

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК MoO_3 С АММИАКОМ

Л.Н. Бугерко, С.П. Говорина, В.Э. Суровая, А.М. Аникушина

При воздействии в течение 5 мин газообразного аммиака на пленки MoO_3 ($d = 8-130$ нм) обнаружено уменьшение оптической плотности при $\lambda = 350$ нм и $\lambda = 870$ нм, а также смещение края полосы поглощения пленок MoO_3 до $\lambda = 320$ нм. Дальнейшее взаимодействие пленок MoO_3 с аммиаком в течение 5 мин приводит к увеличению, а в течение 10 мин к уменьшению оптической плотности в диапазоне $\lambda = 400 \dots 1100$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм. Установлены кинетические закономерности и основные причины наблюдаемых эффектов. Предложен механизм превращения пленок MoO_3 включающий: формирование в процессе их приготовления центров $[(V_a)^{++} e]$ и $[(e (V_a)^{++})]$, диссоциацию аммиака при адсорбции, взаимодействие центров с атомами азота и водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов под действием различных энергетических факторов, представляет значительный интерес как для физики и химии твердого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. 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, 19-21]. MoO_3 применяется для получения молибдена (его сплавов и соединений), как составная часть керамических глин, глазури, эмалей, красителей. Его используют в качестве катализатора в органическом синтезе, при переработке нефти (крекинг, гидроочистка, реформинг), он добавляется в качестве присадки к моторным маслам. 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 [15]. Устройства на основе MoO_3 могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев [4,9,10,13], электрохромных зеркал или светоперепределяющих фильтров [4-6], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [5,17,18]. В настоящей работе представлены результаты исследований, направленные на выявление закономерностей изменения оптических свойств наноразмерных пленок ок-

сида молибдена (VI) в процессе воздействия аммиака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (8-130 нм) пленок MoO_3 на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [12,14,19-22]. 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 дистиллированной воде и сушили [12,14,19-22]. 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 [19-21]. Аммиак получали термическим разложением концентрированного гидроксида аммония, сушили и напускали в экспериментальную ячейку из стекла. Образцы помещали в экспериментальную ячейку и подвергали воздействию газообразного аммиака в течение 1-60 минут при температуре 298 К. Регистрацию эффектов до и после воздействия газообразного аммиака на образцы осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700».

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 ($d = 20-130$ 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 $T = 373-573$ К в течение $\tau = 140$ мин. полоса поглощения с максимумом $\lambda = 350$ нм практически полностью исчезала. Оптическую ширину запрещенной зоны пленок MoO_3 оценивали по формулам [22], используя спектры поглощения образцов, подвергнутых термической обработке. Установлено, что край полосы поглощения пленок MoO_3 находится при $\lambda \approx 320$ 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 ($d \approx 20-70$ 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. При толщине пленок MoO_3 $d \approx 70-90$ нм проявляется максимум поглощения при $\lambda \approx 500$ нм и при $\lambda > 750$ нм наблюдается увеличение поглощения. При толщине пленок MoO_3 в диапазоне $d \approx 90-120$ нм на спектрах поглощения проявляются два размытых максимума при $\lambda \approx 450$ нм и 700 нм. Появление полос погло-

щения и отражения в длинноволновой области спектра связано с наличием примесей, структурных и собственных дефектов и интерференцией [1-4, 6-12, 21].

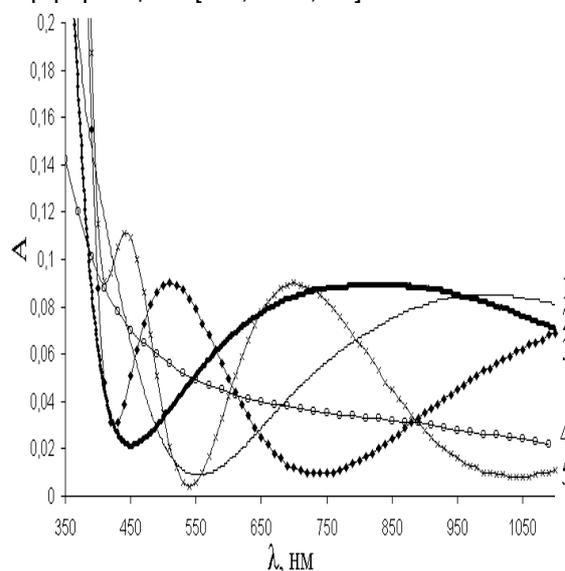


Рисунок 1. Спектры поглощения пленок оксида молибдена (VI) толщиной: 1) 51, 2) 40, 3) 90, 4) 10, 5) 122 нм

