

УДК 620.22:621:539.3

ВЛИЯНИЕ ПОДСЛОЯ ИНДИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) В НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЕ In-MoO₃

Г.О. Рамазанова, Л.И. Шурыгина

В результате термического воздействия при $T = 423-873$ К спектры поглощения и отражения пленок In-MoO₃ значительно изменяются. Установлено, что индий увеличивает скорость процессов термического превращения в наноразмерных пленках MoO₃. Измерена контактная разность потенциалов пленок In, MoO₃ и фото-ЭДС систем In-MoO₃. Построена диаграмма энергетических зон систем In-MoO₃.

Ключевые слова: наноразмерные пленки, гетеросистемы, индий, оксид молибдена (VI).

Исследование закономерностей процессов в гетерогенных наноразмерных системах, наряду с их технической актуальностью, может быть полезным инструментом для выяснения механизма процессов превращений в твердых телах [1–9]. Индий, оксид молибдена (VI) и материалы на их основе благодаря комплексу положительных свойств широко применяются в различных областях науки, техники, промышленности и, как следствие, привлекают внимание исследователей различного профиля [1-4, 8-18]. 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. Устройства на основе MoO₃ могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев [12, 14, 16], электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров [11], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [13, 17].

В настоящей работе представлены результаты исследований закономерностей и природы процессов, протекающих в условиях атмосферы в индивидуальных и двухслойных наноразмерных слоях оксида молибдена (VI) и индия различной толщины в зависимости от температуры и времени термообработки.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев In (1 - 147 нм) и MoO₃ (2-71 нм) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Двухслойные системы In-MoO₃ готовили по

тем последовательного нанесения слоев MoO₃ на слой In (предварительно нанесенный на подложку из стекла). Подложками служили стекла от фотопластинок [7, 9, 18]. Толщину пленок MoO₃ и In определяли спектрофотометрическим, эллипсо-метрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [7, 9, 18].

Образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Mettert BE 300» и в муфельной печи «Тулячка ЗП» в интервале температур 423-873 К в течение 0,02-3000 мин. в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофото-метрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами. Измерения фотоЭДС (U_{ϕ}) проводили на высоковакуумном экспериментальном комплексе, включающем электрометрический вольтметр В7-30 [19]. В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли мониторы МДР-2 и SPM-2, светофильтры 91 нометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками индия, оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате систематических исследований оптических свойств наноразмерных пленок MoO₃, In и двухслойных систем

In-MoO₃ проведенных в настоящей работе и ранее [9, 18] было установлено, что спектры поглощения образцов до термической обработки в значительной степени зависят от толщины каждого из слоев MoO₃ и In. При этом на спектрах поглощения систем In-MoO₃ проявляются полосы поглощения индивидуальных пленок MoO₃ и In. В длинноволновой области спектра $\lambda = 500\text{--}1100$ нм в большей степени проявляются полосы поглощения пленок индия. Спектры поглощения систем In-MoO₃ в коротковолновой области спектра ($\lambda = 300\text{--}500$ нм) по мере уменьшения толщины пленок индия в значительной степени определяются поглощением пленок MoO₃. По мере увеличения толщины пленок индия, при постоянной толщине пленок MoO₃, наблюдается увеличение оптической плотности систем In-MoO₃ в диапазоне $\lambda = 300\text{--}1100$ нм. При увеличении толщины пленок MoO₃, при постоянной толщине пленок индия, оптическая плотность систем In-MoO₃ также возрастает, однако, при этом в большей степени проявляется полоса поглощения в коротковолновой области спектра ($\lambda = 300\text{--}400$ нм).

