

УДК 544.723

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ВАНАДИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Д.В. Назаров*, О.М. Осмоловская, В.М. Смирнов, И.В. Мурин,
О.В. Глумов, Н.А. Мельникова

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Россия

Методом молекулярного наслаивания путем варьирования условий синтеза получены двумерные и трехмерные наноструктуры диоксида ванадия на поверхности монокристаллического кремния. На основании данных атомно-силовой микроскопии предложен механизм роста наноструктур различной размерности. Методами статической магнитной восприимчивости и импедансной спектроскопии исследованы магнитные и электрические свойства полученных образцов. Установлено наличие фазового перехода полупроводник-металл в наноразмерном диоксиде ванадия на поверхности кремния при пониженной температуре по сравнению с массивным веществом.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время не вызывает сомнения наличие зависимости физико-химических свойств материалов от размера их частиц. Наиболее полно этот эффект исследован для магнитных веществ и показано, что, начиная с определенного размерного предела, для них характерно суперпарамагнитное поведение, являющееся прямым следствием уменьшения размеров частиц [1].

Диоксид ванадия, несомненно, является интересным материалом для исследования благодаря наличию фазового перехода полупроводник-металл (ФППМ) в массивном веществе при 340 К [2], что позволяет четко проследить влияние размерного эффекта на физико-химические свойства материала.

Публикуемые в последние годы работы по получению VO_2 и исследованию его свойств в основном посвящены изучению тонких пленок, нанопленок и нанопорошков. Ряд исследователей отмечает, что с уменьшением толщины пленок температура ФППМ уменьшается. Показано, например, что в нанокристаллическом порошке с размерами кристаллитов ~60 нм и нанопленках толщиной 100–200 нм [3] переход зарегистрирован при 320 К. В нанопленках толщиной 5 нм переход обнаружен также при 320 К [4], тогда как в нанопленках неуказанной, к сожалению, толщиной VO_2 , легированного вольфрамом [5], наиболее низкая температура ФППМ составляет 300 К. Тем не менее, основная масса работ

демонстрирует отсутствие значительного изменения характеристик ФППМ в VO_2 при переходе к наноразмерам. Проведенные нами ранее исследования магнитных свойств нанослоев VO_2 на поверхности кремнезема показали наличие в них ФППМ, причем его температура понижается по сравнению с массивным веществом [6]. Цель данной работы – исследование магнитных и электрических свойств наноразмерного VO_2 на поверхности кремния и выяснение влияния размерного фактора на характеристики ФППМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза наноразмерного VO_2 был использован метод молекулярного наслаивания (МН) [7] – прецизионный метод синтеза наноструктур различной морфологии на поверхности монокристаллических и порошкообразных матриц. Путем последовательного проведения ряда необратимых химических реакций поверхностных функциональных групп матрицы с реагентами, содержащими требуемые атомные группировки, проводится химическая сборка целевого продукта. Таким образом, метод МН позволяет регулировать состав и строение получаемых наноструктур непосредственно в процессе синтеза и создавать нанобъекты разнообразного размера и морфологии.

Один цикл МН включает в себя: (1) подготовку матрицы за счет создания на поверхности новых функциональных групп; (2) взаимодействие полученных функциональных групп с

* контактный автор dennazar1@yandex.ru

низкомолекулярным реагентом (в нашем случае тетрахлоридом ванадия). В результате одного цикла МН на поверхности матрицы образуется элемент-оксидный слой, увеличение которого достигается проведением нескольких циклов МН.

Синтез проводился в газовой фазе при температуре 160 и 200 °С в пирексовом реакторе в токе осушенного гелия. В работе использовали монокристаллические пластины кремния марки 1А2 КД 57,5, предварительно отполированные механически до 14–20 класса чистоты. Ориентация поверхности – (100). Пластины подготавливались к синтезу обработкой этиловым спиртом, перекисью водорода и 10 % плавиковой кислотой, после чего промывались в бидистиллированной воде.

Топографию поверхности образцов и исходной матрицы исследовали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме (tapping mode) на воздухе. Исследование зондом АСМ осуществляли в 4–5 точках на поверхности образца.

