

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI)

Э.П. Суровой, Г.О. Еремеева

Установлено, что степень превращения пленок MoO_3 ($d = 8-60$ нм) при увеличении времени (2-240 с) и температуры (673-873 К) термообработки, а также при уменьшении толщины пленок в атмосферных условиях – возрастает. При термообработке пленок MoO_3 обнаружено уменьшение оптической плотности при $\lambda = 350$ нм и формирование максимума поглощения при $\lambda = 870$ нм. Предложен механизм термического превращения пленок MoO_3 , включающий: формирование в процессе приготовления и термообработки пленок MoO_3 центра $[(V_a)^{++} e]$, термический переход электрона из валентной зоны на уровень центра $[(V_a)^{++} e]$ с образованием центра $[e (V_a)^{++} e]$.

Ключевые слова: оксид молибдена (VI), наноразмерные пленки, спектры поглощения.

Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид молибдена (VI). Оксид молибдена (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [1-18]. MoO_3 применяется для получения молибдена (его сплавов и соединений), 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, CO, CO_2 [13-14]. Устройства на основе MoO_3 могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев [5, 13, 17], электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров [4-6], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [10-12]. В настоящей работе представлены результаты работы, направленной на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях MoO_3 различной толщины в зависимости от 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 (8-60 нм) пленок MoO_3 на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [19, 20, 22]. 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 дистил-

лированной воде и сушили [19, 20, 22]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 - 1100 нм.

Толщину пленок MoO_3 определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), эллипсометрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [21, 22].

Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (673-873 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 2-240 секунд в муфельной печи «Тулячка-3П». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическими методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате систематических исследований оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3 было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термообработки существенно зависят от их толщины. На рисунке 1 в качестве примера приведены представительные спектры поглощения пленок MoO_3 разной толщины в диапазоне ($d = 8-60$ нм). Видно, что для образцов разной толщины можно выделить характерные для пленок и монокристаллов MoO_3 [4, 6, 9, 10, 17] – коротковолновую $\lambda < 330$ нм и длинноволновую $\lambda > 330$ нм области поглощения. Определение края полосы поглощения пленок MoO_3 в значительной степени осложнено из-за наличия полосы поглощения в интервале $\lambda = 330-400$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм. После предварительной термической обработки образцов в интервале температур $T = 673-873$ К в течение $\tau = 240$ с поло-

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА МОЛИБДЕНА(VI)

са поглощения с максимумом $\lambda = 350$ нм практически полностью исчезала. Оптическую ширину запрещенной зоны пленок MoO_3 оценивали по формулам [23], используя спектры поглощения образцов, подвергнутых термической обработке. Установлено, что край полосы поглощения пленок MoO_3 находится при $\lambda \approx 320$ нм.

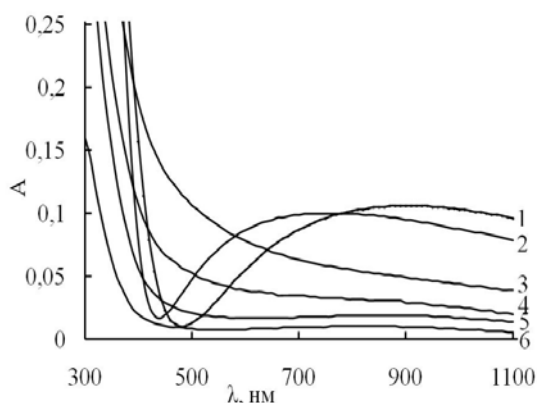


Рисунок 1. Спектры поглощения пленок оксида молибдена (VI) толщиной: 1) 60, 2) 54, 3) 36, 4) 29, 5) 19, 6) 8 нм.

Это значение удовлетворительно совпадает с краем полосы поглощения и оптической шириной запрещенной зоны (3,86 эВ), определенным по спектрам диффузного отражения мелкокристаллических порошков и по результатам измерений спектра пропускания тонких нанесенных на кварцевую подложку пленок MoO_3 [8]. При толщине слоев $d \approx 10$ -20 нм на спектрах поглощения наблюдается бесструктурное поглощение. При увеличении толщины пленок MoO_3 в области края поглощения начинает формироваться размытая полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 500$ нм. По мере увеличения толщины пленок MoO_3 ($d \approx 20$ -60 нм) наблюдается смещение размытой полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 500$ нм в длинноволновую область спектра с максимумом при $\lambda = 1020$ нм с одновременным формированием полосы поглощения в диапазоне $\lambda \approx 400$ -600 нм. Появление полос поглощения и отражения в длинноволновой области спектра связано с наличием примесей, структурных и собственных дефектов и интерференцией [1-4, 6-12, 22].

