

1. Пешкова В.М. Аналитическая химия никеля. – М.: Наука. 1966. – 203 с.
2. Степанов А.Л. Синтез и измерения магнитных свойств наночастиц никеля во фториде магния // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. вып. 4. С. 49-54.
3. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсibilизированный фотоэффект. – М.: Наука. 1980. – 384 с.
4. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные структурно-организованные системы. // Новосибирск: Наука. 1991. – 138 с.
5. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл - полупроводник. – Киев: Наукова думка. 1992. – 240 с.
6. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера. 2006. – 336 с.
7. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь. 1987. – 254 с.
8. Суrowой Э.П., Бин С.В. Термические превращения в наноразмерных системах Pb - WO₃ // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 337-343.
9. 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.
10. Суrowой Э.П., Еремеева Г.О. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) // Неорганические материалы, 2012, Т. 48, № 7. С. 819-824.
11. Суrowой Э. П., Борисова Н. В. Термопревращения в наноразмерных слоях MoO₃ // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 2120.
12. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: «Изд. АН СССР». 1960. – 592 с.
13. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Regularities of Photostimulated Conversions in Nanometer Aluminum Layers // Journ. of Phys. Chemistry. 2009. Vol. 83. № 13. P. 2302-2307.
14. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307-313.
15. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Фотостимулированные изменения в спектрах наноразмерных пленок WO₃ // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1539-1543.
16. Физические величины. Справочник. / Под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихова – М.: Энергоатомиздат. 1991. – 1234 с.
17. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 429 с.
18. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Иностран. лит.-ра. 1962. – 415 с.
19. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир. 1976. – 400 с.
20. Волькенштейн Ф.Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. – М.: Наука. 1972. – 399 с.

УДК 620.22:621:539.3

МОДИФИКАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВИСМУТА В АТМОСФЕРЕ АММИАКА

В.Э. Суrowая*, Л.Н. Бугерко, Т.Г. Черкасова*

При взаимодействии пленок висмута ($d = 1 - 56$ нм) с газообразным аммиаком при $T = 293$ К в течение $\tau = 1$ мин – 5400 ч. образуется нитрид висмута. В зависимости от толщины образцов кинетические кривые степени превращения описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, параболического и логарифмического законов. Предложена модель превращения пленок висмута, включающая стадии адсорбции аммиака, перераспределения носителей заряда в контактном поле $Vi - ViN$ и формирования нитрида висмута.

Ключевые слова: наноразмерные пленки висмута, нитрид висмута, химическая адсорбция газов, гетеропереходы.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий стимулирует исследование свойств различных материалов, толщина которых составляет десятки и даже единицы нанометров. Одним из важнейших направлений применения висмута является производство полупро-

водниковых материалов. В получении полония-210 важного элемента радиоизотопной промышленности, который служит источником энергии на космических кораблях. Сплав 88% Bi и 12% Sb (сурьма) из этого сплава изготавливают быстродействующие усилители и выключатели. Соли висмута применяются при изготовлении красок для дорожных зна-

ков, "вспыхивающих", когда на них падает луч автомобильной фары. Известные с давних пор косметические наклонности висмута проявляются сегодня в создании с помощью его солей перламутровой губной помады. Bi_2O_3 применяют для изготовления многих лекарственных от желудочно-кишечных заболеваний, а также антисептических и заживляющих средств [1 - 3].

Расширение областей применения висмута выдвигает новые научно-технические задачи, в частности, изучение изменения свойств изделий на основе наноразмерных пленок висмута в условиях агрессивного воздействия окружающей среды.

В работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных пленках висмута различной толщины при $T = 293 \text{ K}$ в зависимости от времени воздействия газообразного аммиака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) путем нанесения тонких ($3 - 120 \text{ нм}$) пленок висмута на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Подложками служили предварительно очищенные стекла от фотопластинок (ГОСТ 9284 – 59) [4 – 7]. Толщину пленок висмута определяли микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

Аммиак получали термическим разложением концентрированного гидроксида аммония, сушили и напускали в экспериментальную ячейку из стекла. Образцы подвергали воздействию газообразного аммиака при $T = 293 \text{ K}$ до окончания процесса взаимодействия. Регистрацию эффектов до и после воздействия газообразного аммиака осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическими методами.

