

УДК 544.032

ДЕГРАДАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВИСМУТА В СИСТЕМЕ $\text{Bi} - \text{MoO}_3$

¹Старкина О.А., студент группы Х-121, IV курс,

²Суровая В.Э., к.х.н., ст. преподаватель

научный руководитель: ¹Суровой Э.П. д.х.н., профессор

¹Кемеровский государственный университет

²Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Методами оптической спектроскопии, гравиметрии, исследованы превращения в наноразмерной системе $\text{Bi}-\text{MoO}_3$ в зависимости от толщины пленок Bi ($d = 3-92$ нм) и MoO_3 ($d = 5-40$ нм), времени термообработки при $T = 473$ К. Измерена контактная разность потенциалов для пленок Bi , MoO_3 и фото-ЭДС системы $\text{Bi}-\text{MoO}_3$. Построена диаграмма энергетических зон системы $\text{Bi}-\text{MoO}_3$.

С уменьшением размеров объектов значительно уменьшается и продолжительность протекания технологических процессов в конкретной системе, то есть возрастает ее потенциальное быстроедействие, что очень важно для электроники и вычислительной техники [1].

Выяснение закономерностей термостимулированных превращений наноразмерных гетеросистем $\text{Bi}-\text{MoO}_3$, представляет 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.

Гетеросистемы $\text{Bi} - \text{MoO}_3$ готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем последовательного нанесения слоев MoO_3 (на предварительно нанесенный, на подложки из стекла) слой Bi , используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [2 – 4]. Подложками служили предварительно очищенные стекла от фотопластинок ГОСТ 9284-59 [2 – 4]. Толщину пленок Bi и MoO_3 определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы подвергали термической обработке в течение 0,05 – 120 минут в сушильном шкафу «Memmert BE 300». Регистрацию эффектов до и после термической обработки осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

Измерения фотоЭДС (U_{ϕ}) проводили на высоковакуумном экспериментальном комплексе, включающем электрометрический вольтметр

В7-30 [5]. В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ–250) и ксеноновую (ДКсШ–1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра использовали монохроматоры МДР–2 и СПМ-2, светофильтры. Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками висмута, оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [6].

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3 , Vi и двухслойных систем Vi-MoO_3 было установлено, что спектры поглощения систем Vi-MoO_3 в коротковолновой области спектра ($\lambda = 300\text{--}500$ нм) по мере уменьшения толщины пленок висмута в значительной степени определяются поглощением пленок MoO_3 . В длинноволновой области спектра $\lambda = 500\text{--}1100$ нм в большей степени проявляются полосы поглощения пленок висмута. По мере увеличения толщины пленок висмута наблюдается увеличение оптической плотности систем Vi-MoO_3 в диапазоне $\lambda = 300\text{--}1100$ нм. При увеличении толщины пленок MoO_3 оптическая плотность систем Vi-MoO_3 также возрастает, однако, при этом в большей степени проявляется полоса поглощения в коротковолновой области спектра ($\lambda = 300\text{--}600$ нм).

Для выяснения возможного взаимодействия между пленками висмута и оксида молибдена (VI) в процессе приготовления систем Vi-MoO_3 были сопоставлены экспериментальные спектры поглощения систем с рассчитанными спектрами поглощения, полученными суммированием при каждой длине волны значений оптической плотности индивидуальных пленок MoO_3 и Vi аналогичной толщины. Рассчитанные и экспериментальные спектры поглощения всех исследованных систем Vi-MoO_3 не совпадают.

На рисунке 1 приведены экспериментальные спектры поглощения пленок MoO_3 , Vi , системы Vi-MoO_3 и рассчитанный спектр поглощения системы Vi-MoO_3 .

