

стимулирует движение ионов Bi^{3+} к внешней поверхности оксида.

Ионы кислорода (O^{2-}) в приповерхностной области оксида висмута (III) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области Bi_2O_3 появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии (V_K^{3+}), наличие которых облегчает перемещение катионов Bi^{3+} от металла к внешней поверхности формируемой системы $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ ВШШ 00-15-97368.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Польшиванный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 316 с.
2. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутосодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. – Екатеринбург: Уро РАН, 2000. – 527 с.
3. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: СО РАН, 2001. – 361 с.
4. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике. – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.
5. Краткая химическая энциклопедия. Т.1. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – 1263 с.
6. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
7. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир, 1975. – 399 с.
8. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. – М.: Metallurgy, 1969. – 448 с.
9. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Иностран. лит-ра, 1962. – 415 с.
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Metallurgy, 1965. – 429 с.
11. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
12. Surovoi E.P., Borisova N.V. // Journ. of Phys. Chemistry, 2009, V. 83, № 13, – P. 2302–2307.
13. Суровой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. – С. 307–313.
14. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. – С. 1539–1543.
15. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. – С. 74–78.
16. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. – С. 15–20.
17. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
18. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: Изд-во «Иностранная литература», 1962. – 558 с.
19. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
20. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 272 с.
21. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь. 1987. – 254 с.
22. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1972. – 399 с.
23. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 400 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ $\text{Bi} - \text{MoO}_3 - \text{Bi}$

В.Э. Суровая, Л.Н. Бугерко, С.В. Бин

При увеличении внешнего напряжения ($U = 2 - 10 \text{ В}$) различной полярности приложенного к системам $\text{Bi} - \text{MoO}_3 - \text{Bi}$ наблюдается возрастание тока. При постоянном внешнем напряжении наблюдается линейная зависимость тока от толщины пленок оксида молибдена (VI) в диапазоне (20 – 40 нм). В результате облучения образцов $\text{Bi} - \text{MoO}_3$ светом ($\lambda = 300 - 500 \text{ нм}$) обнаружено запасание энергии, а также фото-ЭДС отрицательного знака со стороны электрода из висмута. Измерена контактная разность потенциалов для пленок Bi , MoO_3 . Построена диаграмма энергетических зон систем $\text{Bi} - \text{MoO}_3$.

Ключевые слова: наноразмерные пленки висмута и оксида молибдена, гетеропереходы, диаграмма энергетических зон.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических свойств многослойных гетерогенных систем представляет интерес для физики и химии твер-

дого состояния [1 - 8]. Среди большого разнообразия неорганических систем особое место занимают системы на основе оксида молибдена (VI) [9 - 24]. MoO_3 применяется в качестве катализатора в органическом синте-

зе. Он используется в качестве исходного сырья для получения молибдена и его сплавов. Оксид молибдена (VI), нанесенный на различные носители (диоксид титана, кремнезем), вызывает фотостимулированную конверсию метана и метан-содержащих газовых смесей с достаточно высоким выходом метанола, формальдегида, CO, CO₂. Устройства на основе оксида молибдена (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев, электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров, сенсоров для контроля содержания оксидов азота в атмосфере. Основными регулирующими (регистрирующими) элементами в этих устройствах являются тонкие слои (пленки) оксида молибдена (VI). Известно, что оптические и электрофизические свойства тонких пленок различных материалов в значительной степени зависят от их толщины, условий получения, материала подложки. Отмеченная практическая ценность, а также отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на электрофизические свойства пленок оксида молибдена (VI) ставят правомерной и своевременной задачу комплексного исследования указанных свойств систем Bi – MoO₃ – Bi.

В работе представлены результаты исследований электрофизических свойств систем Bi–MoO₃ в зависимости от времени и температуры термической обработки, толщины индивидуальных слоев Bi и MoO₃, величины и полярности внешнего напряжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем последовательного нанесения слоев MoO₃ и Bi (и наоборот) толщиной (3–120 нм) на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59) используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Подложками служили стекла от фотопластинки. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами висмута, оксида молибдена (III) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [16].

