_2 в таких приборах, как резистивные переключатели, запоминающие элементы [2–7], изменение оптических свойств – в качестве голографических записывающих сред [8], настраиваемых зеркал отражения, в энергоэффективных окнах [9, 10]. Изменение механических свойств используется для создания микро- электромеханических устройств [11, 12]. Отмечается перспективность применения VO_2 в MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) технологии [13].

В настоящее время для всех указанных применений наиболее приемлемым является диоксид

ванадия в виде тонких пленок, так как константы решетки во время фазового перехода изменяются на $\sim 1\%$, что приводит к растрескиванию массивных образцов. Поэтому работы по разработке способов получения и исследования таких пленок являются весьма актуальными.

Из фазовой диаграммы системы V–O [14] следует, что кроме индивидуальных соединений типа VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 в системе возможно образование оксидов фаз Магнели ($\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$) и фаз Вадсли ($\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$). Из-за столь большого количества оксидных полиморфов синтез целевой моноклинной фазы $\text{VO}_2(M1)$ существенно затруднен по причине узкого интервала парциальных давлений кислорода ($p = 2 \pm 0.2$ Торр), в котором может быть получена эта фаза [15, 16]. В [17] было изучено влияние на процесс синтеза пленок методом LP CVD (Low pressure chemical vapor deposition) таких параметров, как температура, давление кислорода и дизайн реактора. Так, экспериментально были установлены условия получения пленок VO_2 моноклинной структуры в этом сложном многопараметрическом процессе.

Целью данной работы было моделирование CVD (Chemical Vapor Deposition) процесса синтеза VO_2 из газовой фазы ацетилацетоната ванадила ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$) и кислорода в присутствии аргона в

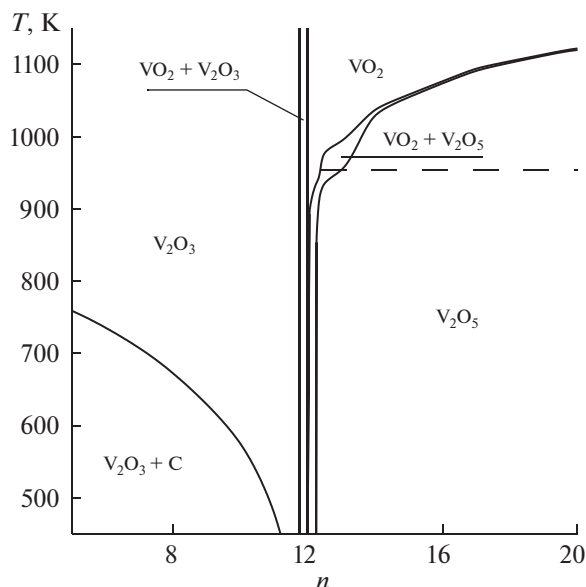


Рис. 1. CVD-диаграмма, рассчитанная для системы на основе исходной смеси $C_{10}H_{14}O_5V + Ar + nO_2$. Штриховой линией отмечено плавление V_2O_5 .

качестве газа-носителя и сравнение его результатов с экспериментальными данными. Хотя в литературе не найдено работ по термодинамическому моделированию CVD-синтеза VO_2 , оно активно используется для описания процессов получения покрытий из газовой фазы [18–20]). Так, в [18] было проведено термодинамическое моделирование CVD-процесса в системе Si–B–N–C–H, и показана возможность образования фазовых комплексов, полученных экспериментально в [21].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Метод расчета. Посредством минимизации энергии Гиббса системы определяли состав ее фазовых комплексов и газовой фазы для условий, близких к условиям эксперимента¹.

