

Otrzymywanie cienkich warstw VO_2 z VOCl_3

WSTĘP

Odkrycie przez Morina [1] w roku 1958 szczególnych właściwości pewnych tlenków wanadu i tytanu, a mianowicie nagłej zmiany wartości i charakteru przewodnictwa elektrycznego w określonej, właściwej dla danego tlenku krytycznej temperaturze stało się pobudką do podjęcia licznych prac badawczych związanych zarówno z wyjaśnieniem zjawiska, jak i praktycznym jego wykorzystaniem. Z licznej grupy tlenków wanadu najbardziej interesującym wydaje się dwutlenek wanadu VO_2 , dla którego przemiana obserwowana jest w temperaturze ok. 68°C [2], [3].

Skokowej zmianie rezystywności VO_2 po przekroczeniu temperatury krytycznej $/68^\circ\text{C}/$ towarzyszy przemiana strukturalna – przebudowa sieci krystalicznej z jednoskośnej $/\text{struktura MoO}_2/$ w tetragonalną $/\text{struktura rutyłu}/$, podczas której komórka elementarna ulega znacznym odkształceniom. Prowadzi to do często obserwowanych spękań monokryształów VO_2 i w zasadniczy sposób ogranicza praktyczne ich zastosowanie. Biorąc ten fakt pod uwagę, jak również szereg innych uwarunkowań technicznych i technologicznych, prace rozwojowe w zakresie konstrukcji i technologii termistorów wanadowych prowadzone są na bazie spieków polikrystalicznych i cienkich warstw. Na bazie cienkich warstw VO_2 możliwa jest między innymi konstrukcja nowoczesnych przyrządów półprzewodnikowych, takich jak przerzutniki dwustabilne, bolometry i mozaiki optyczne [4].

METODY CHEMICZNE OTRZYMYWANIA CIENKICH WARSTW VO_2

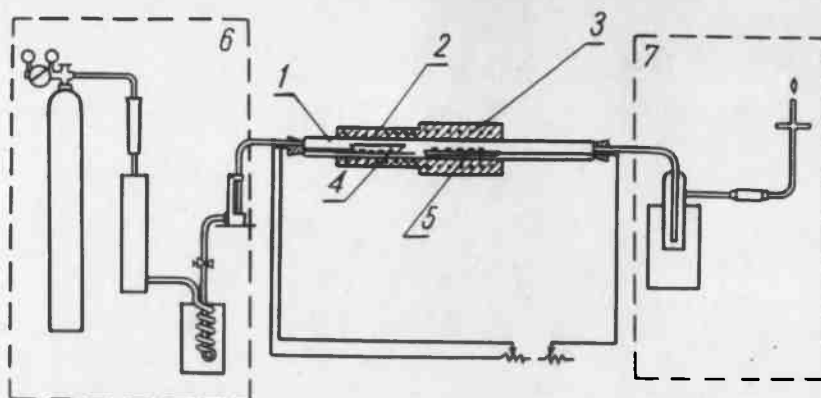
Jedną z metod stosowanych przy otrzymywaniu cienkich warstw tlenkowych, w tym również VO_2 , jest rozkład termiczny odpowiednich związków chemicznych głównie metaloorganicznych i chlorków. Do znanych metod otrzymywania w ten sposób warstw VO_2 należą:

- rozkład pirolityczny acetyloacetonianu wanodylu $-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2/2\text{VO}$,
- rozkład trójchlorku wanadylu VOCl_3 .

Piroliza acetyloacetonianu wanodylu $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2/2\text{VO}$

Otrzymywanie cienkich warstw tlenków wanadu V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 na drodze pirolizy $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2/2\text{VO}$ było szeroko badane przez L.A. Rjebową i jej współpracowników [5] [6]

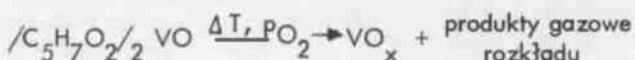
Najlepsze wyniki otrzymano stosując do tego celu aparaturę analogiczną do opisanej przez Pruttona [7], której schemat przedstawiono na rys. 1, stosując jednocześnie atmosferę ochronną z mieszaniny gazów N_2 i O_2 .



Rys. 1. Schemat aparatury do pirolizy acetyloacetonianów wg Pruttona [7]. 1 - reakcyjno rura kwarcowa, 2 - strefa podgrzewania, 3 - strefa reakcji, 4 - łożdeczki kwarcowe z acetyloacetonianem, 5 - podłoża, 6 - przygotowanie i wprowadzenie atmosfery ochronnej, 7 - wylot oraz neutralizacja gazów poreakcyjnych

Składa się ona z kwarcowej rury reakcyjnej /średnicy 50 mm, długości 1000 mm/ posiadającej dwie strefy ogrzewania, wewnątrz której /w strefie podgrzewania/ umieszcza się w łożdeczce kwarcowej acetyloacetonian wanadyli oraz w odległości 200 mm /w strefie reakcji/ odpowiednie podłoża do osadzenia warstwy tlenku.