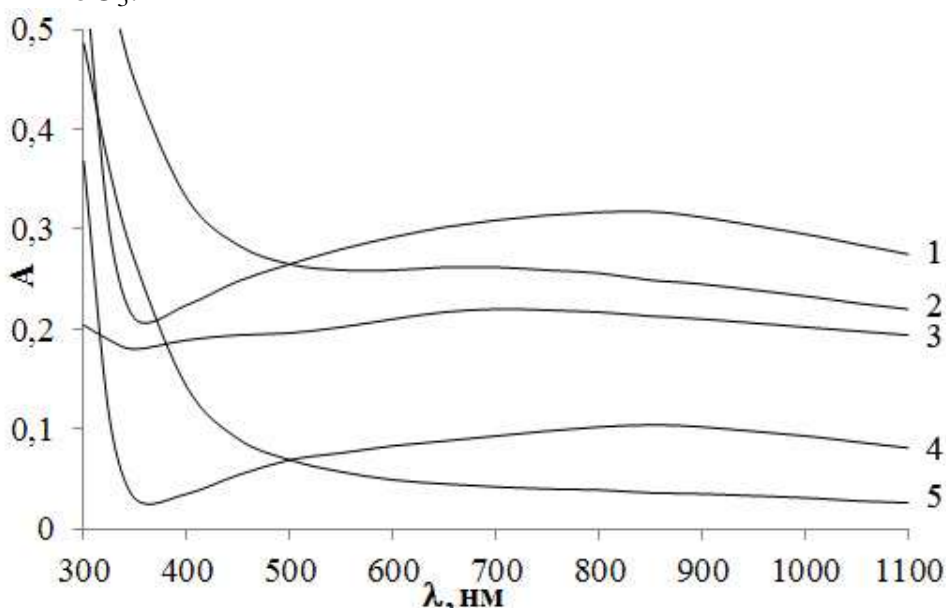


Рис. 1 Экспериментальные (1,3,5) и рассчитанные (2, 4) спектры поглощения: Vi-MoO_3 (1, 2), Vi (3), MoO_3 (4, 5) ($d(\text{Vi}) = 17$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 20$ нм).

На экспериментальных кривых в длинноволновой области спектра в диапазоне $\lambda = 450-1100$ нм проявляется широкая полоса поглощения с максимумом при $\lambda \approx 870$ нм, а в коротковолновой области спектра в диапазоне $\lambda = 300 - 450$ нм наблюдается уменьшение оптической плотности и смещение края полосы поглощения системы Vi-MoO_3 в коротковолновую область спектра.

В результате термической обработки систем $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ разной толщины при температуре 473 К 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 Vi и MoO_3 и времени термообработки.

На рисунке 2 в качестве примера представлены спектры поглощения системы $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ ($d(\text{Vi}) = 21$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 6$ нм) до (1) и после термической обработки при $T = 473$ К.

График зависимости оптической плотности A от длины волны λ , нм. Показаны 12 кривых (1-12), соответствующих различным временам термической обработки при 473 К. Оптическая плотность уменьшается с увеличением длины волны и с увеличением времени обработки. Максимум поглощения смещается в длинноволновую область спектра.

Рис. 2 Спектры поглощения системы $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ ($d(\text{Vi}) = 21$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 6$ нм) до (1) и после термической обработки при $T = 473$ К: 2 – 20с, 3 – 1,5мин, 4 - 3мин, 5 – 5мин, 6 – 7мин, 7 – 10мин, 8 – 15мин, 9 – 20мин, 10 – 30мин, 11 – 60мин, 12 – 240мин.

Видно, что слева от изобестической точки ($\lambda = 350$ нм) наблюдается увеличение оптической плотности, в длинноволновой области спектра – справа от изобестической точки наблюдается уменьшение оптической плотности образцов.

Для выяснения закономерностей протекания процесса термического превращения в системах были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время термической обработки) при различных длинах волн термообработки. Было установлено,

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
19-22 апреля 2016 г., Россия, г. Кемерово

что степень превращения систем $Vi - MoO_3$ зависит от первоначальной толщины пленок Vi , MoO_3 и времени термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения систем $Vi - MoO_3$ возрастает. По мере уменьшения толщины пленки Vi (при постоянной толщине слоя MoO_3) в системе $Vi - MoO_3$ при постоянном времени термообработки степень превращения возрастает.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом оптических свойств MoO_3 в разных спектральных областях были измерены величина и знак U_ϕ для систем $Vi-MoO_3$, КРП между MoO_3 , Vi и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы ($P = 1 \cdot 10^5$ Па) и высокого вакуума ($P = 1 \cdot 10^{-5}$ Па).

