

Исследование роста кристаллитов оксида вольфрама в ходе химического осаждения из газовой фазы

Тип работы: Размерный эффект и его проявления

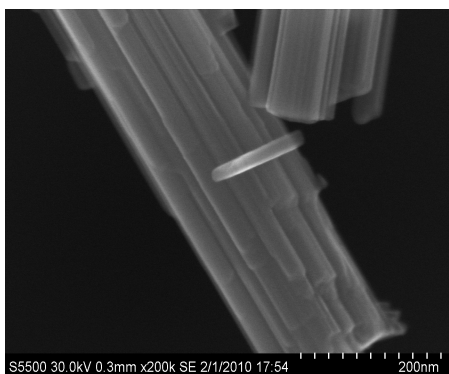


Рис.1

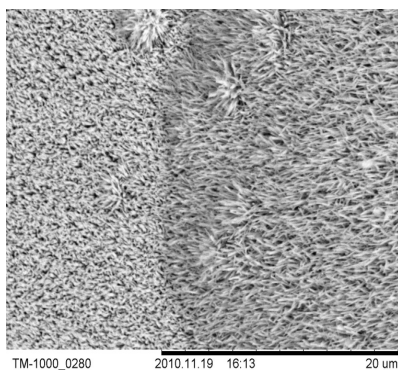


Рис.2

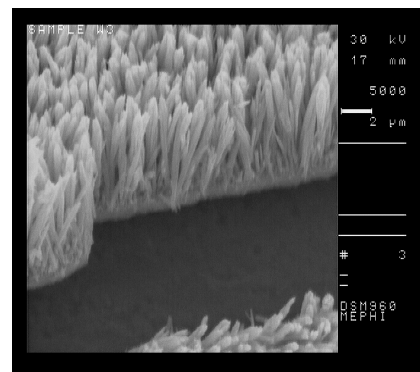


Рис.3

Рис.1 - вид отдельной «травинки» в микроскопе с высоким разрешением

Рис.2 - вид модифицированной поверхности вольфрама и тантала в РЭМ

Рис.3 - «травинки» в РЭМ

Введение

Наноструктуры оксидов металлов в настоящее время привлекают особое внимание благодаря уникальным свойствам и возможности широкого применения во многих областях науки и техники, о чем свидетельствует большое число публикаций за последние десять лет. Среди них особую позицию занимает оксид вольфрама, который нашел множество применений, в числе которых: сенсоры газа, датчики температуры и влажности, ячейки солнечных батарей, литиевые батарейки, оптические дисплеи, «умные» окна. Такой широкий спектр областей использования обусловлен уникальной совокупностью химических и физических свойств оксида вольфрама: магнетосопротивлением, сверхпроводимостью, является пьезоэлектриком, вольфрам

обладает высокой эмиссией с игольчатой структуры пленки из оксида вольфрама, сохраняет свои оптические свойства при приложении напряжения. Также вольфрам является конструкционным материалом для экспериментального термоядерного реактора ITER.

Существует несколько способов получения нанокристаллов оксида вольфрама, однако многие используемые на данный момент в промышленности методы достаточно трудоемки. Самым простым и наиболее доступным является химическое осаждение (cvd-процесс, *Chemical vapor deposition*). Сущность этого процесса заключается в следующем. Подложка помещается в пары некоторого вещества. На поверхности происходит химическая реакция, продуктом которой является необходимое вещество.

Целью данной работы являлось исследование роста кристаллитов оксида вольфрама в простой системе методом химического осаждения, где источником газообразного оксида является горячий вольфрамовый катод, при различных параметрах эксперимента и выявление зависимости размеров «травяного» покрытия от них.

Экспериментальная часть

Для выполнения поставленной задачи была собрана установка, состоящая из основной вакуумной камеры, в качестве которой используется крест CF 40, системы откачки (турбомолекулярный насос и форвакуумный насос, присоединенные через клапаны).

В камеру вставляется вакуумный ввод с закрепленным на нем нагревателем и образцом. К образцу и нагревателю приварена термopара, концы которой выводятся через термopарный ввод. Термopара – вольфрам-рений.

Напряжение от блока питания подается на нагреватель. Имеется возможность плавной регулировки подаваемого тока и напряжения. Для измерения давления используется баротрон с блоком.