W wyniku reakcji zapisanej sumarycznie:



w zależności od zawartości tlenu w azocie $/PO_2/$ otrzymano tlenki wanadu o różnym stopniu utlenienia. Optymalne warunki otrzymywania warstw V_2O_3 , VO_2 i V_2O_5 określone eksperymentalnie [5] przedstawiono w tablicy.

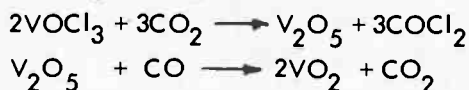
OPTYMALNE WARUNKI OTRZYMYWANIA WARSTW V_2O_5 , VO_2 i V_2O_3 WG RJABOWEJ [5]

Skład chemiczny warstwy	Skład atmosfery ochronnej		Temperatura podłoża w $^{\circ}C$
	Przepływ N_2 w ml/min	Przepływ O_2 w ml/min	
V_2O_3	500	-	420
VO_2	500	50	400
V_2O_5	500	500	340

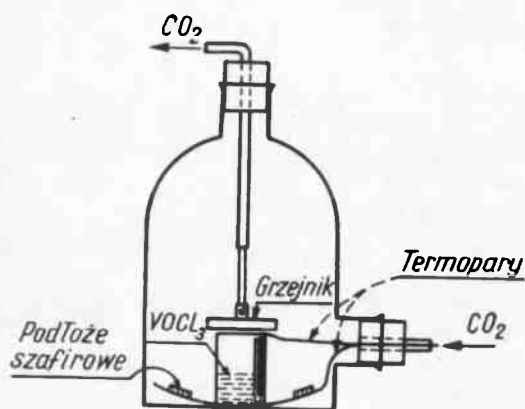
Otrzymane tą metodą warstwy VO_2 grubości od 600 do 10 000 Å na podłożach z kwarcu i szafiru charakteryzują się dużą jednorodnością oraz skokową zmianą rezystancji o trzy rzędy wartości. Brak skokowej zmiany rezystancji stwierdzono w przypadku stosowania podłoży z miki.

Rozkład trójchlorku wanadylu VOCl_3

Preparatykę otrzymywania warstw VO_2 na drodze rozkładu VOCl_3 , a następnie redukcji otrzymanego V_2O_5 do VO_2 zgodnie z reakcjami:



przedstawili J.B.Mac. Chesney, J.F.Potter i H.J.Guggenheim [8]. Schemat stosowanej przez nich aparatury przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat aparatury do rozkładu VOCl_3 i otrzymywania amorficznych warstw V_2O_5 stosowanej przez J.B.Mac.Chesneya [8].

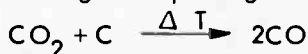
W pierwszym etapie - przy przepływie czystego CO_2 pod ciśnieniem 1 atm - ogrzewając pojemnik z VOCl_3 do temperatury bliskiej temperatury wrzenia VOCl_3 /126,7°C/, jednocześnie utrzymując temperaturę podłoża w granicach 60°C, otrzymywano na podłożach szafirowych amorficzne warstwy V_2O_5 . Warstwy te poddawano następnie procesowi redukcji w atmosferze mieszaniny CO i CO_2 , w której stosunek CO/CO_2 był równy 1:1, w temperaturze 526°C.

Stosując powyższą metodę otrzymywano krystaliczne warstwy VO_2 grubości od 6 000 do 9 000 Å, dla których stwierdzono skokową zmianę rezystancji o trzy rzędy wartości w zakresie 65-73°C.

WYNIKI EKSPERYMENTALNE I WNIOSKI

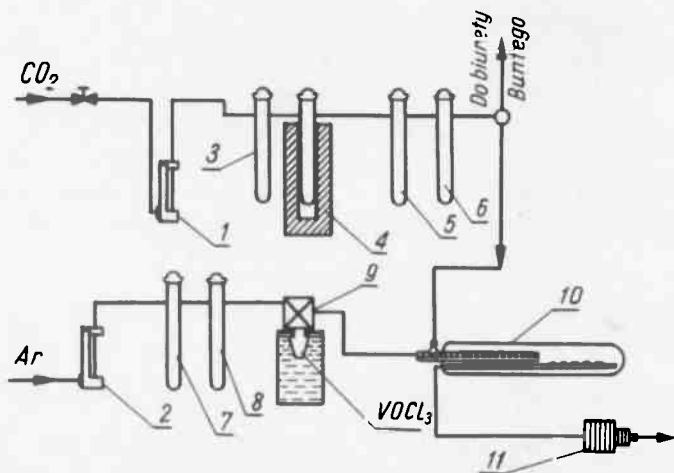
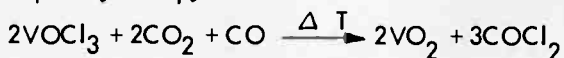
W opracowanej w niniejszej pracy metodzie otrzymywania warstw VO_2 z VOCl_3 wykorzystano elementy zarówno pierwszej [5], jak i drugiej [8] metody.