Расчет проводили в предположении, что газовая фаза представляет собой равновесный идеальный газ, образованный из молекулярных форм, а конденсированные фазы являются фазами постоянного состава. Возможность образования твердых соединений переменного состава не учитывали в связи с отсутствием данных об их термодинамических свойствах. Предполагали

¹ Фазовый комплекс представляет собой совокупность конденсированных фаз, находящихся в термодинамическом равновесии между собой, а также с газовой фазой. Таким образом, при расчете определяли, какие фазы образуют фазовый комплекс при заданных температуре и давлении в реакторе.

также, что CVD процесс осуществляется в квазиравновесном режиме. При расчете была использована термодинамическая информация о свойствах индивидуальных соединений и стандартное программное обеспечение из банка данных “Свойства материалов электронной техники” ИНХ СО РАН [22]. Основной информационный фонд указанного банка данных являлись результаты [23]. Кроме того, были использованы данные по термодинамическим свойствам оксидов ванадия из [24].

Расчет CVD-диаграммы системы на основе исходной смеси $C_{10}H_{14}O_5V + Ar + nO_2$, где параметр n варьировался от 5 до 20, проводили для $p = 270$ Па в температурном интервале 450–1150 К. Учитывали также возможность образования следующих конденсированных фаз постоянного состава: V , V_3O_7 , V_6O_{13} , V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11} , V_5O_9 , V_4O_7 , V_3O_5 , $V_2O_5(2)$, $VO_2(2)$, V_2O_3 , VO , C (графит) и 57 молекулярных форм газовой фазы. В скобках указано общее число фаз, способных образовываться в исследуемом температурном интервале.

Результаты расчета. CVD-диаграмма, определяющая условия образования фаз и фазовых комплексов в зависимости от параметров синтеза, для указанной выше системы представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, образование диоксида ванадия (VO_2) можно ожидать лишь в довольно узкой области изменения параметра n , определяющего содержание кислорода в исходной смеси. При этом, как показывают расчеты, однофазный продукт – диоксид ванадия – образуется только в том случае, когда содержание в системе кислорода соответствует $n = 12$, т.е. стехиометрии реакции:



Согласно материальному балансу состава системы, положение на рисунке пограничной линии $V_2O_3 + C|V_2O_3$ определяется равновесием²: $2CO_2 + C + H_2 = 3CO + H_2O$. В окрестности $n = 12$ образуются фазовые комплексы $V_2O_3 + VO_2$ или $V_2O_5 + VO_2$. Содержание диоксида ванадия в этих комплексах представлено на рис. 2. Поскольку состав фазовых комплексов связан с содержанием в газовой фазе различных молекулярных форм, для двух температур была определена зависимость состава газовой фазы от величины параметра n . Результаты расчета представлены на рис. 3 и 4³. Существенные различия в левой части рис. 3 и 4 (при $n < 12$) связаны с тем, что при 700 К соответствующая изотерма на рис. 1 проходит через область существования фазового комплекса $V_2O_3 + C$.

² Предполагается, что при повышении температуры реакция протекает в прямом направлении.

³ Очевидно, что содержание аргона в газовой фазе не зависит от параметра n , поэтому на рис. 3, 4 оно не показано.

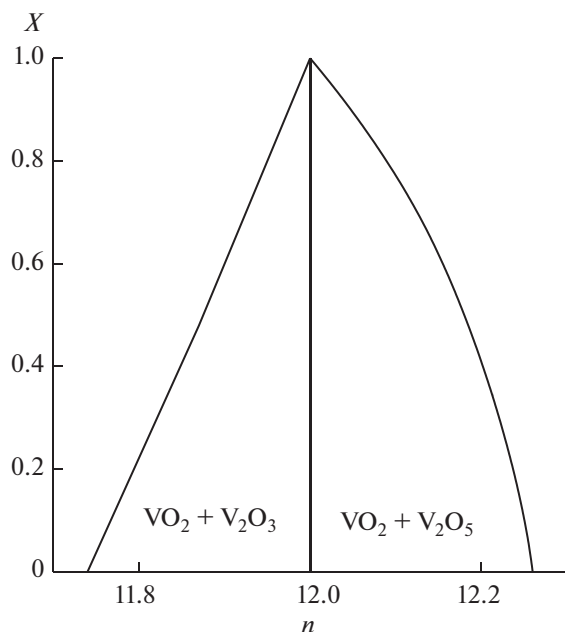
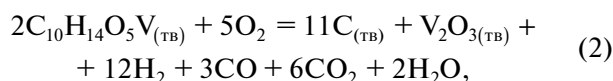


