

Лучшие характеристики в отношении величины изменения емкости и быстродействия достигаются на структурах с относительной деформацией 3-3,5 %, когда линейная концентрация разломов составляет величину порядка 200 мм^{-1} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кукуев В.И., Рембеза Е.С., Домашевская Э.П. // Перспективные материалы. – 2000. - №3. – С.42-48.
2. Виглеб Г. Датчики – М.: Мир, 1990. – 196 с.
3. Е.А. Тутов и др. // ЖТФ. – 2005. – Т.75, вып.8. – С. 85–89.

ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI)

Н.В. Борисова, Л.И. Шурыгина, А.И. Мохов, Г.О. Еремеева

Спектрофотометрическим методом исследованы закономерности процессов, протекающих в наноразмерных слоях MoO_3 различной толщины (подвергнутых предварительной активации) в зависимости от температуры и времени теплового воздействия. Установлено, что скорость термического превращения слоев MoO_3 возрастает при увеличении температуры и уменьшении толщины образцов. Предложена модель термического превращения в слоях MoO_3 , включающая формирование центра - анионной вакансии с одним захваченным электроном $[(V_a)^{++} e]$, его преобразование в центр $[(e V_a)^{++} e]$ при захвате второго электрона, термическую ионизацию $[(e V_a)^{++} e]$ - центра, сопровождающуюся переходом электронов в зону проводимости и взаимодействием с Mo^{6+} .

ВВЕДЕНИЕ

Получение наноразмерных слоев различных материалов, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют значительный интерес как для физики и химии твердого состояния, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид молибдена (VI). Оксид молибдена (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [1-8]. MoO_3 используется для получения молибдена (его сплавов, многих других соединений молибдена, применяется как составная часть керамических глин, глазурей, эмалей, красителей. Его используют в качестве катализатора в органическом синтезе, при переработке нефти (крекинг, гидроочистка, риформинг), он добавляется в качестве присадки к моторным маслам. Оксид молибдена (VI), нанесенный на различные носители (диоксид титана, кремнезем), вызывает фотостимулированную конверсию метана и метан-содержащих газовых смесей (в различных газовых композициях) с достаточно высоким выходом метанола,

формальдегида, CO, CO_2 . Устройства на основе оксида молибдена (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев [5, 7], электрохромных зеркал или светоперепределяющих фильтров, сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [4]. Основными регулирующими (регистрирующими) элементами в этих устройствах являются тонкие слои (пленки) оксида молибдена (VI). Известно также, что оптические и электрофизические свойства тонких пленок различных материалов в значительной степени зависят от их толщины, условий получения, материала подложки [9, 10]. Отмеченная практическая ценность, а также отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на оптические свойства пленок оксида молибдена (VI) ставят правомерной и своевременной задачу комплексного исследования оптических свойств наноразмерных слоев оксида молибдена (VI).

В настоящей работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях MoO_3 различной толщины (подвергнутых предварительной активации) в зависимо-

сти от температуры и времени теплового воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (10-130 нм) слоев MoO_3 на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост "ВУП-5М". В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из молибдена толщиной $d=3 \cdot 10^{-4}$ м. Оптимальное расстояние от лодочки-испарителя до подложки составляет 8-9 см.

Подложками служили стекла от фотопластинок толщиной $1 \cdot 10^{-3}$ м и площадью $2 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ м², которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [11, 12]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300-1100 нм.

Толщину пленок MoO_3 определяли спектрофотометрическим, микроскопическим и гравиметрическим методами. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы (Δm) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной $h=0,1$ мм) после нанесения на нее пленки MoO_3 [12]. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне $\pm 0,1$ К составляла $\Delta m=1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-9}$ г/см². Среднюю толщину пленки после взвешивания рассчитывали по формуле:

$$d_n = \Delta m / F_n \cdot \rho_m,$$

где Δm - приращение массы кварцевого резонатора после нанесения пленки MoO_3 , F_n - площадь пленки на подложке, ρ_m - удельная масса нанесенного вещества [12, 13].

