

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЯХ ИНДИЯ

Э.П. Суровой, Г.О. Еремеева

При термообработке пленок индия толщиной 2 – 100 нм в интервале температур 473 – 573 К в течение 1 – 240 минут в атмосферных условиях формируется оксид индия (III). Кинетические кривые степени превращения пленок индия толщиной $d_n \approx 40-50$ нм (при температурах термообработки 473 К и 573 К) удовлетворительно описываются в рамках параболического закона. В результате измерений контактной разности потенциалов и фото-ЭДС предложена модель, включающая стадии адсорбции кислорода, перераспределения носителей заряда в контактном поле $In_2O_3 - In$ (отрицательного знака со стороны In_2O_3) и формирования оксида индия (III).

Ключевые слова: индий, термопревращения, оптические свойства

ВВЕДЕНИЕ

Изучение природы и закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в наноразмерных слоях индия и на его поверхности, представляется необходимым как для решения группы научных задач, в частности, выяснения степени общности процессов, протекающих на границе между металлом, оксидом и окружающей атмосферой [1-21], так и в связи с необходимостью разработки новых материалов для полупроводниковой электроники, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды [3, 4, 16].

В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях индия в зависимости от толщины материала, температуры и времени теплового воздействия.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (2 – 100 нм) пленок индия на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [18-20]. Подложками служили стекла от фотопластинок, 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 [18-20]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 – 1100 нм. Толщину пленок индия определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») методами. Образцы

помещали на разогретую до соответствующей температуры (423 – 573 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1 – 240 минут в сушильном шкафу «Memmert BE 300», в муфельной печи «Тулячка ЗП». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли спектрофотометрическим методом. Измерения фото-ЭДС (U_Φ) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [6]. 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 термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами индия, оксида индия (III) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов в интервале температур (290 – 400 К) и давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^5$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований оптических свойств пленок индия (нанесенных на стеклянные подложки) до, в процессе и после термической обработки в атмосферных условиях при $T = 298$ К, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок индия до термообработки существенно зависят от их толщины. На рис. 1 представлены спектры поглощения пленок индия разной толщины в диапазоне 2 – 100 нм.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЯХ ИНДИЯ

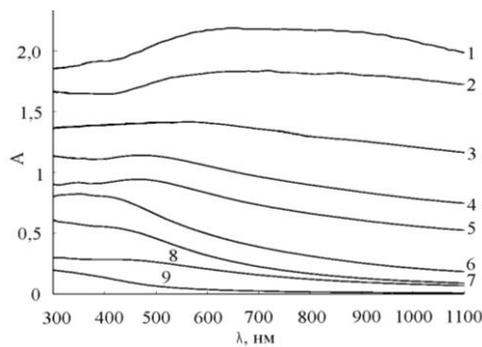


Рисунок 1. Спектры поглощения пленок индия толщиной 1) 100, 2) 83, 3) 64, 4) 48, 5) 39, 6) 23, 7) 14, 8) 9, 9) 2 нм

Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектрах поглощения образцов толщиной более 4 нм можно выделить характерные для индия полосы поглощения (в частности – максимум оптической плотности при $\lambda \approx 450-550$ нм) [17, 18, 21, 23]. По мере уменьшения толщины пленок индия на спектрах поглощения постепенно перестают проявляться характерные для индия полосы поглощения. Для пленок индия толщиной ($d < 4$ нм) наблюдается бесструктурное поглощение в диапазоне $\lambda = 300 - 1100$ нм.

По мере уменьшения толщины пленок индия на спектрах поглощения постепенно перестают проявляться характерные для индия полосы поглощения. Для пленок индия толщиной ($d < 4$ нм) наблюдается бесструктурное поглощение в диапазоне $\lambda = 300 - 1100$ нм.

В результате термической обработки пленок индия в интервале температур ($T = 473 - 573$ К) в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения после термической обработки образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок индия, температуры и времени термообработки.

На рисунке 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок индия толщиной 48 нм до и после термической обработки при температуре 573 К. Видно, что термическая обработка приводит к изменению вида спектральных кривых поглощения образцов. Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 450 - 1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 300 - 450$ нм оптической плотности образца формируется

спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \leq 380$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E = 2,8 - 3,4$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида индия (III) ($E = 3,5$ эВ) [15, 17, 21]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке наноразмерных пленок индия основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид индия (III).