В результате термической обработки слоев MoO_3 разной толщины в интервале температур ($T = 673$ -873 К) в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения.

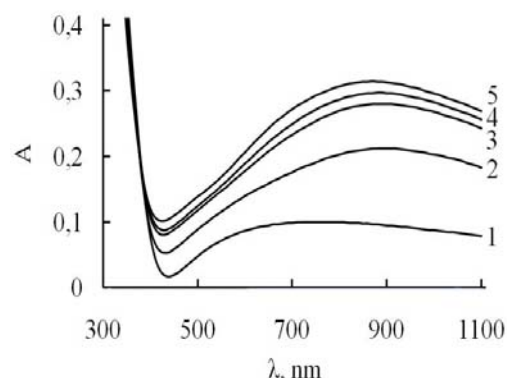


Рисунок 2. Спектры поглощения слоя оксида молибдена (VI) толщиной 54 нм до (1) и после термической обработки при 773 К в течение 10 (2), 20 (3), 60 (4), 90 (5) с.

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 рис. 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок MoO_3 толщиной $d = 54$ нм до и после термической обработки при $T = 773$ К.

Видно, что в процессе термической обработки оптическая плотность пленок MoO_3 в интервале $\lambda = 330$ -400 нм с максимумом $\lambda = 350$ нм (центр 1) уменьшается (что приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра) и возрастает в интервале $\lambda = 400$ -1000 нм с максимумом $\lambda = 870$ нм (центр 2). При изменении температуры термообработки закономерности изменения спектров поглощения независимо от исходной толщины пленок MoO_3 сохраняются – наблюдается уменьшение оптической плотности образцов в коротковолновой области спектра и, как следствие, смещение края полосы поглощения в область коротких длин волн. В длинноволновой области спектра для образцов толщиной $d > 20$ нм наблюдается увеличение (рис. 2), а для препаратов толщиной $d < 20$ нм уменьшение оптической плотности. При одинаковой толщине пленок MoO_3 с увеличением температуры термообработки имеет место более быстрое возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины пленок MoO_3 (вплоть до 60 нм) при постоянной температуре (в интервале $T = 673$ -873 К) и времени термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном

спектральном диапазоне. Предельные значения изменений оптической плотности при увеличении толщины пленок MoO_3 возрастают.

Для выяснения закономерностей протекания процесса термического превращения 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 был применен следующий подход. Спектры поглощения пленок MoO_3 , измеренные при различных временах термической обработки, пересекаются в одной (изобестической) точке, в которой оптическая плотность не зависит от времени термообработки. Слева и справа от изобестической точки поглощение (A) зависит от времени термической обработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из поглощения, связанного с наличием центра 1 ($A_{Ц1}$) и центра 2 ($A_{Ц2}$):

$$A_{\text{обр}} = A_{Ц1} + A_{Ц2}$$

Если обозначить через α степень термического превращения центра 1 в центр 2, то при $\lambda = 870$ нм, соответствующей спектральной области, в пределах которой центр 2 поглощает, а центр 1 практически не поглощает свет (рисунок 2), текущие оптические плотности центра 1 ($A_{Ц1}$) и центра 2 ($A_{Ц2}$) можно представить в следующем виде:

$$A_{Ц1} = A_{Ц1}^1 (1 - \alpha),$$

$$A_{Ц2} = A_{Ц2}^1 \cdot \alpha,$$

где $A_{Ц1}^1, A_{Ц2}^1$ – предельная оптическая плотность центра 1 и центра 2 при $\lambda = 870$ нм.

В итоге получаем выражение для степени термического превращения центра 1 в центр 2

$$A_{\text{обр}} = A_{Ц1}^1 (1 - \alpha) + A_{Ц2}^1 \alpha,$$

$$\alpha = (A_{Ц1}^1 - A_{\text{обр}}) / (A_{Ц1}^1 - A_{Ц2}^1).$$

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 [24, 25]:

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

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 не-

сколько 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.

