

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ PbO – Pb

Э.П. Суровой, С.В. Бин, С.М. Сирик

Методом оптической спектроскопии установлено, что в результате облучения светом в диапазоне $\lambda = 360 - 750$ нм и интенсивности $I = 1,8 \cdot 10^{15} - 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ в течение $\tau = 1 - 160$ минут в атмосферных условиях оксид свинца сформированный в процессе получения наноразмерных пленок свинца ($d = 10 - 140$ нм) восстанавливается. Измерена контактная разность потенциалов для пленок Pb, PbO и фото-ЭДС систем Pb – PbO. Предложена модель, включающая стадии генерации и перераспределения неравновесных носителей заряда в контактном поле систем Pb – PbO, формирования продуктов фотолиза оксида свинца.

ВВЕДЕНИЕ

Свинец благодаря комплексу положительных свойств (пластичность, низкая температура плавления, коррозионная стойкость и др.) широко применяется в различных областях науки, техники, промышленности [1-4]. Тонкие свинцовые слои, «просветленные» оксидом, могут применяться для изготовления теплоотражающих покрытий [5]. Создание контактов свинца со светочувствительными материалами приводит к изменению их фоточувствительности [6, 7]. Однако свинец в атмосферных условиях термодинамически неустойчив [1-3, 8, 9]. Расширение областей применения свинца выдвигает новые научно-технические задачи, поднимает требования к свойствам изделий из свинца и его сплавов [4-12]. В работе представлены результаты исследований природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных системах Pb-PbO в зависимости от времени воздействия, интенсивности и спектрального состава падающего света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения пленок свинца толщиной $d=10 - 140$ нм на стеклянные подложки, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [13 – 19]. Подложки 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 [13 – 19]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 – 1100 нм. Толщину пленок свинца и оксида свинца (II) определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (ин-

терференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы (Δm) на единицу поверхности кварцевого резонатора толщиной $h=0,1$ мм после нанесения на нее пленки свинца. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне $\pm 0,1$ К составляет $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$ г/см². 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 термоэлемента РТ-0589. Регистрацию эффектов до и после воздействия света осуществляли спектрофотометрическим и гравиметрическим методами. Измерения фото-ЭДС (U_{ϕ}) систем Pb – PbO проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [20]. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами свинца, оксида свинца (II) и электродом сравнения из платины измеряли в интервале давлений $P=1 \cdot 10^{-5} - 1,3 \cdot 10^5$ Па, используя модифицированный метод Кельвина [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе результатов исследований оптических свойств наноразмерных пленок свинца, нанесенных на стеклянные подложки, до и после воздействия света различной интенсивности ($I = 1,8 \cdot 10^{15} - 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹) и спектрального состава ($\lambda = 300 - 750$ нм) в атмосферных условиях было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до облучения существенно зависят от их толщины. На рисунке 1 приве-

дены спектры отражения пленок свинца разной толщины в диапазоне ($d = 10 \dots 140$ нм).

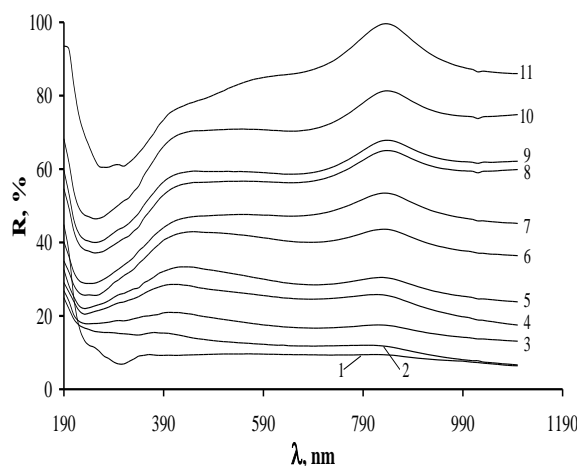


Рисунок 1. Спектры отражения пленок свинца различной толщины: 1 – 10; 2 – 17; 3 – 25; 4 – 36; 5 – 45; 6 – 58; 7 – 67; 8 – 80; 9 – 85; 10 – 115; 11 – 140 нм

Видно, что на спектрах отражения для всех исследованных образцов можно выделить характерные для свинца полосы (в частности – максимум отражения при $\lambda \approx 410$ нм) [12, 16, 17, 22, 23]. По мере уменьшения толщины пленок свинца на спектральных кривых отражения и поглощения постепенно перестают проявляться характерные для свинца полосы. Для пленок свинца толщиной ($d < 10$ нм) наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне $\lambda = 300 \dots 1100$ нм.

Коэффициент отражения (R) светового потока, падающего по нормали к плоской поверхности твердого тела из вакуума (воздуха), равен [22, 23]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

где n и k – коэффициенты преломления и поглощения.

