

УДК 544.032

ПОВЕДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК СВИНЦА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ПРИ $T = 523\text{K}$

¹Лопатин П.С., ¹Дорожкин А.В., ученики 9 «В» класса,
²Бин С.В. к.х.н., ведущий инженер, ³Суровая В.Э. к.х.н., ст. преподаватель
научный руководитель: ²Бугерко Л.Н., к.х.н., доцент
¹Городской классический лицей
²Кемеровский государственный университет
³Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

В результате термической обработки ($T = 523\text{ K}$) наноразмерных пленок свинца ($d = 2 - 115\text{ нм}$), наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 320...1100\text{ нм}$ и увеличением в диапазоне $\lambda = 300...320\text{ нм}$ значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества – PbO. В зависимости от толщины образцов кинетические кривые степени превращения описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, параболического и логарифмического законов.

Свинец благодаря комплексу положительных свойств (пластичность, низкая температура плавления, коррозионная стойкость и др.) широко применяется в различных областях науки, техники, промышленности [1, 2].

Отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о влиянии размерных эффектов на границе между наноразмерной пленкой свинца, оксидом и окружающей атмосферой [3 – 5], а также в связи с необходимостью разработки новых материалов, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды, ставят правомерной и своевременной задачу комплексного изучения закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в наноразмерных слоях свинца и на его поверхности.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}\text{ Па}$) путем нанесения тонких ($2 - 115\text{ нм}$) пленок свинца на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [6 – 8]. Подложками служили стекла от фотопластинок ГОСТ 9284-59, которые 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 [6 – 8]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне $300 - 1100\text{ нм}$. Толщину пленок свинца определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей

температуры (523 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Memmert BE 300». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

В результате исследований оптических свойств пленок свинца до, в процессе и после термической обработки ($T = 523$ К) в атмосферных условиях при $T = 298$ К было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок свинца до термообработки существенно зависят от их толщины.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения пленок свинца толщиной $d = 2 \dots 115$ нм.

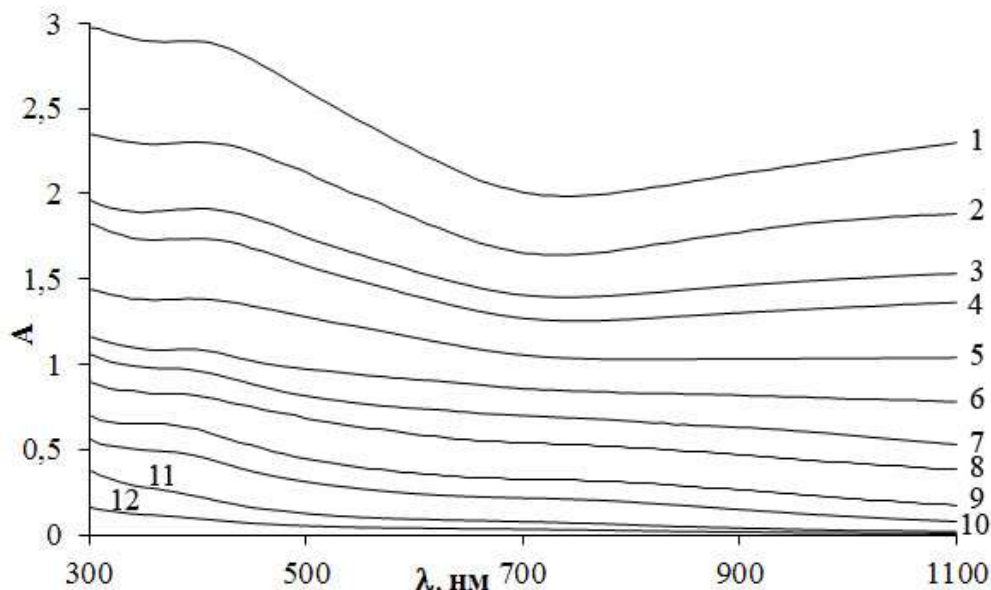


Рис. 1 Спектры поглощения пленок свинца толщиной: 1 – 115 нм, 2 – 95 нм, 3 – 81 нм, 4 – 73 нм, 5 – 60 нм, 6 – 49 нм, 7 – 40 нм, 8 – 31 нм, 9 – 19 нм, 10 – 12 нм, 11 – 4 нм, 12 – 2 нм.

Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектрах поглощения образцов толщиной более 12 нм можно выделить характерные для свинца полосы поглощения [9]. По мере уменьшения толщины пленок свинца на спектрах поглощения и отражения постепенно перестают проявляться характерные для свинца полосы поглощения и отражения. Для пленок свинца толщиной $d < 12$ нм наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне $\lambda = 190 \dots 1100$ нм.