При анализе спектров зеркального отражения было установлено, что отражательная способность систем In-MoO₃ также зависит от толщины пленок индия и оксида молибдена (VI). По мере увеличения толщины пленок MoO₃ (при постоянной толщине пленок индия) отражательная способность системы In-MoO₃ в диапазоне $\lambda = 260\text{--}400$ нм возрастает, а в диапазоне $\lambda = 400\text{--}1100$ нм уменьшается. По мере увеличения толщины пленок индия (при постоянной толщине пленок MoO₃) наблюдается увеличение отражательной способности системы In-MoO₃ во всем исследованном диапазоне длин волн ($\lambda = 190\text{--}1100$ нм). При последовательном уменьшении толщины пленок MoO₃ (в диапазоне $d=71\text{--}20$ нм) и постоянной толщине пленок In (в диапазоне $d=20\text{--}40$ нм) обнаруживается «эффект просветления» - отражательная способность стеклянной подложки уменьшается практически до нулевого значения при определенных длинах волн в диапазоне $\lambda = 850\text{--}300$ нм.

Для выяснения возможного взаимодействия между пленками индия и оксида молибдена (VI) в процессе приготовления систем In-MoO₃ были сопоставлены экспериментальные спектры поглощения систем с рассчитанными спектрами поглощения, полученными суммированием при каждой длине волны значений оптической плотности индивидуальных пленок MoO₃ и In аналогичной тол-

щины. Рассчитанные и экспериментальные спектры поглощения всех исследованных систем In-MoO₃ не совпадают. На рис. 1 в качестве примера приведены экспериментальные спектры поглощения пленок MoO₃, In, системы In-MoO₃ и рассчитанный спектр поглощения системы In-MoO₃. На экспериментальных кривых в длинноволновой области спектра в диапазоне $\lambda = 420\text{--}1100$ нм проявляется широкая полоса поглощения с максимумом при $\lambda \approx 850$ нм, а в коротковолновой области спектра в диапазоне $\lambda = 300\text{--}420$ нм с минимумом при $\lambda = 350$ нм наблюдается уменьшение оптической плотности.

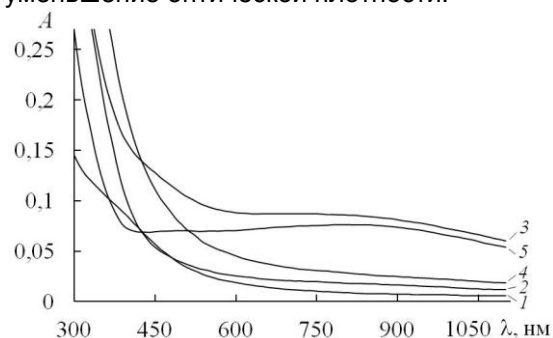


Рисунок 1 - Экспериментальные (1–3) и рассчитанные (4, 5) спектры поглощения: In-MoO₃ (3, 4), In (1), MoO₃ (2, 5); $d(\text{In}) = 1$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 21$ нм

При термической обработке пленок In наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 300\text{--}1100$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества – оксида индия (III) [9]. В процессе термической обработки оптическая плотность предварительно активированных наноразмерных пленок MoO₃ в коротковолновой области спектра ($\lambda = 300\text{--}480$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм) возрастает и, как следствие, наблюдается смещение края полосы собственного поглощения в длинноволновую область спектра, а в длинноволновой области спектра ($\lambda = 480\text{--}1100$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм) уменьшается. В результате термической обработки систем In-MoO₃ в интервале температур $T = 423\text{--}873$ К в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. На рис. 2 в качестве примера приведены спектры поглощения системы In-MoO₃ ($d(\text{In})=54$ и $d(\text{MoO}_3)=25$ нм) до и после термической обработки при $T=873$ К. По мере увеличения температуры, уменьшения толщины пленок оксида молибдена (VI) и индия при термообработке систем In-MoO₃ в диапазоне $T = 423\text{--}873$ К наблюдается увеличение эф-

фектов изменения оптической плотности и уменьшение времени достижения ее предельного значения.

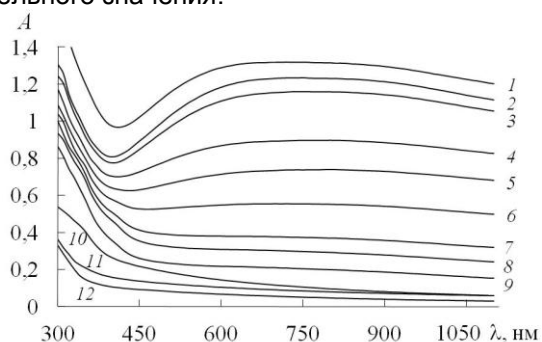


Рисунок 2 - Спектры поглощения системы In-MoO₃ (d(In)=54 и d(MoO₃)=25 нм) до (1) и после термической обработки при T=873 K в течение: 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6), 6 (7), 8 (8), 32 (9), 300 (10), 900 (11) и 1380 (12) мин.