Магнитную восприимчивость измеряли по методу Фарадея при температурах 77, 90, 140, 180, 220, 260, 293 и 373 К при четырех значениях напряженности магнитного поля (H): 4100, 5820, 7120, 8280 Э. Точность измерений составляла 2 %. Исходная подложка является диамагнитным материалом ($\chi_{уд} = -0,147 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$). На основании полученных значений удельной магнитной восприимчивости были рассчитаны величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости $\chi_{лара}$, отнесенные к одному моллю ионов ванадия, и эффективного магнитного момента $\mu_{эф}$ с учетом поправки на диамагнетизм подложки.

Химический анализ на содержание четырехвалентного ванадия осуществлялся после его экстракции из твердых продуктов раствором 6н соляной кислоты при нагревании. Определение проводили фотоколориметрическим методом на колориметре КФК-2МП по методике, описанной в [8] и основанной на регистрации оптической плотности окрашенных комплексов четырехвалентного ванадия с пирокатехином в буферном растворе с рН 4,7 при длине волны 590 нм.

Измерения электропроводности на переменном токе проводились по стандартной методике [9]. Частотная зависимость полного сопротивления измерялась импедансметром Z-3000X в диапазоне частот 1 мГц–100 Гц. Все измерения осуществлялись в специально сконструированном криостате в температурном интервале 90–400 К.

Было проведено измерение частотной зависимости полного сопротивления образцов после 10 и 20 циклов МН. Для проверки воспроизводимости результатов измерения для каждого образца и каждой температуры повторяли. Контроль температуры осуществлялся хромель-алюмелевой термопарой с цифровым вольтметром Щ-68003. Расчет элементов эквивалентной цепи был выполнен с использованием программы Equivalent circuit [10], дающей возможность проанализировать большое количество разнообразных эквивалентных цепей. В основной процедуре программы используется техника нелинейного метода наименьших квадратов, при этом все параметры в модели эквивалентной цепи устанавливаются одновременно. Таким образом, получается оптимальная обработка измеренных данных частотной дисперсии полного сопротивления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первая часть работы была посвящена исследованию механизма протекания поверхностных химических реакций между исходным низкомолекулярным реагентом и функциональными группами матрицы и выяснению условий синтеза двумерных и трехмерных наноструктур VO_2 .

Нами были изучены три серии образцов, полученные при различных условиях синтеза (варьируемые параметры: температура и длительность обработки матрицы исходными реагентами). Каждая серия содержала образцы после 1, 5 и 10 циклов МН. Для образцов 1 серии синтез проводился при 200 °С, длительность обработки матрицы составляла 3 мин. Для образцов серии 2 и 3 эти параметры составляли соответственно 160 °С, 3 мин и 200 °С и 5 мин.

На основании данных АСМ был предложен механизм роста наноразмерного VO_2 на поверхности кремния при различных условиях синтеза методом МН. На рис. 1 и 2 приведены данные АСМ для образцов серии 1 и 3 соответственно.

При обработке матрицы исходными реагентами в течение трех минут и температурах синтеза 160 и 200 °С после 1 цикла МН на поверхности кремния образуются "островки" VO_2 . В процессе следующих циклов рост происходит как на незаполненной поверхности, так и на уже образовавшихся частицах, но с меньшей интенсивностью (рис. 2). Таким образом, при увеличении числа циклов обработки наблюдается постепенный рост толщины пленки.

