

19. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Фотостимулированные изменения в спектрах наноразмерных пленок  $WO_3$ . // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. – С. 1539–1543.

20. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях  $MoO_3$ . // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2120 – 2125.

21. Суrowой Э.П., Бин С.В. Термические превращения в наноразмерных системах Pb -

$WO_3$ . // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 337 – 343.

22. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702 – 709.

23. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 456 с.

УДК 620.22:621:539.3

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИНДИЯ

Г.О. Рамазанова, Л.И. Шурыгина

*В результате облучения светом  $\lambda = 360$  нм и интенсивности  $I = 1,12 \cdot 10^{15} - 7,0 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> при  $T = 293$  К оптическая плотность наноразмерных пленок индия ( $d = 1 - 32$  нм) уменьшается. В процессе светового воздействия на поверхности наноразмерных пленок индия формируется слой оксида индия (III). Кинетические кривые степени фотохимического превращения пленок индия удовлетворительно описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, параболического и логарифмического законов.*

*Ключевые слова: наноразмерные пленки индия, фотостимулированное окисление.*

Исследование процессов, протекающих при воздействии света различной интенсивности и спектрального состава в наноразмерных слоях индия, представляется необходимым как для выяснения степени общности процессов, протекающих на границе между металлом и окружающей атмосферой, так и в связи с необходимостью разработки принципиально новых материалов [1-16].

Индий используют в качестве герметика в вакуумных приборах и космических аппаратах. Покрытия из индия применяют для изготовления рефлекторов и зеркал, квантовых генераторов, солнечных батарей и жидкокристаллических экранов, транзисторов, электродов фотопроводящих элементов, резисторов, инфракрасных детекторов, специальных стекол. В качестве компонента легкоплавких сплавов индий используют в предохранителях, в радиационных контурах ядерных реакторов. Индий химически активен и поэтому при контакте с окружающей средой подвергается атмосферной коррозии [1, 9-13].

В работе представлены результаты исследований, направленных на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях индия в зависимости от толщины материала, интенсивности и времени светового воздействия.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения пленок индия толщиной 1 – 32 нм на стеклянные подложки, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [14, 15, 17-20]. Толщину пленок индия и оксида индия определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр 86 imadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), эллипсометрическим (лазерный эллипсомер «ЛЭФ-3М») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы экспонировали при температуре 293 К в атмосферных условиях. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термозлемента РТ-0589. Регистрацию эффектов до и после световой обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Измерения фото-ЭДС ( $U_{\phi}$ ) проводили в вакууме ( $1 \cdot 10^{-5}$  Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [20]. Контактную разность

потенциалов (КРП) между образцами индия, оксида индия и электродом сравнения из платины измеряли в интервале давлений  $P = 1 \cdot 10^{-5} - 1,3 \cdot 10^5$  Па, используя модифицированный метод Кельвина [21].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований оптических свойств наноразмерных слоев индия различной толщины нанесенных на стеклянные подложки, до, в процессе и после воздействия света  $\lambda = 360$  нм различной интенсивности ( $I = 1,12 \cdot 10^{15} - 7,0 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) при температуре  $T = 293$  К, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок индия до облучения существенно зависят от их толщины. По мере уменьшения толщины пленок индия постепенно перестают проявляться характерные для индия полосы отражения и поглощения [13, 22].

В результате воздействия света  $\lambda = 360$  нм различной интенсивности ( $I = 1,12 \cdot 10^{15} - 7,0 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) при температуре 293 К оптические свойства и масса пленок индия разной толщины претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок индия, длины волны и интенсивности падающего света, времени облучения. На рис. 1 приведены спектры поглощения пленок индия толщиной  $d = 5$  нм до и после облучения светом из области края собственного поглощения оксида индия.