Измерения фото-ЭДС (U_{ϕ}) проводили на высоковакуумном комплексе [8]. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами висмута, нитрида висмута и электродом сравнения из платины измеряли

в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$), используя модифицированный метод Кельвина [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок висмута разной толщины (нанесенных на стеклянные подложки) до, в процессе и после воздействия газообразного аммиака при $T = 293 \text{ K}$, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок висмута до взаимодействия с газообразным аммиаком существенно зависят от их толщины [7].

В результате взаимодействия пленок висмута разной толщины с газообразным аммиаком при температуре $T = 293 \text{ K}$ спектры поглощения, отражения и масса образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения массы, спектров поглощения и отражения после воздействия газообразного аммиака на пленки висмута в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок висмута и времени их взаимодействия с аммиаком.

На рисунке 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок висмута толщиной $d = 22 \text{ нм}$ до и после взаимодействия с газообразным аммиаком при 293 K . Воздействие газообразного аммиака приводит к существенным изменениям вида спектров поглощения образцов. Наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 315 \dots 1100 \text{ нм}$ и увеличением в диапазоне $\lambda = 300 \dots 315 \text{ нм}$ значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 336 \text{ нм}$, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 3,68 - 3,70 \text{ эВ}$. Было сделано предположение, что основным продуктом взаимодействия пленок висмута с газообразным аммиаком является нитрид висмута.

Последующее продолжительное (в течение 2х лет) хранение нитрида висмута в атмосфере газообразного аммиака, а также в атмосферных условиях не приводит к заметному изменению спектров поглощения и отражения.

Закономерности изменения спектров поглощения при увеличении или уменьшении толщины пленок висмута сохраняются (в коротковолновой области спектра –

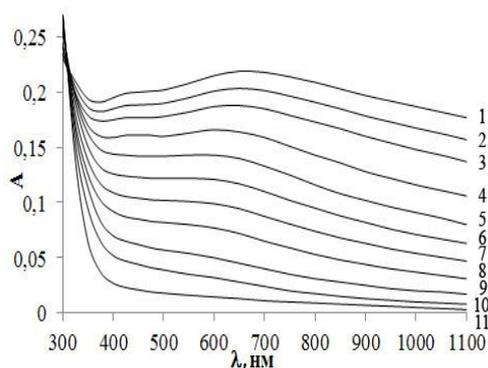


Рисунок 1 - Спектры поглощения пленки висмута толщиной ($d = 22$ нм) до (1) и после взаимодействия с газообразным аммиаком при $T = 293$ К в течение: 2 – 17 мин, 3 – 21 мин, 4 – 16 ч, 5 – 37 ч, 6 – 61 ч, 7 – 73 ч, 8 – 85 ч, 9 – 133 ч, 10 – 226 ч, 11 – 576 ч

слева от изобестической точки наблюдается увеличение оптической плотности, а в длинноволновой области спектра – справа от изобестической точки наблюдается уменьшение оптической плотности образцов).

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок висмута с газообразным аммиаком при температуре 293 К (используя результаты гравиметрических исследований и измерений спектров поглощения и отражения пленок висмута разной толщины) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$).

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

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

Установлено, что с уменьшением толщины пленок висмута наблюдается увеличение скорости процесса взаимодействия висмута с газообразным аммиаком.

Зависимость изменения резонансной частоты резонатора (Δf) от присоединенной массы (Δm) выражается уравнением Зауэрбрея:

$$\Delta f = \Delta m \cdot f_0^2 / N \cdot \rho_k \cdot S,$$

где N – частотный коэффициент резонатора, ρ_k – плотность кварца, S – площадь поверхности кристалла, на которую нанесено покрытие, f_0 – собственная частота вибрации кварцевого резонатора.

Из этой формулы следует, что приращение массы (Δm) может регистрироваться с тем же разрешением, что и изменение частоты

(Δf) резонатора. Тогда степень превращения:

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

$\Delta f_1 = f_{и} - f_{т}$, $\Delta f_2 = f_{и} - f_{к}$, где $f_{и}$ – частота резонатора с нанесенной пленкой висмута, $f_{т}$ – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой висмута в процессе взаимодействия с газообразным аммиаком, $f_{к}$ – частота резонатора с нанесенной пленкой висмута, подвергнутой 100 % превращению в конечный продукт – BiN.

