

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЮМИНИЙ-ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

© 2022 г. А. И. Абдулагатов^а, А. М. Максумова^а, Д. К. Палчаев^а,
М. Х. Рабаданов^а, И. М. Абдулагатов^{а,*}

^а Дагестанский государственный университет, ул. Гаджиева 43а, Махачкала, 367000 Россия

*e-mail: ilmutdina@gmail.com

Поступило в редакцию 11 марта 2022 г.

После доработки 11 мая 2022 г.

Принято к печати 19 мая 2022 г.

Алюминий-ванадиевые оксидные ($Al_xV_yO_z$) нанопленки получены методом атомно-слоевого осаждения с использованием триметилалюминия, оксохлорида ванадия и воды. Рост пленок исследовали в режиме *in situ* методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания и *ex situ* осаждением на Si(100). При температуре осаждения 115°C наблюдали линейный рост пленок и самоограниченный характер поверхностных реакций. Были получены два типа пленок $Al_{2,1}V_{0,4}O_{4,1}Cl_{0,1}$ и $Al_{1,1}V_{0,9}O_{4,4}Cl_{0,2}$, которые имели аморфную структуру. Элементный анализ пленок показал присутствие ~2 ат% примесей хлора. Термической обработкой пленок $Al_{1,1}V_{0,9}O_{4,4}Cl_{0,2}$ в интервале температур от 500 до 550°C на воздухе были получены гетероструктурированные покрытия $Al_2O_3-V_2O_5$. Отжиг при 500°C привел к спонтанному формированию кристаллического V_2O_5 путем образования переохлажденных нанок капель оксида ванадия. При 550°C наблюдали формирование кристаллической нанопленки и монокристаллических нанонитей V_2O_5 . Термической обработкой при 630°C получены наноразмерные зародыши триклинного $AlVO_4$.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, пленки $Al_xV_yO_z$, монокристаллы V_2O_5 , $AlVO_4$, ортованадат алюминия

DOI: 10.31857/S0044460X22080182, **EDN:** IQMDWS

Алюминий-ванадиевые смешанные оксиды ($Al_xV_yO_z$), гетерогенные смеси $Al_2O_3-V_2O_5$ и ортованадат алюминия ($AlVO_4$) применяются или имеют перспективы применения в качестве катализаторов [1, 2], электродов литий-ионных батарей [3, 4], активных материалов газовых сенсоров [5, 6], ионных сепараторов [7] и высокотемпературной сухой смазки [8, 9]. В числе особых свойств $AlVO_4$ можно отметить аномалию Шотки в теплоемкости [10, 11]; привлекательным являются также продвинутые по сравнению с V_2O_5 фотоэлектронные свойства [12, 13]. Легирование ионами Al^{3+} является одним из способов управления температуры структурного фазового перехода в VO_2 [14, 15].

Ранее пленки $Al_xV_yO_z$ были получены из газовой фазы магнетронным [9] и импульсным лазерным напылением [16], а также золь-гель методом в комбинации с центрифугированием [6]. В данной работе впервые рассмотрен процесс получения тонких пленок $Al_xV_yO_z$ методом термического атомно-слоевого осаждения. Под названием «молекулярное наслаивание» метод атомно-слоевого осаждения был впервые разработан в начале 60-х годов прошлого столетия [17, 18] советскими учеными В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым [19, 20].

Предлагаемый способ роста $Al_xV_yO_z$ можно представить как комбинацию двух процессов:

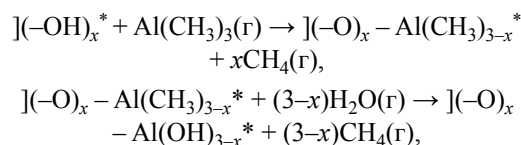
атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 и V_2O_5 . Для осаждения Al_2O_3 методами атомно-слоевого осаждения в качестве прекурсора алюминия ранее применялись: хлорид алюминия, бромид алюминия, хлорид диметилалюминия, триметилалюминий, триэтилалюминий, этоксид алюминия, изопропоксид алюминия и др. в комбинации с O_2 , H_2O или O_3 [21]. Среди них наиболее изученным и широко используемым в атомно-слоевом осаждении процессом роста Al_2O_3 является комбинация $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и H_2O . Химия поверхности Al_2O_3 считается «эталонной» [22] и является относительно хорошо изученной [23, 24]. Триметилалюминий является привлекательным прекурсором алюминия ввиду его высокой летучести, термической стабильности и высокой реакционной способности.

Оксиды ванадия методом атомно-слоевого осаждения ранее получали с использованием: триизопропоксида ванадия $[\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$, ванадилацетилацетоната $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, тетраakis(этилметиламино)ванадия(IV) $[\text{V}(\text{EtMeN})_4]$, трис(диизопропилацетамидинат)ванадия(III) $[\text{V}(\text{iPr-MeAMD})_3]$, а также оксобис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионат)ванадия(IV) $[\text{VO}(\text{tmhd})_2]$ в комбинации с H_2O , H_2O_2 , O_2 или O_3 [25]. Несмотря на популярность данных металлоорганических соединений, их использование не редко ведет к формированию пленок с примесями, что связано с их низкой термической стабильностью или реакционной способностью [25]. В связи с этим, галогениды ванадия обладают рядом преимуществ. Так, VOCl_3 обладает достаточным давлением паров при комнатной температуре, термически стабилен и может быть относительно легко синтезирован. Кроме этого поверхностные реакции VOCl_3 достаточно хорошо изучены [26].

В данной работе атомно-слоевое осаждение $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ осуществляли с использованием в качестве прекурсоров алюминия триметилалюминия, ванадия – VOCl_3 , а кислорода – H_2O . Комбинация данных прекурсоров для осаждения пленок $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ используется впервые. Целью данной работы является изучение физико-химических аспектов роста пленок $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$, формирования гетероструктур Al_2O_3 – V_2O_5 и AlVO_4 отжигом на воздухе полученных пленок.

Исследование атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 и V_2O_5 методом кварцевого пьезоэлек-

трического микровзвешивания. Химию поверхностного процесса роста пленки Al_2O_3 , состоящего из повторяющихся полуреакций между триметилалюминием и H_2O , можно представить следующим образом:



где] – поверхность, * – поверхностные реакционные группы, x – количество CH_3 -лигандов, высвобождаемых после напуска триметилалюминия или доля OH -групп, реагирующих с одной молекулой триметилалюминия. В предложенных реакциях предполагается формирование стехиометрического Al_2O_3 , и CH_4 является единственным газофазным продуктом реакции [27].

На рис. 1а приведены данные, полученные методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ), по изменению прироста массы для десяти циклов атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 при установившемся режиме формирования пленки (после нуклеации).

Осаждение проводили при 115°C и использовали параметры цикла 1/25/1/25, где время напуска $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и H_2O составляло 1 с, время продувки – 25 с. Представленные данные демонстрируют хорошо воспроизводимый прирост массы от цикла к циклу и линейность роста пленки со временем. Приближенный вид данных КПМ для трех циклов представлен на рис. 1б. Напуск $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ приводит к приросту массы 26.6 нг/см^2 , а следующий за ним напуск H_2O – к увеличению на 4.7 нг/см^2 . Увеличение массы после напуска H_2O соответствует механизму реакции, где поверхностные метильные группы замещаются на гидроксильные. Полученное значение общего прироста массы за цикл 31.3 нг/см^2 хорошо согласуется с ранее опубликованными значениями [22, 28]. Данное значение прироста массы за цикл ниже расчетного для монослоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, равного 139.2 нг/см^2 , что говорит о субмонослойном режиме роста пленки.

Используя полученные данные КПМ, из отношения общего прироста массы, приходящегося на один цикл ($\Delta m_{\text{Б}}$), к приросту массы после напуска $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ($\Delta m_{\text{А}}$) из уравнения (1) получили $x = 1.8$.