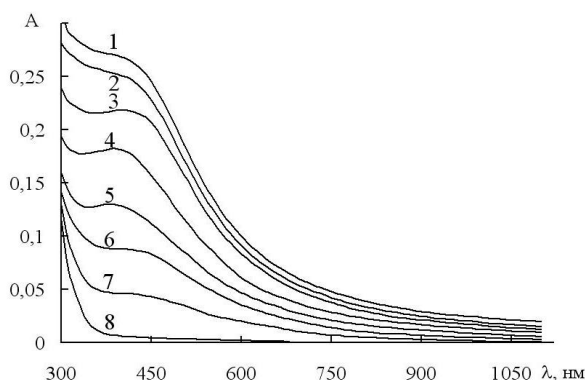


Рисунок 1 - Спектры поглощения пленки In толщиной 5 нм до (1) и после облучения светом  $\lambda = 360$  нм и интенсивности  $I = 7,0 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> в течение 0,5 (2), 5 (3), 15 (4), 35 (5), 70 (6), 125 (7), 170 (8) ч.

Видно, что облучение образцов светом наряду с уменьшением в интервале  $\lambda = 300 - 1100$  нм оптической плотности приводит к формированию спектра поглощения нового

вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при  $\lambda = 354-365$  нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет  $E = 3,4 - 3,5$  эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида индия (III) ( $E = 3,5$  эВ) [16]. Поэтому, было сделано предположение, что при облучении пленок индия основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид индия.

При увеличении толщины пленок индия (при постоянной интенсивности и длине волны падающего света) наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. По мере увеличения интенсивности падающего света при одинаковой исходной толщине пленок индия наблюдается возрастание эффектов изменения оптической плотности.

Для выяснения закономерностей взаимодействия пленок индия с кислородом окружающей среды (используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок индия разной толщины до и после облучения образцов светом  $\lambda = 360$  нм различной интенсивности) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения  $\alpha = f(\tau)$ . При этом воспользовались уравнением предложенным в [10-13].

$$\alpha = (A_{In}^I - A_{обп}) / (A_{In}^I - A_{In_2O_3}^I)$$

где  $A_{In}^I$  – предельная оптическая плотность пленки индия при  $\lambda = 850$  нм;  $A_{In_2O_3}^I$  – предельная оптическая плотность оксида индия (III) при  $\lambda = 850$  нм;  $A_{обп}$  – оптическая плотность пленки индия.

Зависимость изменения резонансной частоты резонатора ( $\Delta f$ ) от присоединенной массы ( $\Delta m$ ) выражается уравнением Зауэрбрея:

$$\Delta f = \frac{\Delta m \cdot f_0^2}{N \cdot \rho_k \cdot S}$$

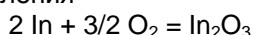
где  $N$  – частотный коэффициент резонатора,  $\rho_k$  – плотность кварца,  $S$  – площадь поверхности кристалла, на которую нанесено покрытие,  $f_0$  – собственная частота вибрации кварцевого резонатора.

Из этой формулы следует, что приращение массы ( $\Delta m$ ) может регистрироваться с тем же разрешением, что и изменение частоты ( $\Delta f$ ) резонатора. Тогда степень превращения

$$\alpha = \Delta f_1 / \Delta f_2,$$

где  $\Delta f_1 = f_{II} - f_T$ ,  $\Delta f_2 = f_{II} - f_K$ , где  $f_{II}$  – частота резонатора с нанесенной пленкой индия,  $f_T$  – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой индия в процессе облучения,  $f_K$  – частота резонатора с нанесенной пленкой индия, подвергнутой 100 % превращению в конечный продукт –  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

При сопоставлении масс оксида индия, определенных методом кварцевого микровзвешивания при разных длинах волн и интенсивностях падающего света при условии полного окисления пленок индия различной толщины, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления



установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе облучения пленок индия образуется слой оксида индия.