Коэффициенты поглощения, преломления и, как следствие, коэффициент отражения зависят от длины волны падающего света [22, 23]. Для химически чистого свинца при $\lambda = 589$ нм $n = 2,01$, $k = 3,48$ [22], а $R = 0,62$. Из спектров отражения пленок свинца было установлено, что этому значению коэффициента отражения соответствуют пленки свинца толщиной более 85 нм.

Из уравнения следует, что если в определенном спектральном диапазоне твердое тело не поглощает свет, то коэффициент отражения будет зависеть только от значения

показателя преломления. Основным продуктом, который при термическом испарении свинца в вакууме образуется на его поверхности, является оксид свинца (II) [16, 17]. Коэффициент преломления оксида свинца (II) в зависимости от модификации составляет $2,535 \dots 2,71$ [3]. Коэффициент отражения PbO должен составить величину $\approx 0,19 \dots 0,21$ (19...21 %). Таким образом, по мере уменьшения толщины оптические свойства пленок свинца все в большей степени (при толщине пленки менее 10 нм практически полностью) определяются наличием пленок PbO на их поверхности.

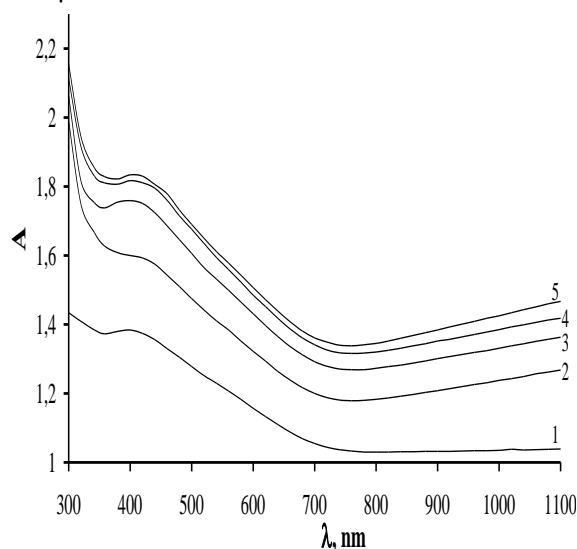


Рисунок 2. Спектры поглощения пленки Pb толщиной 60 нм до (1) и после облучения светом $\lambda = 405$ нм и интенсивности $I = 5 \times 10^{15}$ квант \times $\text{см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$ в течение: 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5) мин

В результате воздействия света при температуре 293 К оптические свойства пленок свинца разной толщины претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок свинца, спектрального состава и интенсивности падающего света, времени облучения. На рисунке 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок свинца толщиной $d = 60$ нм до и после облучения светом из области края собственного поглощения оксида свинца. Видно, что в процессе воздействия света наблюдается увеличение оптической плотности во всем исследованном диапазоне длин волн. При увеличении толщины пленок свинца (при постоянной интенсивности падающего света) наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем ис-

следованном спектральном диапазоне. По мере увеличения интенсивности падающего света (при одинаковой исходной толщине пленок свинца) имеет место возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения длины волны падающего света (при одинаковой исходной толщине пленок свинца и равных интенсивностях падающего света) наблюдается уменьшение эффектов изменения оптической плотности. Длинноволновый порог светового облучения, при котором наблюдается изменение оптической плотности образцов составляет $\lambda = 620$ нм.

Для выяснения закономерностей фотостимулированных превращений пленок свинца (используя результаты измерений спектров поглощения и отражения пленок свинца разной толщины до и после облучения образцов светом различного спектрального состава и разной интенсивности) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ [16, 17]. Оптическая плотность пленки свинца ($A_{обр.}$) при определенном времени облучения будет складываться из оптической плотности, связанной с наличием слоя свинца (A_{Pb}) и оксида свинца (II) (A_{PbO}):

$$A_{обр.} = A_{Pb} + A_{PbO}.$$

На основании анализа полученных в работе спектров поглощения и отражения пленок свинца и PbO для построения кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ был выбран диапазон длин волн $\lambda = 400 \dots 900$ нм, в котором пленки свинца имеют значительное поглощение, а поглощением PbO можно пренебречь. Если обозначить через α степень фотохимического превращения пленок оксида свинца (II) в свинец, то при длине волны ($\lambda = 750$ нм), соответствующей спектральной области, в пределах которой свинец поглощает, а оксид свинца (II) практически не поглощает свет [12, 16, 17], текущие оптические плотности пленок свинца (A_{Pb}) и оксида свинца (A_{PbO}) можно представить в следующем виде:

$$A_{Pb} = A_{Pb}^1 (1 - \alpha),$$

$$A_{PbO} = A_{PbO}^1 \alpha,$$

где A_{Pb}^1 , A_{PbO}^1 – предельные значения оптической плотности пленок свинца и оксида свинца (II) при $\lambda = 750$ нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени фотохимического превращения пленки оксида свинца (II) в свинец:

$$\alpha = (A_{Pb}^1 - A_{обр.}) / (A_{Pb}^1 - A_{PbO}^1).$$

Учитывая [22, 23], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения, претерпевает зеркальное отражение, рассеяние,