Коэффициент отражения (R) светового потока, падающего по нормали к плоской поверхности твердого тела из вакуума (воздуха), может быть представлен через коэффициенты преломления (n) и поглощения (k) твердого тела в следующем виде [10, 11]:

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

Для химически чистого свинца при $\lambda = 589$ нм коэффициенты преломления и поглощения составляют 2,01 и 3,48 соответственно [9, 12]. Коэффициент отражения будет равен $R = 0,62$. Этому значению

коэффициента отражения соответствуют пленки свинца толщиной более 130 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. Полагая, что основным продуктом при термической обработке пленок свинца является оксид свинца (II), коэффициент преломления которого в зависимости от модификации составляет 2,54...2,71 [12], коэффициент отражения для PbO должен составить величину $\approx 0,19...0,21$ (19...21 %).

При анализе спектров отражения пленок свинца (полученных методом термического испарения в вакууме) установлено, что по мере уменьшения толщины оптические свойства пленок свинца все в большей степени (при толщине пленки менее 12 нм практически полностью) определяются наличием пленок PbO на их поверхности.

В результате термической обработки пленок свинца разной толщины при $T = 523$ К в атмосферных условиях спектры поглощения, отражения и масса образцов претерпевают существенные изменения. Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 320...1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 300...320$ нм значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения (в координатах $k \sim (E_v - E_i)^{0,5}$), который находится при $\lambda \approx 430$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 2,9$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида свинца (II) [12]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок свинца основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид свинца (II).

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок свинца с кислородом окружающей среды были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$):

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

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

Установлено, с уменьшением толщины пленок свинца наблюдается увеличение степени термического превращения.

Кинетические кривые степени термического превращения пленок свинца разной толщины условно можно разбить на несколько участков (рис. 2): линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K / \alpha = B - \lg\tau$), параболический ($\alpha^2 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$), где K – константа скорости формирования оксида свинца (II), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. Установлено, что по мере увеличения толщины пленок свинца наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

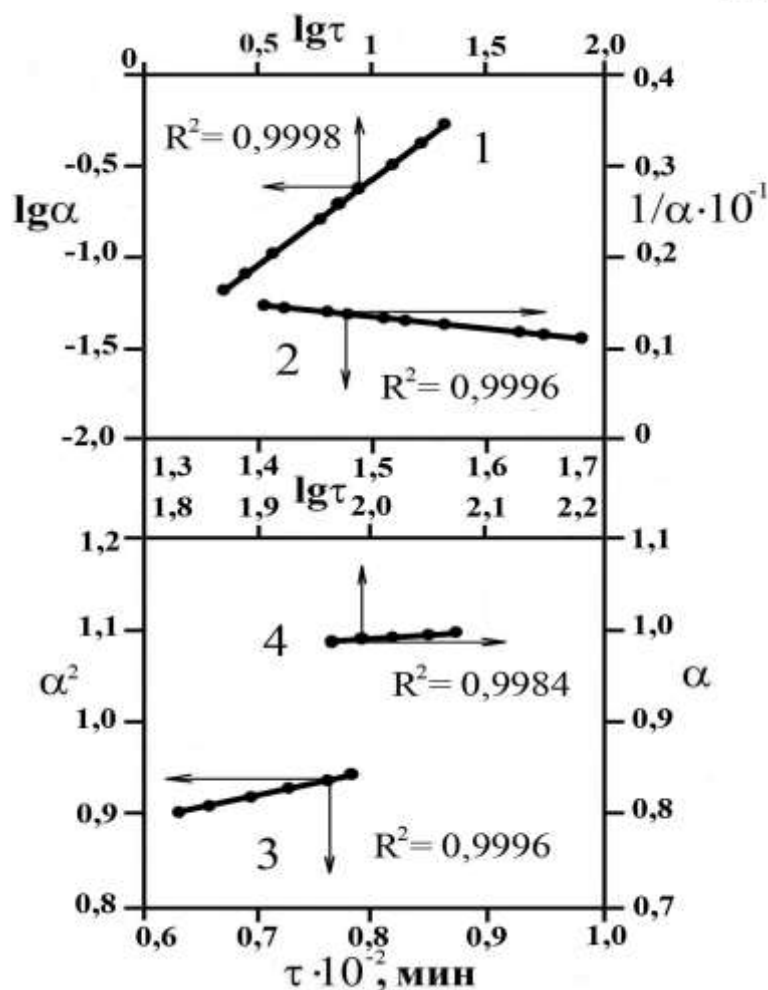


Рис. 2 Кинетические кривые термического превращения пленок свинца толщиной $d = 75$ нм при $T=523$ К: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – параболический закон; 4 – логарифмический закон.

Список литературы:

1. Извозчиков В.А., Тимофеев О.А. Фотопроводящие оксиды свинца в электронике. – Л.: Энергия, 1979. – 142 с.
2. Полянский Н.Г. Свинец. – М.: Наука, 1986. – 357 с.
3. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
4. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: АН СССР, 1960. – 592 с.
5. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Мир, 1975. – 399 с.
6. 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 – 1543.
7. 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.

8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Суrowая В.Э. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. – 2013. – Т. 87. – № 9. – С. 1565 – 1571.
9. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
10. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
11. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 272 с.
12. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.