Степень фотохимического превращения пленок индия зависит от первоначальной толщины, времени облучения и интенсивности падающего света. Видно, что с уменьшением толщины пленок индия (при постоянной интенсивности падающего света) наблюдается увеличение степени превращения (рис. 2). По мере увеличения интенсивности падающего света в диапазоне  $I = 1,12 \cdot 10^{15} - 7,0 \cdot 10^{15}$  (при постоянной толщине пленки индия) степень превращения возрастает. При сопоставлении кривых  $\alpha = f(\tau)$  установлено, что степень превращения пленок индия облучаемых светом  $\lambda = 360$  нм значительно больше, чем при термической обработке при  $T = 293$  К (рис. 2).

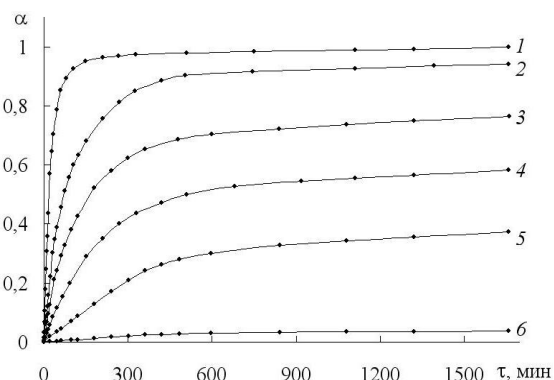


Рисунок 2- Зависимость степени превращения пленок индия толщиной  $d \sim 6$  нм от интенсивности падающего света: 1)  $7 \cdot 10^{15}$ , 2)  $3,9 \cdot 10^{15}$ , 3)  $2,52 \cdot 10^{15}$ , 4)  $1,75 \cdot 10^{15}$ , 5)  $1,12 \cdot 10^{15}$   $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; 6) без воздействия света.

Кинетические кривые степени превращения пленок индия разной толщины условно можно разбить на несколько участков (рис. 3): линейный ( $\alpha = K\tau + A$ ) (рис. 3, кривая 1), обратный логарифмический ( $K/\alpha = B - \lg\tau$ ) (рис. 3, кривая 2), параболический ( $\alpha^2 = K\tau + B$ ) (рис. 3, кривая 3) и логарифмический ( $\alpha = K \lg(B\tau + 1)$ ) (рис. 3, кривая 4), где  $K$  – константа скорости формирования оксида индия (III),  $A$  и  $B$  – постоянные интегрирования,  $\tau$  – время взаимодействия. Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок индия и интенсивностью падающего света. По мере увеличения толщины пленок индия и уменьшения интенсивности падающего света наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

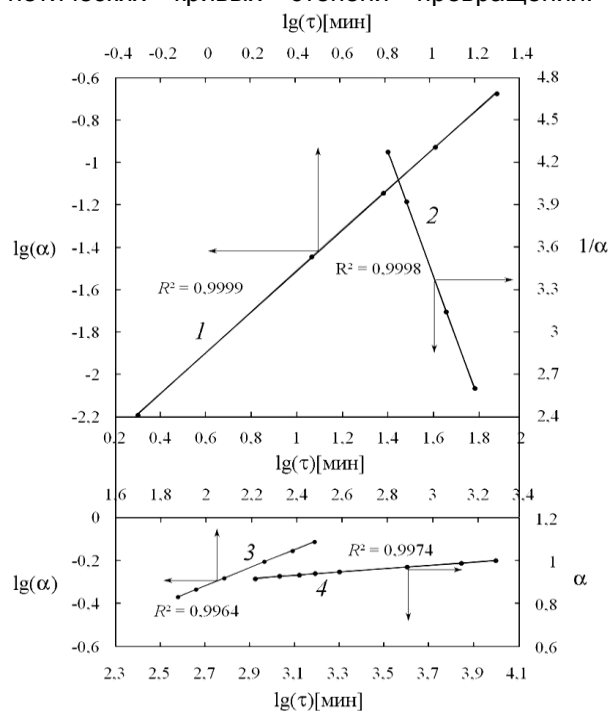
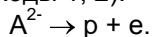


