

СТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

Хуболов Б.М., Багов А.М.*, Жабоев Ж.Ж.

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

*vegros@rambler.ru

Наиболее изученной аморфной системой является аморфный кремний, однако широкое практическое применение нашли и другие аморфные системы, в частности оксиды. Их исследование как новых материалов для оптоэлектроники актуально. Важным моментом в таких исследованиях является установление взаимосвязи между реальной структурой и электрическими свойствами аморфного оксида. В данной работе сообщается о результатах исследования аморфной структуры тонких пленок сложных оксидов переходных металлов (оксидных вольфрамовых бронз) $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$, полученных при различных температурах подложки, и механизмах электронного переноса в них при нагреве и охлаждении в вакууме и последующем нагреве и охлаждении в кислороде.

Ключевые слова: оксидная вольфрамовая бронза, монокристалл, тонкая пленка, электрохромный эффект, аморфная структура.

STRUCTURAL AND KINETIC FEATURES OF AMORPHOUS THIN FILMS OXIDE TUNGSTEN BRONZES

Khubolov B.M., Bagov A.M., Zhaboev Zh.Zh.

Kabardino-Balkarian State University

The most studied amorphous system is amorphous silicon; however, other amorphous systems, in particular oxides, have also found wide practical application. Their study as new materials for optoelectronics is topical. An important point in such studies is the establishment of the relationship between the real structure and the electrical properties of the amorphous oxide. This paper reports on the results of a study of the amorphous structure of thin films of complex transition metal oxides (oxide tungsten bronzes) $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$, obtained at different substrate temperatures, and the mechanisms of electron transfer in them during heating and cooling in vacuum and subsequent heating and cooling in oxygen.

Keywords: oxide tungsten bronze, monocrystal, thin film, electrochromic effect, amorphous structure.

Аморфные тонкие пленки оксидных вольфрамовых бронз (α -ТП ОВБ) являются интересными объектами как для фундаментальных (электронная структура, тип связи, модели дефекта, механизм переноса и генерации носителей заряда), так и для прикладных исследований (новые материалы для оптоэлектронных, электрохимических датчиков, сильноточной электроники). При получении α -ТП методом вакуумной конденсации стабильности тех или иных свойств получаемых тонких пленок, их воспроизводимость, как известно, часто определяется очень многими технологическими параметрами. Оптимальный выбор набора таких параметров трудно обосновать даже эмпирически, а теоретическое обоснование зависимости свойств получаемых тонких пленок от набора технологических параметров выполнено, возможно, для единичных случаев. Роль отдельных параметров из такого набора неодинакова по степени влияния на воспроизводимость свойств α -ТП.

Наиболее важным параметром является температура подложки, на которую конденсируется тонкая пленка. Это иллюстрирует классический пример зависимости структуры кремния от температуры подложки при его осаждении на кремниевую подложку в высоком вакууме [1]. При температуре подложки 1073 К конденсированная пленка представляет собой совершенный монокристалл.

При температуре подложки 773 К пленка конденсируется в монокристаллическую структуру, однако, плотность дефектов упаковки в ней очень высока. При 593 К конденсированная пленка уже поликристаллическая, а при 298 К – аморфна.

В данной работе представлены результаты исследования морфологии и структуры тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз: натрий-вольфрамовой бронзы тетрагональной структуры состава $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и калий-вольфрамовой бронзы гексагональной структуры состава $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$, вакуумноконденсированных на подложки с различной температурой. Исходным материалом для вакуумной конденсации α -ТП служили порошки тетрагональной $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и гексагональной $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$ бронз, полученные нами электролизом расплавленных солей, согласно известной методике [2]. Для конденсации использовался метод взрывного испарения исходного вещества при дискретной подаче его микродоз на молибденовый испаритель [3].

Подобный метод обеспечивал состав тонких пленок, соответствующий исходному материалу, что контролировалось рентгеновским микроанализом. Толщина пленок составляла 0,2-0,3 мкм. Пленки, получаемые по подобной технологии, были достаточно инертны к окружающей атмосфере и потому не требовали специальных мер защиты при переносе на другие исследовательские установки. Тонкие пленки ОББ, конденсированные на монокристаллические подложки KCL, направлялись на исследование их структуры и морфологии методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Пленки, конденсированные на ситалловые подложки с золотыми контактами, использовались для исследования температурной зависимости проводимости, а пленки, конденсированные на стеклянные подложки, покрытые тонким слоем оксида индия, легированного оловом (ИТО) отправлялись на электрооптические и электрохромные исследования.

