

# ИНДИКАЦИЯ АММИАКА НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПЛЕНКАМИ СИСТЕМ МЕДЬ – ОКСИД МЕДИ (I)

С.П. Говорина, Л.Н. Бугерко, Т.Ю. Кожухова

*В процессе нанесения пленок меди (2-180 нм) методом термического испарения в вакууме ( $P=2 \cdot 10^{-3}$  Па) формируются системы  $Cu - Cu_2O$ . При взаимодействии систем с газообразным аммиаком при  $T=298$  К в течение 1-60 мин. образуются системы  $Cu - Cu_2O - Cu_3N$ . В зависимости от толщины образцов кинетические кривые степени превращения описываются в рамках обратного логарифмического, параболического и логарифмического законов. Предложена модель коррозии меди, включающая диссоциацию аммиака с образованием хемосорбированного азота, туннелирование электронов из металла на свободные уровни азота, формирование на поверхности  $Cu_2O$  зародышей нитрида меди, диффузию ионов меди через слои  $Cu_2O$  и  $Cu_2O - Cu_3N$  под влиянием градиента потенциала электрического поля, являющегося результатом разности концентраций носителей заряда разного знака.*

## ВВЕДЕНИЕ

Расширение областей применения меди выдвигает новые научно-технические задачи, в частности, изучения изменения свойств изделий на основе наноразмерных пленок меди в условиях агрессивного воздействия окружающей среды [1-5]. В настоящей работе представлены результаты цикла исследований, направленного на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях меди различной толщины при воздействии аммиака.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких (2-180 нм) пленок меди на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из молибдена толщиной  $d=3 \cdot 10^{-4}$  м. Оптимальное расстояние от лодочки-испарителя до подложки составляет 8-9 см. Подложками служили стекла от фотопластинок толщиной  $1 \cdot 10^{-3}$  м и площадью  $2 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, растворе бихромата калия в концентрированной серной кислоте, кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [10]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300-1100 нм.

Толщину медных пленок определяли спектрофотометрическим, микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), эллипсометрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М»), и гравиметрическим методами [10]. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы ( $\Delta m$ ) на единицу поверх-

ности кварцевого резонатора (толщиной  $h=0,1$  мм) после нанесения на нее пленки меди. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне  $\pm 0,1$  К составляет  $\Delta m=1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>. Среднюю толщину пленок после взвешивания рассчитывали по формуле:

$$d_n = \Delta m / F_n \cdot \rho_m,$$

где  $\Delta m$  – приращение массы кварцевого резонатора после нанесения пленки меди,  $F_n$  – площадь пленки на подложке,  $\rho_m$  – удельная масса нанесенного вещества.

Аммиак получали термическим разложением концентрированного гидроксида аммония, сушили и напускали в экспериментальную ячейку из стекла. Образцы помещали в экспериментальную ячейку и подвергали воздействию газообразного аммиака в течение 1-60 минут при температуре 298 К. Регистрацию эффектов до и после воздействия газообразного аммиака на исследуемые образцы осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим в диапазоне длин волн 190-1000 нм (используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате систематических исследований оптических свойств пленок меди (нанесенных на стеклянные подложки) было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок меди до контактирования с аммиаком существенно зависят от их толщины. На рисунках 1 и 2 представлены спектры поглощения и отражения пленок меди разной толщины ( $d=2-168$  нм). Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектральных кривых поглощения и отражения образцов толщиной более 4 нм можно выделить характерные для меди полосы поглощения и

отражения (в частности – минимум оптической плотности при  $\lambda=570$  нм) [7, 8, 11]. Для пленок меди толщиной менее 2 нм наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне 300-1100 нм. Коэффициент отражения (R) светового потока, падающего по нормали к плоской поверхности твердого тела из вакуума (воздуха)

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

(n и k – коэффициенты преломления и поглощения твердого тела).