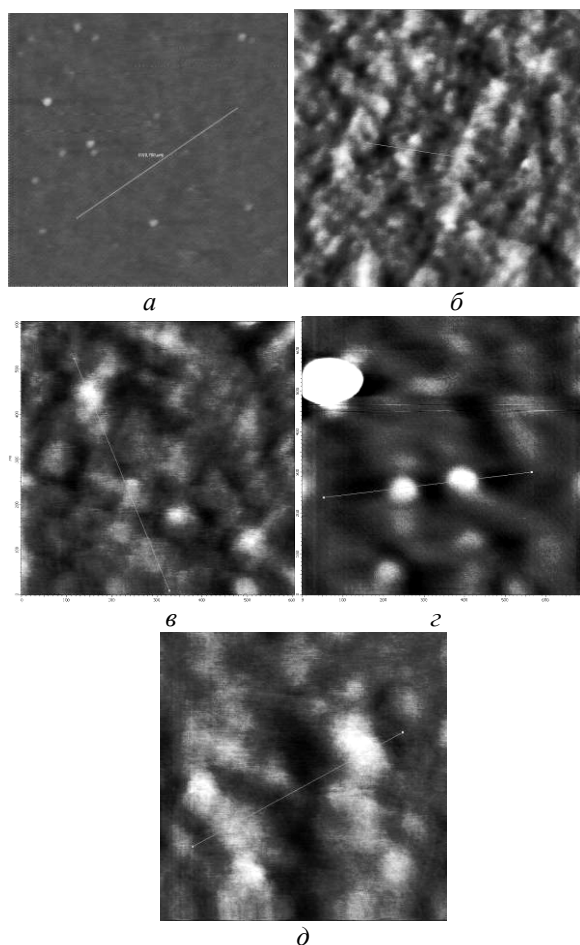


Рис. 1. АСМ-реконструкции топографии поверхности: матрицы (кремний) (а) и образцов серии 1 после 1 (б), 5 (в), 10 (г), 20 циклов МН (д)

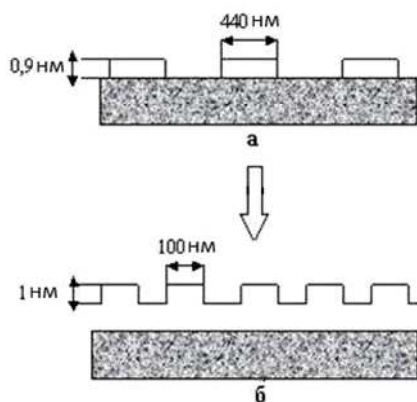


Рис. 2. Схема протекания процесса МН диоксида ванадия на поверхности кремния: 1 цикл МН (а), 5 циклов МН (б)

Для образцов, полученных при увеличенном времени обработки и температуре синтеза 200 °С, механизм роста несколько иной. По данным АСМ поверхность даже на начальных стадиях синтеза характеризуется наличием достаточно крупных выступов. При дальнейшей обработке высота и

ширина выступов увеличивается. Наблюдаемая зависимость, по-видимому, связана с тем, что при увеличении времени обработки кремния исходными реагентами сразу же начинается рост крупных частиц, которые в процессе следующих циклов увеличиваются в размерах. Исходя из практически равномерного распределения частиц по поверхности подложки, можно сделать вывод о том, что рост начинается на дефектах кристаллической решетки кремния. В связи с этим, синтез наноразмерного VO_2 в указанных условиях можно рекомендовать для получения трехмерных наноструктур на поверхности кремния.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных нами были определены условия образования наноразмерного VO_2 различной морфологии на поверхности монокристаллического кремния: двумерных (нанопленок VO_2 различной толщины) и трехмерных наноструктур (наночастиц VO_2 различного размера).

Наибольший интерес для выявления размерного эффекта представляют нанопленки VO_2 . Дополнительно был получен образец после 20 циклов МН (рис. 1д), поверхность которого характеризуется небольшой шероховатостью.

Для образцов после 5, 10 и 20 циклов МН был проведен анализ на содержание четырехвалентного ванадия. Из таблицы следует, что содержание ванадия при увеличении числа циклов МН закономерно увеличивается.

Таблица. Химический состав образцов

Образец	Число циклов МН	Содержание V^{4+} , мкмоль/г обр
5 МН	5	92
10 МН	10	169
20 МН	20	342

Во второй части работы было проведено измерение магнитных свойств полученных образцов и анализ их магнитных характеристик.

На рис. 3 представлены зависимости эффективного магнитного момента от приведенной температуры $\frac{kT}{\lambda}$, где k – константа Больцмана, λ –

константа спин-орбитального взаимодействия для ионов четырехвалентного ванадия (155 см^{-1} [11]).

Из рисунка видно, что ход изменения экспериментальных зависимостей $\mu_{\text{эфф}}$ от приведенной температуры и теоретически рассчитанной [11] для иона с конфигурацией d^1 аналогичен. Это подтверждает присутствие в наших образцах именно четырехвалентного ванадия ($S=1/2$). Наблюдаемое

понижение величины $\mu_{\text{эфф}}$ образцов может быть обусловлено наличием обменных взаимодействий антиферромагнитного характера.