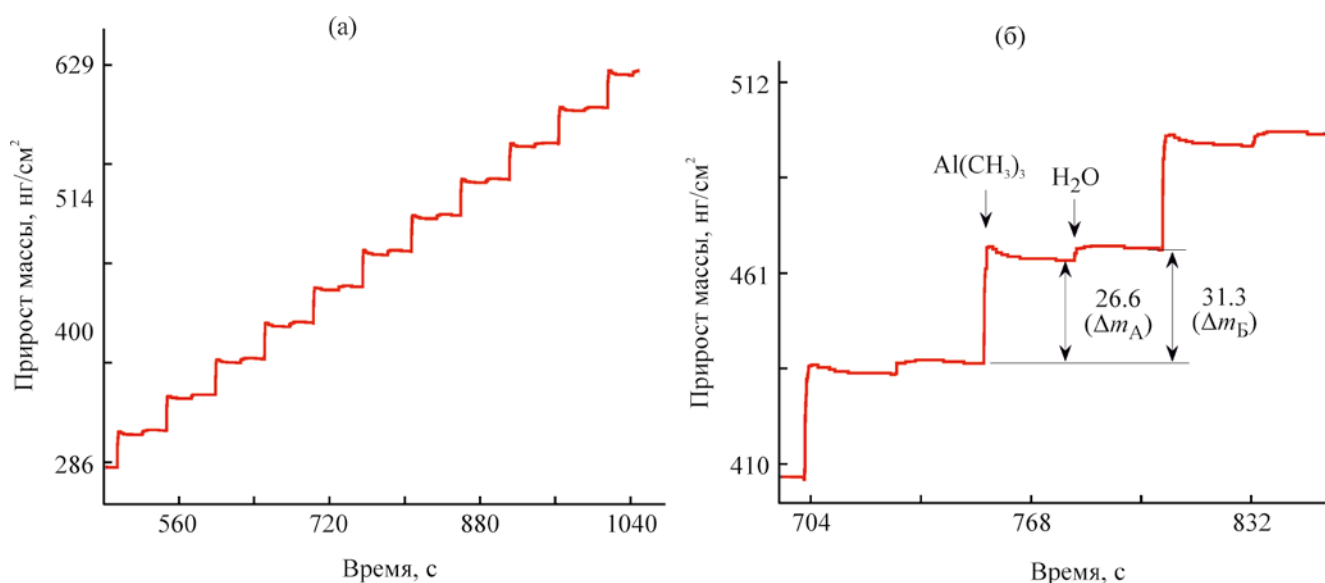


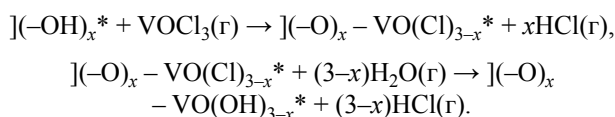
Рис. 1. Данные КПМ по изменению прироста массы, наблюдаемого в процессе роста Al_2O_3 для 10 (а) и 3-х (б) циклов атомно-слоевого осаждения при 115°C .

$$\frac{\Delta m_B}{\Delta m_A} = \frac{M(\text{AlO}_{1.5})}{M[\text{Al}(\text{CH}_3)_3] - xM(\text{CH}_4)}, \quad (1)$$

где M – молярная масса.

Схожее значение x , равное ~ 1.7 , было ранее получено и в других работах для атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 при 125°C [27]. Стехиометрический Al_2O_3 образуется при значении x , равном 1.5, что ниже экспериментальных. В связи с этим, формирование стехиометрического оксида алюминия объясняли сопутствующими процессами дегидроксилирования и удаления H_2O [27].

Рост V_2O_5 , состоящий из двух повторяющихся реакций VOCl_3 и H_2O , может быть представлен следующим образом:



Здесь при взаимодействии VOCl_3 с гидроксильрованной поверхностью должен образоваться монослой ванадийоксохлоридных групп, а последующий напуск H_2O должен привести к замещению хлор-лигандов на гидроксильные и, соответственно, регенерации первоначальных функциональных групп.

На рис. 2а представлены КПМ данные по изменению массы в процессе атомно-слоевого осаждения V_2O_5 на пленке Al_2O_3 при 115°C . На рисунке также показан последний цикл атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 .

В процессе роста пленки использовали параметры цикла 3/30/3/30. Высокая концентрация поверхностных ОН-групп и сорбированная вода на Al_2O_3 способствуют значительному приросту массы во время первого цикла, равному 29.0 ng/cm^2 . Снижение массы после напуска H_2O соответствует процессу замещения поверхностных Cl-групп на гидроксильные. В отличие от процесса атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 (рис. 1а) с увеличением количества циклов происходит затухание роста пленки; прирост массы на пятом цикле составил 12.3 ng/cm^2 . На рис. 2б представлены данные по изменению прироста массы за цикл от количества циклов VOCl_3 и H_2O при 90, 115, 135 и 200°C на Al_2O_3 . Вне зависимости от температуры осаждения, примерно после 15 циклов, прирост массы от цикла к циклу становится незначительным и стабилизируется в пределах $2.5\text{--}7.5 \text{ ng/cm}^2$ в зависимости от температуры. При этом прирост массы за цикл при 200°C был наибольшим. В процессе роста пленки на поверхности формируется поливанадатный монослой с мостиковыми связя-

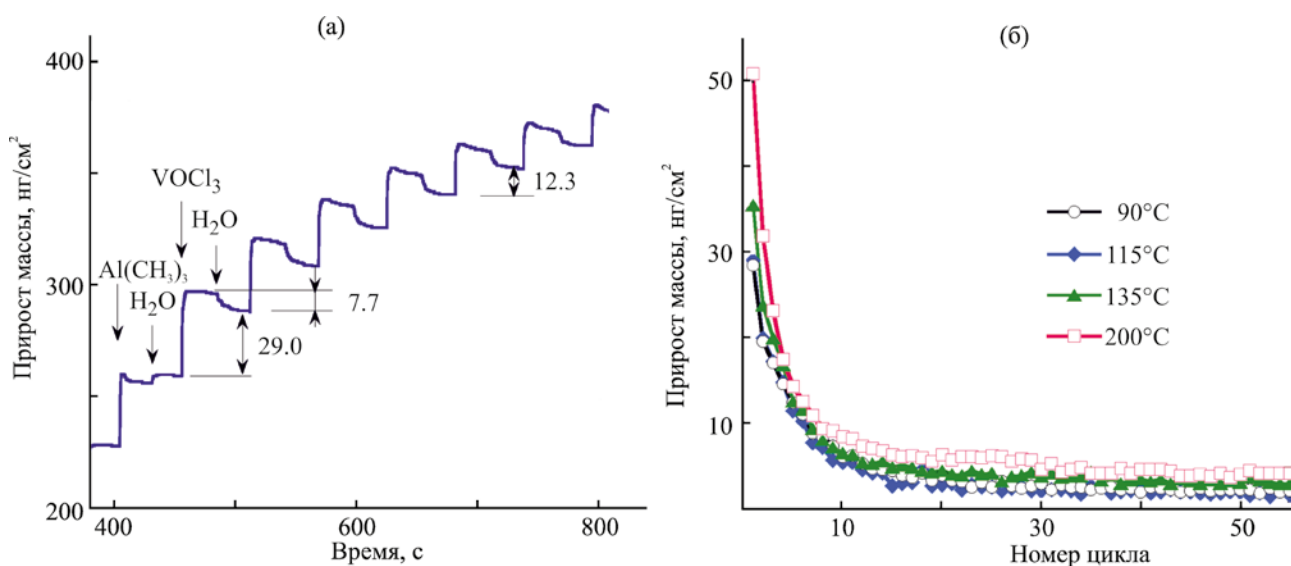


Рис. 2. Данные КПМ, полученные в процессе атомно-слоевого осаждения оксида ванадия на пленке Al_2O_3 : (а) прирост массы со временем; (б) изменение прироста массы от цикла к циклу при температуре от 90 до 200°C.

ми [29, 30], что в итоге приводит к снижению количества гидроксильных групп, необходимых для продолжения роста пленки [31]. Общий прирост массы после 50 циклов составил примерно 150.4 нг/см^2 , что близко к расчетному значению для одного монослоя кристаллического V_2O_5 [29]. Схожий механизм реакции VOCl_3 с гидроксильной поверхностью наблюдали в ряде других работ [26, 32]. Данные рис. 2 также указывают на то, что присутствие алюминийоксидных слоев может обеспечить восстановление реакционных групп, необходимых для роста $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$.

Исследование роста пленок $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания. Атомно-слоевое осаждение $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ осуществляли за счет поверхностных реакций паров $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, VOCl_3 и H_2O . Полученные пленки обозначили как $1\text{Al}1\text{VO}$ и $1\text{Al}8\text{VO}$, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле атомно-слоевого осаждения. Для осаждения $1\text{Al}1\text{VO}$ использовали восьмиступенчатый суперцикл, состоящий из поочередного напуска $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, H_2O , VOCl_3 , H_2O и продувок между ними, что схематично показано на рис. 3.

На рис. 4 показаны КПМ данные по изменению массы при напуске и продувке реагентов в процес-

се осаждения $1\text{Al}1\text{VO}$ пленок при 115°C. При этом использовали параметры цикла $1/30/3/30/2/30/3/30$, где $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ напускали в течение 1 с, VOCl_3 – 2 с, H_2O – 3 с. Время продувки составляло 30 с. Общий прирост массы в суперцикле составил 75.6 нг/см^2 , где прирост массы после субцикла $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ составил 35.6 нг/см^2 , а $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ – 40.0 нг/см^2 . Значения прироста массы после субциклов $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ были выше значений, полученных в процессах атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 (31.3 нг/см^2 , рис. 1б) и атомно-слоевого осаждения V_2O_5 (2.5 нг/см^2 , рис. 2б) при тех же условиях.