В результате воздействия газообразного аммиака на наноразмерные пленки MoO_3 разной толщины спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также предельные значения оптической плотности в максимумах полос поглощения после взаимодействия образцов с газообразным аммиаком зависят от первоначальной толщины пленок MoO_3 и времени их хранения в атмосфере аммиака. На рисунке 2 приведены спектры поглощения пленок MoO_3 толщиной $d = 26$ нм до и после взаимодействия с аммиаком. Видно, что в процессе взаимодействия с аммиаком (в течение пяти минут) значения оптической плотности в области края собственного поглощения пленок MoO_3 ($\lambda = 330-400$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм (центр 1)) уменьшаются. Это приводит к смещению края полосы поглощения пленок MoO_3 в коротковолновую область спектра. В длинноволновой области спектра также наблюдается уменьшение значений оптической плотности в интервале $\lambda = 400-1000$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм (центр 2).

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК MoO₃ С АММИАКОМ

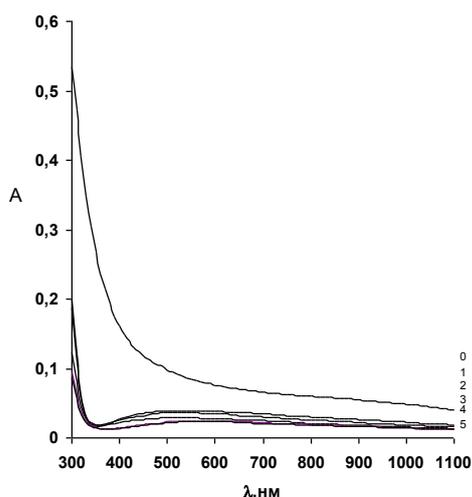


Рисунок 2. Спектры поглощения пленок MoO₃ до (0) и после взаимодействия с аммиаком. 1-1 мин, 2-2 мин, 3-3 мин, 4-4 мин, 5-5 мин

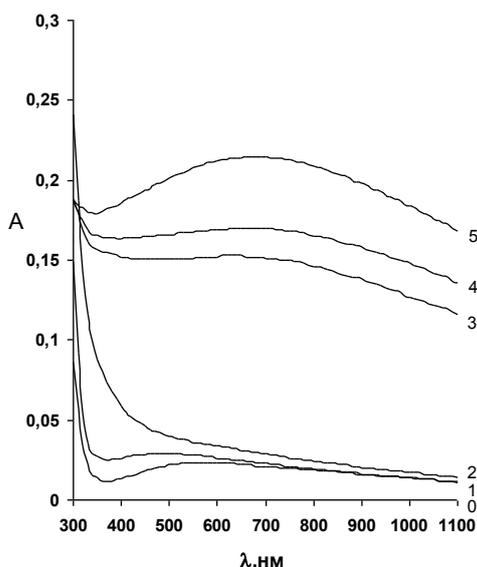


Рисунок 3. Спектры поглощения (предварительно активированных аммиаком в течение 5 мин) пленок MoO₃ до (0) и после взаимодействия с аммиаком: 1 - 1 мин, 2 - 2 мин, 3 - 3 мин, 4 - 4 мин, 5 - 5 мин

После предварительной в течение пяти минут активации в атмосфере аммиака пленок MoO₃ наблюдается последовательное увеличение значений оптической плотности в интервале $\lambda = 400 \dots 1100$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм (рисунок 3). Предварительная активация в течение 10 минут пленок MoO₃ в атмосфере аммиака приводит при дальнейшей обработке к последовательному уменьшению значений оптической плотности (рисунок 4). По мере увеличения толщины пленок MoO₃ при постоянном времени хранения их в атмосфере аммиака, наблюдается последова-

тельное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Предельные значения изменений оптической плотности при увеличении толщины пленок MoO₃ возрастают.