Результаты и их обсуждение

В данной работе представлены результаты исследования морфологии и структуры тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$, вакуумноконденсированных при трех температурах подложки (373 К, 473 К, 573 К). Вакуумная конденсация производилась в остаточной атмосфере $(1-5) \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

Исследования тонких пленок $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$ методом ДМЭ проводилось на установке, позволяющей выполнить растровую электронную фотографию исследуемого участка, электронную дифрактограмму (ОД) этого же участка, электронную микродифрактограмму выбранного микрокристалла, отжиг этого участка тонкой пленки электронным пучком малой или большой интенсивности. Электронные дифрактограммы тонких пленок ОББ, представленные на рис. 1–3 однозначно указывают на то, что полученные при всех температурах подложки пленки аморфны. Однако, проведенные на параллельно изготовленных образцах исследования температурной зависимости проводимости [4], указывали на неодинаковость электрофизических свойств α -ТП ОББ, напыленных при разных температурах подложки. Подобный результат был получен и другими исследователями на других полупроводниковых тонких пленках: при одинаковых данных ДМЭ и РФЭС-исследований образцы тонких пленок давали отличные электрофизические характеристики.

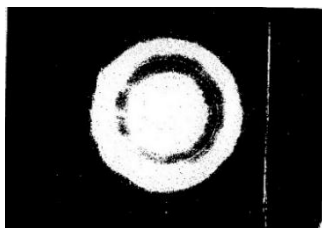


Рис. 1. Электронная дифрактограмма тонкой пленки $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$, конденсированной на монокристаллическую подложку KCL, термостатированной при температуре 373 К

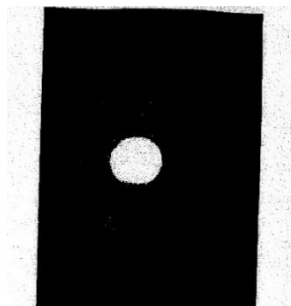


Рис. 2. Электронная дифрактограмма тонкой пленки $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$, конденсированной на монокристаллическую подложку KCL, термостатированной при температуре 473 К

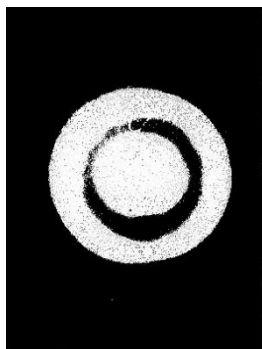


Рис. 3. Электронная дифрактограмма тонкой пленки $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$, конденсированной на монокристаллическую подложку KCL, термостатированной при температуре 573 К

Следующим шагом в выяснении роли температуры подложки на α -ТП ОВБ было исследование влияния отжига конденсированных тонких пленок электронным лучом малой и большой интенсивности. Отжиг вызывал быструю и медленную кристаллизацию аморфных пленок, соответственно, при больших и малых интенсивностях электронного пучка. При быстром отжиге фотографии РЭМ демонстрируют мелкокристаллическую однородную структуру, при медленном отжиге – крупнокристаллическую (рис. 4).

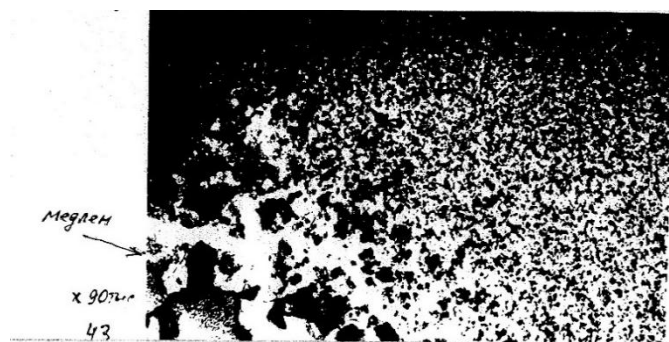


Рис. 4. Растровая электронная микроскопия изображения соседних участков $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$, подвергнутых быстрой и медленной кристаллизации

На рис. 5 и 6 приведены дифрактограммы закристаллизованной после отжига электронным лучом тонкой пленки $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ с $T_{\text{подл.}}=373$ К и $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$ с $T_{\text{подл.}}=573$ К



Рис.5. Электронная дифрактограмма закристаллизованной после отжига электронным лучом тонкой пленки $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ с температурой подложки 373 К

