

водимость $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ при $T = 293 \text{ K}$, $\sigma = 1 \cdot 10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [17], k - постоянная Больцмана, T - температура 293 К.

При $T = 293 \text{ K}$, $\tau_n \approx 1,14 \cdot 10^2 \text{ с}$, константа скорости диффузии Ag^+ к нейтральному центру $(\text{T}_n\text{Ag}_m)^0$ $k_1 \approx 1 / 1,14 \cdot 10^2 \approx 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Совпадение значений $k_{\text{ф}}$, k_1 дает основание предположить, что лимитирующей стадией фотолиза и темнового постгазовыделения для систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ - Cu является диффузия ионов серебра к нейтральному центру $(\text{T}_n\text{Ag}_m)^0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbilar J.J. // J. Photog. Science. 1971. V. 19. P. 25 – 37.
2. Levy B., Lindsey M. // Phot. Sci. and Eng. 1973. V. 17. № 2. P. 135 – 141.
3. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсibilизированный фотоэффект. – М.: Наука. 1980. – 384 с.
4. Горяев М. А., Пименов Ю. Д. // Успехи научной фотографии. 1980. Т.20. С. 96 – 105.
5. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка. 1992. – 240 с.
6. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. – М.: Эдиториал УРСС. 2000. – 288 с.
7. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. – М.: Иностранная литература. 1962. – 243 с.
8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663–668.

9. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1124 – 1128.
10. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 19 – 27.
11. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308–1313.
12. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А.И. Турова, Г.П. Адушев, Э.П. Суrowой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
13. Суrowой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 – 20.
14. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Сирик С.М. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 362 – 367.
15. Колесников Л.В. Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакций разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1978. 21 с.
16. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука. 1972. – 399 с.
17. Гасьямаев В. К. Исследование механизма термического разложения азидов серебра электрофизическими методами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1973. – 19 с.
18. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и механизм. – М.: Наука. 1980. – 264 с.
19. Савельев Г.Г., Захаров Ю.А., Гаврищенко Ю.В. // Журн. науч. и прикладной фото - кинематографии. 1969. Т. 14. № 6. С. 466 – 468.
20. Дьямант Г.М. Неравновесная проводимость в процессе фотохимической реакции в азиде серебра: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Кемерово. 1986. – 22 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Н.В. Борисова, Т.М. Заиконникова

Методами гравиметрии, оптической спектроскопии установлено, что в результате облучения светом в диапазоне $\lambda = 300 - 750 \text{ нм}$ и интенсивности $I = 6,9 \cdot 10^{14} - 1,1 \cdot 10^{16} \text{ квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение $\tau = 1 - 160$ минут в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения, масса пленок алюминия ($d = 2 - 200 \text{ нм}$) значительно изменяются. Кинетические кривые степени превращения в зависимости от толщины пленок алюминия описываются в рамках обратного логарифмического и параболического законов. Предложена модель, включающая стадии генерации и перераспределения носителей заряда в контактном поле систем $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3$, адсорбции кислорода, диффузии Al^{3+} и формирования Al_2O_3 .

Ключевые слова: гетеросистемы, наноразмерные пленки, оптические свойства

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий и его сплавы благодаря комплексу положительных свойств нашли широкое применение в различных областях науки, техники, промышленности. В качестве конст-

рукционных материалов алюминий и его сплавы используются в ракетной технике, авиа-, авто-, судо- и приборостроении, в строительстве, в конструкциях железнодорожных и трамвайных путей [1-16]. Алюминий химически активен [1-3, 8-10]. Расширение