поглощение и пропускание для расчета истинного вызванного поглощением света в веществе значения оптической плотности воспользовались уравнением [16, 17]:

$$A_{обр.} = A + \lg(1 - R).$$

Было установлено, что степень фотохимического превращения пленки оксида свинца (II) в свинец зависит от первоначальной толщины, времени облучения, длины волны и интенсивности падающего света.

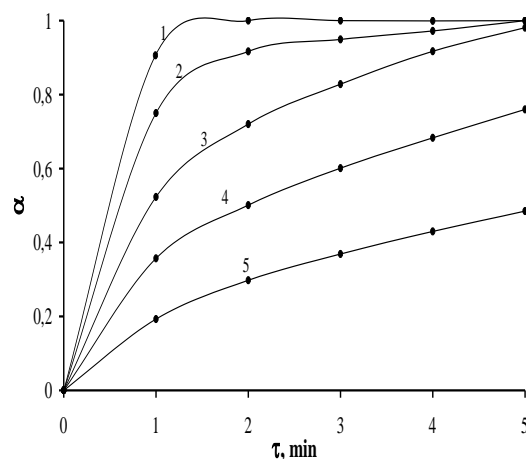


Рисунок 3. Зависимость степени фотохимического превращения оксида свинца (II) в свинец от толщины пленок свинца при облучении светом $\lambda = 405$ нм и интенсивности $I = 5 \times 10^{15}$ квант \times см $^{-2}$ \times с $^{-1}$: 1 – 20 нм; 2 – 35 нм; 3 – 50 нм; 4 – 60 нм; 5 – 80 нм

Таблица

Контактная разность потенциалов между пленками свинца, оксида свинца (II) и относительным электродом из платины при $T = 293$ К

Образец	КРП, В		
	Давление, Па		
	$P = 1 \cdot 10^5$	$P = 1 \cdot 10^{-5}$	$P = 1 \cdot 10^{-5} *$
Pb ¹⁾	+1,32	+1,31	+0,71
Pb ²⁾	+1,31	+1,30	+0,70
PbO ³⁾	+0,73	+0,71	+0,70

¹⁾ Пленка свинца ($d = 220$ нм) на стекле получена путем термического испарения в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

²⁾ Пленка свинца ($d = 73$ нм) на стекле получена путем термического испарения в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

³⁾ Пленка PbO получена путем нанесения пленки свинца (73 нм) и последующего полного окисления в атмосферных условиях при $T = 550$ К.

* После предварительной тепловой обработки при $T = 550$ К в течение 180 мин.

При увеличении времени облучения степень превращения возрастает (рисунки 3, 4). Увеличение толщины пленки свинца (при постоянной длине волны и интенсивности па-

дающего света) приводит к уменьшению степени превращения (рисунок 3). По мере увеличения интенсивности падающего света в диапазоне $I = 1,8 \cdot 10^{15} - 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ (при постоянной длине волны падающего света и толщины пленки свинца) степень превращения возрастает.

Напряженность электрического поля на границе контакта Pb – PbO может составить ~ 10⁶ – 10⁷ В/см. Знак U_ф со стороны оксида свинца – положительный. Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [7, 14-20]. На рисунке 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта Pb – PbO, при построении которой использованы результаты измерений КРП (таблица), U_ф, спектров поглощения и отражения пленок Pb и PbO. При воздействии света из области собственного поглощения оксида свинца имеет место генерация электрон-дырочных пар в оксиде свинца (рисунок 4, переход 1)

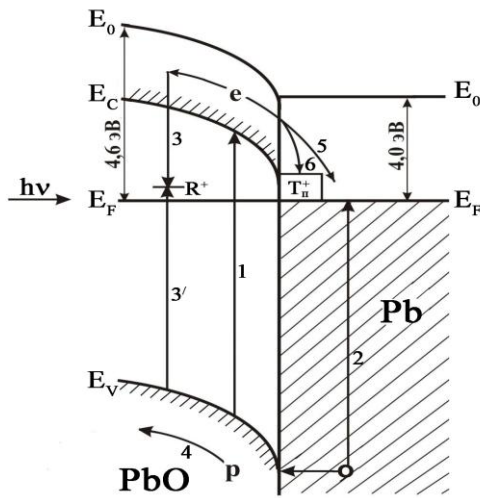
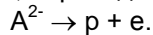
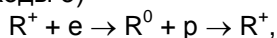


