

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Ga – MoO₃

Нанонаука занимается фундаментальными исследованиями свойств наноматериалов и явлений в нанометровом масштабе. Ее развитие за последнее десятилетие связано в основном с разработкой новых методик создания, исследования, описания и модификации наноструктур.

Уникальные физические свойства наночастиц, возникающие за счет поверхностных или квантово-размерных эффектов, являются объектом интенсивных исследований.

Наночастицы состоят из объединений нескольких и примерно до 10 атомов, поэтому их свойства отличаются от свойств тех же атомов, связанных в объемном веществе. Наночастицами обычно считаются образования из связанных атомов или молекул с размерами < 100 нанометров. Размеры наночастиц, меньшие, чем критические длины, характеризующие многие физические явления, и придают наночастицам уникальные свойства, делая их такими интересными для различных приложений.

Галлий, оксид молибдена (VI) и материалы на их основе благодаря комплексу положительных свойств широко применяются в различных областях науки, техники, промышленности и, как следствие, привлекают внимание исследователей различного профиля. [1–5]. Практическая ценность, а также отсутствие информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на термостимулированные процессы в гетерогенных системах галлий–оксид молибдена (VI) обуславливают необходимость комплексного изучения свойств индивидуальных и двухслойных наноразмерных слоев оксида молибдена (VI) и галлия.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев Ga (2-96 нм) и MoO₃ (7-62 нм) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Двухслойные системы Ga-MoO₃ готовили путем последовательного нанесения слоев MoO₃ на слой Ga. Подложками служили, предварительно очищенные стекла от фотопластинок (ГОСТ 9284 – 59) [2-5]. Образцы подвергали термической обработке в муфельной печи «МИМП-3П» при

температуре 473 К. Регистрацию эффектов до и после обработки осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами. Измерения фотоЭДС ($U_{\text{ф}}$) проводили в вакууме. Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками галлия, оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [3].

При исследовании оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3 , Ga и двухслойных систем Ga- MoO_3 проведенных в настоящей работе было установлено, что на спектрах поглощения систем Ga- MoO_3 проявляются полосы поглощения индивидуальных пленок MoO_3 и Ga. На рис. 1 приведены представительные спектры поглощения систем Ga- MoO_3 с различной толщиной подслоев до термической обработки.

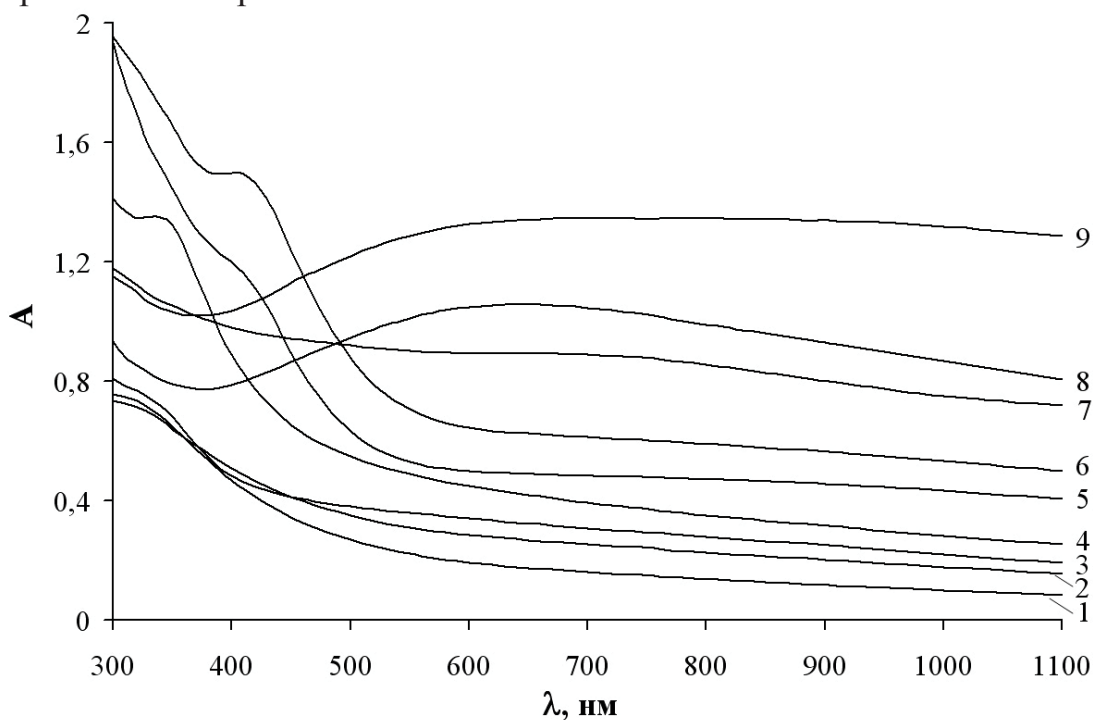


Рисунок 1 – Спектры поглощения систем Ga - MoO_3 толщиной:

- 1) $d(\text{Ga}) = 2$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 7$ нм; 2) $d(\text{Ga}) = 2$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 44$ нм;
- 3) $d(\text{Ga}) = 6$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 19$ нм; 4) $d(\text{Ga}) = 12$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 21$ нм;
- 5) $d(\text{Ga}) = 17$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 61$ нм; 6) $d(\text{Ga}) = 20$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 51$ нм;
- 7) $d(\text{Ga}) = 52$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 14$ нм; 8) $d(\text{Ga}) = 65$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 21$ нм;
- 9) $d(\text{Ga}) = 96$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 38$ нм.

