

10. Клявинь Я.К., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р. // Физика и химия стеклообразующих систем. 1976. № 4. С. 141.

11. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Фотостимулированные изменения в спектрах наноразмерных пленок  $WO_3$  // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1539.

12. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Коррозия наноразмерных пленок свинца // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 11. С. 4.

13. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др. Закономерности формирования твердофаз-

ного продукта фотолиза гетеросистем азид свинца -металл// Материаловедение. 2002. № 9. С. 27.

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.

Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. и др. Влияние предварительной активации на оптические свойства наноразмерных слоев  $WO_3$  // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 188.

14. Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456 с.

УДК 620.22:621:539.3

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Pb – PbO и Pb – $WO_3$

С.В. Бин, А.И. Мохов

*Измерена контактная разность потенциалов до и после предварительного прогрева ( $T = 550$  K) наноразмерных пленок свинца, оксидов свинца (II) и вольфрама (VI) при различных внешних условиях ( $P = 1 \cdot 10^5, 1 \cdot 10^{-5}$  Па;  $T = 293$  K). Проведены измерения фото-ЭДС систем Pb – PbO, Pb -  $WO_3$ . Построены диаграммы энергетических зон систем Pb – PbO, Pb -  $WO_3$ .*

*Ключевые слова: свинец, оксиды свинца (II) и вольфрама (VI), наноразмерные пленки, гетеросистемы.*

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей процессов, протекающих в гетерогенных системах под действием различных энергетических факторов, представляют для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [1-8]. Постановка подобных исследований с гетерогенными наноразмерными системами, наряду с их технической актуальностью [1–4, 9], может быть полезным инструментом для выяснения механизма процессов превращений в твердых телах [6-8]. Свинец, оксид вольфрама (VI) и материалы на их основе благодаря комплексу положительных свойств широко применяются в различных областях науки, техники, промышленности и, как следствие, привлекают внимание исследователей различного профиля [1-24]. Оксид вольфрама (VI) используют как исходный материал для получения вольфрама, его сплавов и других соединений. Устройства на основе оксида вольфрама (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев, светоперераспределяющих фильтров или электрохромных зеркал [2, 7, 10, 11], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [7]. Свинец в качестве конструкционного материала применяется в целях радиационной защиты, для изготовления обечаек и плакирующих покры-

тий химических аппаратов, защитных покрытий кабелей и электродов аккумуляторов [13, 18]. Однако свинец в атмосферных условиях термодинамически неустойчив [13]. Упругость диссоциации оксида свинца (II) при  $T \geq 423$  K достаточно низка ( $\sim 3,1 \cdot 10^{-36}$  кПа) и поэтому при контакте с окружающей средой свинец подвергается атмосферной коррозии [13]. Оксид свинца применяют в производстве стекол с высоким показателем преломления, а тонкие свинцовые слои, «просветленные» оксидом, могут применяться для изготовления теплоотражающих покрытий [14]. Создание контактов свинца со светочувствительными материалами приводит к изменению фоточувствительности последних [19].

В настоящей работе представлены результаты фотоэлектрических исследований наноразмерных систем Pb – PbO и Pb –  $WO_3$ , направленных на выяснение природы границ раздела между контактирующими материалами и построение диаграмм энергетических зон исследуемых гетеросистем.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких слоев Pb (5-135 нм) и  $WO_3$  (7-160 нм) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный

пост «ВУП-5М». Двухслойные системы Pb-WO<sub>3</sub> готовили путем последовательного нанесения слоев WO<sub>3</sub> на слой Pb (предварительно нанесенный на подложку из стекла). Системы Pb-PbO готовили путем последовательного нанесения слоев Pb на слой PbO (предварительно нанесенный на подложку из стекла). Свинцовые электроды толщиной ~ 120 нм методом термического испарения в вакууме наносили через маску с зазором 0,2 мм. Размер зазора между электродами контролировался при помощи микроскопа. В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из молибдена толщиной  $d = 3 \cdot 10^{-4}$  м. Подложками служили стекла от фотопластинок, которые подвергали предварительной обработке в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, промывали в дистиллированной воде и сушили [4, 5, 8, 16]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне  $\lambda = 300-1100$  нм. Толщину пленок WO<sub>3</sub> и Pb определяли спектрофотометрическим, эллипсометрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [4, 5, 8]. Измерения фотоЭДС ( $U_{\text{ф}}$ ) проводили на высоковакуумном экспериментальном комплексе, включающем электрометрический вольтметр В7-30 [20]. В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра использовали монохроматоры МДР-2 и SPM-2, светофильтры. Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками свинца, оксидов свинца (II), вольфрама (VI) и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [21].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения при воздействии света [22] были измерены  $U_{\text{ф}}$  (рис.1) систем Pb – PbO и КРП.

