

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ WO₃ – Pb

Бин С.В., Шурыгина Л.И.

Исследованы оптические свойства (оптическая плотность, отражательная способность) наноразмерных систем WO₃ - Pb до и после термического воздействия. 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 = 1·10⁵, 1·10⁻⁵ Па; T = 293 K). Проведены измерения фото-ЭДС систем WO₃ - Pb.

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

ВВЕДЕНИЕ

Получение перспективных материалов, создание на их основе многослойных гетерогенных систем, выяснение корреляции между составом, структурой и свойствами соединений в зависимости от условий их приготовления, изучение закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии, представляют значительный интерес как для физики и химии твердого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности [1, 2, 9].

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 покрытий химических аппаратов, защитных покрытий кабелей и электродов аккумуляторов [12, 13, 18]. 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 работе представлены результаты цикла исследований, направленного на изучение закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных системах WO₃ – Pb с различным соотношением толщин индивидуальных пленок оксида

вольфрама (VI) и свинца в зависимости от температуры и времени термообработки.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме (2·10⁻³ Па) путем нанесения тонких слоев Pb (5-115 нм) и WO₃ (3-110 нм) на подложки из стекла. Двухслойные системы WO₃ - Pb готовили путем последовательного нанесения слоев Pb на слой WO₃ (предварительно нанесенный на подложку из стекла). Образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Memmert BE 300» в интервале температур 373-573 K. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

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 WO₃ и Pb определяли спектрофотометрическим, эллипсометрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [4, 5, 8]. Измерения фото-ЭДС (U_ф) проводили на высоковакуумном экспериментальном комплексе, включающем электрометрический вольтметр В7-30 [3, 15, 17, 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

В результате систематического исследования и анализа оптических свойств (оптическая плотность, отражательная способность) систем $WO_3 - Pb$ до и после термической обработки в атмосферных условиях было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термообработки в значительной степени зависят от толщины и оптических свойств каждого из слоев WO_3 и Pb [5, 13]. В диапазоне $\lambda = 400-1100$ нм преимущественно проявляются полосы поглощения характерные для наноразмерных пленок свинца. Вид кривых в коротковолновой области спектра определяется характерным для наноразмерных пленок WO_3 поглощением, причем независимо от соотношения толщин слоев свинца и оксида вольфрама (VI) в наноразмерных системах $WO_3 - Pb$. Аналогичная закономерность прослеживается и на спектральных кривых зеркального отражения исследуемых образцов. Однако, стоит отметить, что максимум отражения при $\lambda = 260-400$ нм, свойственный пленкам WO_3 [5], практически не проявляется в системах $WO_3 - Pb$, не зависимо от соотношения по толщине пленок WO_3 и свинца, за исключением наименее тонких обоих подслоев. В области $\lambda = 400-1100$ нм наблюдается ярко выраженный максимум при $\lambda = 840$ нм, который характерен как для индивидуальных пленок свинца, так и для пленок оксида вольфрама (VI). В целом, при одинаковой толщине пленок оксида вольфрама (VI) (свинца) с увеличением толщины пленок свинца (оксида вольфрама (VI)) отражательная способность всей системы возрастает во всем исследуемом диапазоне $\lambda = 190-1100$ нм.

На рис. 1 показано, что экспериментальные спектры поглощения и рассчитанные спектры поглощения систем $WO_3 - Pb$, полученные суммированием при каждой длине волны значений оптической плотности индивидуальных пленок WO_3 и Pb аналогичной толщины не совпадают. На экспериментальных кривых (рис. 1, кривая 4) видно, что при последовательном нанесении пленок WO_3 и Pb наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 300-400$ нм с максимумом при $\lambda \approx 350$ нм и, как следствие, смещение края полосы собственного поглощения WO_3 в коротковолновую область спектра. Одновременно наблюдается увеличение

оптической плотности в диапазоне $\lambda = 400-1100$ нм с максимумом при $\lambda \approx 850$ нм. Это связано с уменьшением концентрации центров $[(V_a)^{++} e]$ (вакансия кислорода с одним захваченным электроном) и увеличением концентрации центров $[e(V_a)^{++} e]$ (вакансия кислорода с двумя захваченными электронами) [5].

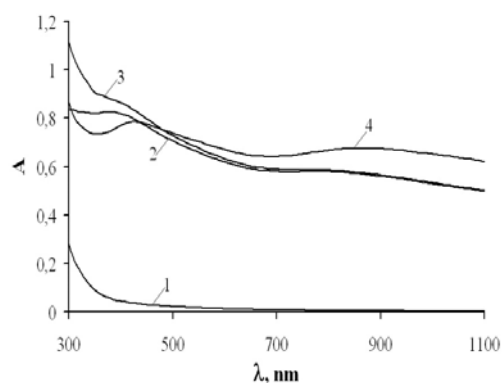


Рисунок 1 – Экспериментальные (1, 2, 4) и рассчитанные (3) спектры поглощения: 1) WO_3 , 2) Pb , 3) $WO_3 - Pb$ 4) $WO_3 - Pb$ ($d(Pb) = 34$ нм, $d(WO_3) = 10$ нм).

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом (Pb) оптических свойств WO_3 [3, 20] в разных спектральных областях были измерены величина и знак U_{ϕ} для систем $WO_3 - Pb$, 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).

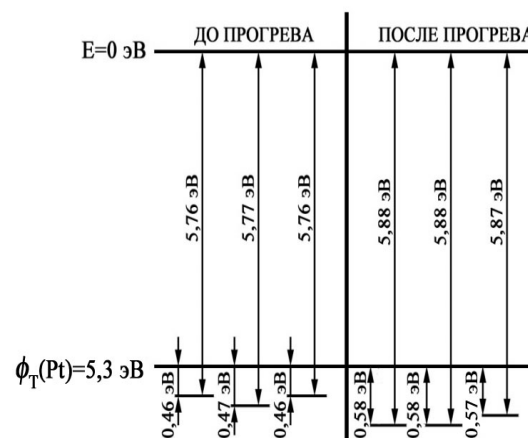


Рисунок 2 – Значения термоэлектронных работ выхода образцов оксида вольфрама (VI) ($\phi_T(WO_3)$) до и после тепловой обработки при 550 К.

На рисунках 2, 3, 4 показаны изменения термоэлектронных работ выхода образцов оксида вольфрама (VI), свинца, оксида свинца (II) до и после предварительной тепловой

обработки при $T = 550 \text{ K}$ в течение 180 мин, соответственно.

Установлено, что значения КРП между оксидом вольфрама (VI) и электродом сравнения из платины при понижении давления в измерительной ячейке возрастают. Мы полагаем, что наблюдаемые с понижением давления в ячейке и после предварительного прогрева образцов оксида вольфрама (VI) изменения КРП связаны с десорбцией адсорбированных на поверхности образцов оксида вольфрама (VI) донорных газов [22].

Для образцов свинца и оксида свинца (II) КРП практически не зависит от изменения давления в экспериментальной ячейке. Предварительный прогрев пленок свинца в вакууме при 550 K приводит к значительному уменьшению значений КРП. Причем, значения КРП для пленок свинца, подвергнутых предварительной тепловой обработке в вакууме, практически совпадают со значениями КРП измеренными для пленок PbO (рисунок 3, 4).



Рисунок 3 – Термоэлектронные работы выхода пленок свинца ($\phi_T(\text{Pb})$) до и после тепловой обработки при 550 K ($\phi_T(\text{Pt}) = 5,3 \text{ эВ}$).

При термической обработке пленок PbO в вакууме КРП незначительно уменьшается. Полагаем, что наблюдаемые после предварительного прогрева изменения КРП связаны с формированием на поверхности пленок свинца оксидного слоя PbO.

Полученные значения работ выхода WO_3 и Pb отличаются, что свидетельствует о возможности при формировании плотного контакта и установлении в системе $\text{WO}_3 - \text{Pb}$ состояния термодинамического равновесия результирующего потока электронов из свинца в оксид вольфрама (VI).

В результате измерений U_ϕ для систем $\text{WO}_3 - \text{Pb}$ в диапазоне $\lambda = 300-1100 \text{ нм}$ было установлено, что в процессе облучения светом формируется U_ϕ положительного потенциала со стороны слоя WO_3 . Формирование U_ϕ для гетеросистем $\text{WO}_3 - \text{Pb}$ прямо свиде-

тельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела.



Рисунок 4 – Термоэлектронные работы выхода пленок оксида свинца ($\phi_T(\text{PbO})$) до и после тепловой обработки при 550 K ($\phi_T(\text{Pt}) = 5,3 \text{ эВ}$).

В результате термической обработки систем $\text{WO}_3 - \text{Pb}$ разной толщины в интервале температур $T = 373-573 \text{ K}$ в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также предельные значения оптической плотности в максимумах полос поглощения после термической обработки образцов зависят от первоначальной толщины пленок WO_3 и Pb, температуры и времени термообработки.

В качестве примера на рис. 5 представлены спектры поглощения системы $\text{WO}_3 - \text{Pb}$ до и после термической обработки при 423 K. Видно, что в процессе тепловой обработки происходит уменьшение оптической плотности во всем измеряемом диапазоне длин волн. Наблюдается формирование спектра поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения (в координатах $k \sim (E_v - E_i)^{0,5}$), который находится при $\lambda \approx 430 \text{ нм}$, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 2,9 \text{ эВ}$. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида свинца (II) [13]. Установлено, что в системах $\text{WO}_3 - \text{Pb}$ пленка WO_3 не оказывает существенного влияния на процесс термического превращения пленок свинца в исследуемых системах. Расчетные спектры поглощения пленок Pb до и в процессе тепловой обработки, которые получали путем вычитания из спектров поглощения систем $\text{WO}_3 - \text{Pb}$ спектров поглощения индивидуальных пленок WO_3 до и в процессе теплового воздействия практически совпадают со спектрами поглощения индивидуальных

пленок Pb на стекле при тепловой обработке.

При одинаковой исходной толщине пленок WO_3 с увеличением толщины пленок свинца при термообработки в диапазоне $T = 373-573$ К имеет место уменьшение эффектов изменения оптической плотности и увеличение времени достижения ее предельного значения.

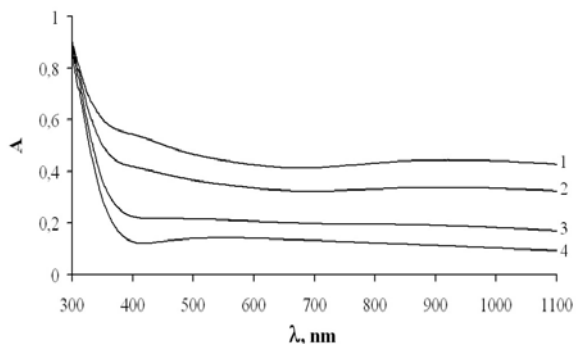


Рисунок 5 – Спектры поглощения системы $WO_3 - Pb$ ($d(WO_3) = 80$ нм, $d(Pb) = 18$ нм) до (1) и после термообработки при 423 К в течение 15 (2), 60 (3), 90 (4) мин.

При одинаковой исходной толщине пленок свинца с увеличением толщины пленок WO_3 при термообработки в диапазоне $T = 373-573$ К имеет место более быстрое возрастание эффектов изменения оптической плотности и уменьшение времени достижения ее предельного значения. При этом необходимо отметить, что чем больше разница по толщине пленок Pb и WO_3 в системе $WO_3 - Pb$, а также чем выше температура воздействия, тем в большей степени проявляется полоса поглощения с размытым максимумом $\lambda = 550$ нм (рис. 5).

Закономерности термостимулированных превращений индивидуальных пленок свинца и оксида вольфрама (VI) в значительной степени различаются [5, 13]. Для выяснения закономерностей протекания процесса термического превращения в системах $WO_3 - Pb$ целесообразно рассматривать термическое превращение либо пленок свинца либо пленок WO_3 в рассматриваемых системах. Так как пленка Pb в системе $WO_3 - Pb$ нанесена поверх пленки WO_3 , то следует анализировать термическое превращение именно пленок Pb на поверхности пленок WO_3 . При соответствующих температурах ($T = 373-573$ К) и временах ($\tau = 1 - 120$ минут) термообработки, различной толщины пленок свинца ($d = 5 - 135$ нм) при длине волны $\lambda = 750$ нм были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$. Установлено, что по мере увеличения времени термообработки степень превращения пленок свинца в системах $WO_3 - Pb$ возрастает.

Увеличение температуры термообработки (при постоянной толщине пленок Pb и WO_3) приводит к возрастанию скорости термического превращения. При увеличении толщины пленок Pb в системах $WO_3 - Pb$ при постоянном времени термообработки степень превращения во всем исследованном интервале температур уменьшается. Степени превращения индивидуальных пленок свинца на стекле и в системах $WO_3 - Pb$ практически совпадают. Этот факт подтверждает отсутствие влияния термических превращений в пленках WO_3 на процесс термического превращения пленок свинца в оксид свинца (II) в системах $WO_3 - Pb$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хасс Г. Физика тонких пленок. – М.: Изд-во «Мир», Т. 1. 1967. – 343 с
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
3. Суровой Э.П., Бин С.В. Термические превращения в наноразмерных системах Pb - WO_3 // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 337-343.
4. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702-709.
5. Surovoi E.P., Bin S.V. Thermal Transformations in Nanosized Tungsten (VI) Oxide Films // Journal of Physical Chemistry, 2013, V. 87, № 3, P. 473-478.
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 // J. Materials Science. 2001. V. 36. P. 2535.
8. Суровой 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., Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В. Исследование релаксации тока в наноразмерных системах медь - оксид вольфрама (VI) –

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.