Для измерения тока в системе Bi – MoO₃ – Bi на стеклянную подложку, через маску с зазором 0,2 мм методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) наносили элект-

роды из висмута толщиной ~ 120 нм. Размер зазора между электродами контролировался при помощи микроскопа. Через маску поверх электродов наносилась пленка MoO₃ толщиной (20 – 40 нм). На рис. 1 представлена структура систем Bi – MoO₃ – Bi [4]. В качестве материала испарителя для MoO₃ использовали молибденовую пластинку. Электроды из висмута наносили на стеклянные подложки используя в качестве испарителя пластину из тантала, толщиной 0,3 мм.

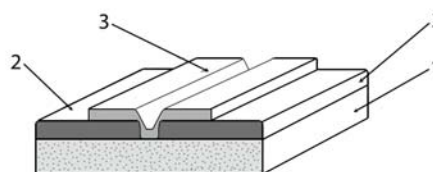


Рисунок 1. Структура системы Bi – MoO₃ – Bi на подложке: 1 – подложка (стекло, фторопласт); 2 – пленочные электроды (висмут); 3 – пленка MoO₃.

Измерения фото-ЭДС (U_{ϕ}), кривые релаксации темнового и фототока измеряли в высоком вакууме на экспериментальном комплексе «Электрофизика».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что независимо от величины и полярности внешнего напряжения, толщины пленок MoO₃ на кинетических кривых темнового тока при подаче внешнего напряжения в диапазоне $U = 2 - 10$ В наблюдаются три участка: резкое увеличение тока до определенного значения, участок спада тока до постоянного значения и стационарный участок.

На рис. 2 в качестве примера представлены кинетические кривые релаксации темнового тока системы Bi – MoO₃ – Bi, нанесенной на стеклянную подложку, в зависимости от величины внешнего напряжения. Видно, что в результате воздействия внешнего напряжения запасания энергии электрического поля в наноразмерной пленке оксида молибдена (VI) не наблюдается (после выключения внешнего напряжения ток релаксирует до нулевого значения). Причем по мере увеличения внешнего напряжения при постоянной толщине пленки оксида молибдена (VI) наблюдается возрастание темнового тока.

При тщательном экранировании одного из электродов из висмута измерили фото-электрические отклики в системах Bi – MoO₃ в диапазоне $\lambda = 300 - 500$ нм.

На рисунке 4 в качестве примера представлены кинетические кривые релаксации фототока для системы Bi – MoO₃ в зависимо-

сти от величины внешнего электрического поля. Видно, что по мере увеличения внешнего поля фототок возрастает.

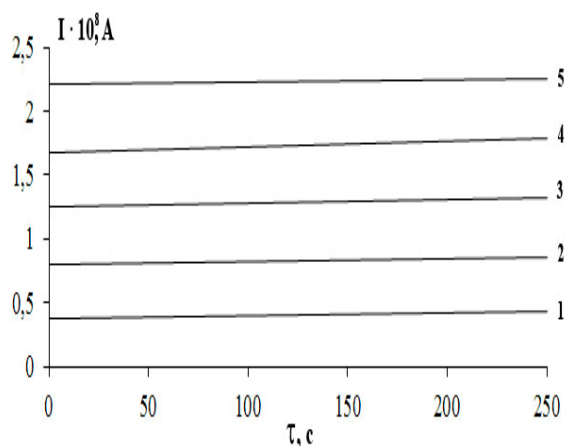


Рисунок 2. Зависимость темного тока в системе Bi – MoO₃ – Bi от напряжения (U): 1 – 2 В, 2 – 4 В, 3 – 6 В, 4 – 8 В, 5 – 10 В.

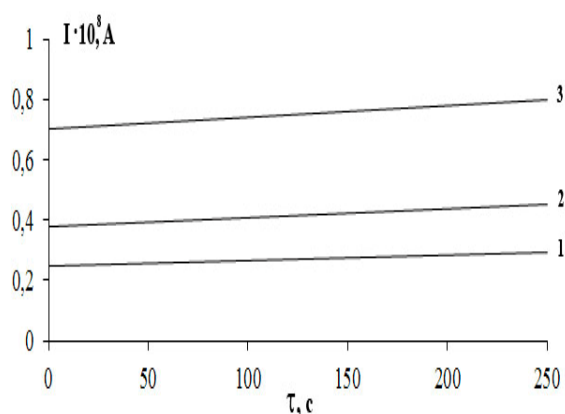


Рисунок 3. Зависимость темного тока в системе Bi – MoO₃ – Bi от толщины (d) пленки MoO₃: 1 – 23 нм, 2 – 26 нм, 3 – 40 нм.