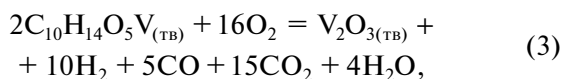
Рис. 2. Мольная доля диоксида ванадия в фазовых комплексах $V_2O_3 + VO_2$ и $V_2O_5 + VO_2$, $T = 853$ К.

Исходными веществами в этом синтезе были твердый $C_{10}H_{14}O_5V$ и кислород. По данным, приведенным на рис. 1–4, с учетом материального баланса примерные суммарные реакции, отвечающие полям образования различных фаз и фазовых комплексов на рис. 1, могут быть представлены в виде:

Для поля $V_2O_3 + C$:

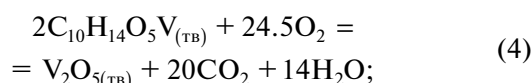


для поля V_2O_3 :



для поля V_2O_3 параллельно с реакцией (3) идет реакция (1);

при $n = 12$ идет реакция (1), для поля $VO_2 + V_2O_5$ параллельно с реакцией (1) идет реакция:



для поля V_2O_5 – реакция (4).

По результатам термодинамического моделирования можно сделать следующие выводы:

1. Диоксид ванадия может быть получен только в очень узкой области изменения содержания кислорода ($n = 12 \pm 0.2$) в исходной смеси (рис. 1, 2).

2. Как показали расчеты (рис. 3, 4), при образовании диоксида ванадия VO_2 ($n = 12$) в равно-

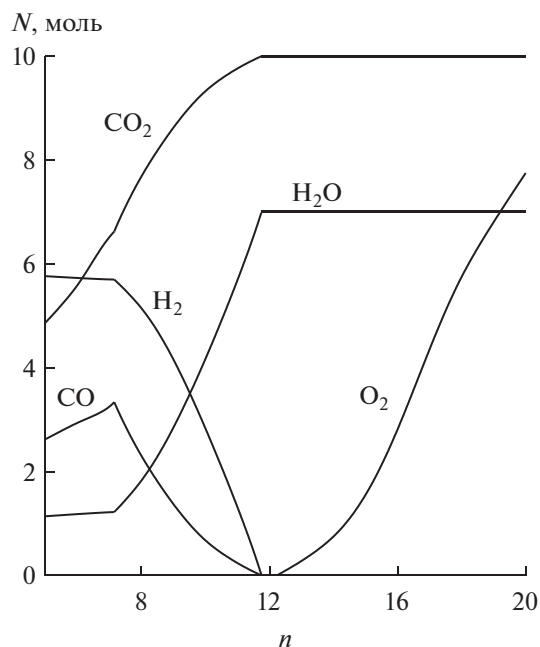


Рис. 3. Содержание молекулярных форм в газовой фазе, полученной из исходной смеси, в зависимости от параметра n при 700 К.

весной газовой фазе отсутствует кислород. Однако при образовании V_2O_5 ($n > 12$) равновесная газовая фаза всегда содержит кислород. Это обстоятельство позволяет предложить для полу-