Из анализа результатов измерений КРП (табл. 1) и  $U_{\text{ф}}$  было установлено, что в области контакта Pb – PbO (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает двойной электрический слой.

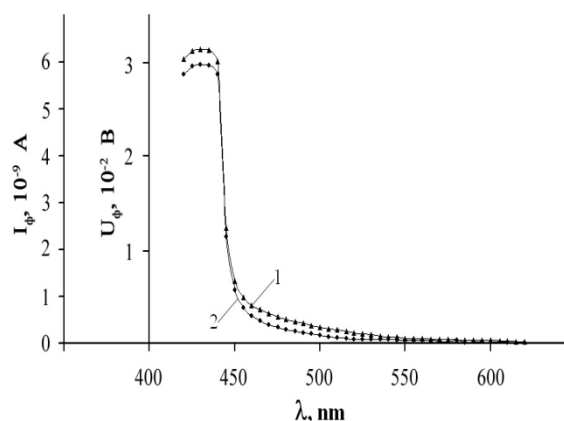


Рисунок 1 – Спектральное распределение фототока ( $I_{\text{ф}}$  кривая 1) и фото-ЭДС ( $U_{\text{ф}}$  кривая 2) систем Pb – PbO при интенсивности падающего света  $I = 2,7 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>

Таблица 1 - Контактная разность потенциалов ( $V_{\text{КРП}}$ ) между образцами WO<sub>3</sub>, Pb, PbO и электродом сравнения из платины

Образец	$V_{\text{КРП}}$ , В		
	Давление, Па		
	$P = 1 \cdot 10^5$	$P = 1 \cdot 10^{-5}$	$P = 1 \cdot 10^{-5}^*$
Pb <sup>1)</sup>	+1,32	+1,31	+0,71
Pb <sup>2)</sup>	+1,31	+1,30	+0,70
Pb <sup>3)</sup>	+1,32	+1,31	+0,71
PbO <sup>4)</sup>	+0,73	+0,71	+0,70
PbO <sup>5)</sup>	+0,72	+0,71	+0,71
WO <sub>3</sub>	-0,46	-0,48	-0,57

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

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

<sup>3)</sup> Пленка свинца ( $d = 220$  нм) на платиновой пластине получена путем термического испарения в вакууме  $2 \cdot 10^{-3}$  Па.

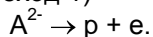
<sup>4)</sup> Пленка PbO получена путем нанесения пленки свинца (73 нм) и последующего полного окисления в атмосферных условиях при  $T = 550$  К.

<sup>5)</sup> Пленка PbO получена путем нанесения пленки свинца (220 нм) и последующего полного окисления в атмосферных условиях при  $T = 550$  К.

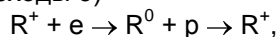
\* После предварительной тепловой обработки при  $T = 550\text{ K}$  в течение 180 мин.

Напряженность электрического поля на границе контакта Pb – PbO может составить  $\sim 10^6 - 10^7\text{ В/см}$ . Знак  $U_\phi$  со стороны оксида свинца – положительный. Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [21-23]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания реакции восстановления оксида свинца на поверхности свинца по сравнению с восстановлением индивидуального PbO в атмосферных условиях. На рис. 2 приведена диаграмма энергетических зон контакта Pb – PbO, при построении которой использованы результаты измерений КРП (табл. 1),  $U_\phi$  (рис. 1), спектров поглощения и отражения пленок Pb и PbO [13, 22].

При воздействии света из области собственного поглощения оксида свинца имеет место генерация электрон-дырочных пар в оксиде свинца (рис. 2, переход 1)

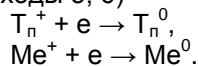


Генерированные в области пространственного заряда оксида свинца неравновесные носители заряда рекомбинируют (рис. 2, переходы 3)

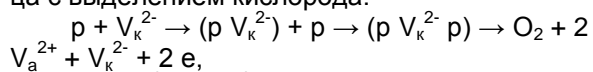


где  $R^+$  – центр рекомбинации,

а также перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода оксида свинца, 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 ( $Me^+$ ) (рис. 2, переходы 5, 6)



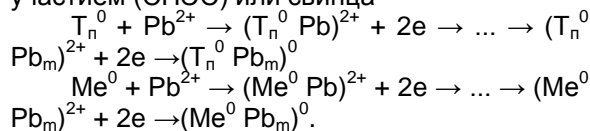
Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону оксида свинца (рис. 2, переход 2). Дырки захватываются собственными дефектами оксида свинца с выделением кислорода:



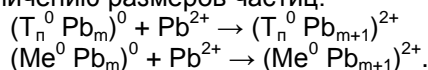
где  $V_a^{2+}$  и  $V_k^{2-}$  – анионная и катионная вакансии.