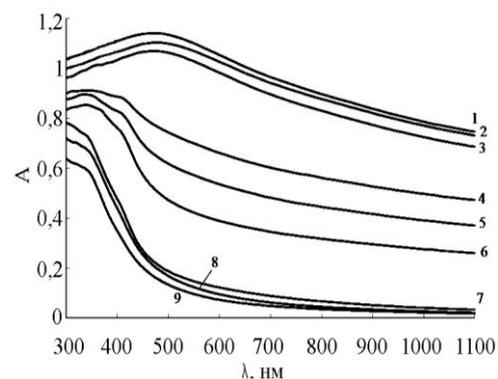


Рисунок 2. Спектры поглощения пленки индия толщиной 48 нм до (1) и после термической обработки при 573 К в течение 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6), 15 (7), 60 (8), 150 (9) мин.

Закономерности изменения спектров поглощения пленок индия по мере увеличения температуры термической обработки сохраняются (наблюдается уменьшение оптической плотности образцов). При этом с увеличением температуры, при которой осуществлялась термическая обработка пленок индия одинаковой исходной толщины, имеет место увеличение эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины пленок индия (вплоть до 100 нм) при постоянной температуре (в интервале $T = 473 - 573$ К) термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Термическая обработка пленок индия толщиной менее 10 нм в течение $\tau < 1$ минуты приводит к резкому уменьшению оптической плотности. При дальнейшем увеличении времени термической обработки образцов заметных изменений оптической плотности в разных спектральных областях не обнаружено.

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок индия с кислородом окружающей среды (используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и

отражения пленок индия разной толщины до и в процессе термической обработки образцов при разных температурах) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$). Для построения кинетических кривых в координатах $\alpha = f(\tau)$ (по результатам измерений спектров поглощения и отражения) был применен следующий подход.

На основании анализа полученных в настоящей работе спектров поглощения и отражения пленок индия и In_2O_3 для построения кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ был выбран диапазон длин волн $\lambda = 400 \dots 900$ нм, в котором пленки индия имеют значительное поглощение, а поглощением In_2O_3 можно пренебречь. Оптическая плотность ($A_{\text{обр.}}$) пленки индия зависит от времени термической обработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из оптической плотности, связанной с наличием пленки индия (A_{In}) и оксида индия ($A_{\text{In}_2\text{O}_3}$):

$$A_{\text{обр.}} = A_{\text{In}} + A_{\text{In}_2\text{O}_3}$$

Если обозначить через α степень термического превращения пленок индия в оксид индия (III), то при $\lambda = 850$ нм (рис. 2), соответствующей спектральной области, в пределах которой индий поглощает, а оксид индия (III) практически не поглощает свет [15, 17, 21], текущие оптические плотности пленок индия (A_{In}) и оксида индия (III) ($A_{\text{In}_2\text{O}_3}$) можно представить в следующем виде:

$$A_{\text{In}} = A_{\text{In}}^i (1 - \alpha)$$

$$A_{\text{In}_2\text{O}_3} = A_{\text{In}_2\text{O}_3}^i \alpha$$

где A_{In}^i – предельная оптическая плотность пленки индия при $\lambda = 850$ нм; $A_{\text{In}_2\text{O}_3}^i$ – предельная оптическая плотность оксида индия (III) при $\lambda = 850$ нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени термического превращения пленки индия в оксид индия (III):

$$\alpha = (A_{\text{In}}^i - A_{\text{обр.}}) / (A_{\text{In}}^i - A_{\text{In}_2\text{O}_3}^i)$$

После преобразований формула для расчета истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности имеет вид

$$A_{\text{обр.}} = A + \lg(1 - R).$$

В результате обработки спектров поглощения и результатов гравиметрических исследований было установлено, что степень термического превращения пленок индия зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения пленок индия в зависимости от первоначальной толщины образцов при температуре 473 К. Видно, что по мере увеличения толщины пленок индия наблюдается увеличение времени достижения степени превращения равной единицы.

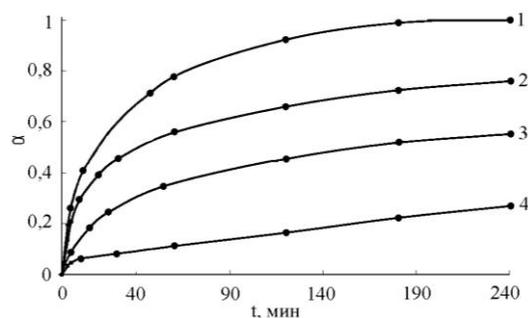


Рисунок 3. Зависимость степени превращения от толщины пленок индия при 473 К: 1) 11, 2) 17, 3) 29 4) 40 нм

Кинетические зависимости степени превращения в результате термической обработки пленок индия толщиной $d_{\text{п}} \approx 40-50$ нм (при температурах 473 К и 573 К) удовлетворительно описываются в рамках параболического (рис. 3) закона

$$L^2 = K\tau + B.$$

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок индия в процессе термообработки были измерены $U_{\text{ф}}$ систем $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{In}$ и КРП.