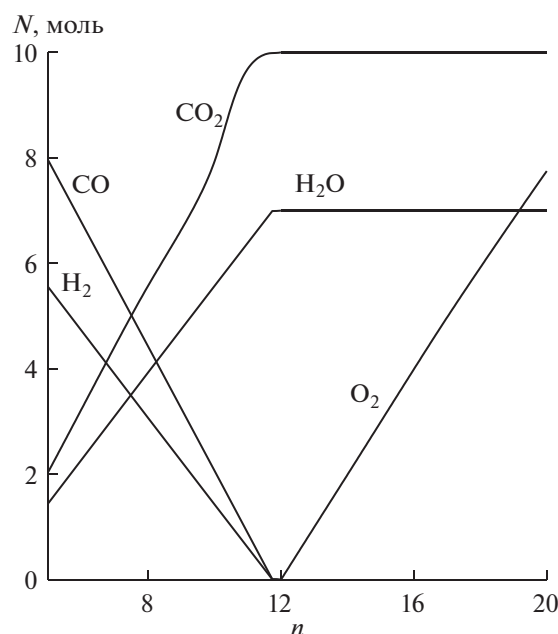


Рис. 4. Содержание молекулярных форм в газовой фазе в зависимости от параметра n при 1100 К.

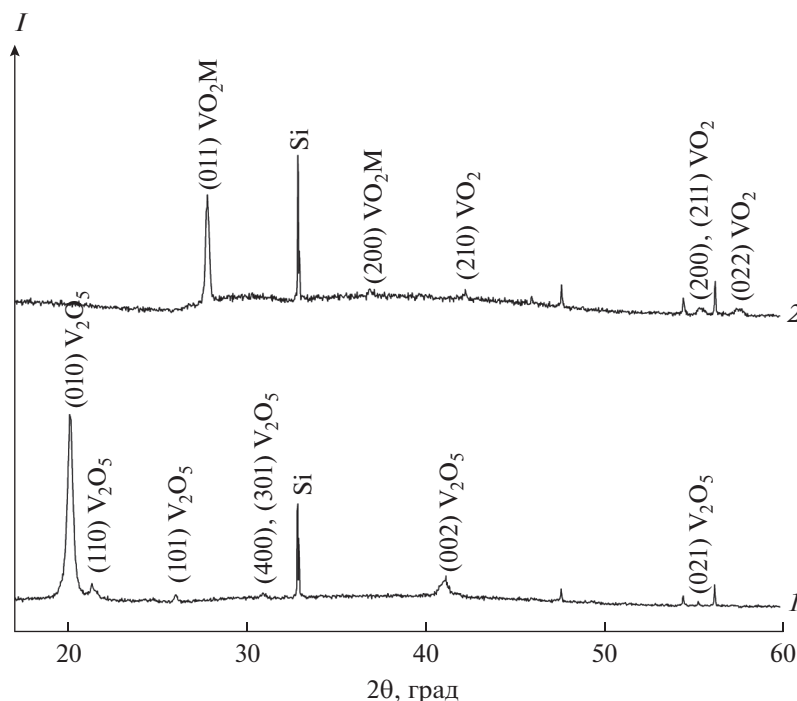


Рис. 5. Дифрактограмма пленки V_2O_5 , полученной золь-гель методом до (1) и после отжига (2).

чения практически чистого диоксида ванадия следующую методику.

Полученный при избытке кислорода в газовой фазе V_2O_5 (на один моль ацетилацетоната во входном газовом потоке должно быть более 12 молей кислорода) отжигается в атмосфере инертного газа либо в условиях вакуума. При этом можно ожидать, что V_2O_5 перейдет в диоксид ванадия, и образец станет однофазным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследований

Фазовый состав кристаллической структуры получаемых пленок исследовали с помощью метода рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$, шаг 0.03° , накопление 1–5 с в режиме $\theta\text{--}2\theta$). Индексирование дифрактограмм проводили с использованием программы Search Match и данных картотеки PDF [25].

Эксперимент 1. По результатам термодинамического моделирования сделан вывод (2), что диоксид ванадия может быть получен отжигом V_2O_5 в атмосфере инертного газа либо в условиях вакуума. Отметим, что методы получения диоксида ванадия отжигом пленок пентаоксида ванадия в вакууме, инертной атмосфере или атмосфере водорода описаны в литературе (например, [26, 27]).