Для напуска газа и поддержания давления на необходимом уровне, используется напускной клапан с возможностью постепенного напуска газа. Для визуального наблюдения за процессом напыления на фронтном фланце установлено окошко.

Также предусмотрено водяное охлаждение во избежание перегрева камеры.

Для изготовления как образца, так и нагревателя использовалась фольга из вольфрама толщиной 20мкм

Размеры образца: 10мм x 10 мм

Размеры нагревателя: 20 мм x 10 мм

Расстояние между ними: 5 мм

Эксперимент заключается в осаждении вещества, испаряемого с резистивно нагреваемого вольфрама на образец. Резистивный нагреватель фиксируется на токовводах. Образец, на который осаждается испаряемое вещество, изготавливался также из вольфрама. Образец нагревался излучением от нагревателя.

Камера откачивается до вакуума 10^{-4} mbar. Рабочий газ, воздух из атмосферы, напускался до давления от 10^{-2} до 10^{-3} mbar.

Напряжение на резистивном нагревателе менялось в интервале 1.5÷2В, в зависимости от температур, которые нужно достичь. Во время эксперимента проводится контроль давления и температуры и их корректировка. Во время эксперимента камера охлаждается вентилятором.

Параметры:

1) Давление: 3,9-13,2* 10^{-3} mbar

2) Температура нагревателя: 1100-1500⁰С

3) Температура образца: 600-650⁰С

Соударение атомов или молекул с растущей поверхностью, их адсорбция, миграция и встраивание частиц в решетку представляют собой основные стадии роста кристаллов. В зависимости от концентрации активных точек роста на поверхности, от условия термического равновесия, частицы могут либо адсорбироваться по поверхности, либо отражаться от нее.

Результаты

Была проведена серия экспериментов, в результате которых обнаружено следующее.

Существовала гипотеза о том, что на поверхности образца могут образовываться кристаллы не только трехвалентного оксида вольфрама, но и другие его оксиды.

Однако согласно справочным данным, температура при которой с вольфрамового нагревателя начинает лететь оксид WO_3 , составляет 1200-1325K, что безусловно ниже температур в эксперименте.

Начиная с вышеуказанной температуры, на поверхности нагревателя образуется летучий оксид WO_3 и он летит на образец, образуя на нем аморфный слой оксида вольфрама, из которого впоследствии происходит формирование нанокристаллической структуры толщиной несколько сотен нанометров (200-400нм).

В аморфном слое есть множество центров кристаллообразования. На каких-то участках они расположены плотнее, а на каких-то менее плотно. Кристаллы начинают расти в этих центрах, причем те, что выросли выше, затеняют нижних «соседей», и оксид на них перестает поступать. На поверхности непрерывно происходят процессы испарения и конденсации молекул.

Анализ в растровом электронном микроскопе ТМ-1000 показывает, что структура покрытия становится сложной и поглощает почти все излучение, приходящее на нее, то есть становится черным телом.

В результате осаждения на поверхности образуется равномерное структурированное покрытие «травяного» типа. Плотность и размер «травинки» зависит от параметров эксперимента, таких как давление воздуха, доза осаждаемого вещества, температура подложки.

По своей структуре травинки при разных способах получения варьируются от тонких игольчатых до толстых и невысоких. По высоте от 1 до 15 мкм, по толщине от 100 до 500 нм. Каждая травинка представляет собой плотный пучок вискероидов, диаметр которых 20-40 нм.

В ходе работы была выдвинута гипотеза о том, что формирование кристаллов может происходить и за счет материала подложки. Для ее проверки помимо вольфрама как

материала подложки, был использован также тантал, химический элемент, близкий по температуре плавления к вольфраму, однако с отличиями в параметрах кристаллической решетки. В результате плотность кристаллов, выросших на вольфраме гораздо выше, чем на тантале. Вероятно, это связано с различием структуры вольфрама и тантала, а также различием параметров их кристаллических решеток. Исходя из данных эксперимента, можно сделать вывод о том, что использованная вольфрамовая фольга обладает более шероховатой структурой, чем фольга из тантала.

Согласно проведенному энерго-дисперсионному анализу для тяжелых элементов, на поверхности образца не обнаружено тантала, что свидетельствует о том, что формирование кристаллов происходит за счет осажденных веществ, а не за счет материала подложки.

