

ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ АЛЮМИНИЙ – ОКСИД МОЛИБДЕНА (VI)

Э.П. Суровой, Н.В. Борисова

Спектрофотометрическим методом исследованы термопревращения в системах Al - MoO₃ в зависимости от толщины пленок Al и MoO₃, температуры и времени термообработки. В результате анализа контактной фотоЭДС, контактной разности потенциалов подтверждена контактная природа эффектов изменения алюминием скорости термопревращения пленок MoO₃. Построена диаграмма энергетических зон систем Al - MoO₃, предложена модель термического превращения систем Al - MoO₃.

ВВЕДЕНИЕ

Получение гетерогенных систем, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в них под действием различных энергетических факторов, представляют для физики и химии твердого тела многосторонний интерес. Постановка подобных исследований, наряду с их технической актуальностью, может быть полезным инструментом для выяснения механизма процессов превращений в твердых телах [1, 2]. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид молибдена (VI) [3-12]. MoO₃ используется для получения молибдена и многих других соединений на его основе, применяется как составная часть керамических глин, глазурей, эмалей, красителей. Оксид молибдена (VI), нанесенный на различные носители (диоксид титана, кремнезем), вызывает фотостимулированную конверсию метана и метансодержащих газовых смесей (в различных газовых композициях) с достаточно высоким выходом метанола, формальдегида, СО, СО₂ [10, 11]. Устройства на основе оксида молибдена (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев [4, 9, 12], электрохромных зеркал или светорераспределяющих фильтров [3-5], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [6-8]. Основными регулирующими (региструющими) элементами в этих устройствах являются тонкие 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 [2, 13]. Отмеченные практическая ценность, а также отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на оптические свойства систем алюминий - оксид молибдена (VI) ставят пра-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

вомерной и своевременной задачу комплексного исследования оптических свойств индивидуальных и двухслойных наноразмерных слоев оксида молибдена (VI) и алюминия.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (2-200 нм) слоев MoO₃ и Al на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Гетеросистемы Al - MoO₃ готовили путем последовательного нанесения слоев MoO₃ (на предварительно нанесенный на очищенные подложки [2, 14] из стекла) слой Al. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300-1100 нм. Толщину пленок Al и MoO₃ определяли спектрофотометрическим, микроскопическим, эллипсометрическим и гравиметрическим методами [2]. Образцы подвергали термической обработке в сушильных шкафах «Memmert BE 300» в интервале температур 373-573 К. При этом образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1-140 мин. в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли спектрофотометрическим, гравиметрическим и микроскопическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами. Измерения фотоЭДС (U_{ϕ}) проводили на высоковакуумном экспериментальном комплексе, включающем электрометрический вольт-

метр В7-30. В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра использовали монохроматоры МДР-2 и SPM-2, светофильтры. Акцинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между алюминием, оксидом молибдена (VI) и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате систематического исследования оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3 и Al, а также двухслойных систем Al - MoO_3 до и после термической обработки в атмосферных условиях было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термообработки в значительной степени зависят от толщины каждого из слоев MoO_3 и Al. При термической обработке пленок Al независимо от их толщины имеет место уменьшение оптической плотности [15]. По мере увеличения температуры термообработки и уменьшения толщины пленок алюминия наблюдается увеличение скорости процесса окисления. При термической обработке пленок MoO_3 разной толщины установлено увеличение, уменьшение, увеличение и последующее уменьшение оптической плотности [16]. С увеличением температуры и уменьшением толщины пленок скорость превращения MoO_3 возрастает. Предельная после термической активации оптическая плотность MoO_3 в длинноволновой области спектра увеличивается.

При сопоставлении спектров поглощения пленок Al, MoO_3 и систем Al - MoO_3 было установлено, что на спектрах поглощения систем проявляются рефлексы индивидуальных пленок Al и MoO_3 в степенях, соответствующих соотношению толщины подслоев. Преимущественно в области 500-1100 нм в большей степени проявляются рефлексы пленок алюминия. Вид кривых в коротковолновой области спектра определяется характерным для пленок MoO_3 поглощением, что в наибольшей степени проявляется для систем с толщиной подслоя Al менее 20 нм. Установлено, что спектральные кривые зеркального отражения исследуемых образцов существенно зависят от толщины слоев и в большей степени определяются толщиной пленок MoO_3 . Максимум при $\lambda = 380$ нм, присущий индивидуальным пленкам MoO_3 [16], при уве-

личении толщины MoO_3 в двухслойной системе становится более выраженным и смещается в длинноволновую область.