Данные по зависимости прироста массы за суперцикл от продолжительности напуска $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, VOCl_3 и H_2O приведены на рис. 5. Эксперименты проведены для определения самонасыщаемости поверхностных реакций. Для этого использовали временной параметр одного суперцикла $s/30/1/30/s/30/1/30$, где s – варьируемое время напуска триметилалюминия и VOCl_3 . Время напуска триметилалюминия и VOCl_3 варьировали одновременно в интервале времени от 1 до 5 с. Как видно из рис. 5, прирост массы за цикл медленно возрастает с увеличением времени напуска $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и VOCl_3 , что говорит о неидеальном самонасыщении. На рисунке также представлены результаты

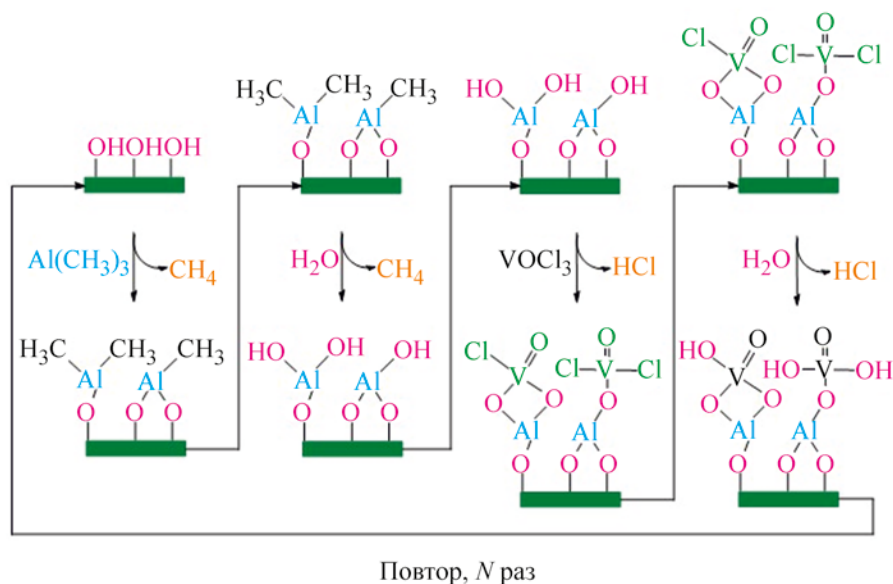


Рис. 3. Очередность подачи реагентов в суперцикле процесса атомно-слоевого осаждения $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ (1Al1VO).

для H_2O . Эти данные получены для времени напуска и продувки в суперцикле 1/30/s/30/1/30/s/30, где s – варьируемое время напуска H_2O . Полученная кривая насыщения для H_2O показала самоограниченный характер поверхностных процессов.

Для увеличения содержания ванадия в получаемых пленках осаждение проводили также с

использованием одного субцикла $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ и 8 субциклов $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле (пленки 1Al8VO). На рис. 6 приведены данные КПМ для одного атомно-слоевого осаждения суперцикла 1Al8VO, проводимого с временными параметрами напуска и продувки 2/30/3/30/[(1/30/3/30) × 8] при 115°C . Прирост массы после субцикла

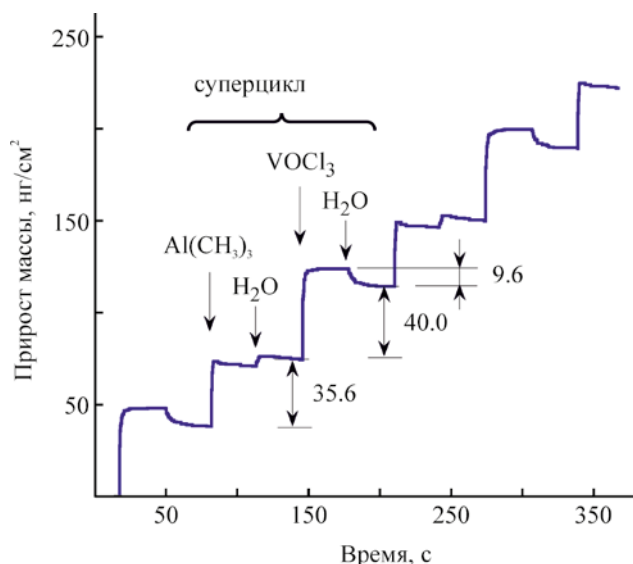


Рис. 4. Данные КПМ, полученные в процессе роста $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ (1Al1VO) при 115°C .

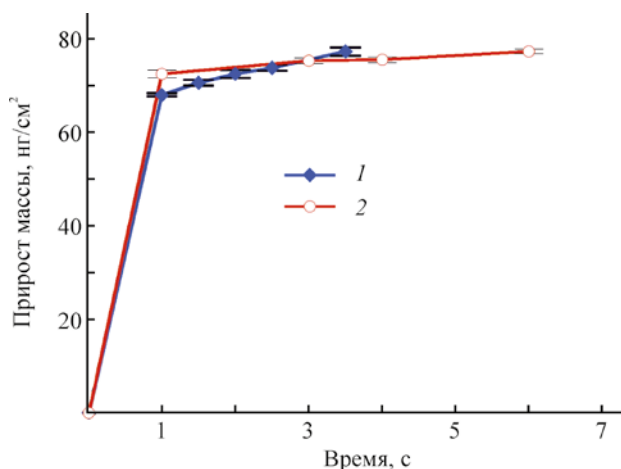


Рис. 5. Данные КПМ по характеру насыщения VOCl_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (1) и H_2O (2), полученные для атомно-слоевого осаждения $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ (1Al1VO) при 115°C .

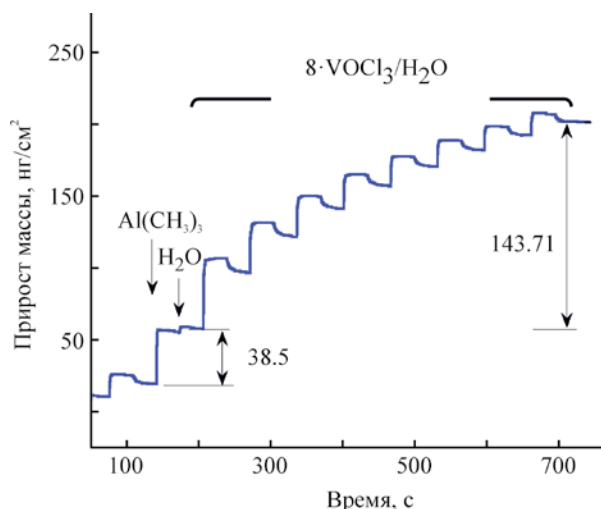


Рис. 6. Сигнал КПМ в процессе одного суперцикла атомно-слоевого осаждения $Al_xV_yO_z$ (1A18VO) при 115°C .

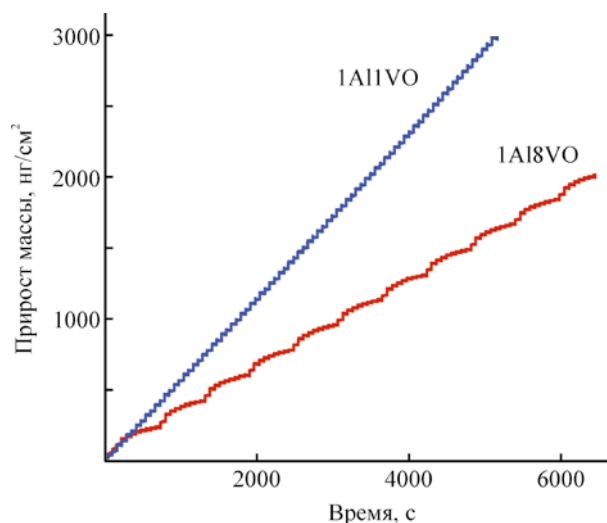


Рис. 7. Зависимость прироста массы по времени в процессе атомно-слоевого осаждения 1A11VO и 1A18VO при 115°C .