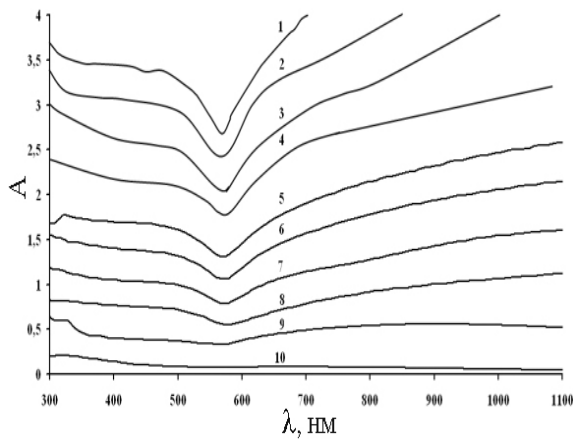


Рисунок 1. Спектры поглощения пленок меди толщиной: 168 (1); 160 (2); 151 (3); 122 (4); 97 (5); 82 (6); 60 (7); 42 (8); 20 (9); 3 (10) нм

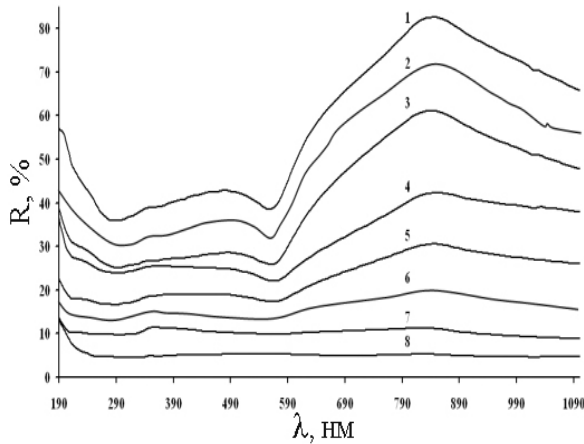


Рисунок 2. Спектры отражения пленок меди толщиной: 104 (1); 74 (2); 62 (3); 45 (4); 17 (5); 11 (6); 6 (7); 2 (8) нм

Для химически чистой меди при  $\lambda=589$  нм коэффициенты преломления и поглощения составляют 0,64 и 2,62 соответственно [12]. Коэффициент отражения будет равен  $R=0,73$ . Этому значению коэффициента отражения соответствуют пленки меди толщиной более 170 нм [8]. В настоящей ра-  
110

боте и ранее [8] было установлено, что в процессе получения, хранения и термической обработки на поверхности наноразмерных пленок меди формируется слой оксида меди (I) [7].

Из уравнения следует, что если в определенном спектральном диапазоне твердое тело не поглощает свет, то коэффициент отражения будет зависеть только от значения показателя преломления

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

Коэффициент преломления оксида меди (I) составляет 2,849–2,850 [13], коэффициент отражения для  $\text{Cu}_2\text{O}$  в видимой области спектра должен составить величину ( 0,23 (23%). Таким образом, оптические свойства пленок меди по мере уменьшения их толщины все в большей степени (при толщине пленки менее 12 нм практически полностью) определяются наличием пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  на их поверхности. Воздействие при температуре 298 К газообразного аммиака на сформированные при термическом испарении меди на стеклянные подложки системы «медь – оксид меди (I)» приводит к существенным изменениям спектров поглощения и отражения образцов, зависящим от первоначальной толщины пленок систем «медь – оксид меди (I)» и времени их взаимодействия с аммиаком.

По мере увеличения времени взаимодействия систем «медь – оксид меди (I)» с газообразным аммиаком на спектрах поглощения (рисунок 3) перестают проявляться полосы поглощения свойственные меди и наблюдается уменьшение оптической плотности в широкой спектральной области.

