

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕГРАДАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК СВИНЦА

Э.П. Суровой, С.В. Бин, Н.В. Борисова

Гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим, методами установлено, что в результате термической обработки в интервале температур 423-573 К в течение 1-90 минут в атмосферных условиях толщина, масса и спектры поглощения и отражения пленок свинца ($d=5-135$ нм) значительно изменяются. Изменения спектров поглощения, толщины и массы пленок свинца связаны с формированием на их поверхности оксида свинца (II).

ВВЕДЕНИЕ

Свинец, сплавы и соединения на его основе благодаря комплексу положительных свойств (пластичность, низкая температура плавления, коррозионная стойкость и др.) нашли широкое применение в различных областях науки, техники, промышленности [1-5]. Однако свинец в атмосферных условиях термодинамически неустойчив [1-3, 10]. Упругость диссоциации оксида свинца (II) при $T \geq 423$ К достаточно низка ($\sim 3,1 \cdot 10^{-38}$ атм) и поэтому при контактировании с окружающей средой свинец подвергается атмосферной коррозии [1].

В работе представлены результаты исследований процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках свинца различной толщины в зависимости от температуры и времени теплового воздействия.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($5 \dots 135$ нм) пленок свинца на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из молибдена [6, 9]. Толщину пленок свинца определяли спектрофотометрическим, микроскопическим и гравиметрическим методами [6]. 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 свинца. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне $\pm 0,1^\circ\text{C}$ составляла $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} \dots 1 \cdot 10^{-9}$ г/см².

Образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Memmert BE 300» в течение 1...90 мин. в атмосферных услови-

ях в интервале температур 423...573 К. Регистрацию эффектов осуществляли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») микроскопическим и гравиметрическим методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований оптических свойств пленок свинца, нанесенных на стеклянные подложки, до, в процессе и после термической обработки в атмосферных условиях было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок свинца до термообработки существенно зависят от их толщины.

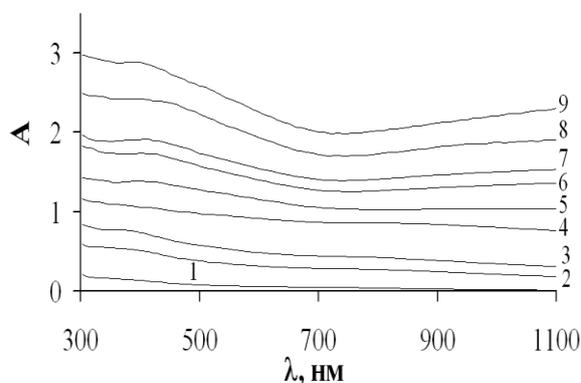


Рисунок 1. Спектры поглощения пленок свинца различной толщины: 1) 5; 2) 17; 3) 25; 4) 50; 5) 60; 6) 77; 7) 86; 8) 110; 9) 135 нм

$$R = (n - 1)^2 + k^2 / (n + 1)^2 + k^2$$

где n и k - коэффициенты преломления и поглощения.

На рисунке 1 приведены спектры поглощения пленок свинца разной толщины. Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектральных кривых поглощения для всех исследованных образцов можно выделить характерные для свинца полосы [3, 6, 9]. По мере уменьшения толщины пленок свинца на спектральных кривых поглощения постепенно перестают проявляться характерные

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

для свинца полосы. Для пленок свинца толщиной ($d < 5$ 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), равен [7,8]:

Коэффициенты поглощения и преломления n , как следствие, коэффициент отражения в значительной степени зависят от длины волны падающего света [7, 8]. Для химически чистого свинца при $\lambda = 589$ нм $n = 2,01$, $k = 3,48$ [8], а $R = 0,62$. Этому значению коэффициента отражения соответствуют пленки свинца толщиной более 85 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 термообработке свинца является оксид свинца (II), коэффициент преломления которого в зависимости от модификации составляет 2,535...2,71 [2], коэффициент отражения для PbO должен составить величину $\approx 0,19...0,21$.