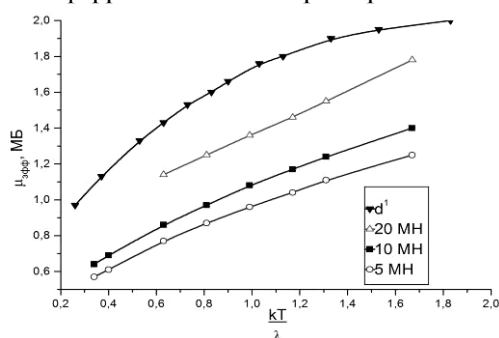


Рис. 3. Зависимость эффективного магнитного момента от приведенной температуры для образцов после 5, 10, 20 циклов МН и иона с конфигурацией d^1 (по [11])

Интервал изменения экспериментальных значений $\mu_{\text{эфф}}$ составляет 0,57–1,25 МБ для образца 5 МН, 0,64–1,40 МБ для 10 МН и 1,33–1,78 МБ для 20 МН. Сравнение этих значений с рассчитанными зависимостями $\mu_{\text{эфф}}$ от kT/J [12] для димеров и тримеров с $S_{1/2}$ продемонстрировало наличие в наших образцах димеров ионов V^{4+} ($S_{1/2} - 1/2$) с отрицательной величиной обменного параметра J . Это подтверждает антиферромагнитный характер взаимодействий.

С увеличением числа циклов наблюдается рост величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и уменьшение абсолютной величины обменного параметра. Значение J для образцов после 5, 10 и 20 циклов МН составляет -180, -150 и -100 соответственно. Эти данные указывают на увеличение степени делокализации электронов с ростом числа циклов (рис. 4).

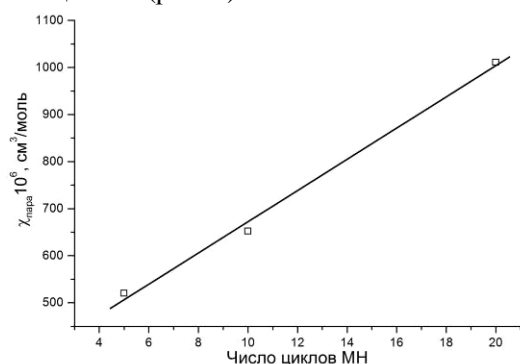


Рис. 4. Зависимость величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости при 298 К от числа циклов МН

Отметим, что для образцов 5 и 10 МН экспериментально определенная парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости не зависит от температуры, тогда как для образца 20 МН такая зависимость присутствует (рис. 5).

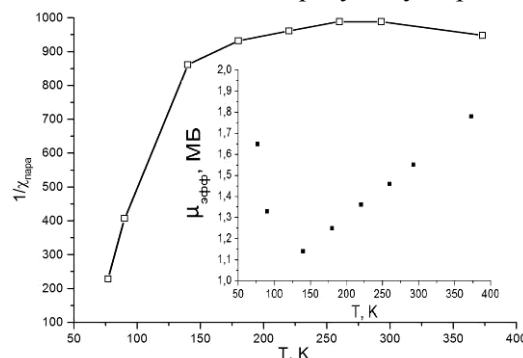


Рис. 5. Зависимость обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от температуры для образца после 20 циклов МН.

Вкладка: Зависимость эффективного магнитного момента от температуры для образца после 20 циклов МН

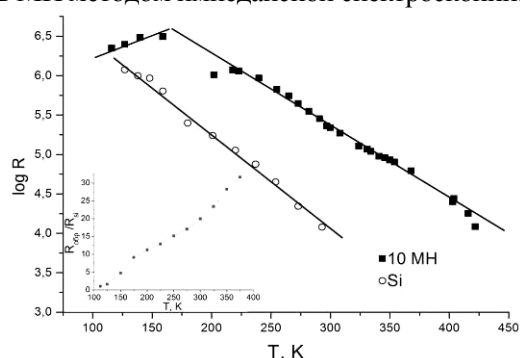
На температурной зависимости обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости для образца 20 МН наблюдается излом. Величина $1/\chi_{\text{пара}}$ увеличивается в области температур 77–140 К и практически не меняется в интервале 140–373 К. Изменение температурной зависимости магнитных характеристик образца 20 МН в области 140 К также четко зафиксировано для $\mu_{\text{эфф}}$ (вкладка рис. 5).