Также в ходе анализа образцов в РЭМ, было выявлено, что точки роста могут находиться и на поверхности самого кристалла, тогда это приведет к росту дендритной структуры. Причем угол роста вторичного кристалла близок к 90 по отношению к поверхности существующего.

Наличие примесей на подложке приводит к формированию необычных структур. Здесь плотность дислокаций гораздо выше, поэтому соответственно больше плотность «травинок», и они сильно выдаются на фоне остальной поверхности, что и приводит к образованию структур необычной формы.

Заключение

Сделан вывод о том, что могут быть использованы поглощающие свойства покрытий из нанокристаллов оксида вольфрама, т.к. они поглощают большую часть приходящего на них излучения, являясь черным телом.

Было выяснено, что на размер покрытия влияет множество факторов: температура нагревателя, температура подложки, давление в камере, наличие охлаждения.

- Методом химического осаждения были получены «травяные» покрытия на вольфраме и тантале в простой системе

- Показано, что данная система позволяет получить модифицированное покрытие из нанокристаллов оксида вольфрама без существенных затрат
- Исследована их морфология в зависимости от условий зарождения.

Условия получения покрытий:

- давление $10^{-2} \div 10^{-4}$ mbar
- температура образца: $600 \div 650$ °C
- температура нагревателя: $1100 \div 1500$ °C
- расстояние между нагревателем и образцом 5 мм.

Установлено, что покрытия состоят из цилиндрических кристаллов WO_3 . Выяснено, что размеры кристаллов зависят от подложки, давления в камере. Причем зависимость размеров кристаллитов и давления в камере, температуры нагревателя прямо пропорциональная

Параметры полученных покрытий:

Толщина нанокристаллического слоя $0,2 \div 0,4$ мкм

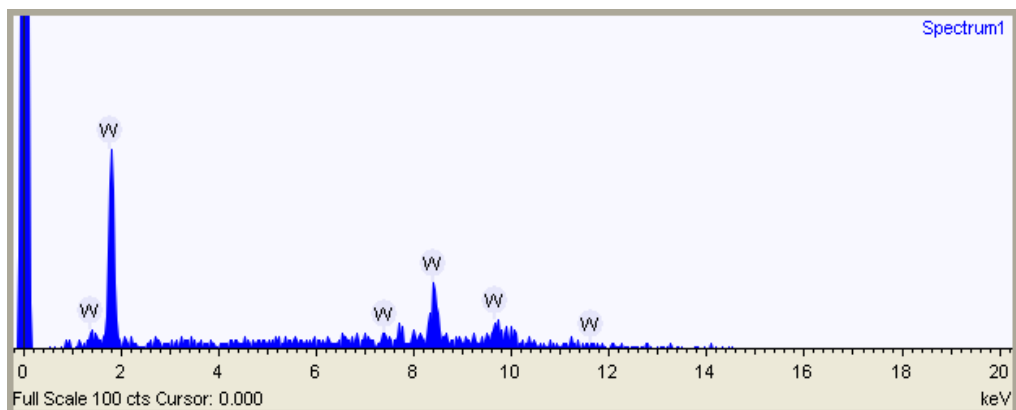
Диапазон размеров кристаллов WO_3 : в длину $1 \div 10$ мкм и в толщину $0,1 \div 0,5$ нм

Литература

- Справочник «Физические величины» А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский, Энергоатомиздат, 1991
- “Crystal growth. Theory and Techniques” Vol.1 C.H.L.Goodman
- Tungsten oxide nanowire growth by chemically-induced strain, Christian Klinke, James B. Hannon, Lynne Gignac, Kathleen Reuter, and Phaedon Avouris, IBM T. J. Watson Research Center, 1101 Kitchawan Road, Yorktown Heights, NY 10598, USA
- Study of the surface roughness of CVD-tungsten oxide thin films, R.E. Tanner, A. Szekeres, D. Gogova, K.Gesheva, Applied Surface Science 218 (2003) 162–168

Приложения

Энерго-дисперсионный анализ образца из тантала



Данная работа выполнялась мною на кафедре физики плазмы в НИЯУ МИФИ с использованием лабораторного оборудования в период с сентября 2010 года по январь 2011.

Научный руководитель – доцент кафедры физики плазмы НИЯУ МИФИ Гаспарян Юрий Микаэлович.

Я, Федотова Анна, являюсь победителем конкурса «Юниор» в секции «физика и астрономия» и участником конференции «Потенциал».