

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СИНТЕЗЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Из таблицы 4 видно, что в результате введения полярной группы мономера наблюдается улучшение адгезионной стойкости смол и твердости нефтеполимерных покрытий. Прочность при ударе практически не изменяется. При введении большего количества ТХТ (ТБ1) в систему значительно снижается прочность при изгибе.

Таким образом, использование комплекса ТБ1 нецелесообразно, т.к. при незначительном увеличении выхода смол наблюдается существенное ухудшение эластичности покрытий на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлен состав комплексов БМА с ТХТ методом УФ-спектроскопии.

Показано, что полимеризация непредельных соединений фракции C_9 под действием комплексов приводит к получению модифицированных смол в количестве 18...23 %, образование которых доказано спектральными методами.

Модифицированные смолы превосходят немодифицированные по ряду показателей: адгезия, твердость и прочность при изгибе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2004. – Т. 47. – № 1. – С. 127 – 130.
3. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Тюменцева И.В. // Ползуновский вестник, 2009. – № 3. – С. 24-28.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
5. ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии
6. ГОСТ Р 52740-2007(ИСО 1519:2002) Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг металлического стержня.
7. ГОСТ 4765-73 Материалы лакокрасочные. Методы определения прочности при ударе.
8. ИСО 6441 Материалы лакокрасочные. Определение твердости по Кнупу по глубине отпечатка сферического наконечника с диаметром наконечника 1мм.
9. Бондалетов О.В. , Бондалетов В.Г. , Сутягин В.М. // Ползуновский вестник, 2010. – Т. 3 – С. 144 – 147.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКОК ВИСМУТА ПРИ $T = 573K$

Л.Н. Бугерко, В.Э. Суровая, Т.Г. Черкасова

Установлено, что оптические свойства наноразмерных пленок висмута толщиной ($d = 3 - 92$ нм) значительно зависят от времени ($\tau = 0,05 - 120$ мин) термообработки при $T = 573K$. Измерены контактные потенциалы для пленок Bi , Bi_2O_3 и фото-ЭДС для систем $Bi - Bi_2O_3$. Построена диаграмма энергетических зон систем $Bi - Bi_2O_3$. Предложена модель термического превращения пленок Bi , включающая стадии адсорбции кислорода, перераспределения носителей заряда в контактном поле $Bi - Bi_2O_3$ и формирования оксида висмута (III).

Ключевые слова: наноразмерные пленки висмута, термообработка, спектроскопия, гетеропереходы.

ВВЕДЕНИЕ

Получение наноразмерных слоев различных материалов, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в них под действием различных факторов, представляет значительный интерес. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает висмут. Висмут благодаря комплексу положительных свойств (пластичность, сравнительно низкая темпе-

ратура плавления (544 К) и довольно значительная температура кипения (1833 К), невысокая агрессивность к конструкционным материалам в сочетании с химической стойкостью и пожарной безопасностью, наименьшая токсичность из всех тяжелых металлов и др.) широко применяется во многих областях науки, техники, промышленности [1 - 5].

Однако в атмосферных условиях висмут термодинамически неустойчив и поэтому при контакте с окружающей средой подвергается

атмосферной коррозии [2, 3, 6 - 11]. Изучение закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в наноразмерных слоях висмута и на его поверхности, представляется необходимым для решения группы научных задач (выяснения процессов, протекающих на границе между металлом, оксидом и окружающей атмосферой, разработки принципиально новых материалов, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды).

В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках висмута различной толщины при температуре $T=573K$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (3 – 92 нм) пленок висмута на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [12 – 14]. Подложками служили стекла от фотопластинок, 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 [12 – 14]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 – 1100 нм. Толщину пленок висмута 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 висмута. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (573 K) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 0,05 – 120 минут в сушильном шкафу «Mettler BE 300». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическими методами. Измерения фото-ЭДС (U_ϕ) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [15]. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и

набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термoelementa РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами висмута, оксида висмута (III) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов при температуре $T = 573 K$ в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок висмута разной толщины (нанесенных на стеклянные подложки) до, в процессе и после термической обработки ($T = 573K$) в атмосферных условиях при $T = 298 K$, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок висмута до термообработки существенно зависят от их толщины.