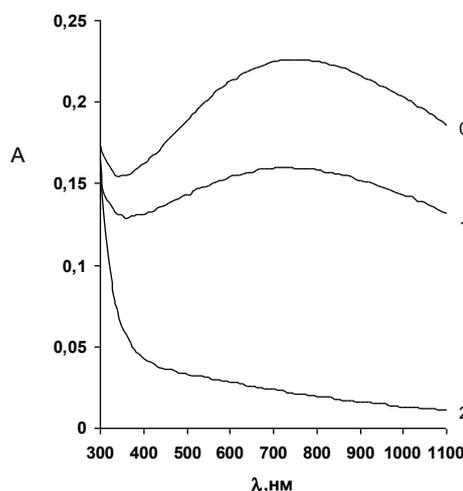


Рисунок 4. Спектры поглощения (предварительно активированных аммиаком в течение 10 мин) пленок MoO₃ до (0) и после взаимодействия с аммиаком. 1 - 1 мин, 2 - 2 мин

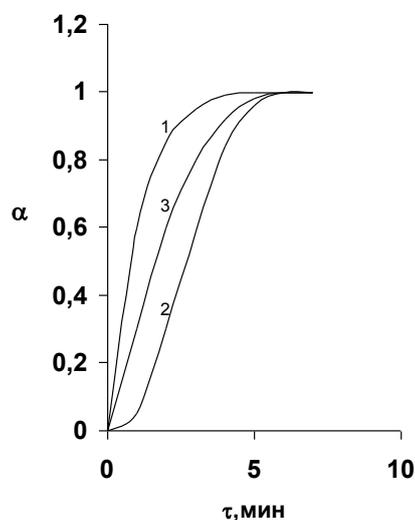


Рисунок 5. Зависимость степени превращения центра $[e \cdot Va^{2+} \cdot e]$ для пленки MoO₃ от времени предварительной активации в атмосфере аммиака: 1 - 0 мин, 2 - 5 мин, 3 - 10 мин

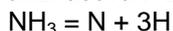
Для выяснения закономерностей протекания процесса превращения пленок оксида молибдена (VI) в атмосфере газообразного аммиака были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время обработки) по уравнению

$$\alpha = (A_{\text{обр.}} - A_1^1) / (A_2^1 - A_1^1),$$

где $A_{\text{обр.}}$ – оптическая плотность пленки MoO_3 , A_1^1 , A_2^1 – предельные значения оптической плотности пленки MoO_3 при $\lambda = 870$ нм до и после обработки в атмосфере газообразного аммиака соответственно) и построены (рисунок 5) кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ - время обработки) при $\lambda = 870$ нм.

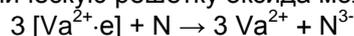
Было установлено, что степень превращения пленок MoO_3 зависит от их первоначальной толщины, времени предварительной активации и времени обработки в атмосфере аммиака. По мере увеличения времени обработки степень превращения пленок MoO_3 возрастает. На рисунке 5 приведены кинетические кривые степени превращения центра 2 пленок MoO_3 в зависимости от времени предварительной активации в атмосфере аммиака. Видно, что кинетические кривые степени превращения зависят от времени предварительной активации аммиаком пленки MoO_3 . По мере уменьшения толщины пленок MoO_3 (при постоянном времени обработки) степень превращения возрастает.

Известно [23, 24], что взаимодействие твердого тела с газовой средой связано с процессами химической адсорбции газов на его поверхности, формирования на поверхности сначала «зародышей», а после образования нескольких периодов решетки и переноса электронов и ионов разного знака в сформированном слое – нового вещества. В процессе химической адсорбции [24] частицы, находящиеся в адсорбированном состоянии, отличаются по своей природе от соответствующих молекул в газовой фазе, представляя собой не сами молекулы, а отдельные части этих молекул, которые ведут на поверхности самостоятельное существование. Мы предполагаем, что при химической адсорбции на поверхности триоксида молибдена молекулы газообразного аммиака диссоциируют на атомы азота и водорода

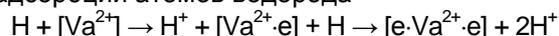


Ранее [8,19–21] и в настоящей работе установлено, что полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 350$ нм связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном $[(V_a)^{++} e]$ (центр 1), а полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 870$ нм связана с захватом анионной вакансией двух электронов $[e (V_a)^{++} e]$ (центр 2). Согласно [24] адсорбционная способность таких неорганических материалов на порядки выше адсорбционной способности материалов при отсутствии заряженных дефектов.