Массивный VO_2 является антиферромагнетиком с температурой Нееля 345 К [2]. Считается, что при 340 К происходит фазовый переход, причем ниже температуры перехода VO_2 представляет собой полупроводник, выше – проявляет металлические свойства. Появление температурно-независимого вклада в восприимчивость для образца 20 МН выше 140 К позволяет связать обнаруженный излом с фазовым переходом. Известно, что в простейшем случае для металлов, без учета диамагнетизма Ландау и взаимодействия электронов, величина парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости не зависит от температуры; основной вклад в магнитные свойства вносят электроны проводимости. В нашем случае выше точки предполагаемого перехода зависимость величины $1/\chi_{\text{пара}}$ от температуры практически отсутствует, что свидетельствует о появлении парамагнетизма Паули, свойственного металлам. Таким образом, можно предположить, что обсуждае-

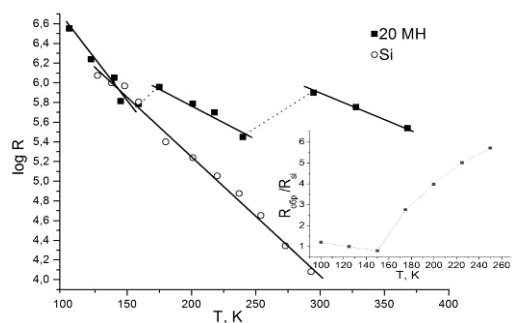
мый образец претерпевает переход от полупроводниковых свойств к металлическим. Понижение температуры фазового перехода по сравнению с массивным веществом связано с влиянием размерного эффекта.

Отсутствие зависимости парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от температуры для образцов 5 и 10 МН также указывает на наличие металлических свойств. Изменение характера температурной зависимости $1/\chi_{\text{пара}}$ при переходе от образца после 20 циклов МН к образцу после 10 циклов также, по видимому, связано с влиянием размерного эффекта и требует дальнейшего подробного изучения.

В задачи третьей части данной работы вошло исследование образцов после 10 и 20 циклов МН методом импедансной спектроскопии.



а



б

Рис. 6. Зависимость логарифма сопротивления от температуры для образца после 10 (а) и 20 (б) циклов МН и матрицы (кремний).

Вклады: Температурная зависимость отношения сопротивлений образца после 10 (а) и 20 (б) циклов МН и матрицы (кремний)

При анализе экспериментально полученных зависимостей логарифма сопротивления образца и матрицы для образцов после 10 и 20 циклов МН (рис. 6) обращает на себя внимание, во-первых, различный ход зависимостей для образцов и матрицы во всем температурном интервале, во-вторых, изменение хода зависимостей для

образцов в области 140 К. Поскольку образцы представляют собой наноразмерный VO_2 на поверхности матрицы, наблюдаемые нами температурные зависимости, по всей видимости, представляют собой комбинацию сопротивлений VO_2 и кремния. Поэтому в нашем случае выделение и расчет вклада сопротивления именно VO_2 затруднен, возможным представляется только проведение оценки характера его изменения. Предложенным нами способом такой оценки является нормировка сопротивления образцов на сопротивление матрицы при каждой конкретной температуре. Полученная зависимость отношения сопротивлений будет демонстрировать характер изменения сопротивления именно VO_2 .

Температурные зависимости отношения сопротивления образцов и матрицы приведены на вкладках рис. 6. Из представленных данных видно, что сопротивление образца после 10 МН возрастает при повышении температуры во всем температурном интервале, тогда как для образца после 20 МН ниже 150 К сопротивление понижается с ростом T , а после прохождения этой точки начинает возрастать.

Следовательно, характер изменения сопротивления наноразмерного VO_2 для образца 10 МН свидетельствует о наличии металлической проводимости во всем температурном интервале, а для образца 20 МН наблюдается переход от полупроводниковой проводимости к металлической. Отметим, что такой же характер изменения проводимости для указанных образцов продемонстрирован и данными магнитной восприимчивости. Таким образом, двумя независимыми методами показано наличие ФППМ в образце после 20 циклов МН. Понижение температуры ФППМ связано с влиянием размерного эффекта. Обнаруженное явление будет подробно изучено в дальнейшем.