Для выяснения характера влияния пленок индия на термические превращения в пленках оксида молибдена (VI) в процессе термической обработки систем In-MoO₃ были рассчитаны, построены и сопоставлены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время термической обработки) пленок MoO₃, нанесенных на стеклянные подложки и пленки индия, при различных температурах термообработки. Для расчета значений оптической плотности пленок MoO₃ из экспериментальных спектров поглощения индивидуальных пленок индия до и в процессе термообработки их при разных температурах. При построении кинетических кривых степени превращения воспользовались подходом, предложенным в [4, 18].

Спектры поглощения пленок MoO₃ пересекаются в одной (изобестической) точке, в которой оптическая плотность не зависит от времени термической обработки.

Слева и справа от изобестической точки поглощение ($A_{обр}$) зависит от времени термической обработки, а наблюдаемая оптическая плотность при определенном времени термической обработки будет складываться из поглощения, связанного с наличием центра T₁ (A_{T1}) и центра T₂ (A_{T2}):

$$A_{обр} = A_{T1} + A_{T2}$$

Итоговое выражение для определения степени термического превращения центра T₂ в центр T₁ [18]:

$$\alpha = (A_{T2}^1 - A_{обр}) / (A_{T2}^1 - A_{T1}^1),$$

где A_{T2}^1 , A_{T1}^1 – предельная оптическая плотность центра T₂ и центра T₁ при $\lambda = 870$

нм, $A_{обр}$ – значение оптической плотности образца.

Установлено, что по мере увеличения времени термообработки степень превращения центра T₂ пленок MoO₃ в системах In-MoO₃ возрастает. Увеличение температуры термообработки (при постоянной толщине пленок MoO₃ и In) приводит к возрастанию скорости термического превращения центра T₂ пленок MoO₃ (рис. 3). При увеличении толщины пленок MoO₃ в системах In-MoO₃ при постоянной температуре термообработки степень превращения во всем исследованном интервале температур уменьшается. Видно (рис. 3), что скорость превращения центра T₂ пленок MoO₃ в системах In-MoO₃ больше, чем в индивидуальных пленках MoO₃.

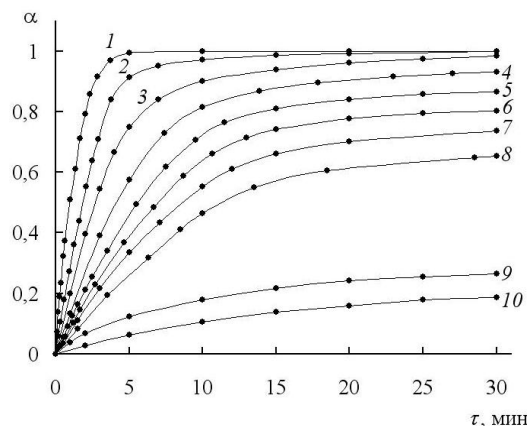


Рисунок 3 Степень превращения центра 2 наноразмерных пленок MoO₃ (VI) в системах In-MoO₃ (1, 3, 5, 7, 9) и в пленках MoO₃ (2, 4, 6, 8, 10) (d(In) = 20 нм, d(MoO₃) = 15 нм) при разных температурах: 1,2 - 773 K, 3,4 - 723 K, 5,6 - 673 K, 7,8 - 573 K, 9,10 - 473 K.

Полученные в настоящей работе и ранее [4–7, 8, 16, 17] результаты исследований свидетельствуют о контактной природе эффектов изменения индием скорости термического превращения пленок MoO₃. Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом оптических свойств MoO₃ в разных спектральных областях были измерены величина и знак U_{ϕ} для систем In-MoO₃, КРП между MoO₃, In и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы ($P = 1 \cdot 10^5$ Па) и высокого вакуума ($P = 1 \cdot 10^{-5}$ Па).