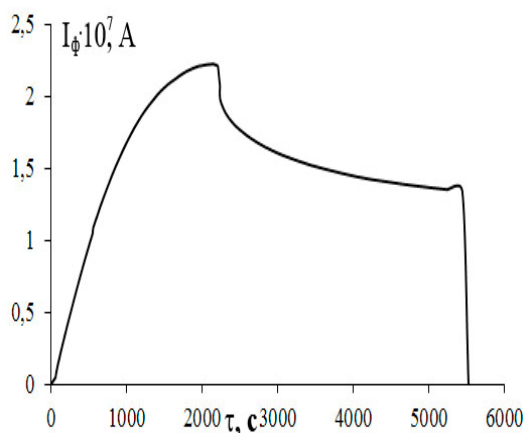


Рисунок 4. Кинетическая кривая релаксации фототока для системы Bi – MoO₃ – Bi образец №6, $d(MoO_3) = 51$ нм (внешнее напряжение $U=2$ В) 1 – нарастание фототока; 2 – прекращение подачи света; 3 – выключение внешнего напряжения.

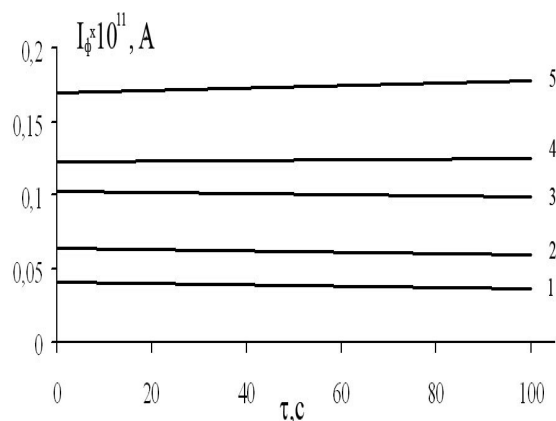


Рисунок 5. Зависимость фототока в системе Bi – MoO₃ от величины внешнего напряжения (U): 1 – 2 В, 2 – 4 В, 3 – 6 В, 4 – 8 В, 5 – 10 В.

При увеличении толщины пленок MoO₃ наблюдается линейное возрастание темного тока (рисунок 3).

Для выяснения энергетического строения контактов оксида молибдена (VI) с висмутом и причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом оптических свойств MoO₃ при тщательном экранировании одного из электродов из висмута была измерена фотоЭДС (U_{ϕ}) для гетеросистем Bi – MoO₃ – Bi.

В результате измерений U_{ϕ} , в диапазоне $\lambda = 300 - 500$ нм, было установлено, что в процессе облучения светом формируется U_{ϕ} , отрицательного знака со стороны электрода из висмута. Формирование U_{ϕ} для гетеросистем Bi – MoO₃ прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела.

Измерение КРП между пленочными образцами оксида молибдена (VI) и относительным платиновым электродом проводили в широком интервале давлений ($P = 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^5$ Па) и температур (293-550 К). В таблице приведены значения КРП ($V_{КРП}$) порошка, таблетки и пленки оксида молибдена (VI) относительно платинового электрода в зависимости от условий измерения и предварительной тепловой обработки образцов в вакууме.

Для образцов оксида молибдена (VI) установлено незначительное уменьшение КРП при понижении давления в измерительной ячейке. Предварительный прогрев образцов MoO₃ в вакууме при 550 К приводит к уменьшению значений КРП. Мы полагаем, что наблюдаемые с понижением давления в ячейке и после предварительного прогрева образцов изменения КРП связаны с десорбцией адсорбированных на поверхности исследуемых образцов газов. На рисунке 6 показаны изменения термоэлектронных работ выхода об-

разцов оксида молибдена (VI) после предварительной тепловой обработки при $T = 550\text{ K}$ в течение 180 мин.