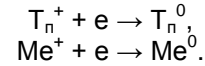
Рисунок 4. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы Pb – PbO. E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_f – уровень Ферми, E₀ – уровень вакуума

Генерированные в области пространственного заряда оксида свинца неравновесные носители заряда рекомбинируют (рисунок 4, переходы 3)

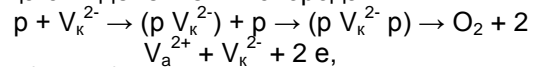


где R⁺ – центр рекомбинации, а также перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода оксида свинца

и наличия собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) (T_n⁺), на границе Pb – PbO, с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости оксида свинца на уровни T_n⁺ или непосредственно в металл (Me⁺) (рисунок 4, переходы 5, 6)

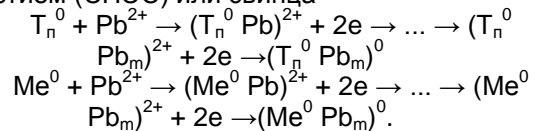


Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону оксида свинца (рисунок 4, переход 2). Дырки захватываются собственными дефектами оксида свинца с выделением кислорода:

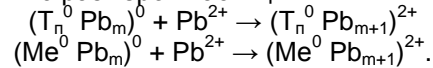


где V_a²⁺ и V_k²⁻ – анионная и катионная вакансии.

При фотолизе оксида свинца одновременно с выделением кислорода образуется и фотолитический свинец. Формирование фотолитического свинца, по нашему мнению, происходит на границе контакта Pb – PbO с участием (СПЭС) или свинца



При этом формируется U_ф положительного знака со стороны оксида свинца (II), которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц.



При воздействии на системы Pb – PbO света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону оксида свинца (рисунок 4, переход 2), что приводит к появлению фотоэлектрической чувствительности (U_ф) в длинноволновой области спектра. Обнаруженный незначительный эффект восстановления оксида свинца (II) в длинноволновой области спектра согласуются с изложенным. Действительно, формируется U_ф положительного знака со стороны оксида свинца (II), энергетическое положение длинноволнового порога U_ф для систем Pb – PbO удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода дырок из свинца в валентную зону оксида свинца (II) (рисунок 4, переход 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
2. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление ме-

- таллов и сплавов. – М.: Металлургия. 1965. – 429 с.
3. Краткая химическая энциклопедия. Т.1. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – 1263 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. Спиридонов А.В. // Строительные материалы. 1998. № 7. С. 4-6.
 6. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
 7. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физич. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663-668.
 8. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. – М.: Мир. 1969. – 392 с.
 9. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия. 1969. – 448 с.
 10. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии. Диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир. 1975. – 399 с.
 11. Метфессель, С. Тонкие пленки, их изготовление и измерение. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 272 с.
 12. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука. 1983. – 239 с.
 13. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977., Т. 1. – 664 с.
 14. Борисова Н.В., Суrowой Э.П. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 6. С. 13-18.
 15. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Материаловедение. 2008. № 9. С. 34-39.
 16. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 104-108.
 17. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 11. С. 4-10.
 18. Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338-341.
 19. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 2120-2125.
 20. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74-78.
 21. Суrowой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15-20.
 22. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 272 с.
 23. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЯХ WO_3

Э.П. Суrowой, С.В. Бин, В.П. Морозов

Облучение пленок WO_3 ($d = 7-160$ нм) светом ($\lambda = 320$ нм, $I = (1,5 - 7) \cdot 10^{15}$ квант $см^{-2} \cdot с^{-1}$) наряду со смещением края полосы поглощения в коротковолновую область спектра приводит к формированию полосы поглощения при $\lambda = 850$ нм. Установлен край полосы собственного поглощения пленок WO_3 ($\lambda = 320$ нм). Степень превращения пленок WO_3 при увеличении интенсивности падающего света и времени облучения (1-140 мин.), а также при уменьшении толщины пленок в атмосферных условиях – возрастает. Предложен механизм фотохимического превращения пленок WO_3 , включающий: генерацию электрон-дырочных пар, рекомбинацию части неравновесных носителей заряда, формирование центров $[(e(V_a))^{++} e]$, выделение продуктов фотолиза.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов под действием энергетических факторов, представляет интерес как для физики и химии твердого состояния, так и в связи с необходимостью разработки рекомендаций по применению реальных систем при различных внешних воздействиях [1-3]. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид вольф-

рама (VI). Оксид вольфрама (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [4-17]. WO_3 используют как исходный материал для получения вольфрама, его сплавов и других соединений. Его применяют в качестве катализатора при переработке нефти (крекинг, гидрогенизация), как составную часть керамических глин, глазурей, эмалей, красителей. Устройства на основе оксида вольфрама (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных