

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 ($U_{\text{ф}}$) 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

ски не зависит от изменения давления в экспериментальной ячейке.

Предварительный прогрев пленок индия в вакууме при T = 723 К приводит к значительному уменьшению значений КРП. Причем, значения КРП для пленок индия, подвергнутых предварительной тепловой обработке в вакууме, практически совпадают со значениями КРП измеренными для пленок In₂O₃. При термической обработке пленок In₂O₃ в вакууме КРП незначительно уменьшается. На рис. 1 и 2 представлены значения термоэлектронных работ выхода (φ_T) индия и оксида индия (III) до и после тепловой обработки при T = 723 К в течение 180 мин.

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

Образец	КРП, В		
	Давление, Па		
	1·10 ⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ^{-5*}
In ¹⁾	+1,51	+1,51	+0,50
In ²⁾	+1,53	+1,52	+0,51
In ³⁾	+1,51	+1,51	+0,50
In ₂ O ₃ ⁴⁾	+0,53	+0,52	+0,50
In ₂ O ₃ ⁵⁾	+0,52	+0,51	+0,50

¹⁾ Пленка индия (d = 147 нм) на стекле получена путем термического испарения в вакууме 2·10⁻³ Па.

²⁾ Пленка индия (d = 45 нм) на стекле получена путем термического испарения в вакууме 2·10⁻³ Па.

³⁾ Пленка индия (d = 147 нм) на платиновой пластине получена путем термического испарения в вакууме 2·10⁻³ Па.

⁴⁾ Образцы In₂O₃ получены путем нанесения пленок индия (45 нм) и их последующего полного окисления в атмосферных условиях при T = 723 К.

⁵⁾ Образцы In₂O₃ получены путем нанесения пленок индия (147 нм) и их последующего полного окисления в атмосферных условиях при T = 723 К.

* После предварительной тепловой обработки при T = 723 К в течение 180 мин. в вакууме 1·10⁻⁵ Па.

Мы полагаем, что наблюдаемые после предварительного прогрева пленок In изменения КРП связаны с формированием оксида индия (III). Изменения КРП пленок In₂O₃, видимо, связаны с десорбцией адсорбированных на их поверхности донорных газов.

Так как термоэлектронная работа выхода индия меньше термоэлектронной работы выхода оксида индия (III), то в процессе установления термодинамического равновесия электроны будут переходить из индия в оксид индия (III). Уровни Ферми при этом выравни-

ваются, а валентная зона и зона проводимости у оксида индия (III) у контакта с индием изгибаются вниз.



Рисунок 1 – Термоэлектронные работы выхода пленок индия (φ_T(In)) до и после тепловой обработки при 723 К (φ_T(Pt) = 5,3 эВ).

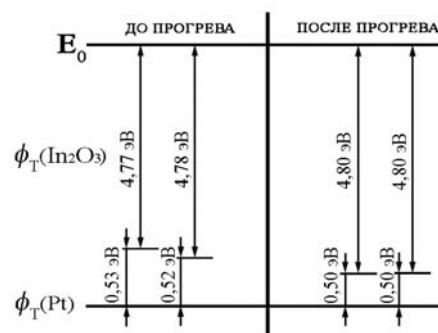


Рисунок 2 – Термоэлектронные работы выхода пленок оксида индия (φ_T(In₂O₃)) до и после тепловой обработки при 730 К (φ_T(Pt) = 5,3 эВ).

Диаграмма энергетических зон для системы In – In₂O₃ построенная на основании измерений КРП и фотоЭДС представлена на рис. 3. На основании приведенных в таблице 1 данных была рассчитана напряженность электростатического поля в пленке в системе In – In₂O₃ по формуле:

$$E = \frac{V_{\text{КРП}}}{d}$$

где V_{КРП} – контактная разность потенциалов; d – толщина слоя In₂O₃.