На рис. 1 представлены спектры отражения пленок висмута толщиной $d = 3...120$ нм. В исследуемом диапазоне длин волн на спектральных кривых поглощения и отражения для всех исследованных образцов можно выделить характерные для висмута полосы (в частности – максимумы поглощения при $\lambda \approx 410$ нм и 735 нм) [17]. По мере уменьшения толщины пленок висмута на спектральных кривых отражения и поглощения постепенно перестают проявляться характерные для висмута полосы. Для пленок висмута толщиной ($d < 28$ нм) наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне $\lambda = 190...1100$ 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 [19]:

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

Для химически чистого висмута при $\lambda = 589$ нм коэффициенты преломления и поглощения составляют 1,9 и 3,66 соответственно [20]. Коэффициент отражения будет равен $R = 0,65$. Этому значению коэффициента отражения соответствуют пленки висмута толщиной более 120 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 висмута является оксид висмута (III), коэффициент преломления которого составляет 2,63 [21], коэффициент отражения для Bi_2O_3 должен составить величину $\approx 0,2$ (20%). При анализе спектров отражения пленок висмута на их поверхности формируется слой оксида висмута (III) и по мере уменьшения толщины оптические свойства пленок висмута все в большей степени (при толщине пленки менее 28 нм практически полностью) определяются наличием пленок Bi_2O_3 на их поверхности.

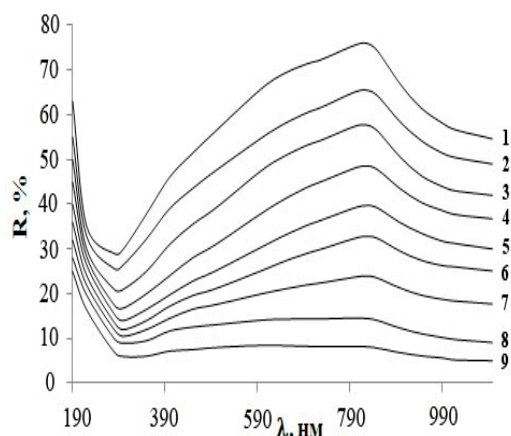


Рисунок 1. Спектры отражения пленок висмута толщиной: 1 – 120 нм, 2 – 92 нм, 3 – 77 нм, 4 – 55 нм, 5 – 49 нм, 6 – 39 нм, 7 – 30 нм, 8 – 17 нм, 9 – 3 нм.

В результате термической обработки пленок висмута разной толщины спектры поглощения, отражения и масса образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения зависят от первоначальной толщины пленок висмута и времени термообработки (рис. 2). Видно, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 330 \dots 1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 300 \dots 330$ нм 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 $\lambda \approx 387$ 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) [18].

Было сделано предположение, что при термической обработке пленок висмута основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид висмута (III). Закономерности изменения

спектров поглощения пленок висмута сохраняются (в коротковолновой области спектра – слева от изобестической точки наблюдается увеличение оптической плотности, в длинноволновой области спектра – справа от изобестической точки наблюдается уменьшение оптической плотности образцов).

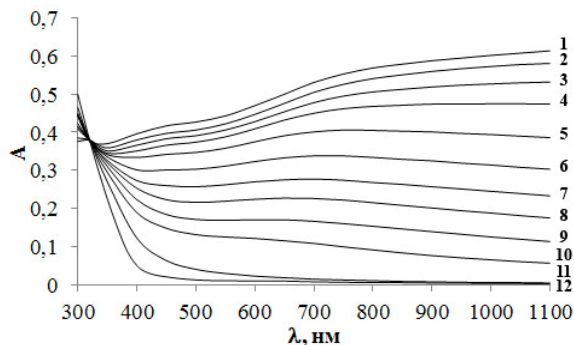


Рисунок 2. Спектры поглощения пленки висмута толщиной ($d = 50$ нм) до (1) и после предварительной термической обработки при $T = 573$ К: 2 – 1 с, 3 – 15 с, 4 – 40 с, 5 – 1,5 мин, 6 – 2 мин, 7 – 3 мин, 8 – 15 с, 4 – 40 с, 5 – 1,5 мин, 6 – 2 мин, 7 – 3 мин, 8 – 4 мин, 9 – 8 мин, 10 – 10 мин, 11 – 60 мин, 12 – 120 мин.

По мере увеличения толщины пленок висмута при постоянной температуре термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Для выяснения закономерностей протекания процесса окисления пленок висмута кислородом окружающей среды были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$).

$$\alpha = (A_{\text{Bi}}^1 - A_{\text{обр.}}) / (A_{\text{Bi}}^1 - A_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^1).$$

где A_{Bi}^1 , $A_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^1$ – предельные значения оптической плотности пленок висмута и оксида висмута (III) при $\lambda = 800$ нм; $A_{\text{обр.}}$ – значение оптической плотности образца.

Степень термического превращения пленок висмута зависит от первоначальной толщины и времени термической обработки (рисунок 3).

Из анализа результатов измерений КРП (таблица 1) было установлено, что в области контакта $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запирающий электрический слой.

Напряженность электрического поля на границе контакта $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (для пленок висмута различной толщины) составляет $\sim 10^8$ В/см. На рис. 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$, при построении которой использованы результаты измерений КРП, U_ϕ , спектров поглощения и отражения пленок Bi_2O_3 и Bi . Полярность U_ϕ

(рис. 4, переходы 1, 2) соответствует положительному знаку со стороны оксида висмута (III). Генерация U_ϕ прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок висмута гетеросистем $Bi - Bi_2O_3$, переходы носителей заряда на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения (рисунок 2), а также кинетических кривых степени превращения (рисунок 3).

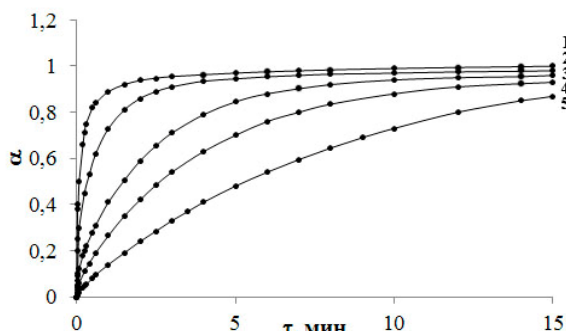


Рисунок 3. Зависимость степени превращения от толщины пленок висмута при $T = 573 K$: 1 – 3 нм, 2 – 16 нм, 3 – 34 нм, 4 – 50 нм, 5 – 92 нм.

Таблица 1

Контактная разность потенциалов между пленками висмута, оксида висмута (III) и относительным электродом из платины

Образец	КРП, В		
	Давление, Па		
	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{5*}$
Bi ¹⁾	+0,8	+0,8	+0,21
Bi_2O_3 ²⁾	+0,31	+0,28	+0,21

¹⁾ Пленки висмута толщиной ($d=92$ нм),
²⁾ Образцы Bi_2O_3 получены путем нанесения пленок висмута ($d=92$ нм) и их последующего полного окисления в атмосферных условиях при $T = 573 K$.
 * После предварительной тепловой обработки при $T = 573 K$ в течение 120 мин.

В процессе химической адсорбции [22, 23] частицы, находящиеся в адсорбированном состоянии, отличаются по своей природе от соответствующих молекул в газовой фазе, представляя собой не сами молекулы, а отдельные части этих молекул, которые ведут на поверхности самостоятельное существование.

Мы полагаем, что при химической адсорбции O_2 свободный электрон (в решетке Bi_2O_3 , построенной из ионов Bi^{3+} и O^{2-} , свободному электрону соответствует состояние Bi^{2+} , а свободной дырке состояние O^{\cdot} , блуждающие по регулярным ионам Bi^{3+} и O^{2-}) решетки оксида висмута (III) (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности

Bi_2O_3) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности ($S Bi^{2+}$), к которой приближается молекула кислорода. При этом между атомами кислорода и поверхностью Bi_2O_3 возникают связи, обеспечиваемые локализуемыми электронами ($e S e$) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода.