$Al(CH_3)_3/H_2O$ составил 38.5 ng/cm^2 , а после восьми $VOCl_3/H_2O$ субциклов – 143.71 ng/cm^2 . Прирост массы после $Al(CH_3)_3/H_2O$ для 1A18VO выше значений для 1A11VO и Al_2O_3 , где эти значения равны 35.6 и 31.3 ng/cm^2 соответственно. Значение количества CH_3 -лигандов, высвобождаемых после напуска $Al(CH_3)_3$ (значение x), рассчитанное для пленки 1A18VO, приняло значение 1.5 , что ниже в сравнении с данными для атомно-слоевого осаждения 1A11VO (1.6) и Al_2O_3 (1.8), т. е. количество CH_3 -групп на поверхности после напуска $Al(CH_3)_3$ с введением $VOCl_3/H_2O$ циклов увеличивается. Предположительно, данное изменение химии поверхности субцикла $Al(CH_3)_3/H_2O$ связано со снижением концентрации реакционных OH -групп и протеканием поверхностных реакций за счет увеличения концентрации терминального кислорода ванадия, который может участвовать в формировании донорно-акцепторных (семиполярных) связей типа $(O)_3 \equiv V=O^+ - Al(CH_3)_3^-$ за счет перехода пары свободных электронов ванадильной группы атому алюминия. Возможность формирования схожих комплексов ранее демонстрировалась в реакциях молекулярного наслаивания [26].

КПМ данные по зависимости прироста массы от времени осаждения в процессе атомно-слоевого осаждения 1A11VO и 1A18VO при 115°C представ-

лены на рис. 7. Из рисунка видно, что рост пленок имеет линейный характер. Угол наклона линии прироста массы для процесса 1A11VO выше и, соответственно, скорость роста пленки в данном случае выше, чем для 1A18VO.

Характеризация пленок $Al_xV_yO_z$ *ex situ*. Для *ex situ* анализа пленки осаждали на подложке $Si(100)$ с естественным слоем оксида кремния при 115°C . Временные параметры суперцикла для пленок 1A11VO составляли $2/30/3.5/30/2/30/3.5/30$, а для 1A18VO $1.5/30/3/30/[(4/30/3/30) \times 8]$.

Эллипсометрия, анализ отражения и дифракции рентгеновских лучей. Постоянные роста, полученные с помощью анализа отражения рентгеновских лучей, составили 2.5 и $5.5 \text{ \AA/суперцикл}$ для 1A11VO и 1A18VO соответственно. Для сравнения: постоянная роста для атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 при 115°C составляет примерно 1.0 \AA/цикл . Из данных по отражению рентгеновских лучей, плотность пленок 1A11VO и 1A18VO составила 3.23 и 3.24 г/см^3 соответственно.

Для сравнения: плотность аморфной атомно-слоевого осаждения пленки Al_2O_3 , полученной при той же температуре, равна 3.0 г/см^3 , а плотность кристаллического V_2O_5 из справочных данных равна 3.35 г/см^3 [33]. Значения постоянной

роста (ПР) можно также получить расчетным путем из уравнения (2):

$$\text{ПР} = \Delta m_{\text{Б}} \times \rho^{-1}, \quad (2)$$

где $\Delta m_{\text{Б}}$ – экспериментальное значение прироста массы за один суперцикл ($\text{нг}/\text{см}^2$), ρ – плотность пленки из данных по отражению рентгеновских лучей ($\text{г}/\text{см}^3$). Расчетные значения постоянной роста составили 2.34 и 5.62 $\text{\AA}/\text{суперцикл}$ для 1Al1VO и 1Al8VO соответственно, что близко к значениям, полученным методом анализа отражения рентгеновских лучей. Пленка 1Al1VO толщиной 312.65 \AA имела среднеквадратичную шероховатость 5.14 \AA , а пленка 1Al8VO толщиной 767.13 \AA – 5.03 \AA .

Показатели преломления для пленок 1Al1VO и 1Al8VO при длине волны 633 нм составили 1.76 ± 0.1 и 2.04 ± 0.1 соответственно. Для сравнения: показатель преломления атомно-слоевого осаждения пленок Al_2O_3 составляет 1.58, а кристаллического V_2O_5 ~2.55 [34]. Показатели преломления смешанных оксидов выше значения для Al_2O_3 и с увеличением содержания ванадия показатель преломления увеличивается. При оценке полученных данных надо учитывать, что показатель преломления может зависеть от толщины пленки [35, 36].

Дифракционный анализ полученных $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ пленок показал, что все они имели аморфную структуру.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Элементный анализ пленок для пленки 1Al1VO показал следующий результат: O (41.15 ат%), C (33.20 ат%), V (3.76 ат%), Al (20.69 ат%), Cl (1.19 ат%), а для пленки 1Al8VO – O (44.33 ат%), C (33.86 ат%), V (9.41 ат%), Al (10.53 ат%), Cl (1.88 ат%). В соответствии с данными РФЭС далее в статье пленки 1Al1VO будут обозначаться $\text{Al}_{2.1}\text{V}_{0.4}\text{O}_{4.1}\text{Cl}_{0.1}$, а 1Al8VO – $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$. Увеличение количества субциклов $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ от одного (1Al1VO) до восьми (1Al8VO) привело к увеличению концентрации ванадия примерно в 2.5 раза. Присутствие примесей углерода обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке между осаждением и РФЭС-анализом. После распыления Ag^+ концентрация углерода была ниже чувствительности РФЭС. Данные элементного анализа, полученные после распыле-

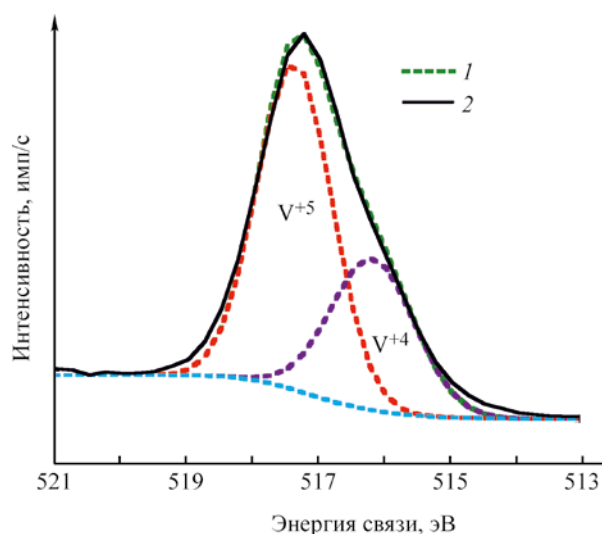
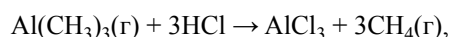


Рис. 8. Спектр РФЭС линии $\text{V}2p_{3/2}$ высокого разрешения для пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$. 1 – модель, 2 – данные РФЭС.

ния, не использовались для определения состава пленок из-за возможного изменения процентного соотношения Al/V в пленке [37]. Примеси хлора в образцах могут находиться как в форме не полностью гидратированных связей V–Cl, так и в виде связей Al–Cl. Последние могут образоваться в результате взаимодействия триметилалюминия с не полностью удаленным продуктом реакции (HCl) по схеме:



где $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -154$ ккал/моль. AlCl_3 имеет температуру плавления 192.6°C [33], что выше температуры осаждения (115°C). Данная реакция может являться причиной неидеальной кривой насыщения для триметилалюминия и VOCl_3 , наблюдаемой на рис. 5.

Для детального определения химического состояния ванадия в пленке $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ провели РФЭС сканирование высокого разрешения в области $\text{V}2p_{3/2}$ (рис. 8). Вычитание фонового составляющего проводили методом Ширли. Разложение функцией Гаусса фотоэлектронной линии пика $\text{V}2p_{3/2}$ показывает две компоненты, соответствующие состояниям окисления V^{4+} (517.34 эВ) и V^{5+} (516.16 эВ) соответственно [38]. Присутствие V^{4+} компоненты говорит о частичном восстановлении