В результате сопоставления масс нитрида висмута, определенных методом кварцевого микровзвешивания при условии полного превращения пленок висмута различной толщины в нитрид висмута, а также рассчитанных по уравнению реакции:



установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе взаимодействия пленок висмута с газообразным аммиаком образуется слой нитрида висмута.

В зависимости от первоначальной толщины пленок висмута кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках (рис. 2) линейного ($\alpha = K\tau + A$), обратного логарифмического ($K/\alpha = B - \lg\tau$), параболического ($\alpha^2 = K\tau + B$) и логарифмического ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$) законов, где K – константа скорости формирования нитрида висмута, A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия.

По мере увеличения толщины пленок висмута наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок висмута в процессе воздействия газообразного аммиака были измерены фото-ЭДС (U_{ϕ}) систем Bi – BiN и контактная разность потенциалов в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^{-5}$ Па) для пленок Bi, BiN. Построена диаграмма энергетических зон систем Bi – BiN. Из анализа результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта Bi – BiN (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запирающий электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта Bi – BiN (для пленок висмута различной толщины) составляет $\sim 10^6 - 10^7$ В/см.

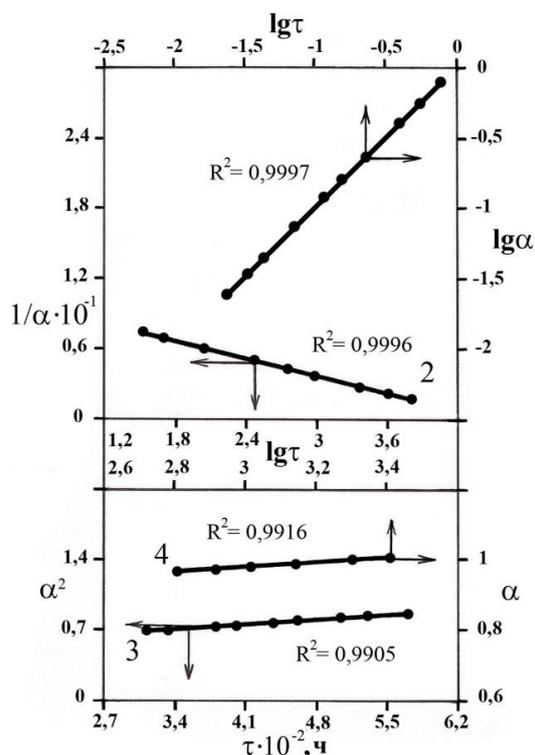


Рисунок 2 - Кинетические кривые степени превращения пленок висмута толщиной $d = 31$ нм при $T = 293$ К в процессе взаимодействия с аммиаком: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – параболический; 4 – логарифмический закон

На рис. 3 приведена диаграмма энергетических зон контакта Bi – BiN.

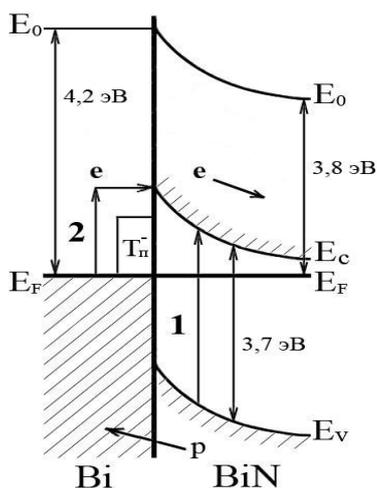


Рисунок 3 - Диаграмма энергетических зон системы Bi – BiN. E_v – уровень потолка валентной зоны, E_f – уровень Ферми, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_0 – уровень вакуума, T_n – уровни поверхностных электронных состояний контакта

Полярность U_ϕ (рис. 3, переходы 1, 2)

соответствует отрицательному знаку со стороны нитрида висмута. Генерация U_ϕ прямо свидетельствует о формировании в процессе воздействия газообразного аммиака на пленки висмута гетеросистем Bi – BiN, переходы носителей заряда на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения (рис. 1) и отражения, а также кинетических кривых степени превращения (рис. 2).

