

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. Сенситизированный 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 - WO<sub>3</sub> // 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 MoO<sub>3</sub> // 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 WO<sub>3</sub> // 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.: Инстр. 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.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  применяют для изготовления многих лекарств 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 ( $U_{\phi}$ ) 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  $293 \text{ K}$ . 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 –

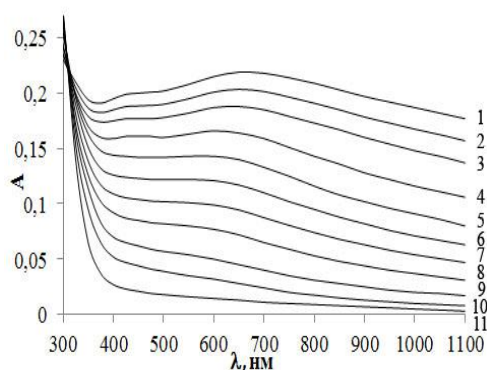


Рисунок 1 - Спектры поглощения пленки висмута толщиной ( $d = 22$  нм) до (1) и после взаимодействия с газообразным аммиаком при  $T = 293$  К в течение: 2 – 17 мин, 3 – 21 мин, 4 – 16 ч, 5 – 37 ч, 6 – 61 ч, 7 – 73 ч, 8 – 85 ч, 9 – 133 ч, 10 – 226 ч, 11 – 576 ч

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 ( $\Delta f$ ) от присоединенной массы ( $\Delta m$ ) выражается уравнением Зауэрбрея:

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

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

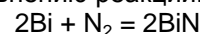
Из этой формулы следует, что приращение массы ( $\Delta m$ ) может регистрироваться с тем же разрешением, что и изменение частоты

( $\Delta f$ ) 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,  $\tau$  – 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 ( $U_{\phi}$ ) 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.

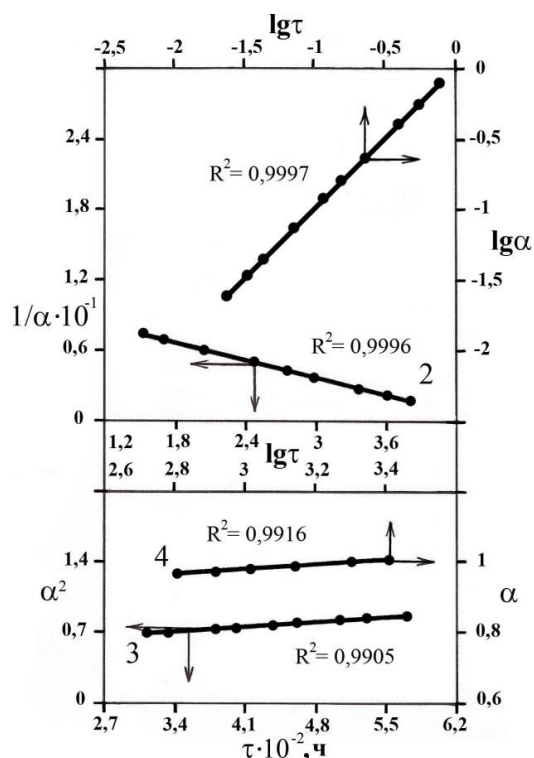


Рисунок 2 - Кинетические кривые степени превращения пленок висмута толщиной  $d = 31$  нм при  $T = 293$  К в процессе взаимодействия с аммиаком: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – параболический; 4 – логарифмический закон

На рис. 3 приведена диаграмма энергетических зон контакта  $\text{Bi} - \text{BiN}$ .

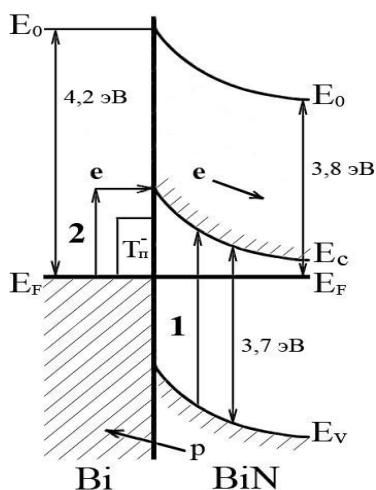


Рисунок 3 - Диаграмма энергетических зон системы  $\text{Bi} - \text{BiN}$ .  $E_V$  – уровень потолка валентной зоны,  $E_F$  – уровень Ферми,  $E_C$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_0$  – уровень вакуума,  $T_n$  – уровни поверхностных электронных состояний контакта

Полярность  $U_\phi$  (рис. 3, переходы 1, 2)

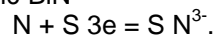
соответствует отрицательному знаку со стороны нитрида висмута. Генерация  $U_\phi$  прямо свидетельствует о формировании в процессе воздействия газообразного аммиака на пленки висмута гетеросистем  $\text{Bi} - \text{BiN}$ , переходы носителей заряда на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые 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).

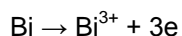
В процессе химической адсорбции [16, 17] частицы, находящиеся в адсорбированном состоянии, отличаются по своей природе от соответствующих молекул в газовой фазе, представляя собой не сами молекулы, а отдельные части этих молекул, которые ведут на поверхности самостоятельное существование.

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  $\text{NH}_3$  свободные электроны решетки нитрида висмута (по мере приближения молекулы аммиака к поверхности  $\text{BiN}$ ) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (S), к которой приближается молекула  $\text{NH}_3$ . При этом между атомами азота и поверхностью  $\text{BiN}$  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  $\text{BiN}$



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 ( $\alpha^2 = K\tau + V$ ) и логарифмического законов ( $\alpha = K \lg(V\tau + 1)$ ).

Ионы азота ( $\text{N}^{3-}$ ) 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 ( $V_{\text{K}}^{3+}$ ), наличие которых облегчает перемещение катионов  $\text{Bi}^{3+}$  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  $\text{WO}_3$ . // 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.