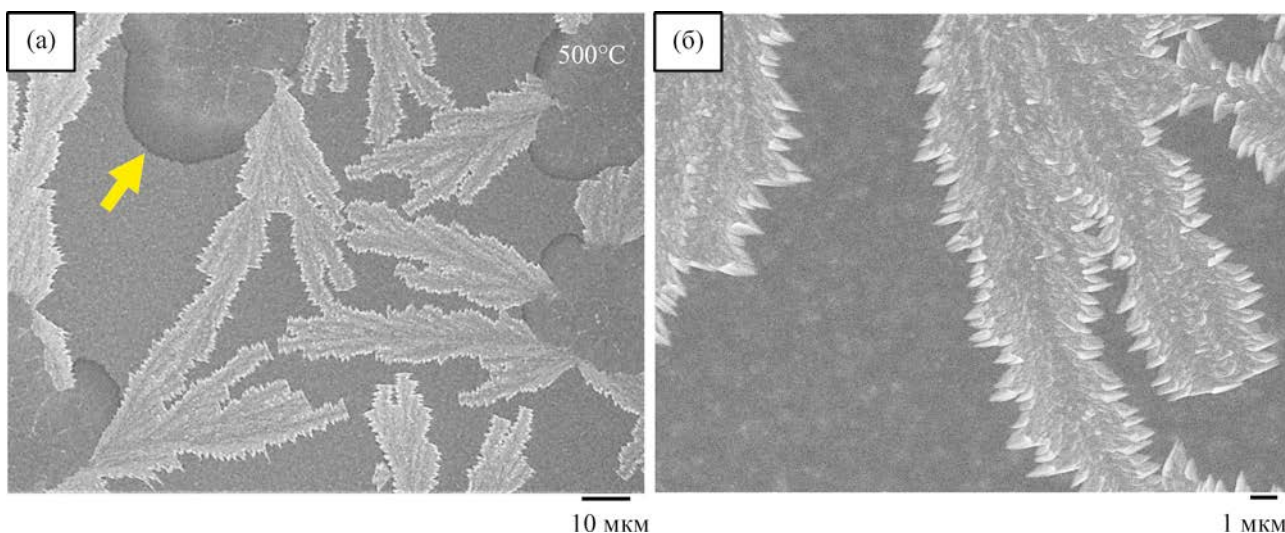
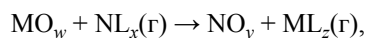


Рис. 9. РЭМ-Изображения поверхности пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига на воздухе в течение 2 ч при 500°C ; (а) общий вид, (б) приближенный вид той же подложки.

ванадия в процессе роста пленки. Из рисунка относительная концентрация V^{+5} выше, чем V^{+4} , однако надо иметь в виду, что при комнатной температуре на воздухе может произойти окисление поверхности пленки [38, 39], что может изменить процентное соотношение V^{+5} и V^{+4} . Восстановление катионов оксидов металлов в реакциях с $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ также наблюдали в ряде других работ [40–42].

Для обоих типов пленок содержание алюминия превышает содержание ванадия. Используя уравнение, предложенное в работе [43], основанное на правиле смесей и КПМ данных по приросту массы для индивидуальных субциклов в суперцикле, получили расчетное значение относительной концентрации ванадия в сравнении с алюминием для $1\text{Al}1\text{VO}$, которое составило 0.55. Это значение выше экспериментально полученного из данных РФЭС – 0.15. Схожее отклонение от правила смесей наблюдали и в других процессах осаждения легированных и наноламинатных пленок [32, 44, 45]. Среди причин такого поведения систем называют так называемый эффект «конверсии» [41, 46]. В общем виде конверсию оксидов ранее представляли в виде реакции:



где М – металл исходного оксида, а N и L – металл и лиганд напускаемого прекурсора, соответ-

ственно [46]. Данный процесс схож с процессами изоморфного замещения. В реакциях оксидов с $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ эффект конверсии связывают с высокой термодинамической стабильностью Al_2O_3 в сравнении с конвертируемым оксидом [47]. Оксид алюминия имеет значение энергии Гиббса образования (ΔG_f°), равное -378.2 ккал/моль [48], что ниже значения -339.3 ккал/моль [48] для V_2O_5 и говорит о термодинамически возможной конверсии оксида ванадия. Одним из хорошо известных примеров конверсии является процесс конверсии слоя ZnO в AlO_x при росте атомно-слоевого осаждения пленок $\text{Al}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$, которая выражалась потерей массы при напуске $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ на ZnO [46, 49]. Как отмечалось ранее, необходимым условием конверсии является возможность оксида металла образовывать летучие комплексные соединения с лигандами напускаемого газофазного прекурсора [46]. В данном случае напуск $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ведет к увеличению прироста массы. Это может говорить об отсутствии химического механизма образования летучих комплексов ванадия с метильными группами, которое ведет к частичному уменьшению количества ванадия.

Отжиг $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ пленок. Полученные на кремниевой подложке пленки подвергались термической обработке в течение 2 часов на воздухе при 450 , 500 , 550 и 630°C . Толщина пленок, использованных для отжига $\text{Al}_{2.1}\text{V}_{0.4}\text{O}_{4.1}\text{Cl}_{0.1}$ и

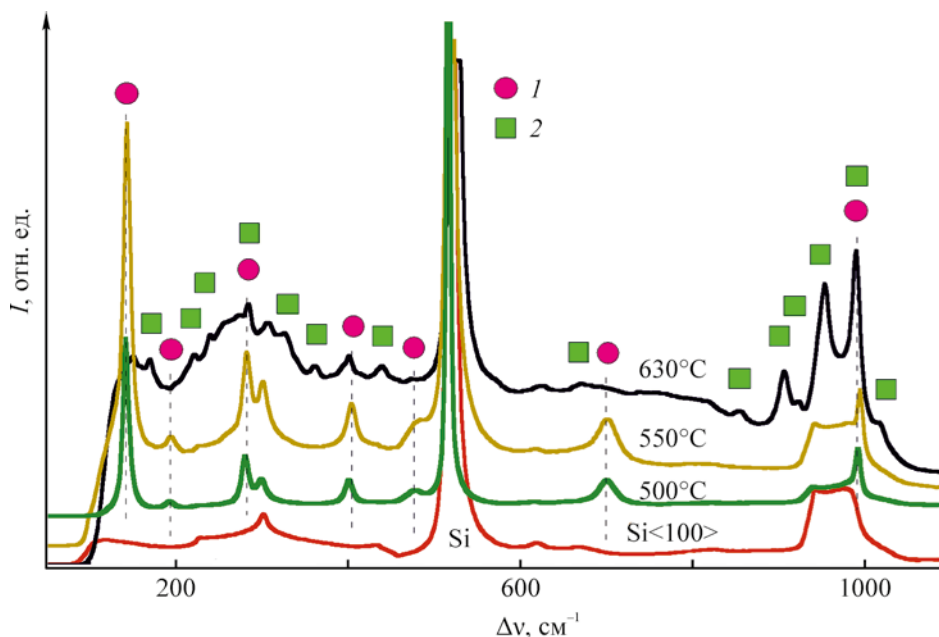


Рис. 10. Рамановские спектры атомно-слоевого осаждения пленок $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига при 500, 550 и 630°C в течение 2 ч на воздухе в сравнении со спектром подложки Si(100) без покрытия. 1 – орторомбический V_2O_5 , 2 – триклинный AlVO_4 .

$\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$, составляла 312.65 и 767.13 Å соответственно. На рис. 9 приведены изображения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), поверхности пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига при 500°C. Здесь можно заметить структуры в виде капель (показано *стрелкой*), соединенные с выростами, напоминающими «куриные лапки», которые при рассмотрении в приближенном виде (рис. 9б) имеют грануловидную структуру. На рис. 10 представлены рамановские спектры образцов $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после термообработки при различных температурах в сравнении со спектром подложки Si(100) без покрытия. Спектральная картина образца после отжига при 500°C указывает на формирование орторомбической фазы монокристаллического V_2O_5 [50]. Показанные на рис. 9 структуры представляют собой результат кристаллизации «переохлажденных» капель оксида ванадия. Фазовая сепарация при данных условиях отжига согласуется с данными фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ [51]. V_2O_5 имеет относительно низкую температуру плавления, равную 690°C [33], однако образование жидкой фазы может происходить задолго до достижения температуры плавления и зависит от

размера нагреваемых частиц [52].

Спонтанная кристаллизация и переохлаждение капель происходит в результате увеличения их размера, так как их температура плавления увеличивается с увеличением размера, при этом размер капель, предположительно, увеличивается за счет эффекта Оствальдовского созревания [53]. Комбинация направленного Оствальдовского созревания конденсированных из газовой фазы капель V_2O_5 на SiO_2 и их последующее переохлаждение в атмосфере инертного газа была ранее представлена как способ пространственно-контролируемого синтеза ряда нанонитей VO_2 заданной длины [54]. Кроме этого появление капель оксида ванадия говорит о том, что покрытие может вести себя как жидкая смазка, начиная при температурах значительно ниже температуры плавления V_2O_5 [33].