Для выяснения возможного взаимодействия между пленками Al и MoO_3 в процессе приготовления систем Al - MoO_3 были сопоставлены экспериментальные спектры поглощения систем со спектрами поглощения, полученными суммированием спектров поглощения индивидуальных пленок Al и MoO_3 аналогичной толщины. Установлено, что расчетные и экспериментальные кривые для всех исследованных образцов не совпадают. На экспериментальных кривых проявляется широкая полоса поглощения с максимумом при $\lambda \approx 870$ нм, наличие которой, видимо, связано с формированием при приготовлении систем дополнительного количества центров $[e(V_a)^{++}e]$ [16].

Все исследованные системы Al - MoO_3 по характеру изменения оптических свойств образцов в процессе термической обработки были классифицированы с разделением на 4 группы. К первой группе были отнесены образцы, для которых оптическая плотность индивидуальных пленок MoO_3 , Al, а также двухслойных систем Al - MoO_3 в процессе тепловой обработки уменьшается. Такое поведение характерно для систем, толщина пленок MoO_3 которых составляет ≤ 20 нм, независимо от толщины пленки Al. Ко второй группе были отнесены образцы, для которых в процессе тепловой обработки наблюдается увеличение оптической плотности индивидуальных пленок MoO_3 и уменьшение оптической плотности пленок Al и двухслойных образцов Al - MoO_3 . К данной группе отнесены системы, имеющие толщину пленки MoO_3 20-30 нм и Al 15-200 нм. В третью группу были включены образцы, для которых оптическая плотность пленок MoO_3 , систем Al - MoO_3 в результате теплового воздействия возрастает, а пленки Al – уменьшается. К четвертой группе были отнесены образцы, обладающие «термохромным эффектом» (ТХЭ). В процессе термической обработки для этих систем наблюдается увеличение и уменьшение оптической плотности симбатное с аналогичными изменениями оптической плотности для пленок MoO_3 . Для пленок Al наблюдается уменьшение оптической плотности. Условия проявления ТХЭ следующие: толщина пленки Al менее 10 нм, различие в толщинах слоев ≈ 30 нм, температура обработки > 473 К.

Для выяснения закономерностей протекания процесса термического превращения в системах Al - MoO_3 были рассчитаны и по-

ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ АЛЮМИНИЙ – ОКСИД МОЛИБДЕНА(VI)

строены 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

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

где A_0 , A , A_k – начальное, текущее и конечное значения оптической плотности образца при $\lambda = 870$ нм.

Истинное (вызванное поглощением света в веществе) значение оптической плотности ($A_{обр}$) рассчитывали по следующей формуле [2, 17]:

$$A_{обр} = A + \lg(1 - R),$$

где A , R – экспериментальные значения оптической плотности и коэффициента отражения.

Было установлено, что степень превращения систем Al - MoO₃ зависит от первоначальной толщины слоев Al, MoO₃, температуры и времени термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения систем Al - MoO₃ возрастает. Увеличение температуры термообработки (при постоянной толщине пленок Al и MoO₃) приводит к возрастанию скорости термического превращения. По мере уменьшения толщины пленки Al (при постоянной толщине слоя MoO₃) в системе Al - MoO₃ при постоянном времени термообработки степень превращения во всем исследованном интервале температур возрастает.

Для выяснения энергетического строения контактов оксида молибдена (VI) с алюминием и причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом оптических свойств MoO₃ в разных спектральных областях, были измерены U_ϕ для гетеросистем Al - MoO₃ и значения КРП между MoO₃, Al и электродом сравнения из платины. В результате измерений U_ϕ в диапазоне $\lambda = 300-1100$ нм было установлено, что в процессе облучения светом формируется U_ϕ положительного потенциала со стороны слоя MoO₃. Из анализа результатов измерений U_ϕ и КРП было установлено, что в области контакта оксида молибдена (VI) с алюминием образуется антизапорный слой.

Полученные в настоящей работе и ранее [3–5] результаты исследований свидетельствуют о контактной природе эффектов изменения алюминием скорости термического превращения пленок MoO₃.

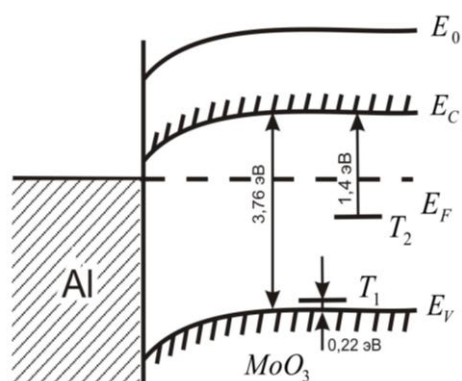


Рисунок 1. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы Al - MoO₃: E_V - уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E₀ – уровень вакуума, T₁, T₂ – центры захвата

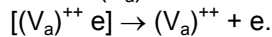
Отличие работ выхода MoO₃ и Al свидетельствует о возможности при формировании плотного контакта и установлении в системе Al - MoO₃ состояния термодинамического равновесия потока электронов из алюминия в оксид молибдена (VI). Формирование U_ϕ для гетеросистем Al - MoO₃ прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела. Мы полагаем, что при создании контакта оксида молибдена (VI) с алюминием в результате электронных переходов приконтактный слой MoO₃ заряжается отрицательно. Диаграмма энергетических зон гетеросистем Al - MoO₃, при построении которой использованы результаты исследований спектрального распределения U_ϕ , КРП, приведена на рисунке 1.

Полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 350$ нм для монокристаллов MoO₃ 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 слоев MoO₃ различной толщины. Глубина залегания этого [(V_a)⁺⁺ e]-центра (центр T₁) составляет E_F¹ = 3,54 эВ. Мы полагаем, что уменьшение максимума поглощения при $\lambda = 350$ нм, а также формирование максимума поглощения при $\lambda = 870$ нм в процессе термической обработки слоев MoO₃ – взаимосвязанные процессы и являются результатом преобразования [(V_a)⁺⁺ e]-центра.

Известно [18], что 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 проводи-

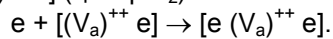
мости, с нижнего заполненного уровня на верхний незаполненный. Для того, чтобы при термическом возбуждении электронной подсистемы твердого тела обеспечить переход электрона с нижнего заполненного уровня на верхний незаполненный и обеспечить достаточную скорость этого процесса необходимо, чтобы средняя энергия фонона (кТ) соответствовала величине преодолеваемого энергетического барьера. Преобразование $[(V_a)^{++} e]$ -центра при термическом возбуждении MoO_3 можно осуществить:

1) путем перевода электрона с уровня заполнения центра на свободные уровни вблизи дна зоны проводимости с освобождением анионной вакансии $(V_a)^{++}$



Для обеспечения этого процесса требуется энергия E_F^1 .

2) путем перевода электрона с уровней расположенных вблизи потолка валентной зоны анионной по природе на уровень центра $[(V_a)^{++} e]$ с образованием нейтрального центра $[e (V_a)^{++} e]$ (центр T_2):



Для обеспечения этого процесса требуется энергия $E = E_{шзз}^T - E_F^1$, где $E_{шзз}^T$ – термическая ширина запрещенной зоны MoO_3 . Термическая ширина запрещенной зоны MoO_3 составляет 3,54 эВ (на 0,2-0,3 эВ меньше, чем оптическая ширина запрещенной зоны MoO_3 $E_{шзз}^o = 3,76$ эВ). Оценим возможность осуществления указанных переходов при термическом возбуждении MoO_3 в реальных условиях эксперимента. Фононы не моноэнергетичны. Их распределение по энергиям подчиняется уравнению Больцмана [15]. Согласно уравнению Больцмана всегда есть вероятность того, что в интервале температур $T = 373-573$ К (область температур, при которых осуществлялась термообработка образцов MoO_3) будет существовать фонон с энергией равной $E_F^1 = 3,28$ эВ или $E = 0,26$ эВ. (Для обеспечения термически активируемых переходов затраты энергии будут составлять 0,2-0,3 эВ от оптических). Уравнение для скорости процесса термического возбуждения электрона с уровней $[(V_a)^{++} e]$ -центра на уровни вблизи дна зоны проводимости или термического возбуждения электрона с уровней вблизи потолка валентной зоны на уровни $[(V_a)^{++} e]$ -центра можно представить в следующем виде

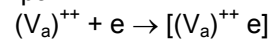
$$W = (N(\exp(-\Delta E / k_0 T)),$$

где $($ – частотный фактор (для фононов по порядку величины составляет 1013-1014), N – концентрация $[(V_a)^{++} e]$ -центров, ΔE – величина преодолеваемого барьера

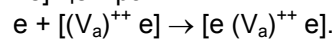
($E_F^1 = 3,28$ эВ, $E = 0,26$ эВ), k_0 – постоянная Больцмана ($8,57 \cdot 10^{-5}$ эВ/Т), T – температура.

Если принять концентрацию $[(V_a)^{++} e]$ -центров 10^{16} см^{-3} (и считать, что все анионные вакансии в MoO_3 заняты по одному электрону в каждой), то в идеальном случае (когда все электроны достигнут предназначенного для них места и не примут участия в других процессах) значения для скоростей процессов термического возбуждения электрона с уровней $[(V_a)^{++} e]$ -центра на уровни вблизи дна зоны проводимости или термического возбуждения электрона с уровней вблизи потолка валентной зоны на уровни $[(V_a)^{++} e]$ -центра составят $W_1 \approx 2 \cdot 10^1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и $W_2 \approx 6 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Отсюда следует, что при термическом возбуждении электронов с уровней $[(V_a)^{++} e]$ -центра в зону проводимости в см^3 MoO_3 за одну секунду переходит $\approx 10^1$ электронов, т.е. исчезающе малое количество. Скорость процесса термического возбуждения электронов с уровней вблизи потолка валентной зоны на уровни $[(V_a)^{++} e]$ -центра достаточно велика, чтобы обеспечить дальнейшие превращения слоя MoO_3 .