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  $U_\phi$  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 (рис. 2, переход 2), что приводит к появлению фотоэлектрической чувствительности ( $U_\phi$ ) в длинноволновой области спектра. Обнаруженный незначительный эффект восстановления оксида свинца (II) в длинноволновой области спектра согласуются с изложенным. Действительно, формируется  $U_\phi$  положительного знака со стороны оксида свинца (II), энергетическое положение длинноволнового порога  $U_\phi$  для систем Pb – PbO удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода дырок из свинца в валентную зону оксида свинца (II) (рис. 2, переход 2).

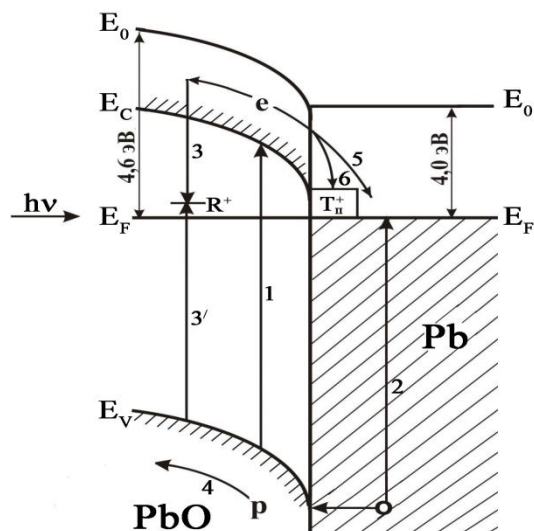


Рисунок 2 - Диаграмма энергетических зон гетеросистемы Pb – PbO.  $E_v$  – уровень потолка валентной зоны,  $E_c$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_f$  – уровень Ферми,  $E_0$  – уровень вакуума

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом (Pb) оптических свойств  $WO_3$  [3, 20] в разных спектральных областях были измерены величина и знак  $U_\phi$  для систем Pb- $WO_3$ , КРП между  $WO_3$ , Pb и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы ( $P = 1 \cdot 10^5$  Па) и высокого вакуума ( $P = 1 \cdot 10^{-5}$  Па). Видно (табл. 1), что значения КРП между оксидом вольфрама (VI) и электродом сравнения из платины при понижении давления в измерительной ячейке возрастают. Наблюдаемое отличие в значениях работ выхода  $WO_3$  и Pb свидетельствует о возможности при формировании плотного контакта и установлении в системе Pb- $WO_3$  состояния термодинамического равновесия результирующего потока электронов из свинца в оксид вольфрама (VI). В результате измерений  $U_\phi$  (рис. 3) для систем Pb- $WO_3$  в диапазоне  $\lambda = 300-1100$  нм было установлено, что в процессе облучения светом формируется  $U_\phi$  положительного потенциала со стороны слоя  $WO_3$ . Формирование  $U_\phi$  для гетеросистем Pb- $WO_3$  прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела.

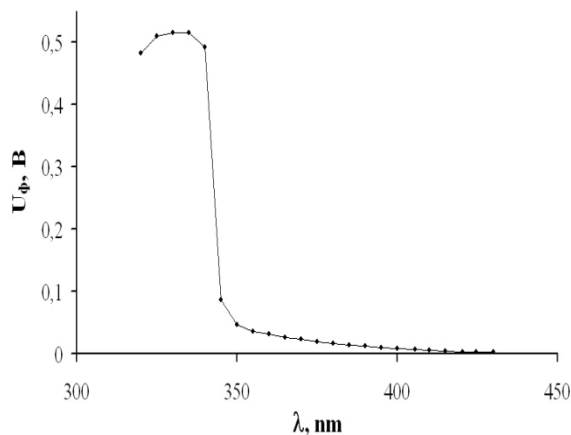


Рисунок 3 – Спектральное распределение фото-ЭДС ( $U_\phi$ ) системы Pb –  $WO_3$  при интенсивности падающего света  $I = 2,7 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Из анализа результатов измерений  $U_\phi$  и КРП было установлено, что при создании контакта оксида вольфрама (VI) со свинцом в результате электронных переходов (со стороны  $WO_3$ ) образуется обогащенный электронами антизапорный слой. Диаграмма энергетических зон систем Pb- $WO_3$ , при построении которой использованы результаты измерений спектров поглощения и отражения [3, 8], спектрального распределения  $U_\phi$ , КРП

(табл. 1), данные о сродстве к электрону [24] представлена на рис. 4.