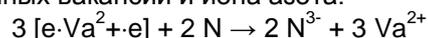
Уменьшение оптической плотности при $\lambda = 350$ нм и $\lambda = 870$ нм (рисунок 2) по нашему мнению происходит в результате расходования центров 1 и 2 на реакцию с адсорбированными атомами азота с образованием анионных вакансий и иона азота встраиваемого в кристаллическую решетку оксида молибдена



Создаваемая при этом избыточная концентрация анионных вакансий $((V_a)^{++})$ формирует на поверхности оксида молибдена положительный заряд, который способствует адсорбции атомов водорода



Увеличение концентрации $[e \cdot Va^{2+} \cdot e]$ центров должно вызвать и соответствующее увеличение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 400 \dots 1100$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм (рисунок 3). Дальнейшее уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 400 \dots 1100$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм (рисунок 4) связано с расходом центров 2 $([e (V_a)^{++} e])$ на реакцию с атомами азота с образованием анионных вакансий и иона азота:



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. // Изв. АН СССР. Сер. «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. Surovoy E. P., Borisova N. V., Titov I. V. // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338 - 341.
 13. Андреев В. Н., Никитин С. Е. // Физика тв. тела. 2001. Т. 43. № 4. С. 755 - 758.
 14. Суровой Э. П., Борисова Н. В. // Изв. ВУЗов «Химия и хим. технол.» 2007. Т. 50. № 12. С. 58 - 63.
 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 - 179.
 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. Борисова Н. В., Суровой Э. П., Титов И. В. // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16 - 21.
 20. Суровой Э. П., Борисова Н. В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 2120 - 2125.
 21. Суровой Э. П., Борисова Н. В. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 99 - 103.
 22. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 456 с.
 23. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир. 1976. – 400 с.
 24. Волькенштейн Ф. Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. – М.: Наука. 1972. – 399 с.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК WO_3 С АММИАКОМ

Л.Н. Бугерко, С.П. Говорина, Т.Ю. Кожухова, Т.М. Заиконникова

Методами оптической спектроскопии и гравиметрии установлено, что при взаимодействии наноразмерных пленок оксида вольфрама (VI) толщиной ($d = 2-180$ нм) с газообразным аммиаком обнаружено уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 300 - 450$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм и смещение края полосы поглощения пленок WO_3 до $\lambda = 320$ нм. Установлены кинетические закономерности и основные причины наблюдаемых эффектов. Предложен механизм превращения пленок WO_3 включающий: формирование в процессе их приготовления центров $[(V_a)^{2+} e]$, диссоциативную химическую адсорбцию аммиака, включающую взаимодействие центров $[(V_a)^{2+} e]$ с атомами азота.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка перспективных для науки и практики полифункциональных материалов, изучение их физико-химических свойств, выяснение корреляций между составом, структурой и свойствами соединений представляют значительный интерес для физики и химии твердого тела. В настоящее время значительное внимание исследователей и технологов различного профиля привлекают ультрадисперсные (наноразмерные) материалы [1 - 5]. Изучение закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов представляет интерес в связи с необходимостью создания прочного физико-химического фундамента наноструктурированного состояния вещества, которая будет служить надежной научной базой для получения новых функциональных материалов, обладающих полезными для практического использования свойствами. Оксид

вольфрама (VI) и системы на его основе благодаря комплексу положительных свойств могут найти применение в различных областях науки и техники [6 - 18]. В работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях оксида вольфрама (VI) различной толщины находящихся в контакте с газообразным аммиаком.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($d = 2-180$ нм) пленок оксида вольфрама (VI) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [17 - 20]. В качестве испарителя использовали молибденовые лодочки, толщиной $d = 3 \cdot 10^{-4}$ м. Оптимальное расстояние от лодочки-испарителя