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

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

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

$$A_{\text{обр}} = A + \lg(1 - R).$$

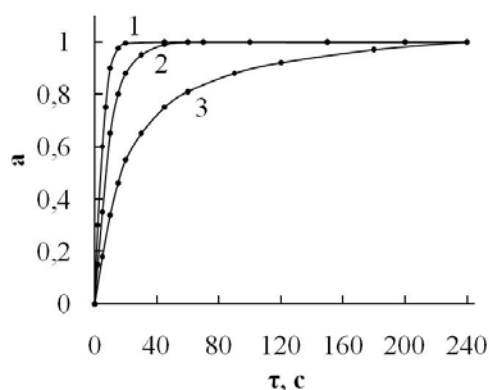


Рисунок 3. Зависимость степени превращения центра 2 от толщины пленок оксида молибдена (VI) при 773 К: 1) 14, 2) 29, 3) 54 нм.

Было установлено, что степень превращения пленок MoO_3 зависит от их первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения пленок MoO_3 (рассчитанная по изменению оптической плотности в полосе поглощения центра 2) возрастает. На рис. 3 приведены кинетические кривые степени превращения центра 2 пленок MoO_3 при 773 К в зависимости от первоначальной толщины образцов.

По мере уменьшения толщины пленок MoO_3 (при постоянном времени термообработки) степень превращения во всем исследованном интервале температур возрастает. Увеличение температуры термообработки (при постоянной толщине пленок MoO_3) приводит к возрастанию скорости термического превращения центра 2 (рисунок 4).

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА МОЛИБДЕНА(VI)

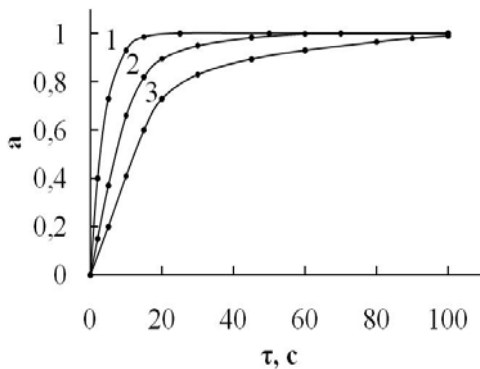
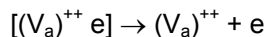


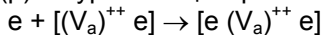
Рисунок 4. Зависимость степени превращения центра 2 пленок оксида молибдена (VI) толщиной 27-29 нм от температуры обработки: 1) 873 К, 2) 773 К, 3) 673 К.

Авторами [8] было установлено, 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. Глубина залегания $[(V_a)^{++} e]$ -центра составляет $E_F^1 = 3,54$ 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 MoO_3 взаимосвязанные процессы и являются результатом преобразования центра $[(V_a)^{++} e]$.

Преобразование $[(V_a)^{++} e]$ -центра можно осуществить путем перевода электрона с уровня залегания центра на дно зоны проводимости



(для обеспечения этого процесса потребуется энергия E_F^1) либо путем перевода электрона с потолка валентной зоны с образованием дырок (p) на уровень центра



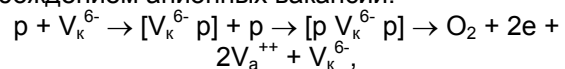
(для обеспечения этого процесса потребуется энергия $E = E_{\text{шзз}} - E_F^1$, где $E_{\text{шзз}}$ — термическая ширина запрещенной зоны MoO_3 . $E_{\text{шзз}} = 3,54$ эВ — меньше на 0,2-0,3 эВ, чем оптическая ширина запрещенной зоны [8]). Оценим возможность осуществления указанных процессов в реальных условиях эксперимента. Фононы не моноэнергетичны. Их распределение по энергиям подчиняется уравнению Больцмана [23]. Согласно уравнению Больцмана всегда есть вероятность того, что при температурах $T = 373-573$ К будет существовать фонон с энергией равной $E_F^1 = 3,28$ эВ или $E = 0,26$ эВ. Уравнение для

скорости процесса термического возбуждения электрона с уровня F-центра на дно зоны проводимости или термического возбуждения электрона с потолка валентной зоны на уровне F-центра 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 $[(V_a)^{++} e]$ -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 (600 К).

Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции продуктов последовательного восстановления оксида молибдена (VI) $\text{MoO}_{3-\gamma}$, установлено, что область нестехиометрии, в которой сохраняется неизменная структура MoO_3 , очень мала и соответствует значению $\gamma < 0,001$ [16]. Если оценить концентрацию $[(V_a)^{++} e]$ -центров $\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (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) скорости процесса термического возбуждения электрона с уровня $[(V_a)^{++} e]$ -центра на дно зоны проводимости и термического возбуждения электрона с потолка валентной зоны на уровне $[(V_a)^{++} e]$ -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 уровня $[(V_a)^{++} e]$ -центра в зону проводимости в $\text{см}^3 \text{ MoO}_3$ за одну секунду переходит $\approx 10^1$ электронов — малое количество. Скорость процесса термического возбуждения электронов с потолка валентной зоны на уровне $[(V_a)^{++} e]$ -центра достаточно велика, чтобы обеспечить дальнейшие превращения слоя MoO_3 . По-видимому, широкая полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 870$ нм, связана с формированием $[e (V_a)^{++} e]$ -центров. Дырки могут захватываться собственными (V_K^{6-}) и примесными (Т) дефектами с выделением кислорода и освобождением анионных вакансий:



$p + T \rightarrow T^0 + p \rightarrow T^+ \rightarrow O_2 + 2e + 2V_a^{++} + T$.
где V_K^{6-} и V_a^{++} — катионная и анионная вакансии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. – М.: Изд-во Московского ун-та. 1974. – 364 с.
2. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука. 1983. – 239 с.
3. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. – Киев: Наукова думка. 1977. – 172 с.
4. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я. // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 11. С. 1538 - 1541.
5. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. – М.: Наука. 1986. – 176 с.
6. Лусис А.Р., Клеперис Я.Я. // Электрохимия. 1992. Т. 28. Вып. 10. С. 1450 - 1455.
7. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. – Новосибирск: Наука, Сибирское отд-е. 1979. – 336 с.
8. Школьник А.Л. // Известия АН СССР. Серия «Физика». 1967. Т. 31. № 12. С. 2050 - 2051.
9. Tubbs M.R. // Brit. J. Appl. Phys. 1964. V. 15. P. 181 - 198.
10. Arnoldussen Thomas C. // J. Electrochem. Sol.: Solid-State Science and Technology. 1976. V. 123. P. 527 - 531.
11. Раманс Г.М. Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена. – Рига: ЛГУ им. П.Стучки. – 1987. 143 с.
12. Maosong Tong, Guorui Dai. // J. of Materials Science. 2001. V. 36. P. 2535 - 2538.
13. Андреев В.Н., Никитин С.Е. // Физика тв. тела. 2001. Т. 43. № 4. С. 755 - 758.
14. Халманн М. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа. – М.: Мир. 1986. – 578 с.
15. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные структурно-организованные системы. Новосибирск: – Наука. 1991. С. 138.
16. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Наука 1974. – 232 с.
17. Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.H. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 1856 - 1860.
18. Гончаров И.Б., Фиалко У.Ф. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1610 - 1617.
19. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майсела, Р. Гленга. – Советское радио. 1977. Т. 1. – 664 с.
20. Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В. // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16 – 20.
21. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР. 1960. – 592 с.
22. Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338 – 340.
23. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир. 1973. – 456 с.
24. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат. 1983. – 272 с.
25. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат. 1990. – 256 с.
26. Бродский А.М., Гуревич Ю.Я. Теория электронной эмиссии из металлов. – М.: Наука. 1973. – 256 с.

ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ХРОМА

Э.П. Суровой, Т.М. Заиконникова

Проведены систематические исследования и установлены закономерности влияния термообработки при $T = 673-873$ К на оптические свойства наноразмерных слоев хрома ($d = 20-149$ нм). Установлено, что степень термического превращения зависит от первоначальной толщины пленок Cr, времени и температуры термообработки. В процессе термической обработки слоев хрома образуется оксид хрома (III) (Cr_2O_3).

Ключевые слова: термопревращения, оксид хрома (III), наноразмерные слои хрома.

ВВЕДЕНИЕ

Хром и его соединения активно используются в металлургии, химической, огнеупорной промышленности [1].

Изучение закономерностей процессов, протекающих в гетерогенных системах под действием различных энергетических факторов, представляют для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [2, 3, 4]. Постановка подобных исследований с гетеро-

генными наноразмерными системами, наряду с их технической актуальностью [3, 4, 5, 6], может быть полезным инструментом для выяснения механизма процессов превращений в твердых телах [7, 9].

В работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях Cr различной толщины до и после термообработки ($T = 673- 873$ К).