Таблица 1

Контактная разность потенциалов между пленками висмута, оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины при $T = 293$ К

Образец	КРП, В	
	$P = 1 \cdot 10^5$ Па	$P = 1 \cdot 10^{-5}$ Па
Пленка MoO_3 ($d=90$ нм)	+0,72	+0,71
Пленка Vi ($d=92$ нм)	+1,11	+1,11

Из таблицы 1 видно, что значения КРП между оксидом молибдена (VI) и электродом сравнения из платины при понижении давления в измерительной ячейке уменьшаются. Наблюдаемое отличие в значениях работ выхода Vi и MoO_3 (табл. 1) свидетельствует о возможности при формировании плотного контакта и установлении в системе $Vi-MoO_3$ состояния термодинамического равновесия результирующего потока электронов из висмута в оксид молибдена (VI).

В результате измерений U_ϕ для систем $Vi-MoO_3$ в диапазоне $\lambda = 300-1100$ нм было установлено, что в процессе облучения светом формируется U_ϕ положительного потенциала со стороны слоя MoO_3 . Формирование U_ϕ для систем $Vi-MoO_3$ прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела. Из анализа результатов измерений U_ϕ и КРП (табл. 1) было установлено, что при создании контакта оксида молибдена (VI) с висмутом в результате электронных переходов со стороны MoO_3 образуется обогащенный электронами антизапорный слой.

Диаграмма энергетических зон систем $Vi-MoO_3$, при построении которой использованы результаты измерений спектров поглощения и отражения, спектрального распределения U_ϕ , КРП (табл. 1) представлена на рисунке 3.

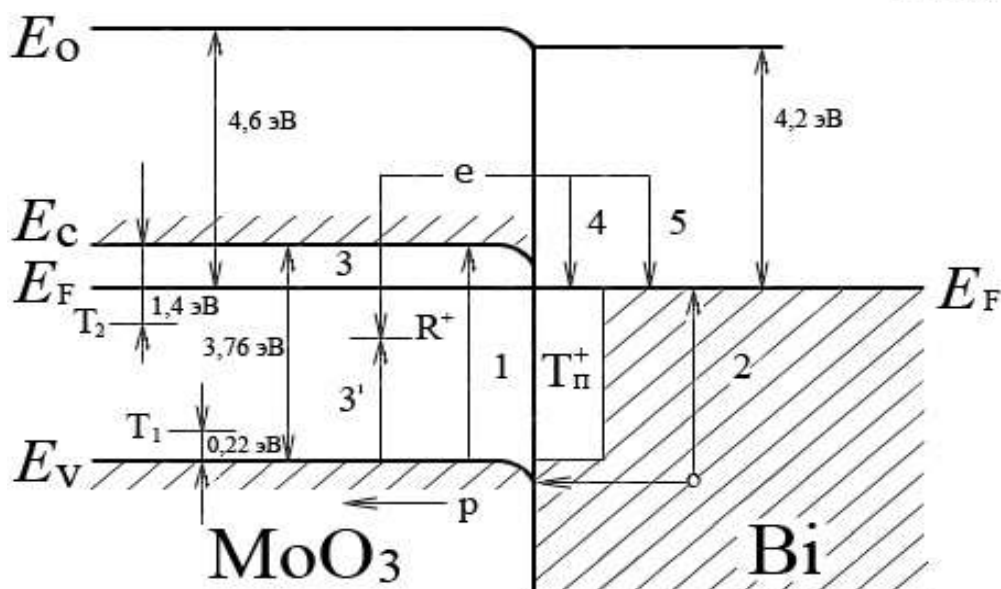


Рис. 3 Диаграмма энергетических зон системы Bi–MoO₃:

E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, T_1 , T_2 , – уровни центров захвата, T_{Π}^+ – уровни ПЭСК, R^+ – центр рекомбинации.

Полученные в настоящей работе результаты исследований свидетельствуют о контактной природе эффектов изменения висмутом скорости термического превращения пленок MoO₃.

Список литературы:

1. Балобанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего. – М.: Эксмо, 2009. – 256 с.
2. 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.
3. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Борисова Н.В., Рамазанова Г.О. Закономерности фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках MoO₃ // Журн. физ. химии. – 2013. – Т.87. – № 12. – С. 2105 – 2109.
4. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Заиконникова Т.М. Кинетические закономерности формирования наноразмерной системы марганец – оксид марганца // Журн. физ. химии. – 2016. – Т. 90. – № 3. – С. 411 – 417.
5. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл // Химическая физика. – 2002. – Т. 21. – № 7. – С. 74 – 78.
6. 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.