Рисунок 3 - Кинетические кривые фотохимического превращения пленок индия толщиной  $d = 6$  нм при  $I = 7 \cdot 10^{15}$   $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ : 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – параболический закон; 4 – логарифмический закон

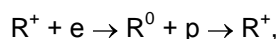
Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок индия при воздействии света были измерены  $U_\Phi$  систем  $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$  и КРП. Из анализа результатов измерений КРП и  $U_\Phi$  было установлено, что в области контакта  $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$  (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих

партнеров) возникает двойной электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта  $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$  для пленок индия различной толщины может составить  $\sim 10^6 - 10^7$  В/см. Знак  $U_\phi$  со стороны оксида индия – положительный. Генерация  $U_\phi$  прямо свидетельствует о перераспределении неравновесных носителей заряда и формировании в процессе облучения пленок индия гетеросистемы  $\text{In}-\text{In}_2\text{O}_3$ , фотоэлектрические процессы на границе раздела которой обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения (рис. 1), а также кинетических кривых степени превращения (рис. 2, 3). Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [7, 14-20]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания реакции окисления индия в системе  $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$  по сравнению с окислением в атмосферных условиях.

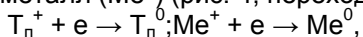
На рис. 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта  $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$ , при построении которой использованы результаты измерений КРП,  $U_\phi$ , спектров поглощения и отражения пленок  $\text{In}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ . При воздействии света на систему  $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$  из области края собственного поглощения оксида индия имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в оксиде индия и фотоэмиссия дырок из индия в валентную зону оксида индия (рис. 4, переходы 1, 2).



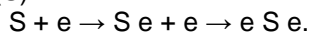
Генерированные в области пространственного заряда оксида индия неравновесные носители заряда рекомбинируют (рис. 4, переходы 3)



где  $R^+$  – центр рекомбинации, перераспределяются в контактном поле (сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода оксида индия, индия и наличия структурных дефектов ( $T_n^+$ ) на границе  $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$ ) с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости оксида индия на уровни  $T_n^+$  или непосредственно в металл ( $Me^+$ ) (рис. 4, переходы 4, 5)



а также захватываются поверхностными центрами (S)



Одновременно с отмеченными переходами, в результате которых формируется  $U_\phi$  и происходит смещение энергетических уровней

у контактирующих партнеров, имеют место потоки равновесных носителей заряда. Эти процессы, во-первых, приводят к возрастанию концентрации носителей заряда в  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; во-вторых, могут стимулировать диффузию ионов индия к наружной поверхности  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Согласно существующим представлениям [1, 2, 8-10, 23-25] рост тонких пленок в результате взаимодействия твердого тела с газовой средой связан с процессами химической адсорбции газов на поверхности твердого тела, формирования на поверхности «зародышей», а после образования нескольких периодов решетки, переноса ионов разного знака и электронов в сформированном слое – нового вещества (или веществ).

В начальный период окисления скорость роста пленки оксида индия (III) постоянна и определяется стадией поверхностной реакции, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках линейного закона (рис. 3, кривая 1).

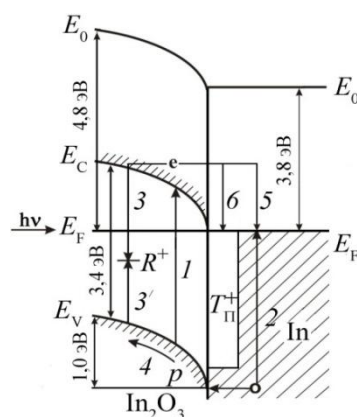


Рисунок 4 - Диаграмма энергетических зон гетеросистемы  $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$ .  $E_V$  – уровень потолка валентной зоны,  $E_C$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_F$  – уровень Ферми,  $E_0$  – уровень вакуума.