ВЫВОДЫ

Определены условия образования наноразмерного VO_2 различной морфологии на поверхности монокристаллического кремния: двумерных (нанопленок VO_2 различной толщины) и трехмерных наноструктур (наночастиц VO_2 различного размера). На основании данных АСМ предложен механизм роста наноразмерного VO_2 на поверхности кремния в различных условиях синтеза. Электрические и магнитные свойства образцов изучены методами импедансной спектроскопии и статической магнитной восприимчивости. Двумя независимыми методами установлено наличие ФППМ в наноразмерном VO_2

на поверхности кремния при температуре, пониженной по сравнению с массивным веществом.

Работа поддержана Федеральной целевой программой "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (з/к № 16.740.11.0213 от 24.09.2010).

ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 539–574.
2. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение – Ленинград: Наука, 1979. – 183 с.
3. Guinneton F., Sauques L., Valmalette J.C. et al. Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂: electrical and infrared properties // J. Phys. Chem. Solids. – 2001. – V. 62. – P. 1229–1238.
4. Piccirillo C., Binions R., Parkin I.P. Synthesis and characterization of W-doped VO₂ by aerosol assisted chemical vapour deposition // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516, N 8. – P. 1992–1997.
5. Xu G., Jin P., Tazawa M., Yoshimura K. Thickness dependence of optical properties of VO₂ thin films epitaxially grown on sapphire (0001) // Appl. Surf. Sci. – 2005. – V. 244. – P. 449–452.
6. Осмоловская О.М., Смирнов В.М., Селютин А.А. Синтез и магнитные свойства двумерных ванадиев (IV) кислородных наноструктур на поверхности кремнезема. // ЖОХ. – 2008. – Т. 78, №10. – С. 1633–1638.
7. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 1996. – 108 с.
8. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. – Москва: Наука, 1981. – 216 с.
9. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2000. – 616 с.
10. Boukamp B.A. Equivalent Circuit. User Manual. – University of Twente, 1988.
11. Earnshaw A. Introduction to Magnetochemistry. – London: Academic Press, 1968. – 115 p.
12. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. – Москва: Наука, 1980. – 302 с.

Поступила 12.05.2011, принята 06.06.2011

Синтез та фізико-хімічні властивості нанорозмірного діоксиду ванадію на поверхні кремнію

Д.В. Назаров, О.М. Осмоловська, В.М. Смірнов, І.В. Мурін, О.В. Глумов, Н.А. Мельникова

Санкт-Петербурзький державний університет, хімічний факультет

Університетський просп., 26, Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Росія, demnazar1@yandex.ru

Методом молекулярного нашарування шляхом варіювання умов синтезу отримано двовимірні і тривимірні наноструктури діоксиду ванадію на поверхні монокристалічного кремнію. На підставі даних атомно-силової мікроскопії запропоновано механізм росту наноструктур різної розмірності. Методами статичної магнітної сприйнятливості та імпедансної спектроскопії досліджено магнітні й електричні властивості одержаних зразків. Встановлено наявність фазового переходу напівпровідник-метал у нанорозмірному діоксиді ванадію на поверхні кремнію при зниженій температурі у порівнянні з масивною речовиною.

Synthesis and physicochemical properties of nanosized vanadium dioxide on silica surface

D.V. Nazarov, O.M. Osmolovskaya, V.M. Smirnov, I.V. Murin, O.V. Glumov, N.A. Mel'nikova

Saint-Petersburg State University, Department of Chemistry

26 Universitetskii Prospect, Saint-Petersburg, Petrodvorets, 198504, Russia, demnazar1@yandex.ru

The method of molecular layering – atomic layer deposition with varied conditions of synthesis has been used to obtain two- and three-dimensional nanostructures of vanadium dioxide on single-crystal silicon surface. A growth mechanism for nanostructures of various dimensionalities has been proposed based on the data of atomic force microscopy. The magnetic and electrical properties of obtained samples have been studied by magnetic susceptibility and impedance spectroscopy methods. The semiconductor-metal phase transition in the nanosized vanadium dioxide on the silica surface has been found to occur at a reduced temperature as compared with that typical of the bulk.