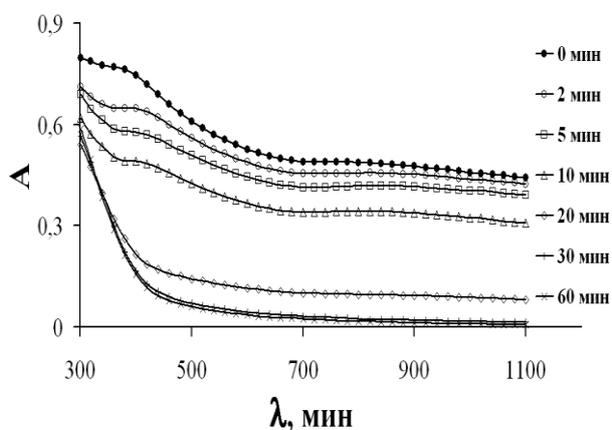


Рисунок 2. Спектры поглощения пленки свинца толщиной $d_{Pb} = 30$ нм до и после термической обработки при $T=473$ К

Таким образом, при термическом испарении на поверхности пленок свинца формируется слой оксида свинца (II) и по мере уменьшения толщины оптические свойства пленок свинца все в большей степени (при толщине пленки менее 14 нм практически полностью) определяются наличием пленки PbO на их поверхности. Изменения спектров поглощения и отражения, толщины и веса после термической обработки пленок свинца в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок свинца, температуры и времени термообработки. На рисунке 2

в качестве примера приведены спектры поглощения пленок свинца толщиной $d_{Pb} = 30$ нм до и после термической обработки при 473 К.

Видно, что термическая обработка приводит к существенным изменениям вида спектров поглощения образцов. Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 380...1100$ нм и увеличением в интервале $\lambda = 300...380$ 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 $\lambda \approx 430$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 2,9$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида свинца (II) [10]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок свинца основным продуктом взаимодействия их с ингредиентами окружающей среды является оксид свинца (II).

При увеличении или уменьшении температуры, при которой осуществлялась термическая обработка, закономерности изменения спектров поглощения независимо от исходной толщины пленок свинца сохраняются - наблюдается уменьшение оптической плотности образцов. При одинаковой исходной толщине пленок свинца с увеличением температуры имеет место возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины пленок свинца (вплоть до 135 нм) при постоянной температуре (в интервале 423...573 К) термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок свинца с активными ингредиентами окружающей среды (используя результаты измерений спектров поглощения и отражения пленок свинца разной толщины до и после термической обработки образцов при разных температурах) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ при различных длинах волн.

Для построения кинетических кривых в координатах $\alpha = f(\tau)$ был применен следующий подход. Оптическая плотность ($A_{обр.}$) пленки свинца зависит от времени термической обработки, а при определенном времени

термической обработки будет складываться из оптической плотности, связанной с наличием слоя свинца (A_{Pb}) и оксида свинца (II) (A_{PbO}):

$$A_{обр.} = A_{Pb} + A_{PbO}$$

На основании анализа полученных в настоящей работе спектров поглощения и отражения пленок свинца и PbO для построения кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ был выбран диапазон длин волн $\lambda = 400 \dots 900$ нм, в котором пленки свинца имеют значительное поглощение, а поглощением PbO можно пренебречь.

Если обозначить через α степень термического превращения пленок свинца в оксид свинца (II), то при длине волны (например, $\lambda = 750$ нм – рисунок 2), соответствующей спектральной области, в пределах которой свинец поглощает, а оксид свинца (II) практически не поглощает свет [10], текущие оптические плотности пленок свинца (A_{Pb}) и оксида свинца (A_{PbO}) можно представить в следующем виде:

$$A_{Pb} = A_{1Pb} (1 - \alpha),$$

$$A_{PbO} = A_{1PbO} \alpha,$$

где A_{1Pb} , A_{1PbO} – предельные значения оптической плотности пленок свинца и оксида свинца (II) при $\lambda = 750$ нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени термического превращения пленки свинца в оксид свинца (II):

$$A_{обр.} = A_{1Pb} (1 - \alpha) + A_{1PbO} \alpha,$$

$$\alpha = (A_{обр.} - A_{1Pb}) / (A_{1PbO} - A_{1Pb}),$$

где $A_{обр.}$ – оптическая плотность пленки свинца.

Известно [13], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения, претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание. При прохождении через границы нескольких сред (воздух – оксид свинца – свинец – стекло – воздух) с различными коэффициентами преломления (n), что имеет место в рассматриваемом случае, суммарная зеркально отраженная световая волна (R) будет складываться из нескольких составляющих

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4,$$

где R_1 – зеркально отраженная световая волна от границы воздух – оксид свинца (II), R_2 – зеркально отраженная световая волна от границы оксид свинца (II) – свинец, R_3 – зеркально отраженная световая волна от границы свинец – стекло, R_4 – зеркально отражен-

ная световая волна от границы стекло – воздух.