Предварительно активированные образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Mettert BE 300» в интервале температур 373-600 К. При этом образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1-100 мин. в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании оптических свойств предварительно активированных наноразмерных слоев MoO_3 , нанесенных на стеклянные подложки, было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов в значительной степени зависят от их толщины. На рисунке 1 в качестве примера приведены представительные спектры поглощения активированных слоев MoO_3 разной толщины ($d = 20$ -130 нм). Предварительная активация образцов разной толщины наряду с появлением в длинноволновой области спектра заметного поглощения не приводит к деградации края полосы поглощения MoO_3 . При этом, также как и для не активированных образцов на спектральных кривых поглощения и отражения можно выделить характерные для пленок и монокристаллов MoO_3 [1, 2, 3, 7] две спектральные области поглощения и отражения – коротковолновую $\lambda < 330$ нм и длинноволновую $\lambda > 330$ нм.

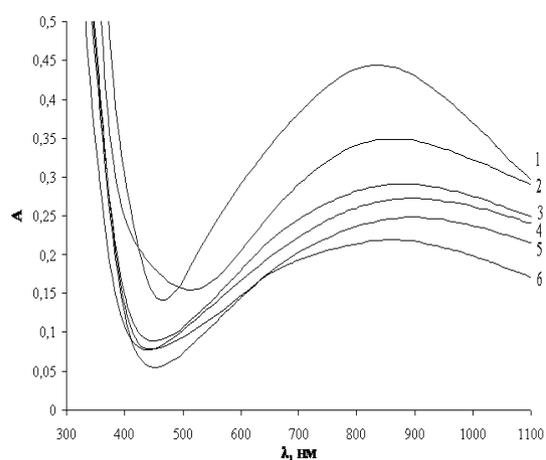


Рисунок 1. Предельные после предварительной активации спектры поглощения слоев MoO_3 разной толщины: 1) 120, 2) 82, 3) 64, 4) 59, 5) 52, 6) 40 нм

В результате термической обработки предварительно активированных слоев MoO_3 разной толщины в интервале температур ($T=373$ -600 К) в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также предельные значения оптической плотности в максимумах полос поглощения после термической обработки образцов зависят от первоначальной толщины пленок MoO_3 , температуры и времени термообработки. На рисунке 2 в ка-

ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI)

честве примера приведены спектры поглощения предварительно активированных пленок MoO_3 толщиной $d = 41$ нм до и после термической обработки при 573 К. В процессе термической обработки на спектрах поглощения слоев MoO_3 наблюдаются уменьшение оптической плотности образцов в интервале $\lambda = 400\text{-}1000$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм и смещение края полосы поглощения в коротковолновую область спектра. При увеличении или уменьшении температуры термообработки независимо от исходной толщины слоев MoO_3 закономерности изменения спектров поглощения сохраняются – наблюдается уменьшение оптической плотности образцов в длинноволновой области спектра.

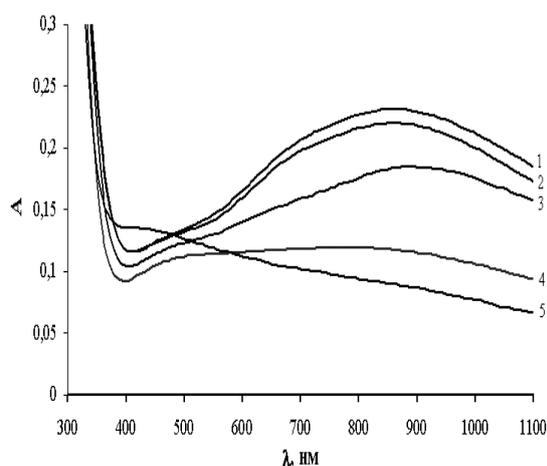


Рисунок 2. Спектр поглощения пленки MoO_3 толщиной 41 нм до (1) и после (2-5) термообработки при 573 К в течение 5 (2), 15 (3), 55 (4), 115 (5) мин

