

медь / С.В. Бин, // Материаловедение. 2007. № 4. С. 23-29.

16. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майсела, Р. Гленга. Т. 1. – М.: Советское радио, 1977. – 664 с.

17. Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В. Формирование систем «медь – оксид меди (I)» в процессе термической обработки пленок меди / Н.В. Борисова, // Материаловедение. – 2006. – №7. – С. 16–20.

18. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 592 с.

19. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Кинетические закономерности влияния продуктов

на фотолиз азидов свинца // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663.

20. Бин, С.В. Термо - и фотостимулированные превращения в наноразмерных пленках оксида вольфрама (VI), свинца и системах на их основе: Автореф. дис. канд. хим. наук. Кемерово: КемГУ, 2011. 23 с.

21. Суровой Э.П., И.В. Титов, Бугерко Л.Н. Исследование состояния поверхности азидов свинца, серебра и таллия в процессе фотолиза методом КРП // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15-20.

22. Волькенштейн, Ф.Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. М.: Наука. – 1972. 399 с.

МОДИФИКАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВИСМУТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

Суровая В.Э., Бугерко Л.Н.

В процессе облучения светом $\lambda = 360$ нм, $I = 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ наноразмерных пленок висмута толщиной ($d = 3 - 55$ нм) в атмосферных условиях при $T = 293$ К, образуется оксид висмута (III). В зависимости от толщины образцов кинетические кривые степени фотохимического превращения описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, кубического и логарифмического законов. Предложена модель, включающая стадии адсорбции кислорода, генерации, рекомбинации и перераспределения неравновесных носителей заряда в контактном поле систем $Vi - Vi_2O_3$, диффузии катионных вакансий и формирования Vi_2O_3 .

Ключевые слова: наноразмерные пленки висмута, оксид висмута (III), облучение, диаграмма энергетических зон.

ВВЕДЕНИЕ

Висмутовые покрытия имеют большое значение для производства так называемых «автоматных сталей», особенно нержавеющей, и очень облегчает их обработку резанием на станках-автоматах. Одним из важнейших направлений применения висмута является производство полупроводниковых материалов для термоэлектрических приборов, полупроводниковых холодильников суперпроцессоров, самозаряжающихся гальванических и высокоэнергетических элементов, способных использоваться при высоких рабочих температурах. Малое сечение захвата висмутом тепловых нейтронов и значительная способность к растворению урана вкуче со значительной температурой кипения и невысокой агрессивностью к конструкционным материалам позволяют использовать висмут в гомогенных атомных реакторах. Сплавы на основе висмута характеризуются ферромагнитными свойствами ввиду чего, идут на изготовление мощных постоянных магнитов. Оксид висмута (III) используют для окраши-

вания стекла и в производстве покрытий, поглощающих ультрафиолетовое и инфракрасное излучение [1 – 4].

Однако в атмосферных условиях при контакте с окружающей средой висмут подвергается атмосферной коррозии.

Выяснение закономерностей фотостимулированных превращений наноразмерных пленок висмута представляют 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.

В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов протекающих в наноразмерных слоях висмута толщиной ($d = 3 - 55$ нм), при облучении их светом $\lambda = 360$ нм интенсивностью $I = 7 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ в атмосферных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (3 – 55 нм) пленок висмута на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Подложками служили предварительно очищенные стекла от фотопластинок (ГОСТ 9284 – 59) [5 - 12, 14]. Толщину пленок висмута определяли микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

Образцы экспонировали при температуре 293 К в атмосферных условиях. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термозлемента РТ-0589.

Регистрацию эффектов до и после световой обработки образцов осуществляли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами.

Измерения фото-ЭДС (U_ϕ) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) [13]. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами висмута, оксида висмута (III) и электродом сравнения из платины измеряли в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование оптического поглощения в твердом теле позволяет выяснить энергетику и природу электронных переходов, происходящих под действием света, в частности, получить информацию о создании в изучаемых объектах свободных зарядов (электронов и дырок проводимости).

Оптическая плотность, отражательная способность и масса наноразмерных пленок висмута, нанесенных на стеклянные подложки, до, в процессе и после воздействия света $\lambda = 360$ нм интенсивностью ($I = 7 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹) в атмосферных условиях при $T = 293$ К значительно изменяются. Установлено, что спектры поглощения и отражения, масса образцов зависят от первоначальной толщины пленок висмута, длины волны и времени облучения. При $\lambda = 320$ нм наблюдается изобестическая точка. Наряду с

уменьшением в интервале $\lambda = 320 - 1100$ нм и увеличением в интервале $\lambda \leq 320$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества (рис.1).

Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 387$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 3,2$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида висмута (III) [6, 15].