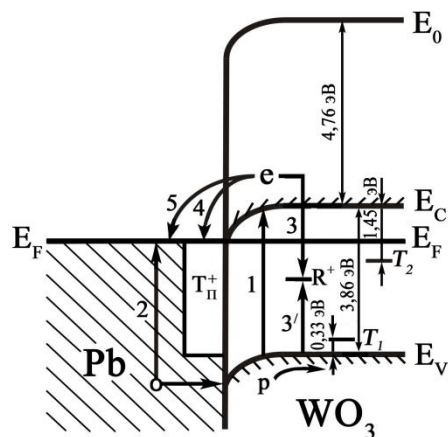


Рисунок 4 – Диаграмма энергетических зон систем Pb –  $WO_3$ .  $E_V$  – уровень потолка валентной зоны,  $E_C$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_F$  – уровень Ферми,  $E_0$  – уровень вакуума,  $T_1$ ,  $T_2$  – центры захвата электронов

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит. 2009. – 414 с.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы // Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит. 2010. – 456 с.
3. Суrowой Э.П., Бин С.В. Термические превращения в наноразмерных системах Pb -  $WO_3$  // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 337-343.
4. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702-709.
5. Суrowой Э.П., Еремеева Г.О. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. №. 7. С. 819-824.
6. Раманс, Г.М. Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена // Электрохромизм. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1987. С. 143.
7. Maosong, Tong.  $WO_3$  thin film prepared by PECVD technique and its gas sensing properties to  $NO_2$  / Tong Maosong, Dai Guorui // J. Materials Science. 2001. V. 36. P. 2535.
8. Суrowой Э.П., Бин С.В., Мохов А.И. и др. Влияние предварительной активации на оптические свойства наноразмерных слоев  $WO_3$  // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 188.
9. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. 336 с.

10. Гуревич, Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Изд-во «Наука», 1986. 176 с.
11. Лусис, А.Р. Электрохромные зеркала – твердотельные ионные устройства / А.Р. Лусис, Я.Я. Клеперис // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – Вып. 10. – С. 1450-1455.
12. Полянский Н.Г. Свинец. М.: Наука, 1986. 357 с.
13. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Коррозия наноразмерных пленок свинца // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 11. С. 4.
14. Спиридонов А.В. // Строительные материалы. 1998. № 7. С. 4.
15. Бин, С.В. Исследование релаксации тока в наноразмерных системах медь - оксид вольфрама (VI) – медь / С.В. Бин, Н.В. Борисова, Э.П. Суровой, И.В. Титов // Материаловедение. 2007. № 4. С. 23-29.
16. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. Т. 1. – М.: Советское радио, 1977. – 664 с.
17. Борисова, Н.В. Формирование систем «медь – оксид меди (I)» в процессе термической обработки пленок меди / Н.В. Борисова, Э.П. Суровой, И.В. Титов // 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 азид 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. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Восстановление наноразмерных слоев оксида свинца под действием света // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 11. С. 1-6.
23. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл - полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.
24. Haranahali A.R., Holloway P.H. // J. Electronic Mater. 1981. V. 10. № 1. P. 141.

УДК 620.22:621:539.3

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ КОБАЛЬТА

Э.П. Суровой, А.А. Сухорукова, С. М. Сирик

*В результате термической обработки в интервале температур 473-773 К в атмосферных условиях толщина, масса, спектры поглощения и отражения наноразмерных пленок кобальта ( $d=1-40$  нм) значительно изменяются. Изменения спектров поглощения, толщины и массы пленок кобальта связаны с формированием на их поверхности оксида кобальта (II). Кинетические кривые степени превращения в зависимости от первоначальной толщины пленок кобальта и температуры термообработки удовлетворительно описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, кубического и логарифмического законов.*

*Ключевые слова: кобальт, оксид кобальта (II), наноразмерные пленки.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в различных областях науки и техники широкое применение находят ультратонкие металлические пленки и многослойные пленочные структуры наноразмерной толщиной. Это обусловлено тем, что указанные объекты обладают рядом уникальных свойств, нехарактерных для материалов в массивном состоянии, что вызывает большой интерес к ним со стороны как ис-

следователей, так и разработчиков аппаратуры [1-5]. Для наноразмерных пленок неорганических материалов характерно снижение энергии активации, а следовательно повышение химической активности.

Кобальт благодаря комплексу положительных свойств (легирующий металл, высокая температура плавления (1768 К), и высокая температура кипения (3143 К), а также кобальт является ферромагнетиком с точкой