При одинаковой исходной толщине слоев MoO_3 с увеличением температуры термообработки имеет место более быстрое возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины слоев MoO_3 (до 130 нм) при постоянной температуре (в интервале $T = 373\text{-}600$ К) и времени термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Для выяснения закономерностей протекания процесса термического превращения предварительно активированных пленок оксида молибдена (VI) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ - время термической обработки) при различных длинах волн и температурах термообработки. Для построения кинетических кривых в координатах

$\alpha = f(\tau)$ использовали выражение [10]

$$\alpha = (A_0 - A) / (A_0 - A_k),$$

где A_0 , A , A_k – начальная, текущая и конечная оптические плотности образца при $\lambda = 870$ нм.

Падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения, претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание [14, 15]. При прохождении через границы нескольких сред (воздух - MoO_3 - стеклянная подложка - воздух) с различными коэффициентами преломления (n) зеркально отраженная световая волна (R) будет складываться из нескольких составляющих:

$$R = R_1 + R_2 + R_3,$$

где R_1 - зеркально отраженная световая волна от границы воздух - MoO_3 , R_2 - зеркально отраженная световая волна от границы MoO_3 - стеклянная подложка, R_3 - зеркально отраженная световая волна от границы стеклянная подложка - воздух.

Таким образом, измеряемое в реальных условиях на спектрофотометре полное значение оптической плотности включает (как минимум) несколько составляющих

$$A = A_{\text{обр}} + A_{\text{отр}} + A_{\text{рас}},$$

где $A_{\text{обр}}$ - значение оптической плотности образца; $A_{\text{отр}}$ - значение оптической плотности, обусловленное потерями на зеркальное отражение света поверхностью образца; $A_{\text{рас}}$ - значение оптической плотности, обусловленное потерями на диффузное рассеяние света поверхностью образца.

Специальными исследованиями было установлено, что диффузное рассеяние поверхностью пленок MoO_3 пренебрежимо мало по сравнению с зеркальным отражением и, как следствие, $A_{\text{рас}}$ можно считать ≈ 0 . Тогда

$$A = A_{\text{обр}} + A_{\text{отр}}.$$

Окончательная формула для расчета истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности

$$A_{\text{обр}} = A + \lg(1 - R).$$

Было установлено, что степень превращения предварительно активированных слоев MoO_3 зависит от их первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения слоев MoO_3 (рассчитанная по изменению оптической плотности при $\lambda = 870$ нм) возрастает. На рисунке 3 приведены кинетические кривые степени превращения пленок MoO_3 при 523 К в зависимости от первоначальной толщины образцов.

По мере уменьшения толщины слоев MoO_3 (при постоянном времени термообра-

ботки) степень превращения во всем исследованном интервале температур возрастает. Увеличение температуры термообработки (при постоянной толщине пленок MoO_3) приводит к возрастанию скорости термического превращения (рисунок 4).

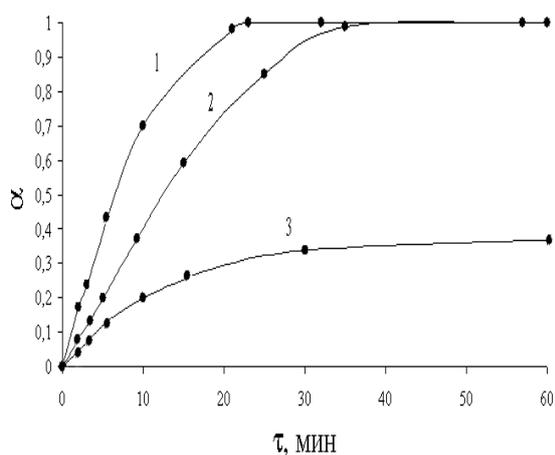


Рисунок 3. Зависимость степени превращения от толщины пленок оксида молибдена (VI) при 523 К: 1) 10, 2) 20, 3) 61 нм