КРП между оксидом молибдена (VI) и электродом сравнения из платины при понижении давления в измерительной ячейке уменьшается. Наблюдаемое отличие в значениях работ выхода MoO₃ и In свидетельст-

вует о возможности при формировании плотного контакта и установлении в системе In-MoO₃ состояния термодинамического равновесия результирующего потока электронов из индия в оксид молибдена (VI). В результате измерений U_ф для систем In-MoO₃ в диапазоне λ = 300-1100 нм было установлено, что в процессе облучения светом формируется U_ф положительного потенциала со стороны слоя MoO₃. Формирование U_ф для системы In-MoO₃ прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела. Из анализа результатов измерений U_ф и КРП было установлено, что при создании контакта оксида молибдена (VI) с индием в результате электронных переходов со стороны MoO₃ образуется обогащенный электронами антизапорный слой. Диаграмма энергетических зон системы In-MoO₃, при построении которой использованы результаты измерений спектров поглощения и отражения, спектрального распределения U_ф, КРП представлена на рис. 4.

Полоса поглощения в диапазоне λ = 300-400 нм с максимумом при λ=350 нм (центр T₁) в области края собственного поглощения монокристаллов и пленок MoO₃ связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода ((V_a)⁺⁺) с одним захваченным электроном [(V_a)⁺⁺ e] (аналог F-центра) [22].

Этот центр, видимо, формируется в процессе приготовления пленок MoO₃ различной толщины на стеклянных подложках. Глубина залегания [(V_a)⁺⁺ e]-центра составляет E_F¹ = 3,54 эВ. Наблюдаемые изменения на экспериментальных спектрах поглощения систем In-MoO₃ по сравнению с рассчитанными связаны с формированием перехода In-MoO₃.

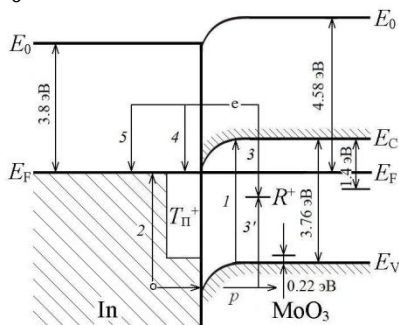
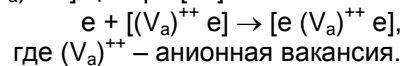


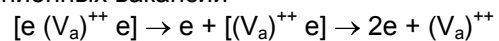
Рисунок 4 - Диаграмма энергетических зон системы In-MoO₃: E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E₀ – уровень вакуума, T₁, T₂, – уровни центров захвата, T_П⁺ – уровни ПЭСК, R⁺ – центр рекомбинации.

Мы полагаем, что уменьшение оптической плотности в диапазоне λ = 300-480 нм с минимумом при λ=350 нм, а также увеличение оптической плотности в диапазоне λ=480-1100 нм с максимумом при λ=870 нм в процессе приготовления систем In-MoO₃ взаимосвязанные процессы.

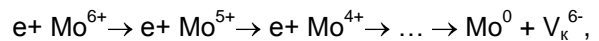
В процессе установления термодинамического равновесия из-за несоответствия работ выхода MoO₃ и In электроны из индия переходят в оксид молибдена (VI) на уровни [(V_a)⁺⁺ e] - центра с формированием [e (V_a)⁺⁺ e]-центра [21]



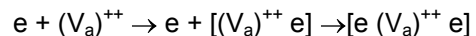
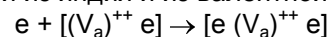
Оптическая энергия ионизации [e (V_a)⁺⁺ e]-центра составляет E_{опт} ≈ 1.4 эВ, а термическая E_{терм} ≈ 1.15 эВ (на 0.2 – 0.3 эВ меньше чем оптическая [23]). Мы полагаем, что в процессе термообработки систем In-MoO₃ возможна ионизация центра T₂, которая сопровождается переходом электронов в зону проводимости, образованием центров T₁, анионных вакансий



и восстановлением Mo⁶⁺ (зона проводимости MoO₃ обусловлена уровнями Mo⁶⁺)



Анионные вакансии и центры T₁ будут взаимодействовать с электронами переходящими из индия и из валентной зоны MoO₃



и тем самым стимулировать увеличение скорости превращения центров T₂ пленки MoO₃ в системе In-MoO₃ по сравнению с превращением центра T₂ в пленке MoO₃ на стеклянной подложке.