областей применения алюминия выдвигает новые научно-технические задачи, поднимает требования к свойствам изделий из алюминия и его сплавов [11-16]. В настоящей работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях алюминия различной толщины в зависимости от интенсивности и спектрального состава падающего света.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения пленок алюминия толщиной $d = 2 - 200$ нм на стеклянные подложки, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [14, 15, 17-20]. Подложки 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 [14, 15, 17-20]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 – 1100 нм. Толщину пленок Al и Al_2O_3 определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы (Δm) на единицу поверхности кварцевого резонатора толщиной $h = 0,1$ мм после нанесения на нее пленки алюминия. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне $\pm 0,1$ К составляет $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$ г/см². 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. Акцинометрию источников света проводили с помощью радиационного термозлемента РТ-0589. Измерения фото-ЭДС (U_{ϕ}) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 [20]. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами алюминия, оксида алюминия и электродом сравнения из платины измеряли в интервале давлений $P = 1 \cdot 10^{-5} - 1,3 \cdot 10^5$ Па, используя метод Кельвина [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате воздействия света различной интенсивности ($I = 6,9 \cdot 10^{14} - 1,1 \cdot 10^{16}$ квант·см⁻²·с⁻¹) и спектрального состава ($\lambda =$

300 – 750 нм) при температуре 293 К оптические свойства и масса пленок алюминия разной толщины претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок алюминия, спектрального состава и интенсивности падающего света, времени облучения.

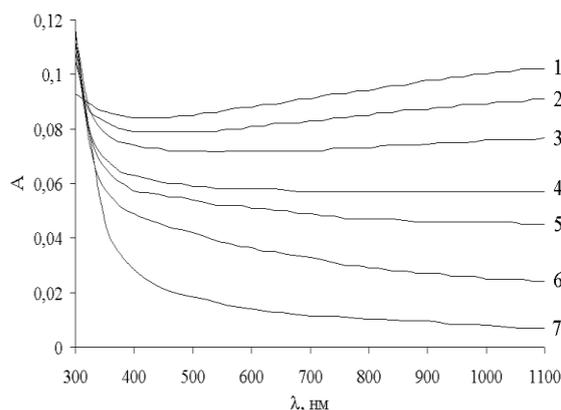


Рисунок 1. Спектры поглощения пленки алюминия толщиной 7 нм до (1) и после воздействия света $\lambda = 300$ нм и $I = 1,1 \cdot 10^{16}$ квант·см⁻²·с⁻¹ в течение 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 60 (6), 120 (7) мин

Из рисунка 1 видно, что после облучения светом из области края собственного поглощения оксида алюминия, изменения спектров поглощения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. 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 $\lambda \leq 290$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \geq 4,3$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида алюминия (по разным данным $E \geq 4 - 9,5$ эВ) [8-10, 13]. Поэтому, было сделано предположение, что при облучении пленок алюминия основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид алюминия.

При увеличении толщины пленок алюминия (при постоянной интенсивности и длине волны падающего света) наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазо-

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ Al – Al₂O₃

не. Независимо от длины волны падающего света (при одинаковой исходной толщине пленок алюминия) с увеличением интенсивности света имеет место возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения длины волны падающего света (при одинаковой исходной толщине пленок алюминия и равных интенсивностях падающего света) наблюдается уменьшение эффектов изменения оптической плотности.

Для выяснения закономерностей взаимодействия пленок алюминия с кислородом окружающей среды (используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок алюминия разной толщины до и после облучения образцов светом различного спектрального состава и разной интенсивности) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ при различных длинах волн. На основании анализа спектров поглощения и отражения пленок алюминия и оксида алюминия для построения кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ была выбрана $\lambda = 590$ нм, при которой пленки алюминия имеют значительное поглощение, а поглощением Al₂O₃ можно пренебречь.

Итоговое выражение для степени превращения пленки алюминия в оксид алюминия:

$$\alpha = (A^1 Al - A_{обр.}) / (A^1 Al - A^1 Al_2O_3)$$

где $A^1 Al$, $A^1 Al_2O_3$ – предельные оптические плотности слоя алюминия и оксида алюминия при $\lambda = 590$ нм.