На рис. 11 показана поверхность образца пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига при 550°C. На поверхности сформировалась прерывистая пленка, частично покрытая наноразмерными нитями и выростами в виде гребней. На рис. 11б можно заметить пористую структуру подложки, образовавшуюся в результате фазовой сепарации. Пики

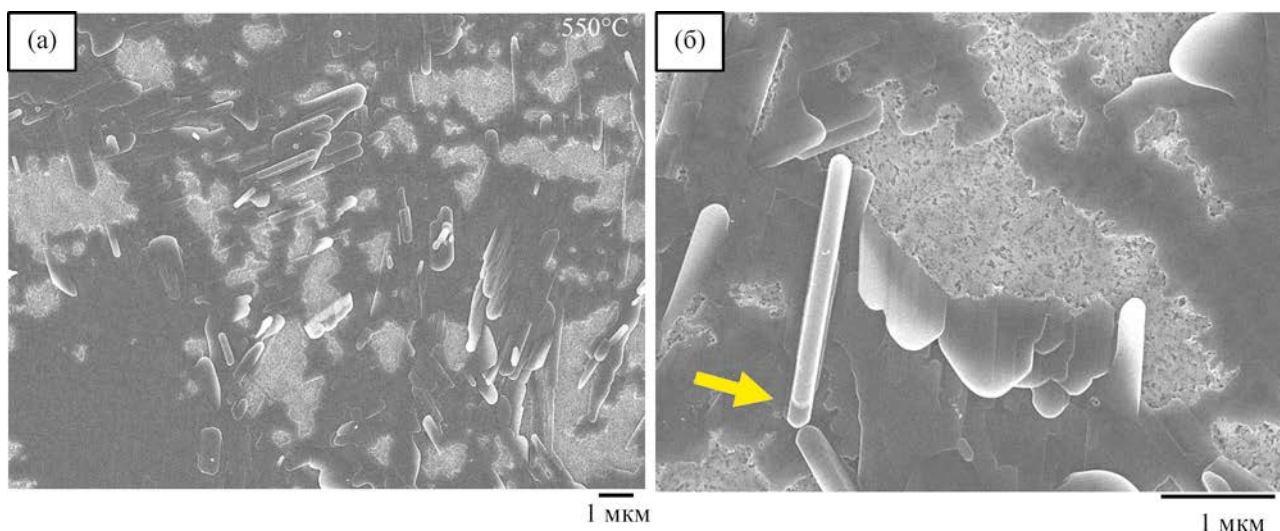


Рис. 11. РЭМ-Изображения поверхности пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига на воздухе в течение 2 ч при 550°C ; (а) общий вид, (б) приближенный вид той же подложки.

на рамановском спектре данного образца (рис. 10) схожи с пиками орторомбического V_2O_5 после нагрева при 500°C , но имеют более высокую интенсивность. Присутствие орторомбического V_2O_5 подтверждается также дифракционными картинками, полученными рентгеновской дифрактометрией (не показано). На рис. 11б наблюдается также «достройка» нанонити V_2O_5 (указано *стрелкой*) вдоль наиболее энергетически выгодной плоскости $\langle 001 \rangle$ [55]. Как отмечалось ранее, монокристаллический V_2O_5 со своей слоистой структурой играет роль активного материала в твердых тонкопленочных смазках, содержащих ванадий [8].

В нашей предыдущей работе при отжиге атомно-слоевого осаждения пленок $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{O}_z$ нанонити монокристаллического V_2O_5 формировались уже при 450°C за счет темплатного эффекта анатазного TiO_2 [32, 56].

По сравнению с $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ формирование нанонитей V_2O_5 в случае $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$, возможно, связано с отсутствием темплатного эффекта (кристаллизация Al_2O_3 требует более высоких температур) и низким значением поверхностного натяжения Al_2O_3 ($\sim 68\text{--}70 \times 10^{-6}$ Дж/см²) по сравнению с TiO_2 ($\sim 40 \times 10^{-6}$ Дж/см²) [57], что может способствовать медленной диффузии атомов ванадия, поскольку им необходимо преодолеть более

сильные силы сцепления с оксидом алюминия, чем с TiO_2 [58].

На рис. 12 показана поверхность подложки после отжига при 630°C . Подложка покрыта наночастицами удлиненной формы с длиной примерно от 5 до 15 мкм. Рамановские спектры данного образца показали присутствие одновременно двух кристаллических фаз: триклинного AlVO_4 [59] и орторомбического V_2O_5 [50]. Таким образом, фазовая сепарация и следующая после этого твердофазная реакция $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{AlVO}_4$ ведет к образованию зародышей кристаллического AlVO_4 . Вероятно, формирование AlVO_4 происходит только на поверхности, где скорость диффузии значительно выше, чем в толще пленки. Сложность синтеза AlVO_4 , вероятно, связана с перитектическим характером твердофазной реакции [60]. Возможно, для формирования сплошной пленки требуется более длительное время отжига [61, 62]. Формирование AlVO_4 согласуется с данным фазовой диаграммы для данной температуры, а также с экспериментальными работами со спеканием частиц Al_2O_3 и V_2O_5 [62].

Отжиг пленок $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ при 450°C или $\text{Al}_{2.1}\text{V}_{0.4}\text{O}_{4.1}\text{Cl}_{0.1}$ при 500°C не привел к какому-либо заметным изменениям на поверхности и к формированию кристаллической фазы.

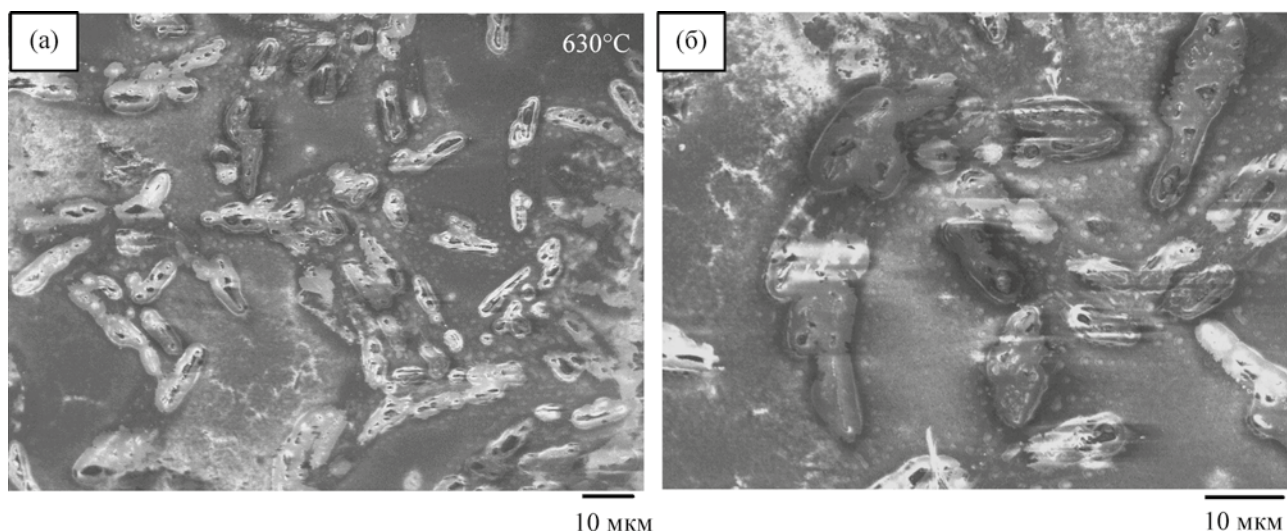


Рис. 12. РЭМ-Изображения поверхности пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига на воздухе в течение 2 ч при 630°C ; (а) общий вид, (б) приближенный вид той же подложки.

В данной работе атомно-слоевое осаждение алюминий-ванадиевых смешанных оксидов продемонстрировано с использованием $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, VOCl_3 и H_2O . КПМ-Мониторинг атомно-слоевого осаждения процесса при 115°C показал линейность роста пленок с количеством циклов и самоограничиваемость поверхностных реакций. Несмотря на низкое значение постоянной роста пленки V_2O_5 с использованием VOCl_3 и H_2O , VOCl_3 показал высокую эффективность в процессе роста $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$. По данным РФЭС концентрация ванадия была ниже расчетного значения, исходя из правила смесей, что связывали с процессами конверсии пленки. Термическая обработка на воздухе $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ пленок привела к наноструктурированию и формированию монокристаллов V_2O_5 за счет самоорганизации, что является примером диссипативных систем. Отжиг при 500°C привел к фазовой сепарации Al_2O_3 и V_2O_5 , формированию на поверхности подложки каплей оксида ванадия, их переохлаждению и спонтанной кристаллизации за счет увеличения их размера. Увеличение размера каплей происходит по механизму остальдовского созревания. Данный эффект может быть в дальнейшем использован для контролируемого синтеза наноструктур кристаллического V_2O_5 или VO_2 . Отжиг при 550°C привел к усилению фазовой сепарации, на поверхности образовалась прерывистая пленка с выростами монокристал-

лических нитей V_2O_5 . В результате твердофазной реакции Al_2O_3 и V_2O_5 при 630°C на поверхности образовались наноструктуры, состоящие из зародышей триклинного AlVO_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Атомно-слоевое осаждение алюминий-ванадиевых оксидных пленок проводили на оборудовании компании ООО «АСО NanoТех» (Махачкала, Россия). Для осаждения использовали вакуумную камеру с горячими стенками, которую продували потоком инертного газа. В качестве газа носителя использовали азот особой степени чистоты (ООО «Гермес-газ», 99.999%). Давление N_2 в реакторе поддерживали около отметки ~ 1.0 Торр. Чистота $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (CAS 75241, Sigma-Aldrich) и VOCl_3 (CAS 7727186, Sigma-Aldrich) составляла ≥ 97.0 и 99.0 соответственно. VOCl_3 загружали в контейнер для дозирования в атмосфере инертного газа. Воду использовали хроматографического класса чистоты (CAS 7732185, каталожный номер W5-1, Fisher Chemical). VOCl_3 и H_2O перед использованием дегазировали. Все реагенты использовались при комнатной температуре.