Таблица 1

Контактная разность потенциалов между образцами MoO_3 и электродом сравнения из платины

Образец	$V_{\text{КРП}}, \text{В}$		
	$P = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$	$P = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$	$P = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^*$
$^1\text{MoO}_3$	+0,72	+0,70	+0,68
$^2\text{MoO}_3$	+0,73	+0,71	+0,68
$^3\text{MoO}_3$	+0,72	+0,71	+0,66
^1Bi	+0,8	+0,8	+0,21
$^2\text{Bi}_2\text{O}_3$	+0,31	+0,28	+0,21

* После предварительной тепловой обработки при $T = 550\text{ K}$ в течение 180 мин.

$^1\text{MoO}_3$ – порошок, $^2\text{MoO}_3$ – таблетка, $^3\text{MoO}_3$ – пленка на стекле.

^1Bi – пленки толщиной ($d=92\text{ нм}$),

$^2\text{Bi}_2\text{O}_3$ – образцы получены путем нанесения пленок висмута ($d=92\text{ нм}$) и их последующего полного окисления в атмосферных условиях при $T = 550\text{ K}$.

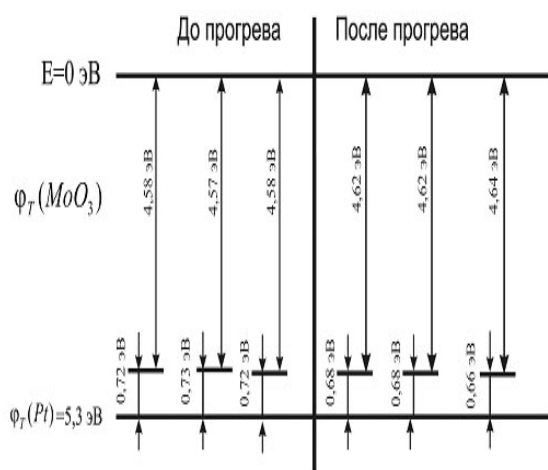


Рисунок 6. Значения термоэлектронных работ выхода образцов оксида молибдена (VI) ($\phi_T(\text{MoO}_3)$) до и после тепловой обработки при 550 K.

Из рисунка видно, что значения КРП между оксидом молибдена (VI) и электродом сравнения из платины при понижении давления в измерительной ячейке и после предварительной тепловой обработки образцов в высоком вакууме возрастают.

Обнаруженные эффекты прямо свидетельствуют о формировании на границе контактов висмута с оксидом молибдена (VI) двойного электрического слоя, обусловленного несоответствием работ выхода электронов из контактирующих партнеров.

Для построения диаграммы энергетических зон контактов оксида молибдена (VI) с

висмутом и выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом оптических свойств MoO_3 в разных спектральных областях были измерены U_ϕ для гетеросистем $\text{Bi} - \text{MoO}_3$ и значения КРП между MoO_3 , Bi (табл. 1) и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы ($P = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$), высокого вакуума ($P = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$) и после предварительного прогрева образцов при $T = 550\text{ K}$ в течение 180 мин. Эти данные свидетельствуют о том, что на границе контактов оксида молибдена (VI) с висмутом, наличие двойного электрического слоя, обусловленного несоответствием работ выхода электронов из контактирующих партнеров.

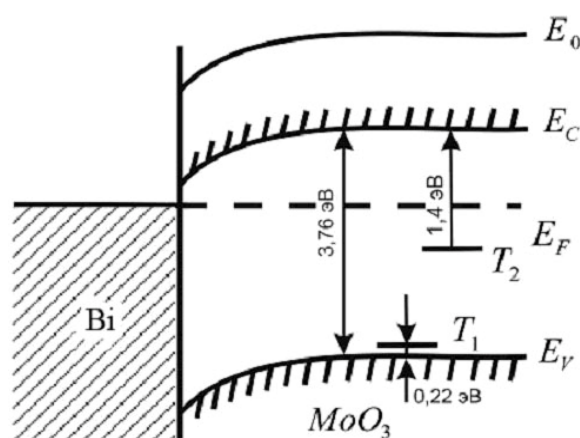


Рисунок 7. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $\text{Bi} - \text{MoO}_3$ E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, T_1 , T_2 – уровни центров захвата.