Таким образом, расчетная напряженность электростатического поля в пленке оксида свинца на контакте ее со свинцом составляет 1,0 / 10⁻¹⁰ ≈ 10¹⁰ В/м и уменьшается от контакта In – In₂O₃ к поверхности оксидного слоя по мере увеличения толщины (d) оксидной пленки.

Таблица 2 – Контактная разность потенциалов между образцами MoO_3 и электродом сравнения из платины при $T = 293 \text{ K}$

Образец		$V_{\text{КРП}}, \text{В}$		
		$1 \cdot 10^5 \text{ Па}$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^*$
MoO_3	порошок	+0,72	+0,70	+0,68
MoO_3	таблетка	+0,73	+0,71	+0,68
MoO_3	пленка на стекле	+0,72	+0,71	+0,66

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

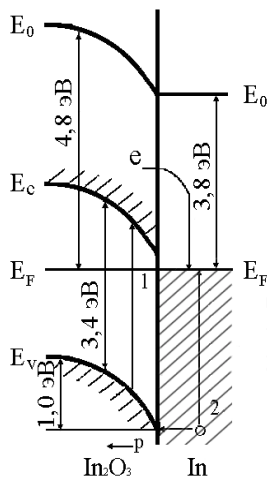


Рисунок 3 – Диаграмма энергетических зон системы $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$. E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума.

Для построения диаграммы энергетических зон контактов оксида молибдена (VI) с индием были измерены $U_{\text{Ф}}$ для гетеросистем $\text{In} - \text{MoO}_3$ и значения КРП между MoO_3 и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы ($P = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$), высокого вакуума ($P = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$) и после предварительного прогрева образцов при $T = 550 \text{ K}$ в течение 180 мин (табл. 2).

Для образцов оксида молибдена (VI) установлено незначительное уменьшение КРП при понижении давления в измерительной ячейке. Предварительный прогрев образцов MoO_3 в вакууме при 550 K также приводит к уменьшению значений КРП. Мы полагаем, что наблюдаемые с понижением давления в ячейке и после предварительного прогрева образцов изменения КРП связаны с десорбцией адсорбированных на поверхности исследуемых образцов газов. На рис. 4 показаны изменения термоэлектронных работ выхода образцов оксида молибдена (VI) после

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

Было установлено, что в процессе облучения светом гетеросистем $\text{In} - \text{MoO}_3$ формируется фотоЭДС положительного потенциала со стороны слоя MoO_3 . Представленные на рисунках 1 и 4 работы выхода In и MoO_3 свидетельствуют о возможности при установлении в системе $\text{In} - \text{MoO}_3$ состояния термодинамического равновесия результирующего потока электронов из индия в оксид молибдена (VI).

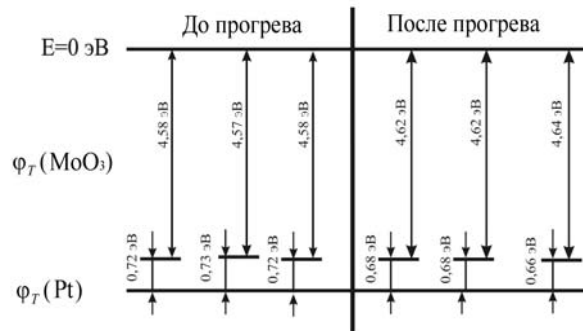


Рисунок 4 – Значения термоэлектронных работ выхода образцов оксида молибдена (VI) ($\phi_T(\text{MoO}_3)$) до и после тепловой обработки при 550 K ($\phi_T(\text{Pt}) = 5,3 \text{ эВ}$).

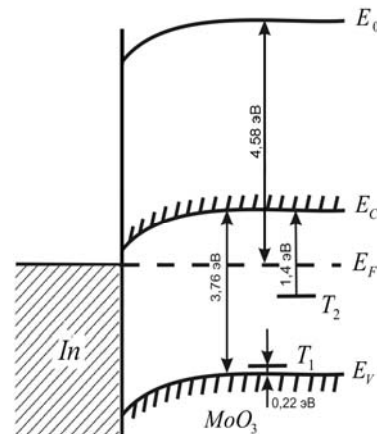


Рисунок 5 – Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $\text{In} - \text{MoO}_3$. E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, T_1 , T_2 – центры захвата.