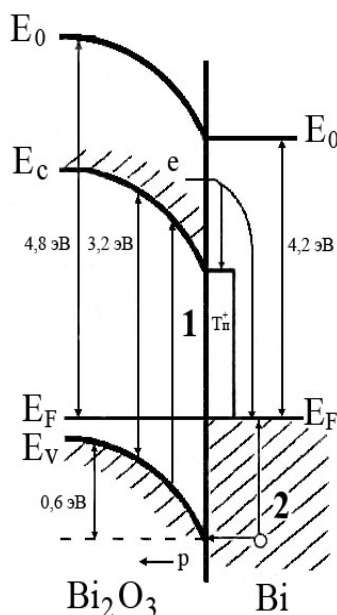
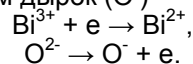


Рисунок 4. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $Bi - Bi_2O_3$. E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, T_n^+ – уровни поверхностных электронных.

Связь между атомами кислорода постепенно ослабевает. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью Bi_2O_3



Необходимые для ионизации хемосорбированных атомов кислорода электроны могут туннелировать из металла через слой оксида висмута (III) [6, 10, 23] и образоваться в результате дополнительного окисления части ионов висмута (Bi^{3+}) оксида висмута (III) с образованием дырок (O^{\cdot})



Образующийся в процессе получения пленок висмута слой оксида висмута (III) будет препятствовать перемещению ионов Bi^{3+} (радиусы атома висмута и Bi^{3+} составляют 1,46 Å и 1,25 Å соответственно) и, таким образом, тормозить взаимодействие висмута с кислородом. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения ионов висмута в системе $Bi - Bi_2O_3$ возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое Bi_2O_3 , которое

стимулирует движение ионов Vi^{3+} к внешней поверхности оксида.

Ионы кислорода (O^{2-}) в приповерхностной области оксида висмута (III) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области Vi_2O_3 появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии (V_k^{3-}), наличие которых облегчает перемещение катионов Vi^{3+} от металла к внешней поверхности формируемой системы $\text{Vi} - \text{Vi}_2\text{O}_3$.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ ВНШ 00-15-97368.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Польшанский И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 316 с.
2. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. – Екатеринбург: Уро РАН, 2000. – 527 с.
3. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: СО РАН, 2001. – 361 с.
4. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике. – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.
5. Краткая химическая энциклопедия. Т.1. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – 1263 с.
6. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
7. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир, 1975. – 399 с.
8. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. – М.: Metallurgy, 1969. – 448 с.
9. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Иностранная литература, 1962. – 415 с.
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Metallurgy, 1965. – 429 с.
11. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
12. Surovoi E.P., Borisova N.V. // Journ. of Phys. Chemistry, 2009, V. 83, № 13, – P. 2302–2307.
13. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. – С. 307–313.
14. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. – С. 1539–1543.
15. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. – С. 74–78.
16. Суrowой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. – С. 15–20.
17. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
18. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: Изд-во «Иностранная литература», 1962. – 558 с.
19. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
20. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 272 с.
21. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь. 1987. – 254 с.
22. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1972. – 399 с.
23. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 400 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ $\text{Vi} - \text{MoO}_3 - \text{Vi}$

В.Э. Суrowая, Л.Н. Бугерко, С.В. Бин

При увеличении внешнего напряжения ($U = 2 - 10 \text{ В}$) различной полярности приложенного к системам $\text{Vi} - \text{MoO}_3 - \text{Vi}$ наблюдается возрастание тока. При постоянном внешнем напряжении наблюдается линейная зависимость тока от толщины пленок оксида молибдена (VI) в диапазоне (20 – 40 нм). В результате облучения образцов $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ светом ($\lambda = 300 - 500 \text{ нм}$) обнаружено запасание энергии, а также фото-ЭДС отрицательного знака со стороны электрода из висмута. Измерена контактная разность потенциалов для пленок Vi , MoO_3 . Построена диаграмма энергетических зон систем $\text{Vi} - \text{MoO}_3$.

Ключевые слова: наноразмерные пленки висмута и оксида молибдена, гетеропереходы, диаграмма энергетических зон.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических свойств многослойных гетерогенных систем представляет интерес для физики и химии твер-

дого состояния [1 - 8]. Среди большого разнообразия неорганических систем особое место занимают системы на основе оксида молибдена (VI) [9 - 24]. MoO_3 применяется в качестве катализатора в органическом синте-