

С.В. Бин, ведущий инженер, канд. хим. наук (КЕМГУ)
Э.П. Суровой, зав. каф., д-р хим. наук, профессор (КЕМГУ)
Л.И. Шурыгина, доцент, канд. хим. наук, доцент (КЕМГУ)
Кемерово

ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ РЬО НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК СВИНЦА

В работе представлены результаты исследований природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках свинца различной толщины в зависимости от времени воздействия, интенсивности и спектрального состава падающего света.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения пленок свинца толщиной $d = 7 \dots 115$ нм на стеклянные подложки, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [1, 2]. Регистрацию эффектов до и после воздействия света осуществляли спектрофотометрическим и гравиметрическим методами [1 – 3].

В результате анализа результатов исследований оптических свойств наноразмерных пленок свинца, до и после воздействия света было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до облучения существенно зависят от их толщины. По мере уменьшения толщины пленок свинца на спектральных кривых отражения и поглощения постепенно перестают проявляться характерные для свинца полосы. Для пленок свинца толщиной ($d < 10$ нм) наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне $\lambda = 300 \dots 1100$ нм. Основным продуктом, который при термическом испарении свинца в вакууме образуется на его поверхности, является оксид свинца (II) [2]. В результате воздействия света оптические свойства пленок свинца претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок свинца, спектрального состава и интенсивности падающего света, времени облучения. На рис. 1 приведены спектры поглощения пленки свинца до и после облучения светом из области края собственного поглощения оксида свинца. Видно, что в процессе воздействия света наблюдается увеличение оптической плотности во всем исследованном диапазоне длин волн. При увеличении толщины пленок свинца (при постоянной интенсивности падающего света) наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов. По мере увеличения интенсивности падающего света (при одинаковой исходной толщине пленок свинца) имеет место возрастание эффектов изменения оптической плотности. Длинноволновый порог светового облучения, при котором наблюдается изменение оптической плотности образцов, составляет $\lambda = 620$ нм.

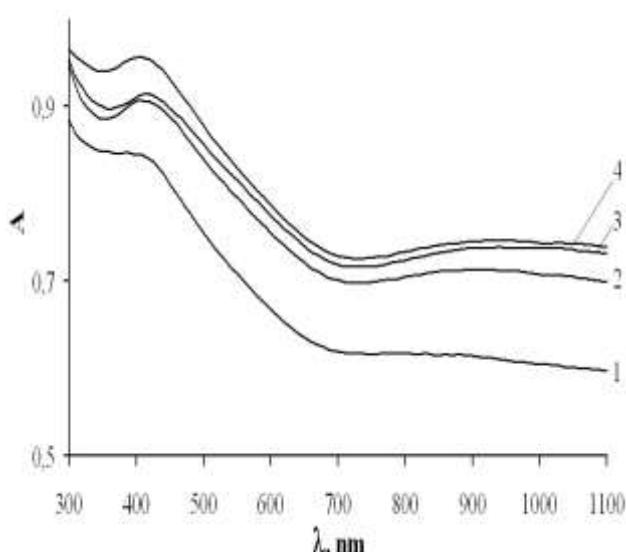


Рис. 1. Спектры поглощения пленки Pb толщиной 36 нм до (1) и после облучения светом $\lambda = 405$ нм и интенсивности $I = 5 \cdot 10^{15}$ квант· $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение 1 (2), 2 (3), 5 (4) мин.

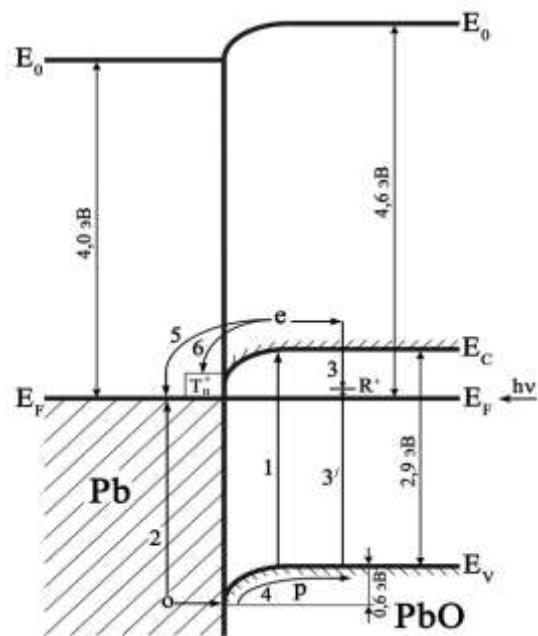
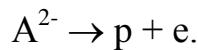


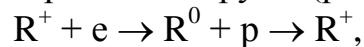
Рис. 2. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы Pb – PbO. E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума.

