

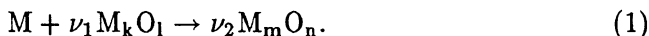
МЕХАНИЗМ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ МЕТАЛЛ–ОКСИД–МЕТАЛЛ С ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.Л.Одынец, А.Л.Пергамент, Г.Б.Стефанович, Ф.А.Чудновский

Петрозаводский государственный университет,
185640, Петрозаводск, Россия
(Поступило в Редакцию 9 декабря 1994 г.)

Оксиды переходных металлов (ОПМ) представляют собой один из наиболее интересных классов веществ [1] с разнообразными и перспективными для практического применения свойствами. Благодаря существованию незаполненных электронных d -оболочек в соединениях с кислородом элементы переходных групп образуют сложные системы фаз с переменной валентностью, обладающие широким спектром различных физико-химических свойств. В частности, по типу проводимости эти вещества могут быть как диэлектриками (Ta_2O_5 , Nb_2O_5) или полупроводниками (FeO , MnO_2), так и металлами (VO , TiO , RuO_2 и др.). Для некоторых ОПМ характерно также явление фазового перехода металл–полупроводник (ФПМП) при изменении температуры [1,2].

Во многих практически важных случаях приходится иметь дело с тонкопленочными системами типа «металлическая подложка–собственная оксидная пленка данного металла». Фазовый состав таких пленок, получаемых термическим или электрохимическим (анодным) окислением, может быть различным в зависимости от условий окисления [3,4]. Как правило, пленка представляет собой высший окисел данного металла, однако низшие оксиды всегда присутствуют в виде переходных слоев на границе пленки с подложкой. Возможность существования таких переходных слоев может быть обоснована элементарным термодинамическим расчетом для реакции



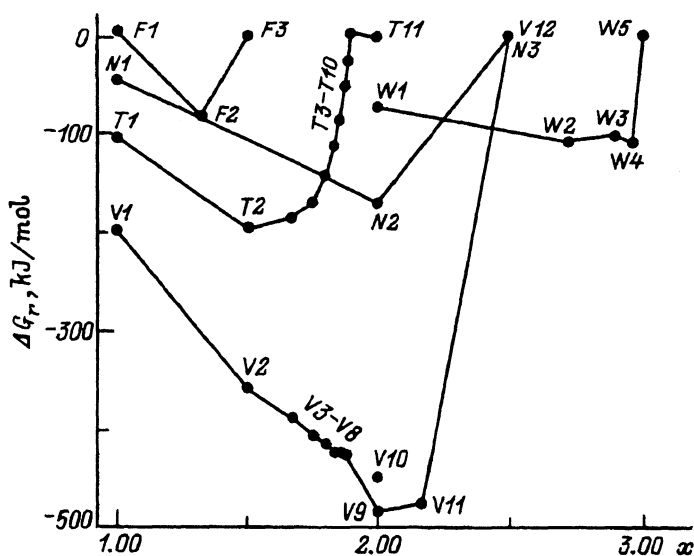
Здесь $M_k O_l$ — высший оксид металла M , $M_m O_n$ — один из низших оксидов ($n/m < l/k$), ν_1 и ν_2 — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, т. е. количества молей данных оксидов в расчете на один моль металла. Изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) для реакции (1) составляет

$$\Delta G_r = \nu_2 \Delta G_2^0 - \nu_1 \Delta G_1^0 = \frac{l}{lm - nk} \Delta G_2^0 - \frac{n}{lm - nk} \Delta G_1^0, \quad (2)$$

где ΔG_1^0 и ΔG_2^0 — стандартные (при $T = 298.15$ К) потенциалы образования оксидов $M_k O_l$ и $M_m O_n$ соответственно. Если $\Delta G_r < 0$, то реакция (1) может протекать самопроизвольно [5], и, следовательно, оксид

M_mO_n всегда присутствует на границе M/M_kO_l . Необходимо отметить, что отрицательная величина ΔG_r говорит лишь о термодинамической возможности, поэтому вопрос о кинетической возможности протекания каждой конкретной реакции остается за рамками данного рассмотрения [5]. Очевидно, что повышение температуры процесса, а также использование неравновесных режимов окисления (например, при анодном окислении в сильном электрическом поле) будут способствовать снятию кинетических и диффузионных ограничений.