Мониторинг процесса роста пленок проводили в режиме реального времени с использованием *in situ* кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) [22]. Разрешение КПМ по массе

составляет ~ 0.3 нг/см². Погрешности КПМ для каждой из точек в кривых насыщения прекурсоров рассчитывали по стандартным отклонениям ~ 10 измерений. Для *ex situ* анализа полученных пленок в качестве подложек использовали полированные с одной стороны кремниевые пластины Si(100) размером 1.5×1.5 см со слоем естественного оксида кремния толщиной ~ 20 Å. До использования подложки очищали ацетоном, изопропанолом, деионизированной водой и высушивали в потоке N₂ (ОСЧ). До начала осаждения подложки выдерживали в реакционной камере в течение ~ 30 мин.

Спектроскопический эллипсометр (J.A. Woollam) использовали для определения оптических свойств полученных тонких пленок в диапазоне длин волн от 240 до 800 нм. Для моделирования оптических свойств использовали программное обеспечение и файлы, поставленные с эллипсометром (J.A. Woollam). Данные отражения и дифракции рентгеновских лучей получены с помощью дифрактометра высокого разрешения (Bede D1, Bede Scientific). Дифрактометр снабжен медным анодом с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda 1.54$ Å. Ток нити накала составлял 40 мА при напряжении 40 кВ. С помощью отражения и дифракции рентгеновских лучей была получена информация о толщине, плотности, поверхностной среднеквадратичной шероховатости и кристаллической структуре полученных пленок. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Physical Electronics PHI Model 5600) получены с использованием монохроматического AlK_α-рентгеновского источника (1486.6 эВ) с энергией прохода 187.0 эВ и размером шага 0.8 эВ. С помощью РФЭС определяли атомарный состав и энергию связей в полученных пленках.

Отжиг пленок на воздухе проводили путем помещения образцов в печь при заданной температуре, где выдерживали их в течение двух часов. Точность поддержания температуры в печи составляла ± 0.1 °С. Одни и те же образцы не подвергали отжигу дважды. Изображения высокого разрешения поверхности атомно-слоевого осаждения пленок до и после термической обработки были получены растровым электронным микроскопом (РЭМ, JEOL JSM-7401F) с ускоряющим напряжением в пределах 3.0–5.0 кВ и током пучка 1–10 А. Спектры комбинационного рассеяния сняты

на микрорамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon с Ar⁺ лазером длиной волны 532 нм с размером пятна пробы ~ 1.7 мм. Мощность лазера – 50 мВт.

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного цикла атомно-слоевого осаждения Al₂O₃ или V₂O₅ обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4$, где t_1 – время напуска VOCl₃ или Al(CH₃)₃, t_2 и t_4 – время продувки, t_3 – время напуска H₂O. Один суперцикл атомно-слоевого осаждения Al_xV_yO_z обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4/t_5/t_6/t_7/t_8$, где t_1 – время напуска Al(CH₃)₃; t_2 , t_4 , t_6 , t_8 – время продувки; t_3 , t_7 – время напуска H₂O, t_5 – время напуска VOCl₃. Содержание ванадия в пленках Al_xV_yO_z варьировали изменением количества субциклов ($t_5/t_6/t_7/t_8$) в суперцикле. Парциальное давление Al(CH₃)₃ при напуске в течение 1 с составляло ~ 130 мТорр, H₂O – ~ 50 мТорр. Парциальное давление VOCl₃ при напуске в течение 3 с составляло ~ 10 мТорр, H₂O – ~ 50 мТорр.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Абдулагатов Азиз Ильмутдинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8026-6612>

Палчаев Даир Каирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3364-5927>

Рабаданов Муртазали Хулатаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1857-7652>

Абдулагатов Ильмутдин Магомедович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6299-5280>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (FZNZ-2020-0002, А.М. Максумова, Д.К. Палчаев, И.М. Абдулагатов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu X.L., Tang W.M., Ji L., Chen S.F. // Chem. Eng. J. 2012. Vol. 180. P. 170. doi 10.1016/j.cej.2011.11.032
2. Scheurell K., Scholz G., Kemnitz E. // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180. N 2. P. 749. doi 10.1016/J.JSSC.2006.12.003

3. *Baddour-Hadjean R., Farcy J., Pereira-Ramos J.P., Baffier N.* // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. N 7. P. 2083. doi 10.1002/CHIN.199646019
4. *Lim S.H., Kim D.H., Byun J.Y., Kim B.K., Yoon W.Y.* // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 107. P. 681. doi 10.1016/j.electacta.2013.06.045
5. *Palomares-Sánchez S., Chumakov Y., Ponce-Castañeda S., Watts B., Leccabue F., Bocelli G.* // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 8690. doi 10.1007/S10853-007-1800-X
6. *Leyer B., Schmelz H., Gobel H., Meixner H., Scherg T., Knozinger H.* // Thin Solid Films. 1997. Vol. 310. N 1–2. P. 228. doi 10.1016/S0040-6090(97)00412-4
7. *Dhara S., Sarkar S., Basu S., Chattopadhyay P.* // Appl. Radiat. Isot. 2009. Vol. 67. N 10. P. 1764. doi 10.1016/j.apradiso.2009.05.005
8. *Franz R., Mitterer C.* // Surf. Coat. 2013. Vol. 228. P. 1. doi 10.1016/J.SURFCOAT.2013.04.034
9. *Landälv L., Carlström C., Lu J., Primetzhofer D., Jöesaar M., Ahlgren M., Göthelid E., Alling B., Hultman L., Eklund P.* // Thin Solid Films. 2019. Vol. 688. Article ID 137369. doi 10.1016/j.tsf.2019.06.019
10. *Cheshnitskii S.M., Kozhevnikov V.L., Fotiev A.A.* // Inorg. Mater. 1985. Vol. 21. N 6. P. 854.
11. *Cheshnitskii S.M., Kozhevnikov V.L., Fotiev A.A., Surat L.L.* // Inorg. Mater. 1985. Vol. 21. N 2. P. 291.
12. *Pradeep I., Kumar E.R., Suriyanarayanan N., Mohanraj K., Srinivas C., Mehar M.V.K.* // New J. Chem. 2018. Vol. 42. N 6. P. 4278. doi 10.1039/C7NJ03607H
13. *Wang C.C., Lu C.L., Shieu F.S., Shih H.C.* // Materials. 2021. Vol. 14. N 2. Article ID 359. doi 10.3390/ma14020359
14. *Macchesney J.B., Guggenheim H.J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1969. Vol. 30. N 2. P. 225. doi 10.1016/0022-3697(69)90303-5
15. *Liu K., Lee S., Yang S., Delaire O., Wu J.Q.* // Mater. Today. 2018. Vol. 21. N 8. P. 875. doi 10.1016/J.MATOD.2018.03.029
16. *Castro-Rodriguez R., Pena J.L., Ares O., Leccabue F., Watts B.E., Melioli E.* // Mater. Lett. 2005. Vol. 59. N 24–25. P. 3027. doi 10.1016/S0924-4247(03)00233-4
17. *Кольцов С.И.* // Тезисы докл. Научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград, 1963. С. 27
18. *Кольцов С.И., Алесковский В.Б.* // Тезисы докл. Научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград, 1965. С. 67
19. *Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M.* // Chem. Var. Dep. 2015. Vol. 21. N 10–12. P. 216. doi 10.1002/cvde.201502013
20. *Малыгин А.А.* // Тезисы докл. III Международного семинара «Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021». Санкт-Петербург, 2021. С. 13.
21. *Ponraj J.S., Attolini G., Bosi M.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2013. Vol. 38. N 3. P. 203. doi 10.1080/10408436.2012.736886
22. *Elam J.W., Groner M.D., George S.M.* // Rev. Sci. Instrum. 2002. Vol. 73. N 8. P. 2981. doi 10.1063/1.1490410
23. *Puurunen R.L.* // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. N 12. P. 121301. doi 10.1063/1.1940727
24. *George S.M.* // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. N 1. P. 111. doi 10.1021/cr900056b
25. *Prasadam V.P., Bahlawane N., Mattelaer F., Rampelberg G., Detavernier C., Fang L., Jiang Y., Martens K., Parkin I., Papakonstantinou I.* // Mater. Today Chem. 2019. Vol. 12. P. 396. doi 10.1016/J.MTSCHEM.2019.03.004
26. *Малыгин А.А.* // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 4. С. 617; *Malygin A.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 4. P. 575. doi 10.1023/A:1016344516638
27. *Wind R.W., Fabreguette F.H., Sechrist Z.A., George S.M.* // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. N 7. Article ID 074309. doi 10.1063/1.3103254
28. *Wind R.A., George S.M.* // J. Phys. Chem. (A). 2010. Vol. 114. N 3. P. 1281. doi 10.1021/jp9049268
29. *Weckhuysen B.M., Keller D.E.* // Catal. Today. 2003. Vol. 78. N 1–4. P. 25. doi 10.1016/S0920-5861(02)00323-1
30. *Haber J.* // Catal. Today. 2009. Vol. 142. N 3–4. P. 100. doi 10.1016/j.cattod.2008.11.007
31. *Malygin A.A.* // Compos. Interfaces. 1998. Vol. 5. N 6. P. 561. doi 10.1163/156855498X00072
32. *Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М.* // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 7. С. 835; *Abdulagatov A.I., Maksumova A.M., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh., Abdulagatov I.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2021. Vol. 94. N 7. P. 890. doi 10.1134/S1070427221070053
33. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland: CRC Press, 2007.
34. *Schneider K.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2020. Vol. 31. P. 10478. doi 10.1007/s10854-020-03596-0
35. *Jakschik U.S.S., Hecht T., Gutsche M., Seidl H., Bartha J.W.* // Thin Solid Films. 2003. Vol. 425. P. 216. doi 10.1016/S0040-6090(02)01262-2
36. *Kumar P., Wiedmann M.K., Winter C.H., Avrutsky I.* // Appl. Opt. 2009. Vol. 48. N 28. P. 5407. doi 10.1364/AO.48.005407
37. *Chenakin S.P., Silvy R.P., Kruse N.* // J. Phys. Chem. (B). 2005. Vol. 109. № 30. P. 14611. doi 10.1021/JP051944J
38. *Hryha E., Rutqvist E., Nyborg L.* // Surf. Interface Anal. 2012. Vol. 44. N 8. P. 1022. doi 10.1002/SIA.3844

