

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Cu – Cu₂O

Суровой Э.П., Борисова Н.В., Кожухова Т.Ю.

В результате измерений фотоЭДС для систем Cu – Cu₂O, контактной разности потенциалов между относительным электродом из платины и пленками Cu и Cu₂O разной толщины в атмосферных условиях (1·10⁵ Па), в вакууме (1·10⁻⁵ Па) до и после термической обработки образцов были построены диаграммы энергетических зон систем Cu – Cu₂O о определен поверхностный потенциал у Cu₂O.

Ключевые слова: наноразмерные пленки меди, оксида меди (I), переходы металл-полупроводник, диаграмма энергетических зон.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря комплексу положительных свойств металлы нашли широкое применение в различных областях науки, техники, промышленности. Они используются в качестве конструкционных материалов [1-11]. Металлы применяются в интегральной электронике [1-6]. Тонкие металлические слои, «просветленные» оксидами металлов, применяются для изготовления теплоотражающих покрытий [7]. Создание контактов их со светочувствительными материалами приводит к изменению их фоточувствительности [8-11]. Однако металлическое состояние для большинства металлов в атмосферных условиях термодинамически неустойчиво. При контактировании с окружающей средой металлы подвергаются атмосферной коррозии.

Среди важнейших металлов для современной промышленности особое место занимает медь. Медь относится к группе полублагородных металлов, которые имеют положительное значение свободной энергии при протекании реакции ионизации только в отсутствие кислорода [2]. Расширение областей применения меди выдвигает новые научно-технические задачи, поднимает требования к свойствам медных изделий. Изучение природы и закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в меди и на ее поверхности, представляется необходимым как для решения группы научных задач, в частности, выяснения степени общности процессов, протекающих на границе между металлом, оксидом и окружающей атмосферой, так и в связи с необходимостью разработки принципиально новых материалов для полупроводниковой микроэлектроники, катализа стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды.

В настоящей работе представлены результаты цикла исследований, направленного на выяснение природы процессов, протекающих в условиях атмосферы в тонких сло-

ях меди в зависимости от температуры и времени теплового воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме (2·10⁻³ Па)

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме (2·10⁻³ Па) путем нанесения пленок Cu и Cu₂O толщиной (d = 2 - 168 нм) на подложки из кварца (КУ 1) и стекла (ГОСТ 9284 – 59) используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [2]. Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками меди, оксида меди (I) и электродом сравнения из платины измеряли на экспериментальном комплексе, используя модифицированный метод Кельвина [12]. Измерения фото-ЭДС (U_ф) проводили в вакууме (1·10⁻⁵ Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 [13]. 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 меди и оксида меди (I) в атмосферных условиях и в вакууме до и после тепловой обработки. Из таблицы видно, что КРП для образцов меди и оксида меди (I) практически не зависит от изменения давления в экспериментальной ячейке.

Предварительный прогрев пленок меди в вакууме при T = 473 К приводит к значительному уменьшению значений КРП. Причем, значения КРП для пленок меди, подвергнутых предварительной тепловой обработке в вакууме, практически совпадают со значениями КРП измеренными для пленок оксида меди (I). При термической обработке

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Cu – Cu₂O

пленок оксида меди (I) в вакууме КРП незначительно уменьшается. На рисунках 1 и 2 представлены значения термоэлектронных работ выхода (ϕ_T) меди и оксида меди (I) до и после тепловой обработки при $T = 473$ К в течение 90 мин.

Таблица 1 – Контактная разность потенциалов между пленками меди, оксида меди (I) и относительным электродом из платины при $T = 293$ К

Образец	КРП, В		
	Давление, Па		
	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5*}$
Cu ¹⁾	+0,8	+0,8	+0,21
Cu ²⁾	+0,79	+0,79	+0,20
Cu ³⁾	+0,8	+0,8	+0,21
Cu ₂ O ⁴⁾	+0,31	+0,28	+0,21
Cu ₂ O ⁵⁾	+0,28	+0,26	+0,20

¹⁾ Пленка меди ($d = 168$ нм) на стекле получена путем термического испарения в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

²⁾ Пленка меди ($d = 60$ нм) на стекле получена путем термического испарения в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

³⁾ Пленка меди ($d = 168$ нм) на платиновой пластине получена путем термического испарения в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

⁴⁾ Образцы Cu₂O получены путем нанесения суспензии на металлическую (Cu) подложку.

⁵⁾ Образцы Cu₂O получены путем нанесения пленок меди ($d = 168$ нм) и их последующего полного окисления в атмосферных условиях при $T = 473$ К.

* После предварительной тепловой обработки при $T = 473$ К в течение 90 мин. в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ Па.



Рисунок 1 – Термоэлектронные работы выхода пленок меди ($\phi_T(\text{Cu})$) до и после тепловой обработки при 473 К ($\phi_T(\text{Pt}) = 5,3$ эВ).