Тем не менее было решено проверить этот вывод собственным экспериментом.

Методика эксперимента. В качестве исходного вещества в Эксперименте 1 использовали готовую пленку, полученную из $VO(\text{acac})_2$ золь-гель методом по методике [28], предоставленную ИФП СО РАН. Далее эту пленку отжигали в вакууме при температуре 580°C в течение 4 ч.

Результаты эксперимента 1. На рис. 5 представлены дифрактограммы исходной пленки V_2O_5 (а) и после четырехчасового отжига при 580°C (б). Как следует из рис. 5а, исходная пленка представляет собой чистую поликристаллическую орторомбическую фазу V_2O_5 , относящуюся к пр. гр. $Pmnn$. Отжиг этой пленки в вакууме при температуре 580°C переводит ее в моноклинную модификацию VO_2 пр. гр. $P2_1/c$ (рис. 5, кривая 2).

Эксперимент 2. Согласно рис. 1, 2, в системе V–O можно ожидать образование двухфазного комплекса $VO_2 + V_2O_5$. С другой стороны, фрагмент фазовой диаграммы V–O из [29] (см. рис. 6) свидетельствует о невозможности существования такого комплекса. Эксперимент 2 позволяет выяснить этот вопрос.

Методика эксперимента. Методика синтеза пленок (LP CVD) из ацетилацетоната ванадила подробно изложена в [17]. В указанной работе была синтезирована однофазная пленка VO_2 , но можно ожидать, что данная методика при варь-

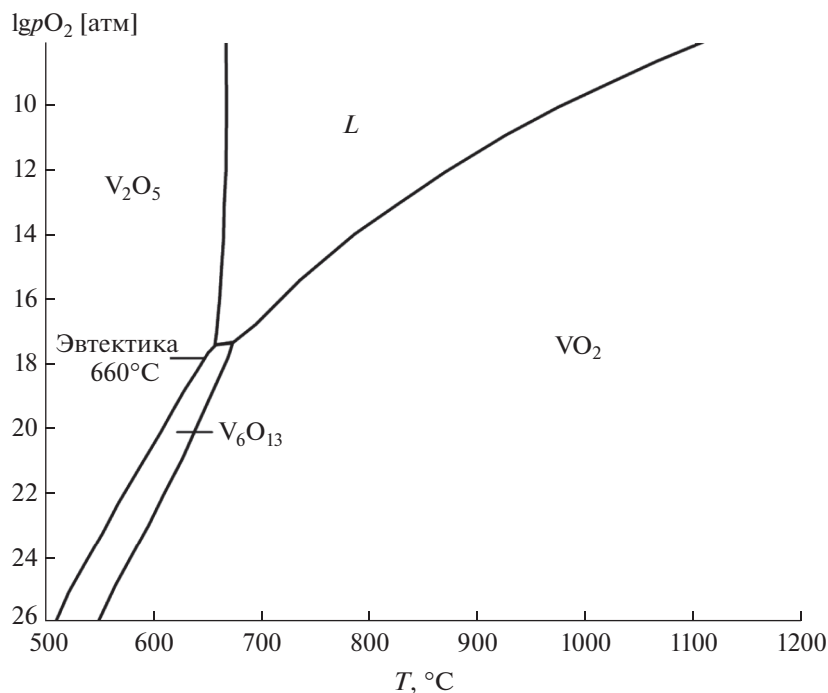


Рис. 6. Фрагмент фазовой диаграммы V–O согласно [29].