Учитывая [16,22], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения, претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание для расчета истинного вызванного поглощением света в веществе значения оптической плотности ($A_{обр.}$) воспользовались уравнением [19]:

$$A_{обр.} = A + \lg(1 - R).$$

Согласно уравнению Зауэрбрея приращение массы (Δm) может регистрироваться с тем же разрешением, что и изменение частоты (Δf) резонатора. Тогда степень превращения

$$\alpha = \Delta f_1 / \Delta f_2,$$

где $\Delta f_1 = f_{и} - f_{т}$, $\Delta f_2 = f_{и} - f_{к}$, где $f_{и}$ – частота резонатора с нанесенной пленкой алюминия, $f_{т}$ – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой алюминия в процессе облучения, $f_{к}$ – частота резонатора с нанесенной пленкой алюминия, подвергнутой 100 % превращению в конечный продукт – Al₂O₃.

При сопоставлении масс оксида алюминия, определенных методом кварцевого микро-

взвешивания при разных длинах волн и интенсивностях падающего света при условии полного окисления пленок алюминия различной толщины, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления



установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе облучения пленок алюминия образуется слой оксида алюминия.

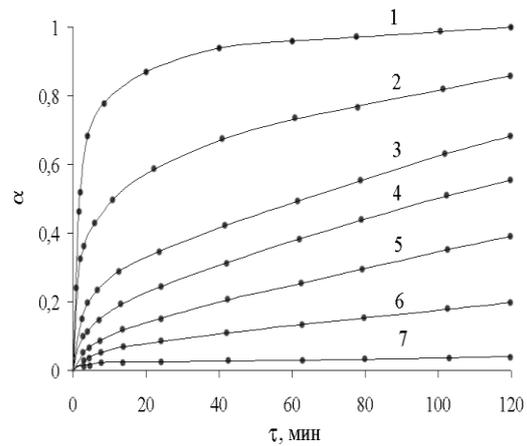


Рисунок 2. Зависимость степени превращения от толщины пленок алюминия: 1) 4, 2) 8, 3) 11, 4) 24, 5) 72, 6) 108, 7) 134 нм ($\lambda = 300$ нм, $I = 1,1 \cdot 10^{16}$ квант·см⁻²·с⁻¹)

Было установлено, что степень превращения пленок алюминия зависит от первоначальной толщины, времени облучения, длины волны и интенсивности падающего света. Степень превращения пленок алюминия при увеличении времени облучения возрастает (рисунки 2, 3). Уменьшение толщины пленки алюминия (при постоянной длине волны и интенсивности падающего света) приводит к увеличению степени превращения (рисунок 3).

По мере увеличения интенсивности падающего света в диапазоне $I = 6,9 \cdot 10^{14} - 1,1 \cdot 10^{16}$ квант·см⁻²·с⁻¹ (при постоянной длине волны падающего света и толщины пленки алюминия) степень превращения возрастает (рис. 3). При сопоставлении кривых $\alpha = f(\tau)$ установлено, что степень превращения при воздействии света больше, чем при термической обработке пленок алюминия при 373 К (рис. 3). При воздействии света из длинноволновой области спектра ($\lambda \geq 400$ нм) оптическая плотность уменьшается (рис. 3). Кинетические кривые степени превращения для пленок алюминия толщиной $d = 2 - 200$ нм в диапазоне интенсивностей $I = 6,9 \cdot 10^{14} -$

$1,1 \cdot 10^{16}$ квант·см⁻²·с⁻¹ и временах облучения $\tau = 3 - 5$ минут соответственно описываются в рамках обратного логарифмического, при временах облучения $\tau = 5 - 160$ минут – параболического законов.