Мы полагаем, что наблюдаемые после предварительного прогрева пленок меди изменения КРП связаны с формированием оксида меди (I). В результате масс-спектрометрических исследований было установлено, что изменения КРП пленок оксида меди (I) связаны с десорбцией адсорбированных на их поверхности донорных газов.

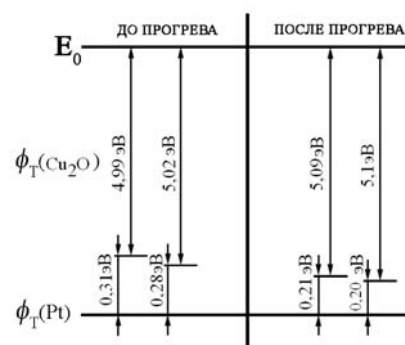


Рисунок 2 – Термоэлектронные работы выхода пленок оксида меди ($\phi_T(\text{Cu}_2\text{O})$) до и после тепловой обработки при 473 К ($\phi_T(\text{Pt}) = 5,3$ эВ).

Так как термоэлектронная работа выхода меди меньше термоэлектронной работы выхода оксида меди (I), то в процессе установления термодинамического равновесия электроны будут переходить из меди в оксид меди (I). Уровни Ферми при этом выравниваются, а валентная зона и зона проводимости у оксида меди (I) у контакта с медью изгибаются вниз.

Из таблицы и рисунков видно, что значения КРП для тонких слоев меди практически не зависят от изменения давления в экспериментальной ячейке и предварительного прогрева образцов. Для образцов оксида меди (I) с понижением давления и после предварительного прогрева наблюдается уменьшение КРП. Мы полагаем, что наблюдаемые с понижением давления в ячейке и после предварительного прогрева образцов изменения КРП связаны с десорбцией адсорбированных на поверхности пленок оксида меди (I) газов.

Согласно [12] термоэлектронную (ϕ_T) и фотоэлектрическую (ϕ_ϕ) работы выхода равны:

$$\phi_T = \varepsilon_s + \delta + V_d,$$

$$\phi_\phi = u + \delta + V_d,$$

где

$$\varepsilon_s = \varepsilon_v + V_s.$$

Величины u и δ (где u – ширина запрещенной зоны, δ – энергия сродства свободного электрона к решетке) фиксируются природой полупроводника; они нечувствительны к адсорбции. Величина ε_v также нечувствительна к адсорбции; она определяется природой и состоянием полупроводника (его «предысторией», температурой, природой и концентрацией содержащейся в нем примеси). В то же время величины V_s и V_d зависят от природы и количества адсорбированных

частиц. Величина V_s характеризует загиб, обусловленный зарядением поверхности. Величина V_d представляет собой дипольную составляющую работы выхода; она обусловлена падением потенциала в двойном электрическом слое, создаваемом адсорбированными молекулами.

Термоэлектронная работа выхода ϕ_T , в отличие от фотоэлектрической работы выхода ϕ_Φ , оказывается (благодаря члену ϵ_s в выражении для ϕ_T) чувствительной к примесям, вводимым в кристалл. Так, акцепторная примесь, приводящая к увеличению ϵv и тем самым к увеличению ϵ_s , увеличивает и работу выхода ϕ_T . Под влиянием донорной примеси работа выхода уменьшается. Обозначим через $\Delta\phi_T$ и $\Delta\phi_\Phi$ изменения соответственно термоэлектронной и фотоэлектрической ра-

боты выхода, вызываемые адсорбцией, а через ΔV_s и ΔV_d – соответствующие изменения поверхностного потенциала и дипольной составляющей работы выхода. Следовательно

$$\Delta\phi_T = \Delta V_s + \Delta V_d$$

$$\Delta\phi_\Phi = \Delta V_d.$$

Значение $\Delta\phi_T$ определяется по изменению КРП. Величину $\Delta\phi_\Phi$ определяли, по смещению красной границы внешнего фотоэффекта при адсорбции. Согласно экспериментальным данным [2], в большинстве случаев, и в частности, для Cu_2O

$$\Delta V_s \gg \Delta V_d$$

Следовательно, по изменению $\Delta\phi_T$ можно судить об изменении величины поверхностного потенциала:

$$\Delta\phi_T = \Delta V_s$$

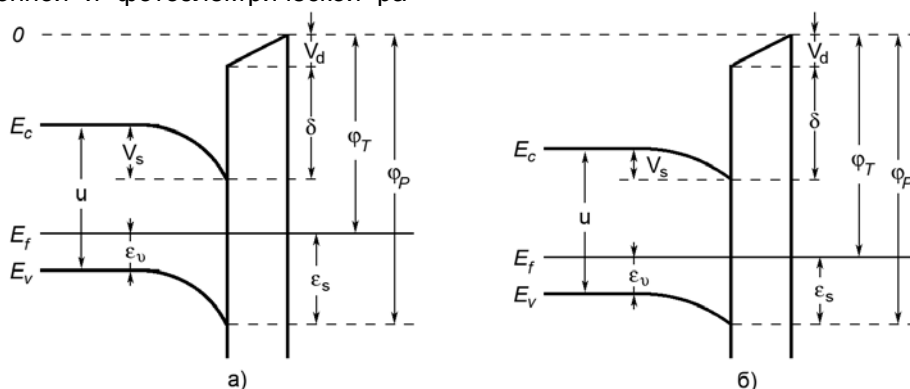


Рисунок 3 – Диаграммы энергетических зон поверхности пленок Cu_2O при разной поверхностной концентрации сорбированных молекул N , причем N больше - рис. а, N меньше - рис. б.