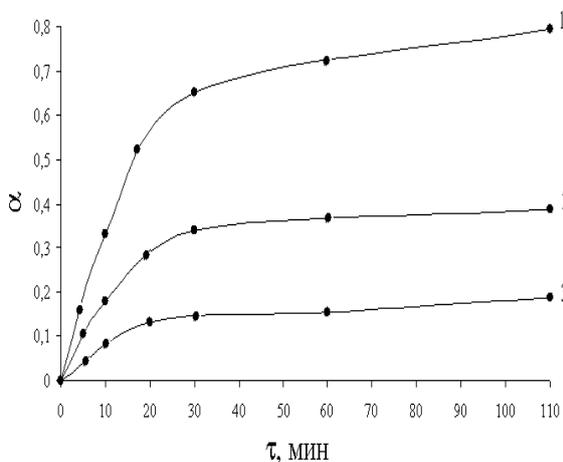
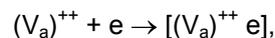


Рисунок 4. Зависимость степени превращения пленок оксида молибдена (VI) толщиной 59 - 64 нм от температуры обработки 1) 573 К, 2) 523 К, 3) 473 К

Было установлено [1], что полоса поглощения с максимумом при $\lambda=350$ нм для монокристаллов MoO_3 связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном $[(V_a)^{++} e]$ (аналог F-центра). Этот центр, видимо, формируется в

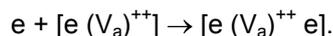
процессе приготовления пленок MoO_3 различной толщины и в результате термической обработки



где $(V_a)^{++}$ - анионная вакансия.

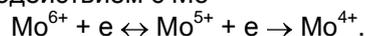
Глубина залегания $[e (V_a)^{++}]$ - центра составляет $E_F^1 = 3.54$ эВ.

В процессе термической активации имеет место переход электронов из валентной зоны на уровни $[(V_a)^{++} e]$ - центра с образованием дырок (p) и формирование $[e (V_a)^{++} e]$ - центра



Максимум поглощения при $\lambda=350$ нм уменьшается (край полосы поглощения смещается в коротковолновую область), а максимум поглощения при $\lambda=870$ нм возрастает. Таким образом, в процессе приготовления (т.е. термического испарения и осаждения на стеклянные подложки), термической обработки в интервале температур $T=373-600$ К слоев MoO_3 формируется $[e (V_a)^{++} e]$ - центр. Оптическая энергия ионизации $[e (V_a)^{++} e]$ - центра составляет $E_{\text{опт}} \approx 1.4$ эВ, а термическая $E_{\text{терм}} \approx 1.1$ эВ. Мы полагаем, что в процессе термообработки возможна термическая ионизация $[e (V_a)^{++} e]$ - центра сопровождающаяся переходом электронов в зону проводимости

$[e (V_a)^{++} e] \rightarrow 2e + (V_a)^{++}$
и взаимодействием с Mo^{6+}



При возбуждении электронной подсистемы твердого тела могут иметь место переходы электрона в k пространстве из валентной зоны в зону проводимости, из валентной зоны на акцепторный уровень, с донорного уровня в зону проводимости, с нижнего заполненного уровня на верхний незаполненный [14].

Для того, чтобы обеспечить при термическом возбуждении электронной подсистемы твердого тела переход электрона с нижнего заполненного уровня на верхний незаполненный и обеспечить достаточную скорость этого процесса необходимо, чтобы средняя энергия фонана (kT) соответствовала величине преодолеваемого энергетического барьера. Оценим возможность осуществления указанного процесса в реальных условиях эксперимента. Фононы не моноэнергетичны. Их распределение по энергиям подчиняется уравнению Больцмана [16]. Согласно уравнению Больцмана всегда есть вероятность того, что при температурах $T=373-600$ К будет существовать фотон с энергией равной $E=1.1$ эВ. Уравнение для скорости процесса термического возбужде-

ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI)

ния электрона с уровней $[e(V_a)^{++}e]$ - центра на уровне вблизи дна зоны проводимости можно представить в следующем виде

$$W = \nu \cdot N \cdot \exp(-\Delta E / k_0 T),$$

где ν - частотный фактор (для фононов по порядку величины составляет $10^{13}-10^{14}$), N - концентрация $[e(V_a)^{++}e]$ - центров, ΔE - величина преодолеваемого барьера ($E=1.1$ эВ), k_0 - постоянная Больцмана ($8.57 \cdot 10^{-5}$ эВ/Т), T - температура (600 К).