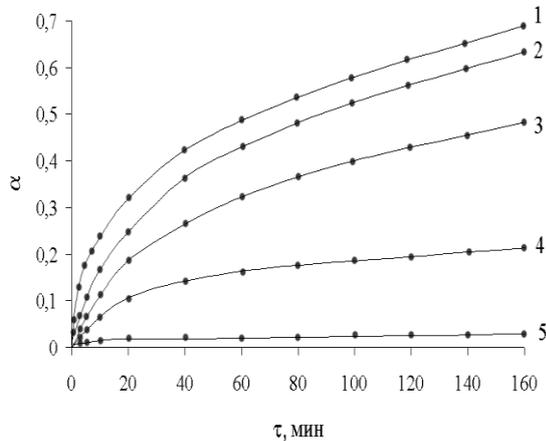


Рисунок 3. Зависимость степени превращения пленок алюминия толщиной 10 нм от интенсивности падающего света $\lambda = 300$ нм: 1) $1,1 \cdot 10^{16}$, 2) $1,9 \cdot 10^{15}$, 3) $6,9 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹, термообработки при $T = 373$ К (4), облучении при $\lambda = 430$ нм, $I = 1,1 \cdot 10^{16}$ квант·см⁻²·с⁻¹ (5).

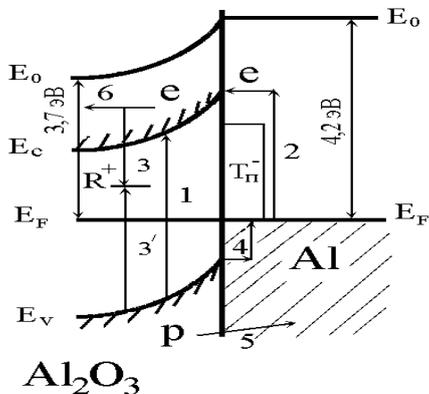
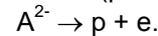


Рисунок 4. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы Al – Al₂O₃. E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E₀ – уровень вакуума.

Из анализа результатов измерений КРП (табл.) и U_ф было установлено, что в области контакта Al – Al₂O₃ (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает двойной электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта Al – Al₂O₃ для пленок алюминия различной толщины может составить $\sim 10^6 - 10^7$ В/см. Знак U_ф со стороны оксида алюминия – отрицательный. Фотохимические

проявления в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля неравновесных носителей заряда [7, 14-20]. Эти процессы приведут к существенным изменениям протекания реакции окисления алюминия в системе Al – Al₂O₃ по сравнению с окислением пленки Al. На рис. 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта Al – Al₂O₃, при построении которой использованы результаты измерений КРП (табл.), U_ф, спектров поглощения и отражения пленок Al и Al₂O₃.

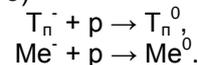
При воздействии света из области собственного поглощения оксида алюминия имеет место генерация электрон-дырочных пар в оксиде алюминия (рис. 4, переход 1)



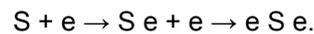
Генерированные в области пространственного заряда оксида алюминия неравновесные носители заряда рекомбинируют (рис. 4, переходы 3)



где R⁺ – центр рекомбинации, а также перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода оксида алюминия, алюминия и наличия структурных дефектов (T_n⁻) на границе Al – Al₂O₃, с переходом неравновесных дырок из валентной зоны оксида алюминия на уровни T_n⁻ или непосредственно в металл (Me⁻) (рис. 4, переходы 4, 5)



Одновременно имеет место фотоэмиссия электронов из алюминия в зону проводимости оксида алюминия (рис. 4, переход 2). При воздействии на системы Al – Al₂O₃ света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия электронов из металла в зону проводимости оксида алюминия (рис. 4, переход 2). Неравновесные электроны полем КРП выталкиваются к наружной поверхности Al₂O₃ и захватываются поверхностными центрами (S)



Эти процессы приводят к возрастанию концентрации электронов в Al₂O₃ и могут стимулировать диффузию ионов алюминия к наружной поверхности Al₂O₃. Согласно представлениям [1, 2, 8-10, 23-25] в процессе химической адсорбции O₂ неравновесный электрон оксида алюминия (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности Al₂O₃) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (S), к которой приближается молекула кислорода. При этом между атомами кислорода и поверхностью Al₂O₃

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ Al – Al₂O₃

возникают связи, обеспечиваемые локализованными электронами ($e S e$) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно ослабевает. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью Al₂O₃.