Скорость процесса термического возбуждения электронов с уровней [e (V_a)⁺⁺ e]-центра на уровни вблизи дна зоны проводимости достаточно велика, чтобы обеспечить дальнейшие превращения пленок MoO₃ [18]. Увеличение концентрации электронов со стороны MoO₃ в состоянии термодинамического равновесия системы In-MoO₃ во первых обеспечивает превращение центра T₁ в центр T₂ в пленке MoO₃ и во вторых должно привести к увеличению скорости процесса термической ионизации [e (V_a)⁺⁺ e]-центра. Наблюдаемые закономерности изменения индием оптических свойств MoO₃ соответствуют изложенной модели процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

2. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь. 1987. – 254 с.
3. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл - полупроводник. – Киев: Наукова думка. 1992. – 240 с.
4. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. – 456 с.
5. Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. Investigation of Energy Action Influence on WO₃ (MoO₃) – Metall Systems // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338–340.
6. Surovoi E.P., Borisova N.V. Regularities of Photostimulated Conversions in Nanometer Aluminum Layers // Journ. of Phys. Chemistry, 2009. V. 83. № 13. P. 2302–2307.
7. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307–313.
8. Суrowой Э.П., Бин С.В. Термические превращения в наноразмерных системах Pb - WO₃ // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 337–343.
9. Геворкян В.А., Арутюнян В.М., Гамбарян К.М. и др. InAsSbP/InAs гетероструктуры для термофотовольтаических преобразователей: получение и свойства // Письма в "Журнал технической физики". 2008. Т. 34. № 2. С. 55–62.
10. Суrowой Э.П., Еремеева Г.О. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 7. С. 819–824.
11. Федоров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. – М.: 2000. – 276 с.
12. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я. Электрохимические процессы в твердотельных электрохромных системах // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 11. С. 1538–1541.
13. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Наука. 1986. – 176 с.
14. Arnoldussen Thomas C. Electrochromism and photochromism in MoO₃ films // J. Electrochem. Sol.: Solid-State Science and Technology. 1976. V. 123. P. 527–531.
15. Андреев В.Н., Никитин С.Е. Исследование фотохромных кластерных систем на основе оксидов Мо методом ЭПР-спектроскопии // Физика тв. тела. 2001. Т. 43. № 4. С. 755–758.
16. Халманн М. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа. – М.: Мир. 1986. – 578 с.
17. Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.H. Enhancement of Photochromism and Electrochromism in MoO₃/Au and MoO₃/Pt Thin Films // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 1856–1860.
18. Гончаров И.Б., Фиалко У.Ф. Ионный циклотронный резонанс в реакциях ионных кластеров оксида молибдена с аммиаком // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1610–1617.
19. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термопревращение в наноразмерных слоях MoO₃ // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. 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 фотолиза методом КРП // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15–20.
22. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат. 1990. – 256 с.
23. Школьник А.Л. Оптические свойства MoO₃ // Известия АН СССР. Серия «Физика». 1967. Т. 31. № 12. С. 2030–2051.
24. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир. 1973. – 456 с.
25. Порай - Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Наука. 1974. – 232 с.

УДК 620.22:621:539.3

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ МАРГАНЦА

Т.М. Заиконникова, Т.Ю. Кожухова

Установлено, что при термообработке пленок марганца толщиной 2 – 76 нм в интервале температур 473 – 673 К в атмосферных условиях формируется оксид марганца (II). В зависимости от первоначальной толщины пленок марганца и температуры термообработки кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, кубического и логарифмического законов.

Ключевые слова: наноразмерные слои, термообработка, оптические свойства