

В.Э. Суровая, ассистент (КузГТУ)
Л.Н. Бугерко, доцент, канд. хим. наук (КемГУ)
Э.П. Суровой, профессор, д-р. хим. наук (КемГУ)
г. Кемерово

СОЗДАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ

При облучении светом $\lambda = 360$ нм интенсивностью $I = 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ пленок висмута ($d = 3 - 55$ нм) в течение ($\tau = 0,05 - 1800$ мин) образуется оксид висмута (III). В зависимости от толщины образцов кинетические кривые степени фотохимического превращения описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, кубического и логарифмического законов.

Исследование закономерностей процессов, протекающих при воздействии света различной интенсивности в наноразмерных слоях висмута, стимулируется стремлением к разработке методов и средств использования излучения солнечного диапазона и более рациональной утилизации подведенной энергии [1].

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($3 - 55$ нм) пленок висмута на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [2 – 4]. Образцы экспонировали при температуре 293 К в атмосферных условиях. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Регистрацию эффектов до и после световой обработки образцов осуществляли гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

В результате облучения светом $\lambda = 360$ нм интенсивностью $I = 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ при температуре 293 К оптические свойства и масса пленок висмута разной толщины претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок висмута, и времени облучения. При $\lambda = 320$ нм наблюдается изобестическая точка. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 320 - 1100$ нм и увеличением в интервале $\lambda \leq 320$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 387$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны, образующегося вещества составляет $E \approx 3,2$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной

зоны оксида висмута (III) [3, 5]. Поэтому, было сделано предположение, что при облучении пленок висмута основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид висмута (III).

Используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок висмута разной толщины до и после облучения образцов светом $\lambda = 360$ нм были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ [3].

$$\alpha = (A_{Bi}^1 - A_{обр.}) / (A_{Bi}^1 - A_{Bi_2O_3}^1),$$

где A_{Bi}^1 , $A_{Bi_2O_3}^1$ – предельные значения оптической плотности пленок висмута и оксида висмута (III) при $\lambda = 800$ нм; $A_{обр.}$ – значение оптической плотности образца.

Степень фотохимического превращения пленок висмута зависит от первоначальной толщины и времени облучения. Установлено, что с уменьшением толщины пленок висмута наблюдается увеличение степени превращения (рис 1). В результате сопоставления кривых $\alpha = f(\tau)$ установлено, что степень превращения пленок висмута облучаемых светом $\lambda = 360$ нм значительно больше, чем при термической обработке при $T = 293$ К.

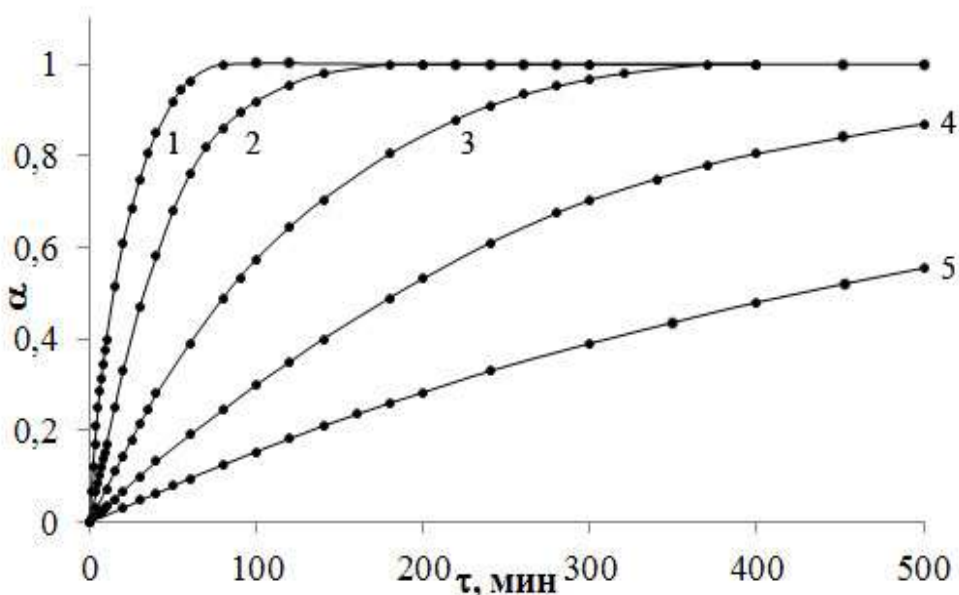


Рис. 1 Зависимость степени превращения от толщины пленок висмута:

1 – 3 нм; 2 – 16 нм; 3 – 26 нм; 4 – 40 нм; 5 – 55 нм
($\lambda = 360$ нм, интенсивность $I = 7 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹)

Кинетические кривые степени фотохимического превращения пленок висмута разной толщины условно можно разбить на несколько участков (табл. 1): линейный ($\alpha = K\tau + A$) (кривая 1), обратный логарифмический ($K/\alpha = B - \lg\tau$) (кривая 2), кубический ($\alpha^3 = K\tau + B$) (кривая 3) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$) (кривая 4), где K – константа скорости

формирования оксида висмута (III), А и В – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия.

Таблица 1. Зависимость продолжительности линейного, обратного логарифмического, кубического, логарифмического участков от толщины пленок висмута в процессе облучения светом $\lambda = 360$ нм интенсивностью $I = 7 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

d, нм	3	16	26	40	55
$\alpha = K\tau + A$	0 – 3мин	0 – 20мин	0 – 40мин	0 – 80мин	0 – 140мин
	3 – 5мин	20 – 30мин	40 – 80мин	80 – 100мин	140 – 160мин
$K/\alpha = B - \lg \tau$	5 – 8мин	30 – 50мин	80 – 100мин	100 – 140мин	160 – 240мин
	8 – 15мин	50 – 70мин	100–120мин	140 – 180мин	240 – 500мин
$\alpha^3 = K\tau + B$	15 – 40мин	70 – 100мин	120–240мин	180 – 370мин	500 – 1400мин
	40 – 55мин	100–140мин	240–300мин	370 – 600мин	1400–1600мин
$\alpha = K \lg(B\tau+1)$	55 – 80мин	140–180мин	300–370мин	600 – 960мин	1600–1800мин

Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок висмута. По мере увеличения толщины пленок висмута наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени фотохимического превращения.

Список литературы:

1. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. – М.: БИНОМ, 2008. – 365 с.
2. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э. Кинетические закономерности взаимодействия наноразмерных пленок висмута с аммиаком // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1020-1026.
3. 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.
4. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Борисова Н.В., Суrowая В.Э., Рамазанова Г.О. Закономерности фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках MoO₃ // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2105 – 2109.
5. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: ИЛ, 1962. – 558 с.