Поэтому, было сделано предположение, что при облучении пленок висмута основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид висмута (III).

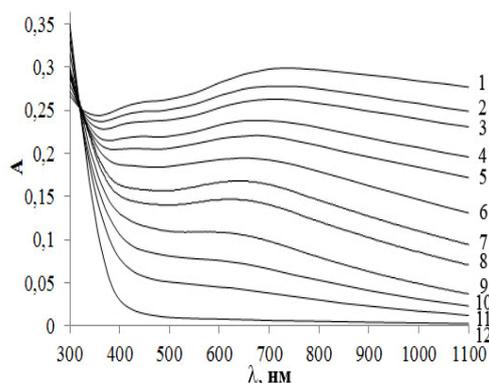


Рисунок 1 – Спектры поглощения пленки висмута толщиной 26 нм до (1) и после облучения светом $\lambda = 360$ нм и интенсивности $I = 7 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ в течение: 2 – 9 мин, 3 – 15 мин, 4 – 30 мин, 5 – 40 мин, 6 – 60 мин, 7 – 85 мин, 8 – 100 мин, 9 – 160 мин, 10 – 185 мин, 11 – 230 мин, 12 – 370 мин.

При увеличении толщины пленок висмута (при постоянной интенсивности падающего света) наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок висмута разной толщины до и после облучения образцов светом $\lambda = 360$ нм были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$.

$$\alpha = (A_{\text{Bi}}^1 - A_{\text{обр.}}^1) / (A_{\text{Bi}}^1 - A_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^1),$$

где A_{Bi}^1 , $A_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^1$ – предельные значения оптической плотности пленок висмута и оксида висмута (III) при $\lambda = 800$ нм; $A_{\text{обр.}}$ – значение оптической плотности образца.

Степень фотохимического превращения пленок висмута зависит от первоначальной

толщины образцов и времени облучения. Установлено, что с уменьшением толщины пленок висмута наблюдается увеличение скорости процесса взаимодействия висмута с кислородом окружающей среды. Кроме того, при сопоставлении кривых $\alpha = f(\tau)$ установлено, что степень превращения пленок висмута облучаемых светом $\lambda = 360$ нм значительно больше, чем при термической обработке при $T = 293$ К

Зависимость изменения резонансной частоты резонатора (Δf) от присоединенной массы (Δm) выражается уравнением Зауэрбрея:

$$\Delta f = \Delta m \cdot f_0^2 / N \cdot \rho_k \cdot S,$$

где N – частотный коэффициент резонатора, ρ_k – плотность кварца, S – площадь поверхности кристалла, на которую нанесено покрытие, f_0 – собственная частота вибрации кварцевого резонатора.

Из этой формулы следует, что приращение массы (Δm) может регистрироваться с тем же разрешением, что и изменение частоты (Δf) резонатора. Тогда степень превращения:

$$\alpha = \Delta f_1 / \Delta f_2,$$

$\Delta f_1 = f_{II} - f_T$, $\Delta f_2 = f_{II} - f_K$, где f_{II} – частота резонатора с нанесенной пленкой висмута, f_T – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой висмута в процессе облучения светом $\lambda = 360$ нм, f_K – частота резонатора с нанесенной пленкой висмута, подвергнутой 100 % превращению в конечный продукт – Bi_2O_3 .

При сопоставлении масс оксида висмута (III), определенных методом кварцевого микровзвешивания при облучении светом $\lambda = 360$ нм, при условии полного окисления пленок висмута различной толщины, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления



установлено их удовлетворительное совпадение (таблица 1).

Данный факт является дополнительным свидетельством того, что в процессе облучения светом ($\lambda = 360$ нм, $I = 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹) пленок висмута образуется слой оксида висмута (III).

На рисунке 2 представлена зависимости степени фотохимического превращения наноразмерных пленок висмута от толщины, рассчитанные по результатам гравиметрических исследований методом кварцевого микровзвешивания и измерений спектров поглощения и отражения пленок висмута в процессе облучении светом $\lambda = 360$ нм.