Одновременно были измерены U_Φ систем Pb – PbO и КРП [4,5]. Установлено, что в области контакта Pb – PbO возникает двойной электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта Pb – PbO составляет $\sim 10^6 - 10^7$ В/см. Знак U_Φ со стороны оксида свинца – положительный. На рис. 2 приведена диаграмма энергетических зон контакта Pb – PbO, при построении которой использованы результаты измерений КРП, U_Φ , спектров поглощения и отражения пленок Pb и PbO.

При воздействии света из области собственного поглощения оксида свинца имеет место генерация электрон-дырочных пар в оксиде свинца (рис. 2, переход 1)



Генерированные в области пространственного заряда оксида свинца неравновесные носители заряда рекомбинируют (рис. 2, переходы 3)

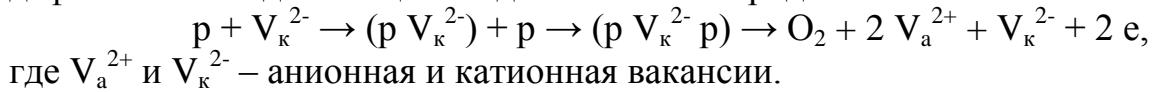


где R^+ – центр рекомбинации,

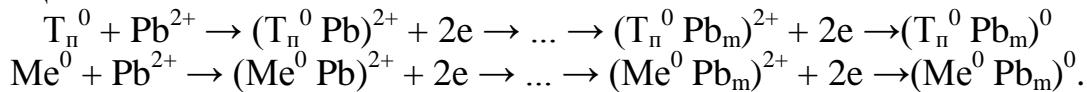
а также перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода оксида свинца, свинца и наличия собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) ($T_{\text{пп}}^+$), на границе Pb – PbO, с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости оксида свинца на уровни $T_{\text{пп}}^+$ или непосредственно в металл (Me^+) (рис. 2, переходы 5, 6)



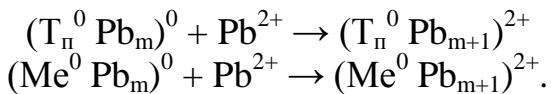
Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону оксида свинца (рис. 2, переход 2). Дырки захватываются собственными дефектами оксида свинца с выделением кислорода:



При фотолизе оксида свинца одновременно с выделением кислорода образуется и фотолитический свинец. Формирование фотолитического свинца, по нашему мнению, происходит на границе контакта Pb – PbO с участием (СПЭС) или свинца



При этом формируется U_Φ положительного знака со стороны оксида свинца (II), которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц.



При воздействии на системы Pb – PbO света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону оксида свинца (рис. 2, переход 2), что приводит к появлению фотоэлектрической чувствительности (U_Φ) в длинноволновой области спектра. Обнаруженный незначительный эффект восстановления оксида свинца (II) в длинноволновой области спектра согласуются с изложенным. Действительно, формируется U_Φ положительного знака со стороны оксида свинца (II), энергетическое положение длинноволнового порога U_Φ для систем Pb – PbO удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода дырок из свинца в валентную зону оксида свинца (II) (рис. 2, переход 2).

Список литературы

1. Surovoi, E.P. Thermal Transformations in Nanodimensional Pb–WO₃ Systems / E.P. Surovoi, S.V. Bin // Journal of Physical Chemistry, 2012, V. 86, № 2, P. 277–282.
2. Суровой, Э.П. Коррозия наноразмерных пленок свинца / Э.П. Суровой, С.В. Бин, Н.В. Борисова // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 11. С. 4–10.
3. Surovoi, E.P. General Aspects of the Growth of Cobalt Nanofilms during Heat Treatment / E.P. Surovoi, A.A. Sukhorukova, S.V. Bin // Inorganic Materials, 2014, V. 50, № 4, P. 404–408.
4. Суровой, Э.П. Исследование состояния поверхности азидов свинца, серебра и таллия в процессе фотолиза методом КРП / Э.П. Суровой, И.В. Титов, Л.Н. Бугерко // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15–20.
5. Surovoi, E.P. Formation of Thallium Nanoparticles in the Photolysis of Thallium Azide–Cadmium Heterosystems / E.P. Surovoi, L.N. Bugerko, L.I. Shurygina, N.V. Borisova // Inorganic Materials: Applied Research, 2011, Vol. 2, No. 4, P. 355–359.