Для выяснения возможного взаимодействия между пленками галлия и оксида молибдена (VI) в процессе приготовления систем Ga- MoO_3 были сопоставлены экспериментальные спектры

поглощения систем с рассчитанными, полученными суммированием при каждой длине волны значений оптической плотности индивидуальных пленок MoO_3 и Ga аналогичной толщины. Рассчитанные и экспериментальные спектры поглощения всех исследованных систем Ga - MoO_3 не совпадают.

В процессе термической обработки оптическая плотность пленок MoO_3 ($d = 7-62$ нм) в коротковолновой области спектра ($\lambda = 300-500$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм) уменьшается и, как следствие, наблюдается смещение края полосы собственного поглощения в коротковолновую область спектра, а в длинноволновой области спектра ($\lambda = 500-1100$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм) возрастает [4]. При термической обработке пленок Ga ($d = 2-96$ нм) наблюдается уменьшение значений оптической плотности образца в интервале $\lambda = 190-1100$ нм и формирование спектра поглощения нового вещества – оксида галлия (III) [5].

Для выяснения характера влияния пленок галлия на термические превращения в пленках оксида молибдена (VI) в процессе термической обработки систем Ga- MoO_3 были рассчитаны, построены и сопоставлены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время термической обработки) пленок MoO_3 и галлия разной толщины, нанесенных на стеклянные подложки, при различных температурах термообработки. Для расчета значений оптической плотности пленок MoO_3 из экспериментальных спектров поглощения систем Ga- MoO_3 вычитали спектры поглощения индивидуальных пленок галлия до и в процессе термообработки систем Ga- MoO_3 и пленок галлия при разных температурах.

Установлено, что при увеличении толщины пленок MoO_3 в системах Ga- MoO_3 при постоянной температуре термообработки степень превращения во всем исследованном интервале температур уменьшается.

Полученные в настоящей работе результаты исследований свидетельствуют о контактной природе эффектов изменения пленками галлия скорости термического превращения пленок MoO_3 . Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом оптических свойств MoO_3 , в разных спектральных областях, были измерены величина и знак $U_{\text{ф}}$ для систем Ga- MoO_3 , КРП между MoO_3 , Ga и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы ($P = 1 \cdot 10^5$ Па) и высокого вакуума ($P = 1 \cdot 10^{-5}$ Па) (табл.1).

Из таблицы 1 видно, что значения КРП между оксидом молибдена (VI) и электродом сравнения из платины при понижении давления в измерительной ячейке уменьшаются. Наблюдаемое

отличие в значениях работ выхода Ga и MoO₃ (табл. 1) свидетельствует о возможности при формировании плотного контакта и установлении в системе Ga-MoO₃ состояния термодинамического равновесия результирующего потока электронов из галлия в оксид молибдена (VI).

Таблица 1 – Контактная разность потенциалов между пленками галлия, оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины при $T = 293$ К

Образец	КРП, В	
	$P = 1 \cdot 10^5$ Па	$P = 1 \cdot 10^{-5}$ Па
Пленка MoO ₃	+0,71	+0,70
Пленка Ga	+1,20	+1,20

Пленка галлия толщиной ($d = 74$ нм) получена путем термического испарения в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

Пленка оксида молибдена (VI) толщиной ($d = 90$ нм) получена путем термического испарения в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

В результате измерений $U_{\text{ф}}$ для систем Ga-MoO₃ в диапазоне $\lambda = 300-1100$ нм было установлено, что в процессе облучения светом формируется $U_{\text{ф}}$ положительного знака со стороны слоя MoO₃. Из анализа результатов измерений $U_{\text{ф}}$ и КРП (табл.) было установлено, что при создании контакта оксида молибдена (VI) с пленкой галлия в результате электронных переходов со стороны MoO₃ образуется обогащенный электронами антизапорный слой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. / Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
2. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1565–1571.
3. Суrowая В.Э., Бугерко Л.Н., Суrowой Э.П. Определение работы выхода наноразмерных пленок висмута и оксида висмута (III) // Изв. Вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 7/2. С. 173–178.
4. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях MoO₃ // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2120-2125.
5. Суrowой Э.П., Сухорукова А.А., Бин С.В. Закономерности формирования наноразмерных систем галлий-оксид галлия // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 12. С. 1287–1292.