Из анализа результатов измерений КРП (табл. 1) было установлено, что в области контакта $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{In}$ (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запорный электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{In}$ (для пленок индия различной толщины) составляет $\sim 10^6 - 10^8$ В/см. На рис. 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{In}$, при построении которой использованы результаты измерений КРП, $U_{\text{ф}}$, спектров поглощения и отражения пленок In_2O_3 и In . Полярность $U_{\text{ф}}$ (рис. 4, переходы 1, 2) соответствует положительному знаку со стороны оксида индия (III). Генерация $U_{\text{ф}}$ прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок индия гетеросистем $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{In}$, процессы на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения (рисунок 2-3).

Согласно существующим представлениям [11-14, 24-29] рост тонких пленок в результате взаимодействия твердого тела с газовой средой связан с процессами химической адсорбции газов (или их ингредиентов) на поверхности и в приповерхностной области твердого тела, формирования на поверхности или в приповерхностной области сначала «зародышей», а после переноса ионов разно-

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЯХ ИНДИЯ

го знака и электронов в сформированном слое – нового вещества (или веществ).

Таблица 1.

Контактная разность потенциалов между пленками индия, оксида индия (III) и относительным электродом из платины.

Образец	КРП, В		
	Давление, Па		
	1·10 ⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ^{-5*}
In ¹⁾	+1,51	+1,51	+0,50
In ₂ O ₃ ²⁾	+0,53	+0,52	+0,51
In ₂ O ₃ ³⁾	+0,52	+0,51	+0,50

¹⁾ Пленки индия (d = 45 – 100 нм) получены путем термического испарения в вакууме 2·10⁻³ Па.

²⁾ Образцы In₂O₃ получены путем нанесения суспензии на подложку покрытую пленкой индия.

³⁾ Образцы In₂O₃ получены путем нанесения пленок индия (45 – 100 нм) и их последующего полного окисления в атмосферных условиях при T = 573 К.

* После предварительной тепловой обработки при T = 573 К в течение 90 мин. в вакууме 1·10⁻⁵ Па.

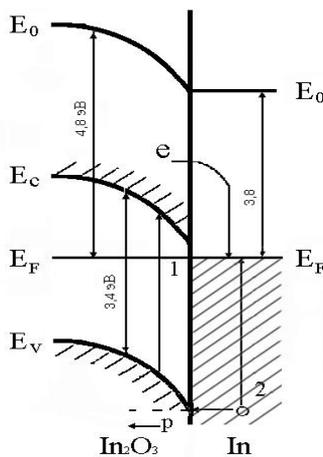


Рисунок 4. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы In – In₂O₃. E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E₀ – уровень вакуума

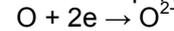
Мы предполагаем, что в процессе химической адсорбции O₂ свободный электрон (в решетке In₂O₃, построенной из ионов In³⁺ и O²⁻, свободному электрону соответствует состояние In²⁺, а свободной дырке состояние O⁻, блуждающие по регулярным ионам In³⁺ и O²⁻ [16]) решетки оксида индия (III) (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности In₂O₃) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (S In²⁺), к которой приближается молекула кислорода.

При этом между атомами кислорода и поверхностью In₂O₃ возникают связи, обеспечиваемые локализуемыми электронами

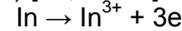
(In²⁺) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно ослабевает. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью In₂O₃

$$3O_2 + 2S In^{2+} = 6 O (1/3 S In^{2+}).$$

Необходимые для ионизации хемосорбированных атомов кислорода электроны



могут туннелировать из металла через слой оксида индия (III) [16, 24-29]



Образующийся в процессе получения пленок индия слой оксида индия (III) будет препятствовать перемещению ионов In³⁺ и, таким образом, тормозить взаимодействие индия с кислородом. Одним из условий [24-29], характеризующих способность оксида индия (III) тормозить процесс взаимодействия, является сплошность оксидной пленки. Согласно критерию Пиллинга и Бедворта, который для индия составляет 1,24 [24], следует ожидать образования сплошной оксидной пленки. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения ионов индия в системе In – In₂O₃ возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое In₂O₃, которое стимулирует движение ионов In³⁺ к внешней поверхности оксида.

