

УДК 539.213

ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНОМ АМОРФНОМ ПОРОШКЕ ДВУОКСИ МОЛИБДЕНА

А.С. МАРКОСЯН

Научно-производственное предприятие “АТОМ”, Ереван

(Поступила в редакцию 11 ноября 2005 г.)

Исследован новый материал – наноразмерный аморфный порошок двуокиси молибдена (MoO_2^*). В образцах, изготовленных из вышеуказанного материала, наблюдались деградационные явления, которые меняли величину электрического сопротивления образцов со временем. Выявлено, что основной причиной этих явлений является водяной пар в атмосфере.

1. Введение

В последние годы заметно увеличился интерес к наноразмерным материалам, применение которых в технике пока еще ограничено, что часто является следствием крайней активности этих материалов к внешним воздействиям. К настоящему времени известно множество наноразмерных материалов, которые стабильны и чувствительны к различным газам, что дает возможность применять их в качестве химических сенсоров [1,2].

В данной работе представлены результаты исследования деградационных явлений в MoO_2^* . Образцы MoO_2^* были изготовлены из наноразмерного аморфного молибдена Mo^* (размеры зерен $3\div 4.5$ нм). При исследовании MoO_2^* на электронном просвечивающем микроскопе “TESLA” BS-500 получена картина, изображающая гало, свойственное аморфным материалам. Исследования, проведенные на рентген-дифрактометре ДРОН-3, показали, что структура MoO_2^* аморфна (рис.1-I). Для определения химического состава MoO_2^* изучено кристаллизированное состояние последнего (рис.1-II), полученное нагреванием MoO_2^* при высокой температуре в условиях вакуума. Из рис.1-II следует, что все дифракционные отражения соответствуют только двуокиси молибдена MoO_2 . Размеры зерен MoO_2^* были определены газ-адсорбционным методом и находятся в диапазоне 20-50 нм. Чистота материала составляет более чем 97%.

2. Эксперимент

Исследования деградационных явлений в MoO_2^* проводились на образцах в виде двухконтактной таблетки, которая была изготовлена из порошка путем механического прессования [3]. Размеры зерен MoO_2^* находились в пределах 20-50 нм.

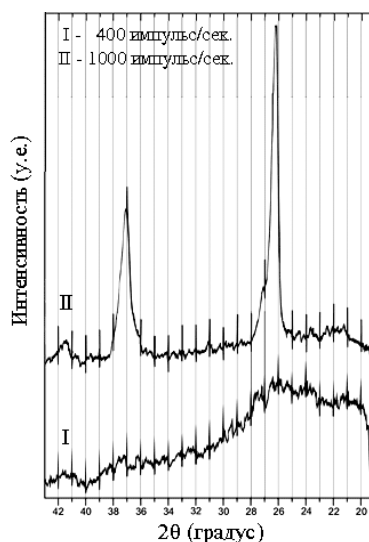


Рис.1. I – рентгенограмма MoO_2^* , II – рентгенограмма MoO_2 .

В данной работе критерием деградационного явления является изменение сопротивления образцов. Измерение и динамическая запись сопротивления проводились с помощью многоканального аналого-цифрового преобразователя, разработанного нами, на персональном компьютере. Использовался также цифровой тестер RTO DMM-3800-21. Для контроля температуры и влажности окружающей среды вышеуказанных образцов использовался датчик влажности-температуры SHT11. Опыты проводились с помощью диффузионно-вакуумной установки и обычного нагревателя, при этом достигались вакуум $>10^{-3}$ Па и температура примерно 200°C . Затем образцы исследовались на рентген-дифрактометре ДРОН-3 с целью обнаружения изменения состава и структуры.

3. Результаты экспериментальных исследований

Как показали исследования, в обычных комнатных условиях в атмосфере воздуха сопротивление каждого образца из наноразмерной аморфной двуокиси молибдена (MoO_2^*), с момента его изготовления, постоянно увеличивается. Эти деградационные явления в MoO_2^* наблюдаются месяцами.

Сопротивление образца из MoO_2^* можно стабилизировать, изолируя образец от внешней среды. Так, например, было изготовлено два образца (рис.2). Образец I хранился в обычных комнатных условиях в атмосфере воздуха, в то время как образец II после нескольких часов, проведенных в комнатных условиях, был помещен в вакуумную камеру с остаточным давлением 10 Па (момент t , рис.2). В результате сопротивление II образца уменьшилось и застabilизировалось при некотором значении. После контрольного снятия второго образца из камеры вновь наблюдалось увеличение сопротивления. Фактором, влияющим на значения сопротивления образца, является обычный воздух.