Поскольку большинство переходных металлов в соединениях с кислородом образует целый ряд окислов, то наиболее термодинамически выгодным будет образование того низшего оксида, для которого ΔG_r минимально. На рисунке представлены зависимости $\Delta G_r(x)$ ($x = n/m$) в реакциях типа (1) для $M = Fe, Nb, V, W$ и Ti . Нетрудно заметить, что все эти кривые имеют характерный вид и качественно подобны друг другу. Наличие минимума на кривой $\Delta G_r(x)$ объясняется тем, что в крайних точках ($x = 0$ и $x = l/k$) изменение энергии Гиббса должно стремиться к нулю. Действительно, в первом случае ($x = 0$, т. е. $n = 0$, $m \neq 0$) $\Delta G_r = \nu_2 \Delta G_2^0 = 0$, так как для MO_x $\Delta G_2^0 \approx 0$ при $x \rightarrow 0$. Во втором случае ($n = l$, $m = k$) в левой и правой частях (1) фигурирует одно и то же соединение; фактически, это означает отсутствие реакции и,



Изменение энергии Гиббса ΔG_r (в расчете на один моль металла) в реакциях высшего оксида с соответствующим металлом в зависимости от x (где x — стехиометрический индекс кислорода низшего оксида, образующегося в данной реакции).

Каждая точка соответствует определенному оксиду: железа (F), ниобия (N), титана (T), ванадия (V) или вольфрама (W). Все значения ΔG^0 для расчетов взяты из [6] за исключением VO_2 ($\Delta G^0 = -665$ kJ/mol. [7]). Обозначения точек на рисунке: $F1$ — FeO , $F2$ — Fe_3O_4 , $F3$ — Fe_2O_3 , $N1$ — NbO , $N2$ — NbO_2 , $N3$ — Nb_2O_5 , $T1$ — TiO , $T2$ — Ti_2O_3 , $T3-T10$ — Ti_nO_{2n-1} , $T11$ — TiO_2 , $V1$ — VO , $V2$ — V_2O_3 , $V3-V8$ — V_nO_{2n-1} , $V9$ — VO_2 [7], $V10$ — V_2O_4 [6], $V11$ — V_6O_{13} , $V12$ — V_2O_5 , $W1$ — WO_2 , $W2$ — $W_{18}O_{49}$, $W3$ — $W_{10}O_{29}$, $W4$ — $W_{50}O_{148}$, $W5$ — WO_3 .

следовательно, $\Delta G_r = 0$. Небольшие вариации исходных данных ΔG^0 (в различных источниках [5-7] приводятся несколько различающиеся между собой значения; кроме того, ΔG^0 зависит от температуры) приводят к некоторым смещениям кривых $\Delta G_r(x)$, но общий вид этих кривых не изменяется, т.е. данные вариации практически не влияют на положение минимумов.

Из рисунка видно, что минимальные значения ΔG_r для Fe, V, Ti, Nb и W отвечают оксидам Fe_3O_4 , VO_2 , Ti_2O_3 , NbO_2 и $\text{W}_{50}\text{O}_{148}$ ($\text{WO}_{2.96}$) соответственно. В некоторых случаях наличие промежуточных слоев данных низших оксидов наблюдалось экспериментально. Например, в анодных пленках на ванадии слой VO_2 может быть достаточно толстым [8], и только лишь тонкая пленка на внешней границе близка по стехиометрии к V_2O_5 . В термическом окисле железа, полученном при $T < 800$ К, также преобладает фаза Fe_3O_4 [4]. Переходный слой Ti_2O_3 обнаружен также в системе Ti-TiO₂ [4].

Разумеется, представленная выше схема является упрощенной, так как на границе металла с высшим оксидом должны присутствовать все слои с постепенным изменением кислородной стехиометрии от l/k до нуля. Например, для Nb система будет представлять собой последовательность слоев NbO-NbO₂-Nb₂O₅. Однако в этом случае изменение энергии Гиббса, например, для реакции образования монооксида ниобия будет всего -19 кДж/моль, т.е. существенно меньше (по абсолютной величине), чем в предыдущем случае (-45 кДж/моль) (см. рисунок). Аналогичная ситуация имеет место и для других металлов. Именно поэтому мы можем рассматривать образование каждого из низших оксидов так, как если бы оно происходило при непосредственном контакте высшего оксида с металлической подложкой, что и подтверждается экспериментальными фактами.