Согласно [2] при адсорбции акцепторных молекул $\Delta V_s > 0$, при адсорбции донорных молекул $\Delta V_s < 0$. Таким образом, по знаку $\Delta\phi_T$ можно судить об акцепторной или донорной природе адсорбируемых молекул.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что для пленок оксида меди (I), для которых при десорбции $\Delta\phi_T > 0$ (а при адсорбции, соответственно, $\Delta\phi_T < 0$), характерна адсорбция донорных молекул (рис.3).

Диаграмма энергетических зон для системы $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ построенная на основании измерений КРП и фотоЭДС представлена на рис. 4. На основании приведенных в таблице 1 данных была рассчитана напряженность электростатического поля в пленке в системе $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ по формуле:

$$E = \frac{V_{\text{КРП}}}{d},$$

где $V_{\text{КРП}}$ – контактная разность потенциалов; d – толщина слоя Cu_2O .

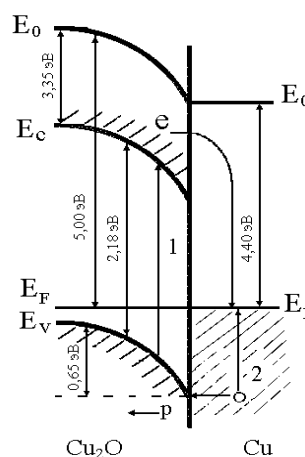


Рисунок 4 – Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$. E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_f – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума.

Таким образом, расчетная напряженность электростатического поля в пленке оксида меди на контакте ее с медью составляет $1,0 / 10^{-10}$

$\approx 10^{10}$ В/м и уменьшается от контакта Cu – Cu₂O к поверхности оксидного слоя по мере увеличения толщины (d) оксидной пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surovoi E.P., Borisova N.V. Regularities of Photo-stimulated Conversions in Nanometer Aluminum Layers // Journ. of Phys. Chemistry. 2009. Vol. 83. № 13. P. 2302-2307.
2. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307-313.
3. 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.
4. Суrowой Э.П., Еремеева Г.О. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) // Неорганические материалы, 2012, Т. 48, № 7. С. 819-824.
5. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1565-1571.
6. Суrowой Э.П., Заиконникова Т.М. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках хрома // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 1. С.
7. 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.
8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э. Термостимулированные превращения в наноразмерных системах Bi – MoO₃ // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 842-848.
9. Суrowой Э.П., Еремеева Г.О. Фотостимулированное формирование наноразмерной системы индий-оксид индия (III) // Неорганические материалы, 2013, Т. 49, № 10. С. 1065-1070.
10. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э. Кинетические закономерности процесса взаимодействия наноразмерных пленок висмута с аммиаком // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1020-1026.
11. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1565-1571.
12. 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.
13. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74-78.

УДК 662.413

ПОЛУЧЕНИЕ АЗИДОАЛКИЛДИНИТРАМИНОВ ИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ МОЧЕВИНЫ

Шестакова Е.О., Ильясов С.Г., Ильясов Д.С.

Разработан метод получения линейных азидоалкилдинитраминов общего вида $N_3CH_2NNO_2-(CH_2)_n-NNO_2CH_2N_3$ ($n = 2, 3$) на основе циклических производных мочевины, из которых нитрованием серно-азотной смесью 50/50 получают N,N' -динитро- N,N' -алкиленмочевины и гидролизом в водной среде преобразуют их в линейные N,N' -алкилендинитрамины. Далее проводят реакцию хлорметилирования N,N' -алкилендинитраминов с триоксиметиленом и хлористым тиоилом в среде органического растворителя с последующим азидированием полученных дихлорпроизводных в среде вода – органический растворитель.

Ключевые слова: N,N' -этиленмочевина, N,N' -пропиленмочевина, N,N' -динитро- N,N' -алкиленмочевина, N,N' -алкилендинитрамин, хлорметилирование, азидоалкилдинитрамин.

ВВЕДЕНИЕ

Линейные азидоалкилдинитрамины общего вида $N_3CH_2NNO_2-(CH_2)_n-NNO_2CH_2N_3$ ($n = 2, 3$) являются перспективными компонентами для различных композиций энергосыщенных материалов. Азидная группа, имеющая высокую энтальпию образования, способствует повышению скорости горения и

разлагается с выделением низкомолекулярного азота, что снижает температуру пламени и повышает прозрачность газов. Азидоалкилдинитрамины хорошо совместимы с нитроцеллюлозой, полимерными связующими, что дает возможность изготавливать качественные составы без введения дополнительных пластификаторов [1-4].