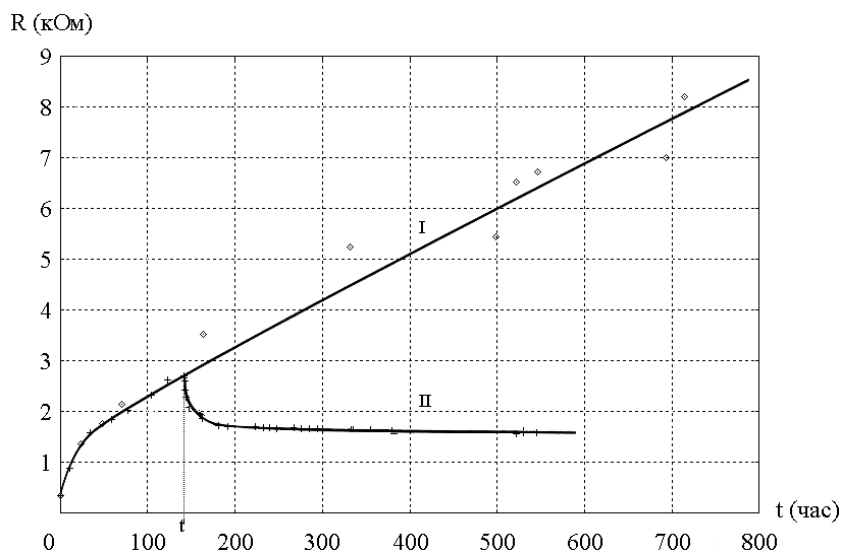


Рис.2. Сравнительная зависимость сопротивления образцов от времени: I – образец, находящийся в атмосфере воздуха. II – образец, помещенный в вакуум с остаточным давлением 10 Па (момент t) после нескольких часов нахождения в атмосфере воздуха.

Вакуумная обработка образца позволила в какой-то степени десорбировать адсорбированные в порах образца газы, что и является причиной уменьшения сопротивления образца. Дальнейшие опыты на других образцах показали, что вышеуказанное стабильное значение сопротивления можно еще более снизить в условиях более высокого вакуума и добавлением к ней тепловой обработки. Термовакuumная обработка осуществлялась в условиях остаточного давления меньше чем 10^{-3} Па и постепенно увеличивающейся температуры примерно до 200°C .

Для определения конкретного газа, отвечающего за деградацию образцов из MoO_2^* , отдельно рассматривалось влияние кислорода (O_2), азота (N_2), аргона (Ar), водорода (H_2), метана (CH_4) и водяных паров (H_2O). Перед каждым рассматриваемым газом образцы максимально очищались от адсорбированных газов термовакuumной обработкой. Очищенное состояние контролировалось стабильностью минимального значения сопротивления образцов.

Влияние вышеупомянутых газов, кроме водяных паров, на образцы из MoO_2^* наблюдалось только после 8-10 часов, причем примерно при атмосферном давлении. Наоборот, влияние водяных паров на образцы было видно сразу даже при давлении $1.2 \cdot 10^3$ Па [4].

В таблице 1 показано влияние газов на образцы из MoO_2^* (чувствительность MoO_2^*), рассчитанное в единицу времени.

Газ	N ₂	Ar	H ₂	CH ₄	O ₂	H ₂ O
$\Delta R/(R \cdot \Delta P)$, /Па ⁻¹	0.1·10 ⁻⁶	0.3·10 ⁻⁶	0.3·10 ⁻⁶	0.7·10 ⁻⁶	1.7·10 ⁻⁶	3298·10 ⁻⁶

Табл.1. Чувствительность MoO₂* к различным газам.

Как следует из таблицы, влияние водяных паров на образцы из MoO₂* по меньшей мере на три порядка больше влияния других газов. Это означает, что основной причиной деградационных явлений образцов, происходящих в атмосфере, является наличие водяных паров, присутствующих в атмосфере.

Для того, чтобы выяснить механизм влияния водяных паров на образцы, были проведены следующие испытания. После термовакuumной обработки образца систему заполняли водяным паром с давлением 1.2·10³ Па. После 60 минут воздействия водяных паров сопротивление образца увеличилось примерно в 2.5 раза. Для контроля произошедших изменений в образце была проведена термовакuumная обработка. В результате сопротивление уменьшилось до начального значения, что означает, что увеличение сопротивления при 60-минутном воздействии водяных паров обусловлено только физической адсорбцией последних. После термовакuumной обработки систему вновь заполняли водяным паром под тем же давлением, но на этот раз продолжительность воздействия была намного больше. На рис.3 приведен график изменения сопротивления образца в водяных парах в течение первых 1000 минут.

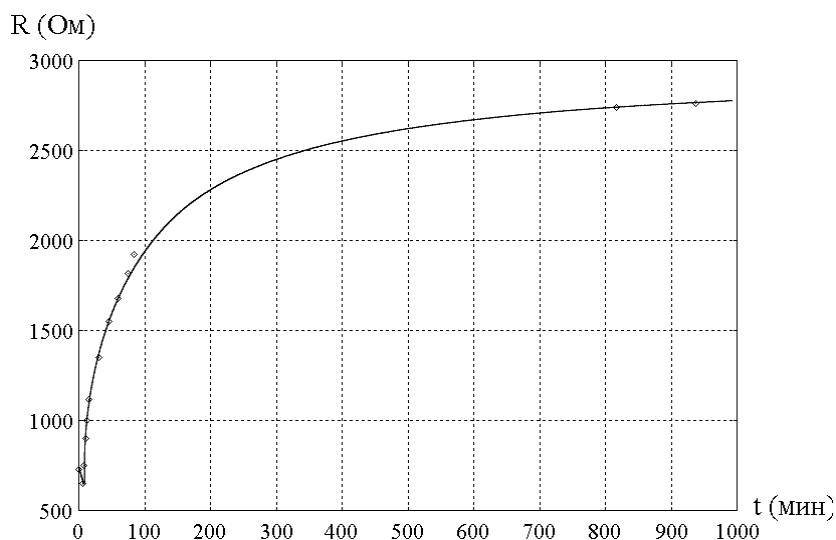


Рис.3. Зависимость сопротивления образцов от времени длительного воздействия водяных паров с давлением 1.2·10³ Па.