Согласно существующим представлениям [10, 11 – 17] рост тонких пленок в результате взаимодействия твердого тела с газовой средой связан с процессами химической адсорбции газов (или их ингредиентов) на поверхности и в приповерхностной области твердого тела, формирования на поверхности или в приповерхностной области сначала «зародышей», а после образования нескольких периодов решетки и переноса ионов разного знака и электронов в сформированном слое – нового вещества (или веществ).

В процессе химической адсорбции [16, 17] 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.

Скорость роста пленки нитрида висмута на этапе линейного участка кинетической кривой степени превращения ($\alpha = K\tau + A$), соответствующая начальному периоду взаимодействия пленки висмута с газообразным аммиаком, постоянна и определяется стадией поверхностной реакции.

Мы предполагаем, что при химической адсорбции NH_3 свободные электроны решетки нитрида висмута (по мере приближения молекулы аммиака к поверхности BiN) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (S), к которой приближается молекула NH_3 . При этом между атомами азота и поверхностью BiN возникают связи, обеспечиваемые локализуемыми электронами ($S 3e$) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы аммиака. Связь между атомом азота и тремя атомами водорода постепенно ослабевает. В итоге атомы азота оказываются связанными прочными связями с поверхностью BiN



Необходимые для ионизации хемосорбированных атомов азота электроны могут туннелировать из металла через слой нитрида висмута [7, 14, 16, 17].



Сформированный слой нитрида висмута будет препятствовать перемещению катионов от Bi к внешней поверхности BiN и, таким образом, тормозить процесс взаимодействия висмута с газообразным аммиаком.

Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения катионов в системе Bi - BiN возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое BiN, которое стимулирует движение катионов висмута к наружной поверхности нитрида висмута.

В том случае, когда толщина пленки BiN менее 5 нм электрическое поле на контакте Bi - BiN (напряженность электрического поля составляет $\sim 10^6 - 10^7$ В/см) способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой нитрида. При этом скорость роста пленки нитрида висмута определяется скоростью вырывания ионов висмута из металла, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического закона ($K / \alpha = V - \lg \tau$). При дальнейшем увеличении времени взаимодействия пленок висмута толщиной $d = 1 - 56$ нм с газообразным аммиаком (рис. 2) скорость роста нитрида висмута будет определяться скоростью диффузии катионов от Bi к внешней поверхности BiN, дальнейший рост которой будет замедляться по мере увеличения толщины пленки нитрида висмута, а кинетические кривые удовлетворительно описываются в рамках параболического ($\alpha^2 = K\tau + B$) и логарифмического законов ($\alpha = K \lg(V\tau + 1)$).

Ионы азота (N^{3-}) в приповерхностной области нитрида висмута создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области BiN появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии (V_{K}^{3+}), наличие которых облегчает перемещение катионов Bi^{3+} от металла к внешней поверхности формируемой системы Bi - BiN.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. – М.: БИНОМ, 2008. – 365 с.
2. Польшанский И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 316 с.
3. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. – Екатеринбург: Уро РАН, 2000. – 527 с.
4. Surovoi E.P., Borisova N.V., Regularities of Photostimulated Conversions in Nanometer Aluminum Layers. // Journ. of Phys. Chemistry, 2009, V. 83, № 13, – P. 2302–2307.
5. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. – С. 307–313.
6. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Фотостимулированные изменения в спектрах наноразмерных пленок WO_3 . // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. – С. 1539–1543.
7. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702.
8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азидов серебра – металл. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. – С. 74–78.
9. 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.
10. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике. – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.
11. Самсонов Г. В., Кулик О. П., Полищук В. С. Получение и методы анализа нитридов. – Киев: Наукова думка, 2000. – 317 с.
12. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т. Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928с.
13. Самсонов Г. В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.
14. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 429 с.
15. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Иностран. лит-ра, 1962. – 415 с.
16. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 400 с.
17. Волькенштейн Ф.Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1972. – 399 с.