39. Tangirala M., Zhang K., Nminibapiel D., Pallem V.R., Dussarrat C., Cao W., Adam T., Johnson C.S., Elsayed-Ali H., Baumgart H. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2014. Vol. 3. N 6. P. N89. doi 10.1149/2.006406JSS
40. Bellenger F., Houssa M., Delabie A., Afanasiev V., Conard T., Caymax M., Meuris M., Meyer K.De., Heyns M.M. // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155. N 2. P. G33. doi 10.1149/1.2819626
41. DuMont J.W., Marquardt A.E., Cano A.M., George S.M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9. N 11. P. 10296. doi 10.1109/EDTM50988.2021.9421056
42. Abdulagatov A.I., Sharma V., Murdzek J.A., Cavanagh A.S., George S.M. // *J. Vac. Sci. Technol. (A).* 2021. Vol. 39. N 2. Article ID 022602. doi 10.1116/6.0000834
43. Larsson F., Keller J., Primetzhofner D., Riekehr L., Edoff M., Torndahl T. // *J. Vac. Sci. Technol. (A).* 2019. Vol. 37. N 3. Article ID 030906. doi 10.1116/1.5092877
44. Mackus A.J.M., Schneider J.R., MacIsaac C., Baker J.G., Bent S.F. // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31. N 4. P. 1142. doi 10.1021/ACS.CHEMMATER.8B02878
45. Coll M., Napari M. // *Apl. Mater.* 2019. Vol. 7. N 11. Article ID 110901. doi 10.1063/1.5113656
46. Myers T.J., Cano A.M., Lancaster D.K., Clancey J.W., George S.M. // *J. Vac. Sci. Technol. (A).* 2021. Vol. 39. N 2. Article ID 021001. doi 10.1116/6.0000680
47. George S.M. // *Acc. Chem. Res.* 2020. Vol. 53. N 6. P. 1151. doi 10.1021/acs.accounts.0c00084
48. H. S. C. Chemistry. Version 10. Program for calculating the thermodynamics of chemical reactions, 2020.
49. Elam J.W., George S.M. // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. N 4. P. 1020. doi 10.1021/CM020607+
50. Su Q., Liu X.Q., Ma H.L., Guo Y.P., Wang Y.Y. // *J. Solid State Chem.* 2008. Vol. 12. N 7–8. P. 919. doi 10.1007/s10008-008-0515-5
51. Dąbrowska G., Tabero P., Kurzawa M. // *J. Ph. Equilibria Diffus.* 2009. Vol. 30. N 3. P. 220. doi 10.1007/S11669-009-9503-4
52. Baletto F., Ferrando R. // *Rev. Modern Phys.* 2005. Vol. 77. N 1. P. 371. doi 10.1103/REVMODPHYS.77.371
53. Kim M., Lee B., Lee S., Larson C., Baik J.M., Yavuz C., Seifert S., Vajda S., Winans R., Moskovits M., Stucky G., Wodtke A. // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. N 12. P. 4138. doi 10.1021/nl902357q
54. Lee H., Yang U.J., Kim K.N., Park S., Kil K.H., Kim J.S., Wodtke A., Choi W., Kim M., Baik J.M. // *Nano Lett.* 2019. Vol. 19. N 7. P. 4306. doi 10.1021/acs.nanolett.9b00684
55. Glushenkov A.M., Stukachev V.I., Hassan M.F., Kuvshinov G.G., Liu H.K., Chen Y. // *Cryst. Growth Des.* 2008. Vol. 8. N 10. P. 3661. doi 10.1021/cg800257d
56. Vejux A., Courtine P. // *J. Solid State Chem.* 1978. Vol. 23. N 1–2. P. 93. doi 10.1016/0022-4596(78)90055-5
57. Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A. // *Chem. Rev.* 1975. Vol. 75. N 5. P. 547. doi 10.1021/CR60297A001
58. Spivey J., Agarwal S., Knözinger H., Taglauer E. // *Catal.* 1993. Vol. 10. P. 1. doi 10.1039/9781847553225-00001
59. Brázdová V., Ganduglia-Pirovano M., Sauer J. // *J. Phys. Chem. (B).* 2005. Vol. 109. N 1. P. 394. doi 10.1021/JP046055V
60. Touboul M., Popot A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1986. Vol. 31. N 1. P. 117. doi 10.1007/BF01913892
61. Lewis D.B., Creasey S., Zhou Z., Forsyth J., Ehiarian A., Hovsepian P., Luo Q., Rainforth W.M., Münz W. // *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 177. P. 252. doi 10.1016/J.SURFCOAT.2003.09.041
62. Черницкий С.М., Фомиев А.А., Сырат Л.Л. // *ЖХХ.* 1983. Т. 28. № 5. С. 1342.

Atomic Layer Deposition and Thermal Transformations of Aluminum-Vanadium Oxide Thin Films

A. I. Abdulagatov^a, A. M. Maksumova^a, D. K. Palchaev^a,
M. Kh. Rabadanov^a, and I. M. Abdulagatov^{a,*}

^a Dagestan State University, Makhachkala, 367000 Russia

*e-mail: ilmutdina@gmail.com

Received March 11, 2022; revised May 11, 2022; accepted May 19, 2022

Aluminum-vanadium oxide ($\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$) nanofilms were deposited by atomic layer deposition method using trimethylaluminum, vanadium oxochloride and water. Film growth was studied using *in situ* quartz crystal microbalance and *ex situ* analysis on Si(100). At a deposition temperature of 115°C, linear film growth and a self-limiting nature of surface reactions were observed. Two types of amorphous films $\text{Al}_{2.1}\text{V}_{0.4}\text{O}_{4.1}\text{Cl}_{0.1}$ and $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ were obtained. Elemental analysis of the films showed the presence of ~2 at% chlorine impurities. By thermal treatment of $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ films in the temperature range from 500 to 550°C in air, Al_2O_3 - V_2O_5 heterostructured coatings were obtained. Annealing at 500°C led to spontaneous formation of crystalline V_2O_5 through the formation of supercooled vanadium oxide nanodroplets. At 550°C, the formation of a crystalline nanofilm and single-crystal V_2O_5 nanowires was observed. Thermal treatment at 630°C yielded nanosized nuclei of triclinic AlVO_4 .

Keywords: atomic layer deposition, $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ films, single crystal V_2O_5 , AlVO_4 , aluminum orthovanadate