По видимому, скорость роста оксида индия (III) на поверхности пленок индия толщиной d_n ≈ 40-50 нм (термическая обработка при температурах 473 К и 573 К) будет определяться скоростью диффузии ионов индия через In₂O₃.

Ионы кислорода (O²⁻) в приповерхностной области оксида индия (III) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области In₂O₃ появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии (V_k), наличие которых облегчает перемещение катионов In³⁺ от металла к внешней поверхности формируемой системы In – In₂O₃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов А.В. // Цветные металлы. – 2008. - №3. – С 7-9.
2. Сонгина О.А., Редкие металлы... - М.: Металлургия, 1964., с.568
3. Стриха В.И., Бузанева Е.В., Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике... - М.: Радио и связь, 1987., с.254
4. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С., Электропроводность окисных систем и пленочных структур... - М.: Наука, 1979., с.240
5. Суевой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2000. - Т. 19, № 8. - С. 22.

6. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2002. - Т. 21, № 7. - С. 74.
7. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2003. - Т. 22, № 6. - С. 17.
8. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. - 2006. - № 3. - С. 17.
9. Суровой Э.П., Титов И.В., Бин С.В. и др. // Материаловедение. - 2007. - № 4. - С. 23.
10. Richardson T.J., Slack J.L., Rubin M.D. // 4th International Meeting on Electrochromism. - 2000. - P. 298.
11. Zhou G., Yang J.C. // Materials at high temperatures. - 2003. - V. 20. - P. 247.
12. Akan T., Ekem N. // Turk J Phys. - 2003. - V. 27. - P. 219.
13. Njeh A., Wieder T., Fuess H. // Surf. Interface Anal. - 2002. - V. 33. - P. 626.
14. Zhou G. Dynamics of copper oxidation investigated by in situ UHV-TEM // Dissertation ... Doctor of Philosophy degree. University of Pittsburgh. - 2003. - p.146
15. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. - М.: Металлургия, 1978., с.456
16. Волькенштейн Ф.Ф., Физико - химия поверхности полупроводников...- М.: Наука, 1972., с.399
17. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С., Химические и физические свойства простых оксидов металлов...- М.: Наука, 1983., с.239
18. Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В. // Материаловедение. - 2006. - № 7. - С. 16.
19. Борисова Н.В., Суровой Э.П. // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 6. - С. 13.
20. Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. // Известия вузов. Физика. - 2006. - № 10. Приложение. - С. 338.
21. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г., Термостимулированные токи в неорганических веществах...- Новосибирск: Наука, 1979., с.336
22. Суровой Э.П., И.В. Титов, Бугерко Л.Н. // Материаловедение. - 2005. - № 7. - С. 15.
23. Эпштейн М.И., Измерения оптического излучения в электронике...- Л.: Энергоатомиздат, 1990., с.256
24. Томашов Н.Д., Теория коррозии и защиты металлов...- М.: Изд-во АН СССР, 1960., с.592
25. Хауффе К., Реакции в твердых телах и на их поверхности...- М.: Иностран. лит-ра, 1962., с.415
26. Кубашевский О., Гопкинс Б., Окисление металлов и сплавов...- М.: Металлургия, 1965., с.429
27. Барре П., Кинетика гетерогенных процессов...- М.: Мир, 1976., с.400
28. Roy S.K., Sircar S.C. // Journal of Electrochem Soc. - 1981. - V. 30. - P. 179.
29. Кофстад П., Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов...- М.: Мир, 1975., с. 399.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ WO₃

Э.П. Суровой, С.В. Бин, Н.В. Борисова, Г.О. Еремеева, А.И. Мохов

Методом оптической спектроскопии установлено, что при термической обработке в течение ($\tau = 1 - 140$ мин) предварительно активированных пленок WO₃ толщиной ($d = 7 - 160$ нм) в интервале температур ($T = 373 - 573$ К), наряду с уменьшением в диапазоне $\lambda = 400 - 1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм, наблюдается увеличение оптической плотности в области $\lambda = 300 - 400$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм и смещение края полосы поглощения в длинноволновую область спектра. Предложена модель, включающая термическую ионизацию $[(e V_a)^{++} e]$ - центра и формирование $[(V_a)^{++} e]$ - центра.

Ключевые слова: оксид вольфрама (VI), термическая активация, оптические свойства

ВВЕДЕНИЕ

Получение наноразмерных слоев различных материалов, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют 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 [1 - 5]. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид

вольфрама (VI) [6-23]. В настоящей работе представлены результаты исследований влияния температуры и времени теплового воздействия на оптические свойства предварительно активированных наноразмерных пленок WO₃ различной толщины.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($2 - 160$ нм) пленок WO₃ на подложки из стекла,