Образующийся в процессе приготовления и облучения пленок алюминия слой оксида алюминия будет препятствовать перемещению ионов алюминия и, таким образом, тормозить взаимодействие алюминия с кислородом. При временах облучения $\tau \leq 3 - 5$ минут (когда толщина пленки Al₂O₃ менее 3 нм) электрическое поле на контакте Al – Al₂O₃ способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида [2, 8-10, 23, 24]. При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла, а экспериментальные данные описываются в рамках обратного логарифмического законов [2, 8-10, 23, 24]. По мере увеличения толщины оксидной пленки (за пределами области пространственного заряда оксида алюминия) процесс взаимодействия алюминия с кислородом будет тормозиться диффузией ионов алюминия через оксидную пленку (радиус Al³⁺ составляет 0,5 Å, а радиус Al – 1,43 Å). Лимитирующей стадией процесса окисления Al при этом является диффузия ионов Al³⁺ к границе поверхности оксидного слоя с окружающей средой, а экспериментальные данные описываются в рамках параболического закона [1, 2, 8-10, 23, 24].

Таблица 1

КРП (В) между пленками Al, Al₂O₃ и относительным электродом из платины при T = 293 K

Образец	Давление, Па		
	P = 1·10 ⁵	P = 1·10 ⁻⁵	P = 1·10 ^{-5*}
Al	+1,1	+1,1	+1,5
Al ₂ O ₃	+1,5	+1,5	+1,5

* После предварительной тепловой обработки при T = 550 K в течение 180 мин.

Ионы кислорода ($S O^{2-}$) в приповерхностной области оксида алюминия создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области Al₂O₃ появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т.е. формируются катионные вакансии (V_k^-), наличие которых облегчает перемещение катионов Al³⁺ от металла к внешней поверхности формируемой системы Al – Al₂O₃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н.Д., Теория коррозии и защиты металлов. - М.: Изд-во АН СССР, 1960., с. 592
2. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1965., с. 429
3. Краткая химическая энциклопедия. - М.: Советская энциклопедия, 1961. - Т.1 - с. 1263
4. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. - М.: Радио и связь, 1987., с.254
5. Спиридонов А.В. // Строительные материалы. 1998. - № 7 - С. 4 - 6.
6. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. - Киев: Наукова думка, 1992., с. 240
7. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2000. - Т. 19. № 8. - С. 20 - 23.
8. Surovoi E.P., Borisova N.V. // Journ. of Phys. Chemistry. - 2009. - Т. 83. № 13. - С. 2302 - 2307.
9. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. - М.: Металлургия, 1969., с. 448
10. Кофстад П., Отклонение от стехиометрии. Диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. - М.: Мир, 1975., с. 399
11. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969. с. 392.
12. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майсела, Р. Гленга. - М.: Советское радио, 1977. - Т. 1. - С. 664
13. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. - М.: Наука, 1983., с. 239
14. Борисова Н.В., Суrowой Э.П. // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 6. - С. 13 - 18.
15. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Материаловедение. - 2008. - № 9. - С. 34 - 39.
16. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. - Л.: Энергоатомиздат, 1990., с. 256
17. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. - 2010. - Т. 84. № 2. - С. 307 - 313.
18. Surovoi E.P., Borisova N.V., Titov I.V. // Известия вузов. Физика. - 2006. - № 10. Приложение. - С. 338 - 341.
19. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. - 2008. - Т. 82. № 11. - С. 2120 - 2125.
20. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2002. - Т. 21. № 7. - С. 74 - 78.
21. Суrowой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. - 2005. - № 7. - С. 15 - 20.
22. Гуревич М.М. Фотометрия. - Л.: Энергоатомиздат, 1983., с.272
23. Хауффе К., Реакции в твердых телах и на их поверхности. - М.: Иностран. лит-ра, 1962., с. 415
24. Барре П., Кинетика гетерогенных процессов. - М.: Мир, 1976., с. 400
25. Волькенштейн Ф.Ф., Физико - химия поверхности полупроводников. - М.: Наука, 1972., с. 399.