Представленные в таблице работы выхода MoO_3 и Bi свидетельствует о возможности при формировании плотного контакта и установлении в системе $\text{Bi} - \text{MoO}_3 - \text{Bi}$ состояния термодинамического равновесия потока электронов из висмута в оксид молибдена (VI). Формирование U_ϕ для гетеросистем $\text{Bi} - \text{MoO}_3$ прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела. При создании контакта оксида молибдена (VI) с висмутом в результате электронных переходов приконтактный слой MoO_3 заряжается отрицательно. Диаграмма энергетических зон гетеросистем $\text{Bi} - \text{MoO}_3$, при построении которой использованы результаты исследований спектрального распределения I_ϕ , КРП, приведена на рис. 7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные

структурно-организованные системы. Новосибирск: Наука, 1991. 138 с.

2. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярун О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл - полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.

3. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенситизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.

4. Стриха В.И., Бузанева Е.В. // Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. М.: Радио и связь, 1987. 254 с.

5. Халманн М. // Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа. М.: Мир, 1986. 578 с.

6. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308-1313.

7. Surovoi E.P., Borisova N.V. // Journ. of Phys. Chemistry, 2009, V. 83, № 13, P. 2302-2307.

8. Суровой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307.-313

9. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во Московского ун-та, 1974. 364 с.

10. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.

11. Васью А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наукова думка, 1977. 172 с.

12. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я. //

Электрохимия. 1982. Т. 18. № 11. С. 1538-1541.

13. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Наука, 1986. 176 с.

14. Лусис А.Р., Клеперис Я.Я. // Электрохимия. 1992. Т. 28. Вып. 10. С. 1450-1455.

15. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск: Наука, Сибирское отд-е. 1979. 336 с.

16. Школьник А.Л. Оптические свойства MoO₃ // Известия АН СССР. Серия «Физика». 1967. Т. 31. № 12. С. 2050-2051.

17. Tubbs M.R. // Brit. J. Appl. Phys. 1964. V. 15. P. 181-198.

18. Arnoldussen Thomas C. // J. Electrochem. Sol.: Solid-State Science and Technology. 1976. V. 123. P. 527-531.

19. Раманс Г.М. Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1987. 143 с.

20. Maosong Tong, Guorui Dai. // J. of Materials Science. 2001. V. 36. P. 2535-2538.

21. Андреев В.Н., Никитин С.Е. // Физика тв. тела. 2001. Т. 43. № 4. С. 755-758.

22. Порай - Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 232 с.

23. Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.H. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 1856-1860.

24. Гончаров И.Б., Фиалко У.Ф. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1610-1617.

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЗИДЕ ТАЛЛИЯ

Л.И. Шурыгина, А.И. Мохов, С.М. Сирик

Предварительная обработка $TiN_3(A)$ светом ($\lambda = 365$ нм, $I > 1 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹) в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) при $T = 293$ К приводит к появлению новой длинноволновой области спектральной чувствительности. Продукты фотолиза $TiN_3(A)$ – таллий и азот образуются на поверхности образцов в стехиометрическом соотношении. Определены топография и кинетика накопления фотолитического таллия и оценены эффективные константы скорости фотолиза азиды таллия. В результате измерений контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик, фото-ЭДС, фототока установлено, что при фотолизе азиды таллия формируются микрогетерогенные системы $TiN_3(A)$ – Tl (продукт фотолиза). Предложена модель фотолиза $TiN_3(A)$, включающая стадии генерации, рекомбинации и перераспределения неравновесных носителей заряда в контактном поле, образования конечных продуктов фотолиза.

Ключевые слова: азид таллия, фотолиз, микрогетеросистемы.

ВВЕДЕНИЕ

Систематические исследования автокаталитического и сенситизирующего влияния твердофазных продуктов на фотолиз неорганических азидов [1-4], а также параллельное изучение фотолиза и электрофизических свойств искусственно сформированных систем «азид – металл» [5-14] позволили существенно продвинуться в направлении понимания механизма фотолиза неорганиче-

ских азидов при глубоких степенях превращения.

В настоящем сообщении представлены результаты исследований кинетических и спектральных закономерностей фотолиза азиды таллия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид таллия марки А ($TiN_3(A)$) [1, 2, 10] синтезировали методом двухструйной кри-