Таблица 1 – Сопоставление теоретических (Δf_T) и экспериментальных ($\Delta f_{\text{Э}}$) значений приращения частот резонатора с пленками висмута, подвергнутых облучению светом $\lambda = 360$ нм при интенсивности $I = 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ при 100 % превращении в конечный продукт – Bi_2O_3

d, нм	$\Delta f_{\text{Э}}$, Гц	Δf_T , Гц
3	10	9,7
5	13	12,8
19	67	66,9
33	113	113,4
44	138	138,2
51	169	168,7
55	175	175,3

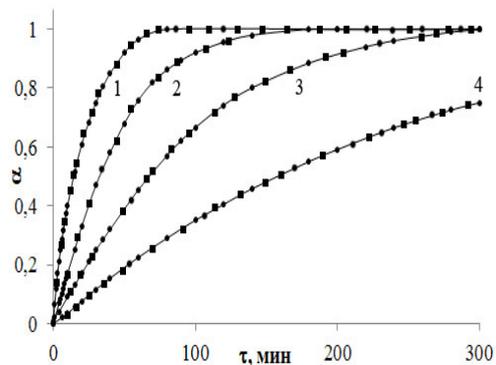


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения от толщины пленок висмута: 1 – 3 нм, 2 – 16 нм, 3 – 20 нм, 4 – 34 нм ($\lambda = 360$ нм, интенсивность $I = 7 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹).

- – метод кварцевого микровзвешивания,
- – спектрофотометрический метод.

Видно, что кинетические кривые степени фотохимического превращения наноразмерных пленок висмута в процессе облучения светом $\lambda = 360$ нм, рассчитанные по результатам гравиметрических исследований, методом кварцевого микровзвешивания и измерений спектров поглощения и отражения образцов, спектрофотометрическим методом – совпадают.

В зависимости от первоначальной толщины пленок висмута кинетические кривые степени фотохимического превращения удовлетворительно описываются в рамках (рисунок 3) линейного ($\alpha = K\tau + A$), обратного логарифмического ($K/\alpha = B - \lg\tau$), кубического ($\alpha^3 = K\tau + B$) и логарифмического ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$) законов, где K – константа скорости формирования оксида висмута (III), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия.

P. 2302–2307.

8. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307-313.

9. Surovoi E.P., Bugerko L.N., Surovaya V.E. Kinetic Patterns of the Interaction between Ammonia and Nanoscale Films of Bismuth // Journal of Physical Chemistry A, 2013. V. 87. № 6. - P. 1009-1014.

10. Суrowой Э.П., Сухорукова А.А., Бин С.В. Закономерности формирования наноразмерных систем кобальт-оксид кобальта // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. №. 4. С. 436-441.

11. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Борисова Н.В., Суrowая В.Э., Рамазанова Г.О. Закономерности фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках MoO_3 // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2105 – 2109.

12. Surovoi E.P., Bugerko L.N., Surovaya V.E. Thermally Stimulated Transformations in Nanosized Bi– MoO_3

Systems // Journal of Physical Chemistry A, 2013. V. 87. № 5. - P. 826-831.

13. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. – С. 74–78.

14. Суrowой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Исследование состояния поверхности азидов свинца, серебра и таллия в процессе фотолиза методом КРП / Материаловедение. 2005. № 7. – С. 15 – 20.

15. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: ИЛ, 1962. – 558 с.

16. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Иностран. лит-ра, 1962. – 415 с.

17. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 429 с.

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

ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСИСТЕМ $\text{In} - \text{MoO}_3$ И $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$

Рамазанова Г.О., Сирик С.М.

Методом контактной разности потенциалов исследованы процессы термического превращения наноразмерных пленок In , In_2O_3 и MoO_3 разной толщины в атмосферных условиях ($1 \cdot 10^5$ Па) и в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па). Измерена контактная разность потенциалов для пленок In , In_2O_3 и фото-ЭДС систем $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$, $\text{In} - \text{MoO}_3$. Построены диаграммы энергетических зон гетеросистем $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{In} - \text{MoO}_3$.

Ключевые слова: наноразмерные пленки, гетеросистемы $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{In} - \text{MoO}_3$, диаграмма энергетических зон

Исследование многослойных гетерогенных систем представляет интерес для физики и химии твердого состояния [1-3]. Особое место занимают системы на основе оксида молибдена (VI) [4-10]. MoO_3 применяется в качестве катализатора в органическом синтезе. 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. В настоящей работе представлены результаты измерений контактной разности потенциалов между относительным электродом из платины и пленками In , In_2O_3 и MoO_3 разной толщины в атмосферных условиях и в вакууме до и после термической обработки образцов, а также фотоЭДС для систем $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{In} - \text{MoO}_3$.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения пленок In и MoO_3

толщиной (5-60 нм) на подложки из кварца и стекла (ГОСТ 9284 – 59) используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками индия, оксида индия (III), оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины измеряли на экспериментальном комплексе, используя модифицированный метод Кельвина [11]. Измерения фото-ЭДС (U_ϕ) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 [12]. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термозлемента РТ-0589.

В таблице 1 приведены значения КРП для индия и оксида индия (III) в атмосферных условиях и в вакууме до и после тепловой обработки. Из таблицы видно, что КРП для образцов индия и оксида индия (III) практически