Таким образом, измеряемое в реальных условиях на спектрофотометре полное значение оптической плотности включает (как минимум) несколько составляющих

$$A = A_{обр.} + A_{отр.} + A_{рас.},$$

где $A_{обр.}$ – значение оптической плотности образца; $A_{отр.}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на зеркальное отражение света поверхностью образца; $A_{рас.}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на диффузное рассеяние света поверхностью образца.

Специальными исследованиями было установлено, что диффузное рассеяние поверхностью пленок свинца пренебрежимо мало по сравнению с зеркальным отражением и, как следствие, $A_{рас.}$ можно считать ≈ 0 . Тогда

$$A = A_{обр.} + A_{отр.}$$

$$A = \lg I_{пад.} / I_{прош.} = \lg I_{пад.} - \lg I_{прош.},$$

$$\lg I_{прош.} = \lg I_{пад.} - A.$$

Коэффициент зеркального отражения

$$R = I_{отр.} / I_{пад.}; I_{отр.} = R \cdot I_{пад.}$$

$$A_{образца} = \lg I_{вход.} / I_{прош.} = \lg I_{вход.} - \lg I_{прош.}$$

где $I_{пад.}$, $I_{прош.}$, $I_{отр.}$, $I_{вход.}$ – интенсивность падающего, прошедшего, отраженного и входящего в образец света.

$$I_{пад.} = I_{вход.} + I_{отр.},$$

$$I_{вход.} = I_{пад.} - I_{отр.} = I_{пад.} (1 - R).$$

После несложных преобразований окончательная формула для расчета истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности:

$$A_{обр.} = A + \lg(1 - R).$$

Было установлено, что степень термического превращения пленок свинца зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. Независимо от исходной толщины пленок свинца по мере увеличения времени термообработки степень термического превращения возрастает. Уменьшение толщины пленок свинца приводит к увеличению степени термического превращения во всем исследованном интервале температур ($T = 423 \dots 573$ К).

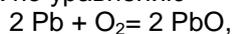
Увеличение температуры термообработки при постоянной толщине пленок свинца приводит к возрастанию степени термического превращения. На рисунке 3 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения пленок свинца ($d_{Pb} = 50$ нм) при различных температурах.

С увеличением температуры термической обработки увеличивается массовая доля образовавшегося оксида свинца (II). При сопоставлении масс оксида свинца (II), изме-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕГРАДАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК СВИНЦА

ренных при разных временах и температурах термической обработки при условии полного окисления пленок свинца разной толщины и рассчитанных по уравнению



установлено их удовлетворительное совпадение.

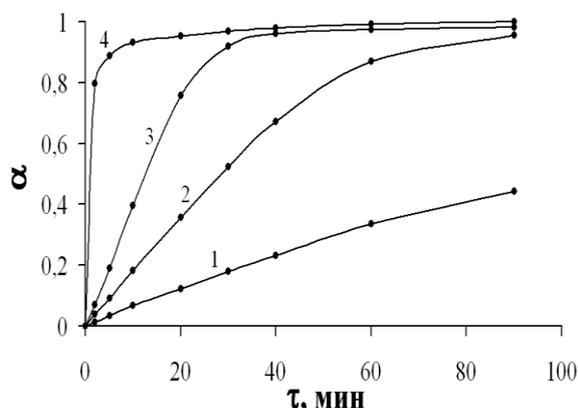


Рисунок 3. Зависимость степени превращения пленки свинца ($d_{\text{Pb}}=50$ нм) от температуры: 1) 423, 2) 473, 3) 523, 4) 573 К

Термическая обработка приводит к увеличению толщины пленок оксида свинца (II). На рисунке 4 представлены кинетические кривые изменения толщины, образующегося на поверхности пленок свинца ($d_{\text{Pb}} = 78$ нм), оксида свинца (II) при различных температурах.

Видно, что по мере увеличения температуры значительный и достаточно резкий прирост оксида свинца (II) наблюдается уже при небольших временах термической обработки. Причем скорость прироста оксида свинца (II) тем больше, чем меньше толщина пленки свинца.