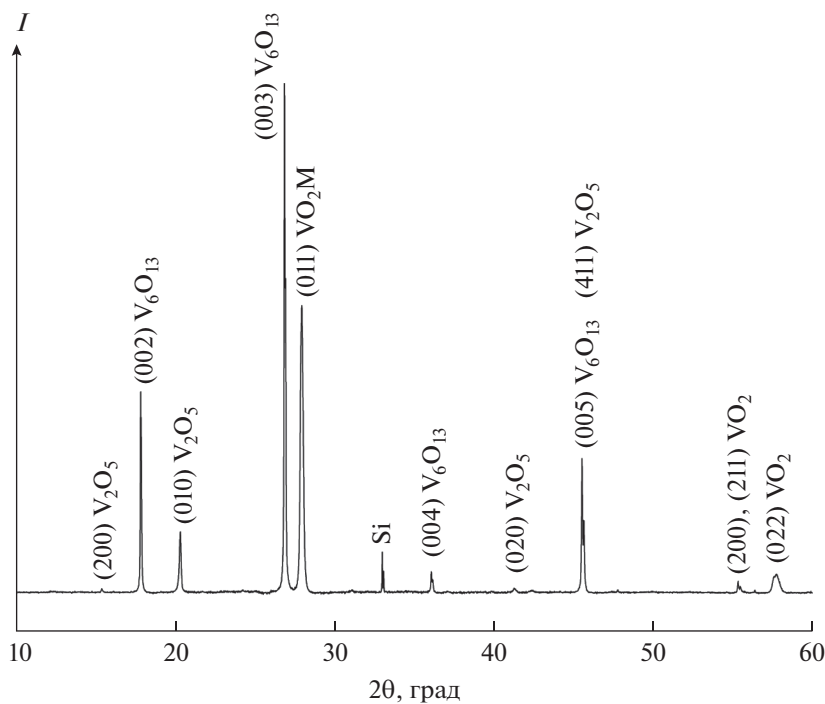


Рис. 7. Дифрактограмма пленки, содержащей стабильные фазы V_2O_5 и VO_2 в присутствии метастабильной фазы V_6O_{13} .

ровании параметров процесса синтеза позволит получить фазовый комплекс $\text{VO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$. С этой целью в настоящей работе мы варьировали температуру синтеза.

Результаты эксперимента 2. Экспериментально обнаружено появление фазы V_2O_5 в составе трехфазного комплекса $\text{VO}_2 + \text{V}_6\text{O}_{13} + \text{V}_2\text{O}_5$ при повышении температуры синтеза до 600°C .

На рис. 7 представлена дифрактограмма упомянутого выше комплекса. Отметим, что такой набор фаз характерен для пленок, получаемых различными методами, включая LP CVD [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

(сопоставление результатов моделирования и эксперимента)

Сделанный в результате термодинамического моделирования вывод о том, что VO_2 может быть получен лишь в узкой области изменения содержания кислорода в исходной смеси, находится в соответствии с экспериментальными данными [15, 16].

На рис. 1 и 2 показана возможность существования в системе двухфазного комплекса $\text{VO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$. Однако, как показано выше, экспериментально был получен трехфазный комплекс $\text{VO}_2 + \text{V}_6\text{O}_{13} + \text{V}_2\text{O}_5$. Эти результаты не противоречат друг другу, если принять во внимание данные о метастабильности фазы V_6O_{13} [30].

Сделанный при термодинамическом моделировании вывод о том, что VO_2 может быть получен путем отжига V_2O_5 в атмосфере инертного газа либо в условиях вакуума, полностью подтверждается приведенными экспериментальными результатами и литературными данными [26–28].

Из рис. 3 и 4 становится ясно, почему при отжиге в вакууме происходит образование оксида ванадия со степенью окисления 4+. Дело в том, что этот оксид может находиться в термодинамическом равновесии с газовой фазой, в которой практически отсутствует кислород.