Если принять концентрацию $[e(V_a)^{++}e]$ - центров $N \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (и считать, что все электроны достигнут предназначенного для них места и не примут участия в других процессах), то в идеальном случае скорость процесса термического возбуждения электрона с уровней $[e(V_a)^{++}e]$ - центра на уровне вблизи дна зоны проводимости составит $W_1 \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Отсюда следует, что при термическом возбуждении электронов с уровней $[e(V_a)^{++}e]$ - центра в зону проводимости в $\text{см}^3 \text{ MoO}_3$ за одну секунду переходит $\approx 5 \cdot 10^{19}$ электронов.

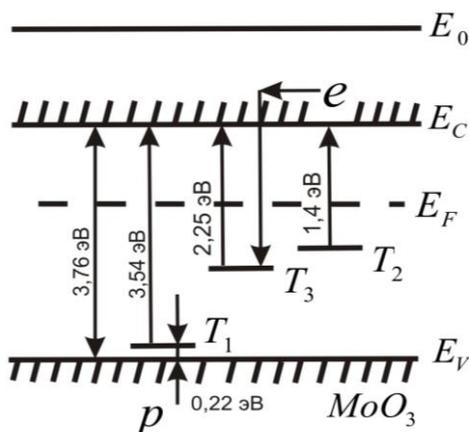


Рисунок 5. Диаграмма энергетических зон MoO_3 : E_V - уровень потолка валентной зоны, E_C - уровень дна зоны проводимости, E_F - уровень Ферми, E_0 - уровень вакуума, T_1, T_2, T_3 - центры захвата

Скорость процесса термического возбуждения электронов с уровней $[e(V_a)^{++}e]$ - центра на уровне вблизи дна зоны проводимости достаточно велика, чтобы обеспечить дальнейшие превращения слоя MoO_3 . Наблюдаемое на спектрах поглощения в процессе термообработки предварительно термически активированных пленок MoO_3 увеличение оптической плотности в области

$\lambda \approx 400-700 \text{ нм}$ с максимумом при $\lambda \approx 550 \text{ нм}$, по-видимому, связано с формированием в запрещенной зоне уровней Mo^{4+} (рисунок 5).

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ - 20.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Школьник А.Л. // Изв. АН СССР. Серия «Физика». – 1967. Т. 31, № 12. – С. 2050-2051.
2. Tubbs M.R. // Brit. J. Appl. Phys. – 1964. V. 15. – P. 181-198.
3. Arnoldussen Thomas C. // J. Electrochem. Sol.: Solid-State Science and Technology. – 1976. V. 123. – P. 527-531.
4. Maosong Tong, Guorui Dai // J. Mater. Sci. – 2001. – V. 36. – P. 2535-2538.
5. Андреев В.Н., Никитин С.Е. // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, вып. 4. – С. 755-758.
6. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Изд-во «Наука», 1974., с. 232.
7. Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.H. // J. Phys. Chem. B. – 1998. V. 102. – P. 1856-1860.
8. Гончаров И.Б., Фиалко У.Ф. // Журн. физич. химии. – 2002. – Т. 76, № 9. – С. 1610-1617.
9. Технология тонких пленок. – М.: Советское радио, 1977., с. 664.
10. Борисова Н.В., Суrowой Э.П. // Журн. физич. химии. – 2008. – Т. 82, № 2. – С. 2120-2125.
11. Борисова Н.В., Суrowой Э.П. // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 99-103.
12. Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях алюминия, оксида молибдена (VI) и системах на их основе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Кемерово: КемГУ, 2007., с. 25.
13. Суrowой Э.П., Борисова Н.В., // Материаловедение. – 2008. – №9. – С. 34-38.
14. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973., с. 456.
15. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат, 1983., с. 272.
16. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990., с. 256.