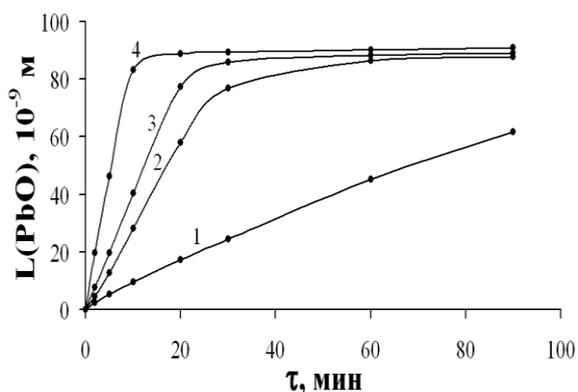


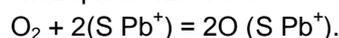
Рисунок 4. Зависимость толщины оксида свинца (II) от времени термической обработки

при различных температурах ($d_{\text{Pb}} = 78$ нм): 1) 423; 2) 473; 3) 523; 4) 573 К

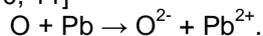
При температурах 423 и 473 К кинетические кривые $\alpha = f(\tau)$ пленок Pb ($d = 50$ нм) удовлетворительно описываются в рамках параболического закона. При температурах 523 и 573 К начальные участки кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ для пленок Pb ($d=50$ нм) практически линейны, а с увеличением времени термообработки описываются в рамках логарифмического закона.

Согласно представлениям [1, 10, 11] рост тонких пленок в результате взаимодействия твердого тела с газовой средой связан с процессами химической адсорбции газов (или их ингредиентов) на поверхности твердого тела, формирования на поверхности 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 [12] 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 предполагаем, что при химической адсорбции O_2 свободные электроны (в решетке PbO, построенной из ионов Pb^{2+} и O^{2-} , свободному электрону соответствует состояние Pb^+ , а свободной дырке состояние O^- , блуждающие по регулярным ионам Pb^{2+} и O^{2-}) решетки оксида свинца (II) (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности PbO) все в большей степени локализируются около тех точек на поверхности (S Pb^+), к которым приближается молекула кислорода. При этом между атомами кислорода и поверхностью PbO возникают связи, обеспечиваемые локализуемыми электронами (S Pb^+) и упрочняющимися по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно расслабляется. В итоге атомы кислорода оказываются связанными с поверхностью PbO



Необходимые для ионизации хемосорбированных атомов кислорода электроны, если толщина оксидной пленки < 5 нм, могут туннелировать из металла через слой оксида свинца (II) [1, 10, 11]



Образующийся в процессе получения пленок свинца слой оксида свинца (II) будет препятствовать перемещению ионов Pb^{2+} и тормозить взаимодействие свинца с кислородом. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса (1,31) [1, 10, 11], следует ожидать образования сплошной оксидной пленки. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения ионов свинца в системе $\text{Pb} - \text{PbO}$ возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое PbO , которое стимулирует движение ионов Pb^{2+} к внешней поверхности оксида. В том случае, когда толщина пленки PbO менее 5 нм электрическое поле (по оценкам [10, 11] напряженность электрического поля составляет 10^6 - 10^7 В/см) способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида. При этом скорость роста оксидной пленки будет определяться скоростью вырывания ионов свинца из свинца, а экспериментальные данные в зависимости от температуры термообработки описываются в рамках линейного или обратного логарифмического закона. По видимому, скорость роста оксида свинца на поверхности пленок свинца толщиной $d = 50$ нм при температурах $T > 523$ К будет определяться скоростью вырывания ионов Pb^{2+} из свинца, а при температурах $T < 523$ К будет определяться скоростью диффузии ионов свинца через оксидную пленку (лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов свинца через слои оксида свинца к внешней поверхности), дальнейший рост которой будет замедляться по мере увеличения толщины пленки PbO . Скорость диффузии ионов Pb^{2+} , в свою очередь, будет пропорциональна напряженности электрического поля. Ионы кислорода (O^{2-}) в припо-

верхностной области оксида свинца (II) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области PbO появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии (V_K^{2-}), наличие которых облегчает перемещение катионов Pb^{2+} от металла к внешней поверхности системы $\text{Pb} - \text{PbO}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР. 1960. – 592 с.
2. Краткая химическая энциклопедия. Т.1. – М.: Советская энциклопедия. 1961. – 1263 с.
3. Полянский Н.Г. Свинец. – М.: Наука. 1986. – 357 с.
4. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. С. 663-668.
5. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. – Новосибирск: Наука. 1979. – 336 с.
6. Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях алюминия, оксида молибдена (VI) и системах на их основе // Автореф. дис. канд. хим. наук. – Кемерово. КеМГУ. 2007. – 25 с.
7. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М. Наука. 1983. – 239 с.
8. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат. 1983. – 272 с.
9. Борисова Н.В., Суровой Э.П. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 6, С. 13–18.
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия. 1965. – 429 с.
11. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир. 1976. – 400 с.
12. Волькенштейн Ф.Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. – М.: Наука. 1972. – 399 с.
13. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат. 1990. – 256 с.