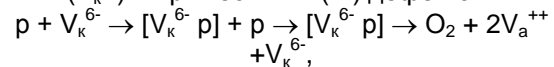
Таким образом, в процессе приготовления, термической обработки в интервале температур $T = 373-573$ К слоев MoO_3 имеет место переход электронов из валентной зоны с образованием дырок (р) на уровни анионной вакансии с формированием $[(V_a)^{++} e]$ -центра:



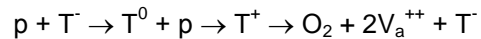
и на уровни $[(V_a)^{++} e]$ -центра с формированием $[e (V_a)^{++} e]$ -центра:



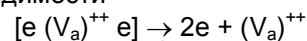
Дырки могут захватываться собственными (V_k^{6-}) и примесными (T) дефектами



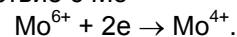
где V_k^{6-} и V_a^{++} – катионная и анионная вакансии,



с выделением кислорода и освобождением анионных вакансий. Оптическая энергия ионизации $[e (V_a)^{++} e]$ -центра составляет $\approx 1,4$ эВ, термическая – $\approx 1,1$ эВ. Мы полагаем, что в процессе термообработки возможна термическая ионизация $[e (V_a)^{++} e]$ -центра, сопровождающаяся переходом электронов в зону проводимости



и взаимодействие с Mo^{6+}



Увеличение концентрации электронов со стороны MoO_3 в состоянии термодинамиче-

ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ АЛЮМИНИЙ – ОКСИД МОЛИБДЕНА(VI)

ского равновесия гетеросистемы Al - MoO₃ должно привести к увеличению скорости процесса термического превращения в MoO₃. Наблюдаемые закономерности изменения алюминием оптических свойств MoO₃ соответствуют изложенной модели процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник... – Киев: Наукова думка, 1992., с. 240.
2. Борисова Н.В., Суевой Э.П., Титов И.В. Формирование систем «медь – оксид меди (I)» в процессе термической обработки пленок меди... // *Материаловедение*. – 2006. – №7. – С. 16-20.
3. Васько А.Т., Электрохимия молибдена и вольфрама... – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1977., с. 172.
4. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я. Электрохимические процессы в твердотельных электрохромных системах... // *Электрохимия*. – 1982. – Т. 18, № 11. – С. 1538-1541.
5. Гуревич Ю.Я., Твердые электролиты... – М.: Изд-во «Наука», 1986., с. 176.
6. Лусис А.Р., Клеперис Я.Я. Электрохромные зеркала – твердотельные ионные устройства... // *Электрохимия*. – 1992. – Т. 28, вып. 10. – С. 1450-1455.
7. Arnoldussen Thomas C. Electrochromism and photochromism in MoO₃ films... // *J. Electrochem. Sol.: Solid-State Science and Technology*. – 1976. – V. 123. – P. 527-531.
8. Раманс Г.М., Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена... // *Электрохромизм*. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1987., с. 121.
9. Maosong Tong, Guorui Dai. WO₃ thin film prepared by PECVD technique and its gas sensing properties to NO₂... // *Journal of Materials Science*. – 2001. – V. 36. – P. 2535-2538.
10. Халманн М., Фотохимическая фиксация диоксида углерода... // *Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа*. – М.: Мир, 1986., с. 549.
11. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н., Фотокатализ дисперсными полупроводниками... // *Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные структурно-организованные системы*. – Новосибирск: Наука, 1991., с. 138.
12. 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.
13. Технология тонких пленок / Под ред. Майссела Л., Гленга Р. – М.: Советское радио, 1977., с. 664.
14. Борисова Н.В., Термопревращения в наноразмерных слоях алюминия, оксида молибдена (VI) и системах на их основе...: дисс... канд. хим. наук: 02.00.04 / Борисова Наталья Валерьевна. – Кемерово, 2007., с. 25.
15. Борисова Н.В., Суевой Э.П. Закономерности формирования наноразмерных систем «алюминий – оксид алюминия» в процессе термической обработки пленок алюминия... // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. – № 6. – С. 13-17.
16. Борисова Н.В., Суевой Э.П. Закономерности изменения оптических слоев оксида молибдена (VI) в результате термообработки... // *Известия Томского политехнического университета*. – 2007. – Т. 310, № 3. – С. 68-72.
17. Эпштейн М.И., Измерения оптического излучения в электронике... – Л.: Энергоатомиздат, 1990., с. 256.
18. Панков Ж., Оптические процессы в полупроводниках... – М.: Мир, 1973., с. 456.