При увеличении времени воздействия водяных паров сопротивление образца продолжало увеличиваться, достигая значения примерно 35 кОм. Вышеописанная

термовакuumная обработка уменьшала сопротивление, но больше не приводила к первоначальному значению. Это означает, что при длительной обработке водяными парами, кроме физической адсорбции паров воды, произошло качественное изменение самого материала.

Для обнаружения качественных изменений, произошедших в материале, была изучена рентгенограмма последнего (рис.4). Как видно из нее, в материале произошли два основных изменения: 1) в нем появилось некоторое количество триоксида молибдена MoO_3 , 2) двуокись молибдена в какой-то мере закристаллизовалась. Принимая во внимание то, что MoO_2^* могло кристаллизироваться только при высоких температурах (MoO_2^* было под воздействием высокой температуры только во время термовакuumной обработки) и то, что кристаллизация должна была привести к уменьшению сопротивления, мы можем утверждать, что влияние водяных паров приводит к появлению MoO_3 в материале. Этот процесс может происходить с образованием известных температурно-нестабильных промежуточных оксидов типа Mo_9O_{26} , Mo_8O_{25} , Mo_4O_{11} , переход являющихся в MoO_3 .

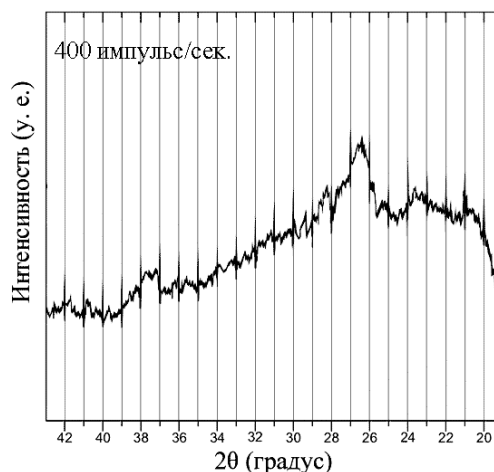


Рис.4. Рентгенограмма MoO_2^* после длительной обработки водяными парами.

Появление MoO_3 в материале объясняет повышение сопротивления образца, так как сопротивление MoO_3 намного больше.

4. Выводы

Основной причиной деградиционных явлений в образцах из наноразмерного аморфного порошка двуокиси молибдена MoO_2^* является водяной пар, находящийся в атмосфере.

Первая стадия деградации, являющаяся следствием кратковременного (не более 1

часа) воздействия водяных паров, обусловлена физической адсорбцией паров на поверхности частиц порошка. После удаления адсорбированных паров свойства материала восстанавливаются.

При длительном воздействии водяных паров происходят качественные изменения самого материала – в результате окислительных процессов в нем образуется фаза из триоксида молибдена. Последняя, в свою очередь, приводит к увеличению сопротивления образцов. Окислительный процесс необратим, поэтому восстановление исходного значения сопротивления образца невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Y.Shimizu, M.Egashira.** MRS Bulletin, **24**, 18 (1999).
2. **M.Pardo, G.Sberveglieri.** MRS Bulletin, **29**, 703 (2004).
3. **A.Markosyan, S.Grigoryan, R.Krmoyan.** “Semiconductor Micro- and Nanoelectronics”, Proceedings of the Fifth International Conference, Agveran, 2005, pp.94-97.
4. **T.Hubert.** MRS Bulletin, **24**, 49 (1999).

ԴԵԳՐԱԴԱՑԻՈՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՆԱՆՈՉԱՓ ԱՄՈՐՖ ՓՈՇՈՒՄ

Ա.Ս. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Հետազոտված է նոր նյութ՝ նանոչափ ամորֆ մոլիբդենի երկօքսիդի (MoO_2^*) փոշին: Վերը նշված նյութից պատրաստված նմուշներում դիտվել են դեգրադացիոն երևույթներ, որոնք ժամանակի ընթացքում փոխում են նմուշի դիմադրությունը: Հայտնաբերված է, որ այդ երևույթների հիմնական պատճառը մթնոլորտում առկա ջրային գոլորշիներն են:

DEGRADATION PHENOMENA IN NANOSIZE AMORPHOUS POWDER OF MOLYBDENUM DIOXIDE

A.S. MARKOSYAN

A new material – nanosize amorphous powder of molybdenum dioxide MoO_2 is investigated. The degradation phenomena which lead to the changes in the electrical resistance over time are observed for samples prepared from this material. The presence of water vapors in atmosphere is the main cause of this phenomenon.