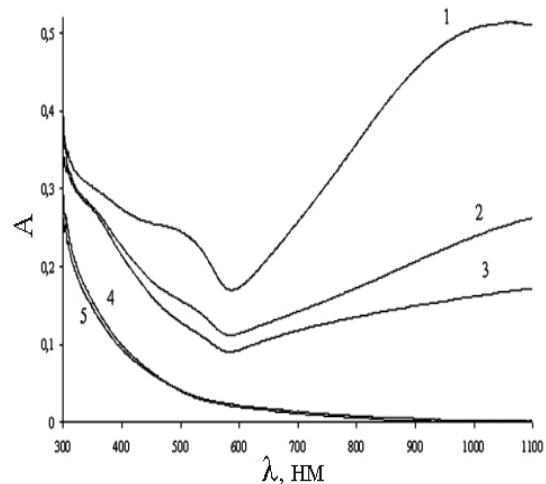
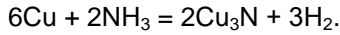


Рисунок 3. Спектры поглощения пленок систем Cu –  $\text{Cu}_2\text{O}$  толщиной 11 нм до (1) и после взаимодействия с аммиаком в течение: 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5) мин

Видно, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет 2,34-2,38 эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны нитрида меди ( $E=2,36$  эВ). Поэтому, было сделано предположение, что при взаимодействии газообразного аммиака с исследуемыми образцами основным продуктом является нитрид меди



Для выяснения закономерностей процесса взаимодействия наноразмерных систем «медь – оксид меди (I)» с газообразным аммиаком (используя результаты измерений спектров поглощения и отражения образцов разной толщины до и после хранения образцов в атмосфере аммиака при температуре  $T=298$  К) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения меди в нитрид меди  $\alpha=f(\tau)$  при различных длинах волн. Для построения кинетических кривых в координатах  $\alpha - f(\tau)$  был применен следующий подход. Оптическая плотность исходных образцов ( $A_{обр}$ ) включает оптическую плотность пленки меди ( $A_{Cu}$ ) и оптическую плотность оксида меди (I) ( $A_{Cu_2O}$ ). Оптическая плотность образцов зависит от времени взаимодействия их с аммиаком, а при определенном времени должна складываться из оптической плотности, связанной с наличием слоя меди ( $A_{Cu}$ ), оксида меди (I) ( $A_{Cu_2O}$ ) и нитрида меди ( $A_{Cu_3N}$ )

$$A_{обр} = A_{Cu} + A_{Cu_2O} + A_{Cu_3N}.$$

На основании анализа полученных в настоящей работе спектров поглощения и отражения систем «медь – оксид меди (I)» для построения кинетических кривых  $\alpha=f(\tau)$  был выбран диапазон длин волн  $\lambda=700-1100$  нм, в котором исходные образцы имеют значительное поглощение, а поглощением  $Cu_2O$  и  $Cu_3N$  можно пренебречь. Текущие оптические плотности пленок меди ( $A_{Cu}$ ) и нитрида меди ( $A_{Cu_3N}$ ) в этой области спектра можно представить в следующем виде:

$$A_{Cu} = A^1_{Cu} \cdot \alpha,$$

$$A_{Cu_3N} = A^1_{Cu_3N} \cdot (1 - \alpha),$$

где  $A^1_{Cu}$ ,  $A^1_{Cu_3N}$  – предельные оптические плотности пленок меди и нитрида меди.

В итоге получаем следующее выражение для степени превращения систем «медь – оксид меди (I)» в нитрид меди:

$$A_{обр} = A^1_{Cu} \cdot \alpha + A^1_{Cu_3N} \cdot (1 - \alpha),$$

$$\alpha = (A_{обр} - A^1_{Cu_3N}) / (A^1_{Cu} - A^1_{Cu_3N}).$$

Известно [11], 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 – нитрид меди – оксид меди (I) – медь – стекло – воздух) с различными коэффициентами преломления ( $n$ ), что имеет место в рассматриваемом случае, суммарная зеркально отраженная световая волна ( $R$ ) будет складываться из нескольких составляющих:

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5,$$

где  $R_1$  – зеркально отраженная световая волна от границы воздух – нитрид меди,  $R_2$  – зеркально отраженная световая волна от границы нитрид меди – оксид меди (I),  $R_3$  – зеркально отраженная световая волна от границы оксид меди (I) – медь,  $R_4$  – зеркально отраженная световая волна от границы медь – стекло,  $R_5$  – зеркально отраженная световая волна от границы стекло – воздух.