Schemat zastosowanej aparatury przedstawiono na rys. 3. Składa się ona z pieca reakcyjnego, do którego doprowadzone są niezależnie od siebie osuszony argon zawierający pary VOCl_3 oraz osuszona mieszanina gazów CO_2 i CO . Tlenek węgla / CO / otrzymywany jest na drodze redukcji CO_2 w wyniku jego reakcji z węglem /grafitem/ w przygotowanym do tego celu piecu grafitowym zgodnie z reakcją



Przedstawiony na rys. 3 zestaw aparatury pozwala w sposób względnie prosty sterować poszczególnymi czynnikami, takimi jak:

- skład atmosfery ochronnej / P_{CO_2} , P_{CO} , P_{Ar} /,
 - ciśnienie cząstkowe $VOCl_3$ w atmosferze gazowej / P_{VOCl_3} /,
 - szybkość przepływu gazów,
 - temperatura strefy reakcji,
- oraz umożliwia przeprowadzenie procesu nakładania warstwy VO_2 jednoetapowo zgodnie z sumarycznie zapisaną reakcją:



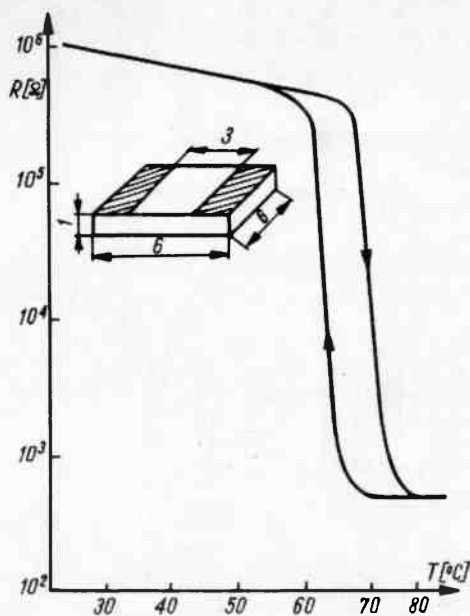
Rys. 3. Schemat urządzenia do otrzymywania cienkich warstw VO_2 z $VOCl_3$. 1 - regulator przepływu CO_2 , 2 - regulator przepływu Ar , 3, 5, 7 - osuszalniki z żelazem krzemionkowym, 4 - piec do redukcji CO_2 , 6, 8 - osuszalniki z P_2O_5 , 9 - termostatowany saturator z $VOCl_3$, 10 - piec reakcyjny, 11 - podłoża, 12 - pochłaniacz gazów wylotowych / $COCl_2$ /

Przeprowadzone w tym zakresie próby eksperymentalne potwierdziły taką możliwość.

Przykładowo, zachowując następujące warunki:

przepływ CO_2	120 litrów/godz
stosunek CO/CO_2	
/po redukcji CO_2 /	1:1
przepływ Ar	20 litrów/godz
temperatura saturatora z $VOCl_3$	$10^\circ C$
temperatura pieca reakcyjnego	$530^\circ C$

otrzymano na polerowanych podłożach kwarcowych warstwy VO_2 o grubości od 500 do 6 000 Å. Średnia szybkość narastania warstwy wynosiła 150 Å/min, co jest porównywalne z danymi przedstawionymi przez J.B.Mac.Chasneya [8]. W wyniku przeprowadzonych pomiarów właściwości elektrycznych warstw o grubości 1 500 ÷ 3 000 Å stwierdzono skokową zmianę rezystancji, co przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Zależność rezystancji od temperatury dla warstw VO_2 otrzymanych z VOCl_3

Jednocześnie, podobnie jak w pracy [8], obserwuje się pętlę histerezy /niepokrywanie się przebiegów rezystancji przy ogrzewaniu i studzeniu w obszarze skoku rezystancji /szerokości $7-8^{\circ}\text{C}$.

Uzyskane dotychczas wyniki pozwalają stwierdzić dużą przydatność tej metody przy otrzymywaniu warstw VO_2 .

Literatura

1. Morin F.: Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel - temperature, Phys. Rev. Letters 3, 1, 34, 1959.
2. Schmidt B.: O technologii termistorów wanadowych, Prace ITE 1, 33, 1968.
3. Schmidt B., Kuźma C.: E. Kuźma, Termistory o skoku rezystancji, Prace ITE 6, 1, 1973.
4. Kuźma E.: Właściwości przełączające cienkich warstw VO_2 , /materiały z I Krajowej Konferencji - Fizyka cienkich warstw, Szczryk 19÷25.10.1973 r./, Prace ITE w druku.
5. Rjabowa L.A., Serbinow I.A., Darewski A.S.: Preparation and properties of pyrolysis of vanadium oxide films, J. Electrochem. Soc. 119, 4, 427, 1972.
6. Рыбова Л.А., Антохина В.У., Сербинов И.А.5 Производство ацетилацетоната ванадия, Электронная техника, сер. Микроэлектроника 9, 2103, 1972
7. Prutton M.: Thin ferromagnetic films, London 1964.
8. Mac. Chesney J.B., Potter J.F., Guggenheim J.H.: Preparation and properties of vanadium dioxide films, J. Electrochem. Soc. 115, 1, 52, 1968.