Перспективность данного подхода для описания процессов фазообразования в тонкопленочных системах с ОПМ в полной мере проявляется при исследовании электрической формовки в структурах металл-оксид-металл (МОМ). Ранее нами было показано [9], что в МОМ-структурах на основе оксидов ванадия, титана, железа, ниобия и вольфрама наблюдается моностабильное пороговое переключение. Вольт-амперные характеристики данных структур после их электроформовки имеют S-образный вид: при достижении определенного напряжения U_{th} сопротивление структуры резко уменьшается (иногда на 3-4 порядка), а при понижении тока ниже значения тока поддержания структура возвращается в исходное высокоомное состояние. С ростом температуры пороговое напряжение U_{th} уменьшается, стремясь к нулю при некоторой $T = T_{th}$. Значения T_{th} существенно различаются для разных оксидов, но примерно одинаковы для различных структур на основе пленок одного и того же оксида и составляют 120 ± 10 , 330 ± 10 , 520 ± 20 и ~ 1000 К для структур на основе Fe, V, Ti и Nb соответственно. Сравнение этих температур с температурами ФПМП некоторых соединений ($T_t = 120$ К для Fe_3O_4 , 340 К для VO_2 , $400 \div 600$ К для Ti_2O_3 и 1070 К для NbO_2 [2]) показывает, что эффект переключения обусловлен переходом полупроводник-металл в электрическом поле. Каналы, полностью или частично состоящие из данных оксидов низшей валентности, образуются в исходных окисных пленках в результате предварительной электрической формовки [9].

В процессе электроформовки происходит нагрев локального участка пленки под электродом протекающим током, приводящий к диффузии металла из подложки в пленку и кислорода от внешнего слоя пленки к внутреннему. Кроме того, возможно движение ионов кислорода и металла под действием электрического поля. Поскольку при формовке блокирован приток кислорода извне, то в данном случае может протекать только реакция восстановления высшего оксида исходной пленки, приводящая к росту канала, состоящего из низшего оксида, по всей толщине пленки. При этом соединения с минимальной величиной ΔG_r (см. рисунок) будут, по-видимому, преобладать в фазовом составе канала. Таким образом, возможность формирования каналов, состоящих из VO_2 , Ti_2O_3 , NbO_2 и Fe_3O_4 в МОМ-структурах на основе V, Ti, Nb и Fe соответственно, подтверждается как экспериментальными зависимостями $U_{th}(T)$, так и термодинамическими расчетами.

В нестехиометрическом WO_{3-y} переход металл-изолятор происходит при $T_t = 160 - 280 \text{ K}$ [10] в области $x = 3 - y > 2.995$. Как видно из рисунка, для системы W/ WO_3 широкий минимум $\Delta G_r(x)$ лежит в диапазоне $x \approx 2.70 \div 2.95$, поэтому в МОМ-структурах на основе триоксида вольфрама чаще происходит ординарный пробой, а не электроформовка [9].

В заключение отметим, что представленные в данной работе результаты показывают возможность использования простых термодинамических расчетов для описания процессов фазовых превращений в системах с ОПМ при различных внешних воздействиях (термо- или электрохимическая обработка, электроформовка МОМ-структур). Такого рода информация (например, продемонстрированные выше закономерности в зависимостях $\Delta G_r(x)$) может оказаться полезной не только для интерпретации результатов физического эксперимента, но и при прогнозировании свойств различных структур, содержащих ОПМ, которые находят широкое применение [1-3] в электронной технике и твердотельной электронике.

Список литературы

- [1] Rao C.N.R. Ann. Rev. Phys. Chem. **40**, 291 (1989).
- [2] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л. (1979). 183 с.
- [3] Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. Л. (1990). 200 с.
- [4] Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М. (1963). 275 с.
- [5] Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. М. (1985). 326 с.
- [6] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко. М. (1973). Т. 6. 369 с.; М. (1974). Т. 7. 343 с.
- [7] Краткий химический справочник / Под ред. В.А.Рабиновича Л. (1978). 392 с.
- [8] Chudnovskii F.A., Pergament A.L., Stefanovich G.B. Seventh international symposium on passivity and passivation of metals and semiconductors: Abstracts. Clausthal, Germany (1994).
- [9] Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б., Чудновский Ф.А. ФТТ **36**, 10, 2988 (1994).
- [10] Коллонг Р. Нестехиометрия. М. (1974). 288 с.