В процессе химической адсорбции  $\text{O}_2$  неравновесный электрон оксида индия (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (S), к которой приближается молекула кислорода. При этом между атомами кислорода и поверхностью  $\text{In}_2\text{O}_3$  возникают связи, обеспечиваемые локализованными электронами ( $e$  S e) и упорочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно ослабевает. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью  $\text{In}_2\text{O}_3$



Образующийся в процессе приготовления и облучения пленок индия слой оксида индия будет препятствовать перемещению ионов индия и, таким образом, тормозит взаимодействие индия с кислородом. 89 из условий [1, 2], характеризующих способность оксида индия тормозить процесс взаимодействия, является сплошность оксидной пленки. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для индия составляет 1,24 [1, 2], следует ожидать образования сплошной оксидной пленки.

При временах облучения  $\tau \leq 3 - 5$  минут (когда толщина пленки  $In_2O_3$  менее 3 нм) электрическое поле на контакте  $In - In_2O_3$  способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида [2, 8-10, 23, 24]. При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического закона [2, 8-10, 23, 24]. По мере увеличения толщины оксидной пленки (за пределами области пространственного заряда оксида индия) процесс взаимодействия индия с кислородом будет тормозиться диффузией ионов индия через оксидную пленку (радиус  $In^{3+}$  составляет 1,06 Å, а радиус  $In - 1,66$  Å). Лимитирующей стадией процесса окисления  $In$  при этом является диффузия ионов  $In^{3+}$  к границе поверхности оксидного слоя с окружающей средой, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках параболического и логарифмического законов [1, 2, 8-10, 23, 24]. Ионы кислорода ( $SO^{2-}$ ) в приповерхностной области оксида индия создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области  $In_2O_3$  появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии ( $V_k^-$ ), наличие которых облегчает перемещение катионов  $In^{3+}$  от металла к внешней поверхности формируемой системы  $In - In_2O_3$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР. 1960. – 592 с.
2. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия. 1965. – 429 с.
3. Краткая химическая энциклопедия. Т.1. – М.: Советская энциклопедия. 1961. – 1263 с.
4. Стриха В. И., Бузанева Е. В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь. 1987. – 254 с.
5. Спиридонов А. В. Современное состояние и перспективы совершенствования светопрозрачных ограждений // Строительные материалы. 1998. № 7. С. 4.
6. Индутный И. З., Костышин М. Т., Касярум О. П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка. 1992. – 240 с.
7. Суrowой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н. Фотолит гетеросистем  $AgN_3$  – металл // Химическая физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 22-25.
8. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. – М.: Мир. 1969. – 392 с.
9. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия. 1969. – 448 с.
10. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии. Диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир. 1975. – 399 с.
11. Суrowой Э.П., Еремеева Г.О. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 7. С. 819–824.
12. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Советское радио. 1977. Т. 1. – 664 с.
13. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука. 1983. – 239 с.
14. Борисова Н. В., Суrowой Э. П. Закономерности формирования наноразмерных систем «алюминий – оксид алюминия» в процессе термической обработки пленок алюминия // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 6. С. 13-17.
15. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Кинетические закономерности процесса окисления наноразмерных слоев алюминия // Материаловедение. 2008. № 9. С. 34-38.
16. Эпштейн М. И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат. 1990. – 256 с.
17. Борисова Н. В., Суrowой Э. П., Титов И. В. Формирование систем «медь – оксид меди (I)» в процессе термической обработки пленок меди // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16-20.
18. Surowoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. Investigation of energy action influence on  $WO_3$  ( $MoO_3$ ) – metal system // Известия вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338-340.
19. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях  $MoO_3$  // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 2120-2125.
20. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74-78.
21. Суrowой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Исследование состояния поверхности азидов свинца, серебра и таллия в процессе фотолитиза методом КРП // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15-20.
22. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат. 1983. – 272 с.
23. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Иностран. лит-ра. 1962. – 415 с.
24. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир. 1976. – 400 с.
25. Волькенштейн Ф.Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. – М.: Наука. 1972. – 399 с.