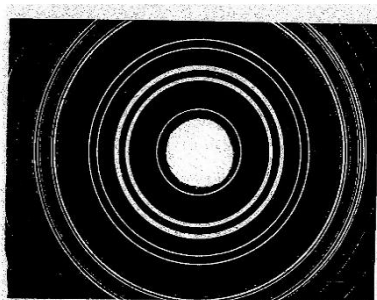


Рис. 6. Электронная дифрактограмма закристаллизованной после отжига электронным лучом тонкой пленки $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$ с температурой подложки 573 К

Насколько обоснованы данные по кристаллизации α -ТП $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$? По нашему убеждению, конденсация многокомпонентных материалов идет обязательно по пути оптимизации энергетики пространственного построения тонких пленок. Разброс по углу связи абсорбированного вольфрамокислородного октаэдра не может быть осуществлен и превышать некую допустимую критическую величину. Величина угла связи W-O-W определяется взаимодействием орбиталей лиганда кислорода с орбиталями вольфрама.

Естественно предположить, что для всех материалов, строящихся из вольфрамооксидных октаэдов WO_6 , координирующий угол связи W-O-W будет один и тот же. Следовательно, при прогреве конденсированной аморфной пленки упорядочение ее структуры будет идти по пути снятия отклонений от координирующего угла связи W-O-W, т. е. и α -ТП $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и любая иная α -ТП M_xWO_3 будет стремиться к тетрагональной, гексагональной или моноклинной структуре. Роль же катиона М в туннелях между октаэдрами WO_6 будет вторична.

Согласно исследованиям других авторов [5], тонкие пленки оксида вольфрама WO_3 электрохромны только в аморфном состоянии при их конденсации в восстановительной атмосфере и в присутствии паров воды. Вообще следует отметить, что по данным многочисленных исследований и по нашим собственным, именно аморфные пленки оксидов, а также элементарных полупроводников, таких как Se или полупроводников типа A_mB_n , оптически активны: обладают либо фоточувствительностью, либо аномальной фоточувствительностью, либо фотохромизмом или электрохромизмом. Вторым фактором, придающим этим твердотельным системам оптическую активность, являются легирующие примеси: кислород, водород, халькогениды и т. д.

Физически очевидно, что аморфное состояние, будучи неупорядоченным и неравновесным, способно обладать высокой чувствительностью к слабым внешним воздействиям. Аморфные тонкие пленки (α -ТП) по сути своей являются наноструктурными объектами в отличие от монокристаллов.

В самом деле в монокристалле мы не имеем ярко выраженных наноструктур вследствие трансляционной симметрии. Чтобы получать и исследовать наноструктуру монокристалла мы должны уменьшить геометрические координаты до ~ 10 нм, т. е. получая либо тонкие пленки, либо тонкие нити.

Тонкие пленки характеризуются толщинами порядка $10\text{--}10^4$ нм. Оптически активные тонкие пленки – электрохромные и фотохромные – имеют толщины от 10 до 100 нм. В неупорядоченных тонких пленках наноструктурным фактором является не только геометрия объекта, но и физика, в частности, нарушение ближнего порядка за счет искажения химических связей. Это ведет, как известно, к нарушению трансляционной симметрии и появлению в аморфном теле структурных единиц размером $\sim 1\text{--}20$ нм ($10\text{--}200$ Å). Размерный эффект при этом проявляется очень сильно. Можно привести в этой связи и тот факт, что аморфизация эпитаксиальных пленок кремния на сапфире методом ионной имплантации с последующей рекристаллизацией и применением термического и лазерного отжига уменьшает концентрацию структурных дефектов [6] и, как следствие, улучшение физических параметров микросхем.

В электрохромно чувствительном материале наблюдаем переход электронной структуры твердого тела из одного состояния в другое (фазовый переход). Для материалов, рассматриваемых в качестве электрохромных ОВБ (оксидные вольфрамовые бронзы), характерно наличие переходов: изолятор–металл (фазовый переход). Причем такой переход характерен и для монокристаллического состояния. Но такой переход тем легче осуществить, чем сильнее легирование монокристалла, т. е. чем более его дефектность. Поэтому стехиометрические материалы не фоточувствительны, не электрохромно чувствительны. В состоянии дефектного изолятора мы имеем фотоматериал. В состоянии дефектного проводника мы имеем электрохромный материал. Причем это не технологически, а фундаментально. Технологически эти качества могут быть выражены в конкретной системе очень слабо. Дефектности монокристаллов ОВБ мы достигаем электрохромической поляризацией. Это показано нами протонографическими исследованиями [7]. Зарегистрировано обеднение по Na и искажения структуры вольфрамовой подрешетки.