Формирование фотоЭДС для гетеросистем $\text{In} - \text{MoO}_3$ прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела. Диаграмма энергетических зон гетеросистем $\text{In} - \text{MoO}_3$, при построении которой использованы результаты исследования спектрального распределения фотоЭДС и КРП, приведена на рис. 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные структурно-организованные системы. Новосибирск: Наука, 1991. 138 с.
2. Стриха В.И., Бузанева Е.В. // Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. М.: Радио и связь, 1987. 254 с.
3. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307-313
4. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во Московского ун-та, 1974. 364 с.
5. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.
6. Лусис А.Р., Клеперис Я.Я. Электрохромные зеркала - твердотельные ионные устройства // Электрохимия. 1992. Т. 28. Вып. 10. С. 1450-1455.
7. Школьник А.Л. Оптические свойства MoO₃ // Известия АН СССР. Серия «Физика». 1967. Т. 31. № 12. С. 2050-2051.
8. Андреев В.Н., Никитин С.Е. Исследование фотохромных кластерных систем на основе оксидов Mo методом ЭПР-спектроскопии // Физика тв. тела. 2001. Т. 43. № 4. С. 755-758.
9. Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.H. Enhancement of Photochromism and Electrochromism in MoO₃/Au and MoO₃/Pt Thin Films // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 1856-1860.
10. Суrowой, Э.П. Термическое модифицирование наноразмерных пленок оксида молибдена (VI) // Э.П. Суrowой, Г.О. Рамазанова / Неорганические материалы. –2013г. – Т. 49, № 5. – С. 500-504.
11. 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.
12. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74-78.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА Ni(II) С N-МЕТИЛДИЭТАНОЛАМИНОМ

Михайленко Ю.А.

В настоящей работе проведен синтез и ИК спектроскопический анализ комплекса никеля(II) с N-метилдиэтанололамином. Установлено, что связь с центральным ионом осуществляется через атом азота аминогруппы и атом кислорода гидроксогруппы N-метилдиэтанолamina.

Ключевые слова: N-метилдиэтанолaмин, никель, ИК спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В современной литературе существует достаточно большое число публикаций, где упоминаются аминспирты, такие как моноэтанолaмин (МЭА), N-метилдиэтанолaмин (МДЭА) и другие. Основная часть этих публикаций посвящена применению аминспиртов как реагентов в органическом синтезе, в качестве поглотителей CO₂ в биоорганической химии, в медицине [1]. Этанолaмины активно используются для решения задач синтеза новых материалов и их прекурсоров. Так, МДЭА выступает в роли золь-образующего агента при синтезе золь-гель методом тонких пленок оксида Al-Ga [2]. Имеются данные, что с 3d металлами МДЭА образует гомо- и гетерометаллические полиядерные системы [3]. При исследовании литературы обнаружено, что взаимодействие солей 3d-металлов с

МДЭА происходит в неводных растворах (метилом спирте, ацетонитриле и других).

В настоящей работе синтезирован комплекс никеля (II) с МДЭА из водного раствора, полученное соединение изучено методом ИК спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза служили Ni(NO₃)₂·6H₂O марки «х.ч.» и N-метилдиэтанолaмин.

Навеску Ni(NO₃)₂·6H₂O растворяли в 10 см³ дистиллированной воды и приливали МДЭА, к раствору добавляли азотную кислоту, до pH≈7. Реакционную смесь переносили в фарфоровую чашку и оставляли на кристаллизацию. При соотношении Ni(NO₃)₂·6H₂O:МДЭА – 1:1, 1:2, 1:3 не наблюдали образование комплексного соединения, выпадали кристаллы Ni(NO₃)₂·6H₂O; при со-