Таким образом, результаты термодинамического моделирования не находятся в противоречии с экспериментальными данными. Более того, они объясняют эти данные.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Morin F.J. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 3. P. 34.
- Yang Z., Ko C., Ramanathan S. // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 337. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100347>
- Nakano M., Shibuya K., Ogawa N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 153503. <https://doi.org/10.1063/1.4824621>
- Kats M.A., Blanchard R., Zhang S. et al. // Phys. Rev. 2013. V. 3. № 4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.041004>
- Rios C., Hosseini P., Wright C.D. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 1372. <https://doi.org/10.1002/adma.201304476>
- Fan L., Chen Y., Lin Q. et al. // ACS Publ. 2016. V. 8. № 48. P. 4839971. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02311>
- Vevthade V., Lee S. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. 231101. <https://doi.org/10.1063/5.0027690>
- Hu Y., Lin C.H., Min S. et al. // J. Optoelectron. Adv. M. 2017. V. 8. P. 345. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1702.06412>
- Yuanyuan C., Yujie K., Chang L. et al. // Joule. 2018. V. 2. № 9. P. 1707.
- Chen S., Lai J., Dai J. et al. // Opt. Express. 2009. V. 7. № 26. P. 24153. <https://doi.org/10.1364/OE.17.024153>
- Cao J., Gu Y., Fan W., Chen L.Q. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 2667. <https://doi.org/10.1021/nl101457k>
- Jin P., Nakao S., Swain M. et al. // Thin Solid Films. 1999. V. 343–344. P. 134. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01646-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01646-0)
- Pergament A.L., Stefanovich G.B., Velichko A.A. // J. Sel. Top. Nano Electron. Comput. 2013. V. 1. P. 24. <https://doi.org/10.1155/2015/654840>
- Wredit H.A. // Bull. Alloy phase Diagram. 1989. V. 10. P. 271.
- Nag J., Haglund R.F. // J. Phys. Condens. Mater. 2008. V. 20. P. 264016. <https://doi.org/10.1088/0953-984/20/26/264016>
- Balu R., Ashrit P.V. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 021904. <https://doi.org/10.1063/1.2834367>
- Yakovkina L.V., Mutilin S.V., Prinz V.Ya. et al. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 4061. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0669-y>
- Shestakov V.A., Kosinova M.L. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2021. V. 70. № 2. P. 283. [Шестаков В.А., Косинова М.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 2. С. 283.] <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3083-9>
- Shestakov V.A., Kosinova M.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1703. [Шестаков В.А., Косинова М.Л. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1585.] <https://doi.org/10.31857/S0044457X21110155>
- Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 898. [Шестаков В.А., Косыаков В.И., Косинова М.Л. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 829.] <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060215>
- Merenkov I.S., Katsui H., Khomyakov M.N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 5123. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.006>

22. *Kuznetsov F.A., Titov V.A.* Materials/CODATA Bulletin: Abstracts. 11th Int. CODATA Conference, Karlsruhe, Germany, № 68. 1988. P. 9.
23. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Гурвич Л.В. и др. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. I. 623 с.
24. *Kang Y.B.* // J. Eur. Cer. Soc. 2012. V. 32. P. 3187. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.045>
25. Powder diffraction Files Inorganic Phases (2010) International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
26. *Berezina O.Ya., Velichko A.A., Lugovskaya L.A. et al.* // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 5. P. 505. [*Березина О.Я., Величко А.А., Луговская Л.А. и др.* // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 5. С. 577. <https://doi.org/10.1134/S0020168507050123>
27. *Vinogradova O.P., Obyknovennaya I.E., Sidorov A.I. et al.* // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 4. P. 768. [*Виноградова О.П., Обыкновенная И.Е., Сидоров А.И. и др.* // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 4. С. 734. <https://doi.org/10.1134/S1063783408040288>
28. *Berezina O., Kirienko D., Pergament A. et al.* // Thin Solid Films. 2015. V. 574. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.058>
29. *Potember R.S., Speck K.R.* // SPIE Sol-Gel Optics. 1990. V. 180. P. 753. <https://doi.org/10.1117/12.22575>
30. *Akande A.A., Liganiso E.C., Dhonge B.P. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 151. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.055>