Результаты исследования изменения удельной электропроводности (Т) аморфных тонких пленок [8] в плане оценки фундаментальных процессов в ОВБ как материала с переходом «изолятор–металл» указывают на наличие активационных и перескоковых механизмов инициации проводимости в аморфных состояниях. Наличие же барьеров в такой пленке, с нашей точки зрения, хорошо интерпретируется в рамках модели флуктуирующих плотностей неосновных носителей заряда в твердых телах с глубокими хвостами плотности состояний.

Поведение удельной электропроводности тонких пленок, измеряемой на постоянном и переменном токах, исследуемых трех групп пленок термостатированных при температурах 373, 473 и 573 К, при их отжиге в вакууме имело общие черты и вполне укладывалось в рамки ранее полученных Ивки-

ным и Коломийцем результатов для аморфного As_2Se_3 [9] или для аморфного германия [10], хотя модельная интерпретация такого поведения σ по прежнему остается неоднозначной задачей. Поведение же удельной электропроводности при последующем отжиге в кислороде всех трех групп α -ТП дает совершенно неожиданный результат, не встречавшийся нами в данных других авторов. После отжига в кислороде при давлении $P \sim 10^{-3}$ мм рт.ст. удельная электропроводность по постоянному току и переменному току приходят во всех трех группах α -ТП к одной величине и сами кривые $\sigma(T)$ полностью совпадают. Исследование электропереноса в бинарных металлических системах при контактном плавлении методом электрокристаллизации также представляет интерес для сравнительного анализа [11, 12]

Полученные результаты интерпретированы нами следующим образом:

– так как за процессы переноса отвечает дальний порядок, то в тонких пленках сложного оксида вольфрама (оксидная вольфрамовая бронза) M_xWO_3 , полученных нами вакуумной конденсацией на подложках, находящихся при температурах 373, 473, 573 К и остающихся аморфными, сохраняется некий дальний пространственно-энергетический порядок наноструктур с линейными размерами $\sim 10\text{--}30$ нм, образующих весь массив пленки,

– указанные наноструктуры не образуют кристаллитную макроструктуру с межкристаллитными границами (МГК), малое число оборванных связей, по данным РФЭС, указывает скорее на наличие непрерывной случайной сетки.

Именно наноструктурные образования в этих α -ТП определяют электронные свойства (а иного быть и не может), в частности, удельную электропроводность и характер ее изменения.

Библиография

1. Widmer H. Epitaxial growth of Si on Si In ultra high vacuum // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. P. 108.
2. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцик В.И. Диаграммы состояний молибдатных и вольфраматыных систем. Новосибирск: Наука, 1979. 320 с.
3. Хуболов Б.М. Электрохромизм натрий-вольфрамовых бронз: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Нальчик: КБГУ, 1990. 156 с.
4. Хуболов Б.М., Хоконов Х.Б., Подлинов В.П. Исследование температурной зависимости проводимости в тонких пленках натрий-вольфрамовых бронз // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 2. С. 88–93.
5. Дисплеи. Под редакцией Ж.М. Панкова. М., 1982. 320 с.
6. Вавилов В.С., Киселев В.Р., Мукаев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990. 212 с.
7. Хуболов Б.М., Арбузов В.Я. Исследование приповерхностного слоя монокристаллов натрий-вольфрамовых бронз методами протонографии и ядерных реакций // Вестник КБГУ. Серия физические науки. 2002. № 7. С. 23–25.
8. Хуболов Б.М., Подлинов В.П. Влияние кислородных вакансий на процессы переноса в аморфных тонких пленках сложных оксидов вольфрама // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 9. С. 86–90.
9. Ивкин Е.В., Коломиец Б.Т. High-frequency conductivity of arsenic selenide // J. Non-cryst. Solids. 1970. V. 3. P. 41.
10. Мотт М.Ф., Дэвис Э.А. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
11. Bagov A.M., Tamaev T.Kh., Khasanov A.I., Uspazhiev R.T., Gachaev A.M., Zubkhadzhiyev M.A.V. Phase formation in contacting zinc melting with indium and stannic in the presence of strontium impurity and microhardness of derived alloys // In book: Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research» (ISEES 2018). International Symposium on Engineering and Earth Sciences. Ser. «Advances in Engineering Research». 2018. P. 142–145.
12. Bagov A.M., Tamaev T.Kh., Khasanov A.I., Zubkhadzhiyev M.A.V. Influence of electric transfer on mutual diffusion and macroscopic flow in binary melts growing during contact melting // In book: Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology. Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). 2019. P. 153–156.