Таким образом, измеряемое на спектрофотометре в реальных условиях 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 меди пренебрежимо мало по сравнению с зеркальным отражением [11] и, как следствие,  $A_{рас}$  можно считать  $\approx 0$ . 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

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

$$A_{обр} = \lg I_{вход} / I_{прош} = \lg I_{вход} - \lg I_{прош},$$

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

$$I_{пад} = I_{вход} + I_{отр},$$

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

Окончательная формула для расчета

истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности:

$$A_{\text{обр}} = A + \lg(1 - R).$$

Было установлено, что степень превращения систем «медь – оксид меди (I)» зависит от их первоначальной толщины и времени, в течение которого образцы находились в атмосфере аммиака. Отмечено, что степень превращения систем «медь – оксид меди (I)» (рисунок 4) по мере увеличения времени взаимодействия с аммиаком возрастает. Для систем толщиной менее 24 нм степень превращения достигает значения  $\alpha=1$ .

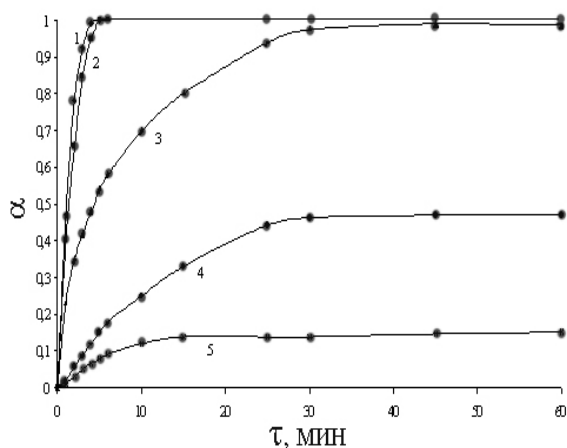


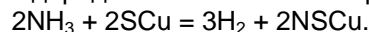
Рисунок 4. Зависимость степени превращения от толщины пленок систем Cu – Cu<sub>2</sub>O при взаимодействии с аммиаком:

1) 11, 2) 13, 3) 21, 4) 27, 5) 171 нм

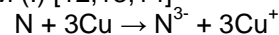
Кинетические кривые формирования нитрида меди для образцов толщиной  $d < 10$  нм удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического закона. Увеличение толщины образцов приводит к постепенному уменьшению предельных значений степени превращения и скорости процесса взаимодействия их с аммиаком, а кинетические кривые описываются в рамках параболического или логарифмического законов.

На основании существующих представлений о росте тонких пленок [12,13,14] мы предполагаем, что при химической адсорбции NH<sub>3</sub> свободный электрон (в решетке Cu<sub>2</sub>O, построенной из ионов Cu<sup>+</sup> и O<sup>2-</sup>, свободному электрону соответствует состояние Cu, а свободной дырке состояние Cu<sup>2+</sup>) решетки оксида меди (I) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (SCu), к которой приближается молекула аммиака. При этом между азотом и поверхностью Cu<sub>2</sub>O возникает связь, обеспечиваемая локализуемым электроном (Cu) и упроч-

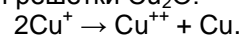
няющаяся по мере приближения молекулы аммиака. Связь между азотом и водородом постепенно ослабляется. Азот оказывается связанным прочной связью с поверхностью Cu<sub>2</sub>O, а водород остается в газовой фазе:



Необходимые для ионизации хемосорбированного азота электроны при толщине оксидной пленки менее 5 нм могут туннелировать из металла через слой оксида меди (I) [12,13,14]



и образоваться в результате дополнительного окисления части ионов меди (Cu<sup>+</sup>) кристаллической решетки Cu<sub>2</sub>O:



Образующийся в процессе получения пленок меди слой оксида меди (I) (согласно критерию Пиллинга и Бедвортса [12] следует ожидать образования сплошной оксидной пленки) будет препятствовать перемещению ионов Cu<sup>+</sup> и, таким образом, тормозить взаимодействие меди с газообразным аммиаком. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения ионов меди в системе возникает создающий электрическое поле в слое Cu<sub>2</sub>O потенциал, стимулирующий движение ионов Cu<sup>+</sup> к внешней поверхности оксида. При этом в зависимости от типа проводимости оксидного слоя [13, 14] могут быть реализованы кубический и параболический законы роста тонких пленок. Электрическое поле (по оценкам [13, 14] напряженность составляет 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> В/см), при толщине пленки Cu<sub>2</sub>O менее 5 нм, способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида. При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла, а экспериментальные данные описываются в рамках обратного логарифмического закона. По-видимому, скорость роста пленки нитрида меди для систем Cu – Cu<sub>2</sub>O толщиной менее 10 нм будет определяться скоростью вырывания ионов Cu<sup>+</sup> из меди, а для более толстых пленок – скоростью диффузии ионов меди через оксидную пленку и слой нитрида меди, дальнейший рост которой будет замедляться по мере увеличения толщины пленки Cu<sub>3</sub>N. Скорость диффузии Cu<sup>+</sup> будет пропорциональна напряженности электрического поля. Ионы азота (N<sup>3-</sup>) в приповерхностной области оксида меди (I) создают новые узлы, вследствие этого в приповерхностной области формируются катионные вакансии (V<sub>к</sub><sup>-</sup>), наличие которых облегчает перемещение катионов Cu<sup>+</sup> от металла к внешней поверхности формируемой системы Cu – Cu<sub>2</sub>O – Cu<sub>3</sub>N.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бескислородная медь / Под ред. А. А. Преснякова. - Алма-Ата: Наука. 1985. - 136 с.
2. Стриха В. И., Бузанева Е. В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. - М.: Радио и связь. 1987. - 254 с.
3. Индутный И. З., Костышин М. Т., Касярун О. П., Минько В. И., Михайловская Е. В., Романенко П. Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. - Киев: Наукова думка. 1992. - 240 с.
4. Суrowой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н. Закономерности формирования продуктов фотолитиза систем азид серебра – медь // Материаловедение. 2006. № 3. С. 17-24.
5. Zhou G. Dynamics of copper oxidation investigated by in situ UHV-TEM // Dissertation ... Doctor of Philosophy degree. University of Pittsburgh. 2003. 146 p.
6. Волькенштейн Ф. Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. - М.: Наука. 1972. - 399 с.
7. Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шапльгин И. С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. - М.: Наука. 1983. - 239 с.
8. Борисова Н. В., Суrowой Э. П., Титов И. В. Формирование систем «медь – оксид меди (I)» в процессе термической обработки пленок меди // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16–21.
9. Вертопрахов В. Н., Сальман Е. Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. - Новосибирск: Наука. 1979. - 336 с.
10. Борисова Н. В., Суrowой Э. П. Закономерности формирования наноразмерных систем «алюминий – оксид алюминия» в процессе термической обработки пленок алюминия // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 6. С. 13-18.
11. Эпштейн М. И. Измерения оптического излучения в электронике. - Л.: Энергоатомиздат. 1990. - 256 с.
12. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. - М.: Изд-во АН СССР. 1960. - 592 с.
13. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. - М.: Иностран. лит-ра. 1962. - 415 с.
14. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. - М.: Мир. 1976. - 400 с.

## РЕАКЦИИ, СНИЖАЮЩИЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

А.Л. Перкель, Г.Г. Боркина, С.Г. Воронина, Т.С. Котельникова,  
Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, О.А. Ревков

*Рассмотрены и обсуждены основные реакции, снижающие селективность процессов окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных молекулярным кислородом. Выявлены новые каналы внутримолекулярной передачи цепи  $\beta$ -карбокиспероксильными радикалами, сопровождающиеся образованием  $\alpha,\beta$ -ненасыщенной кислоты или 2,3-эпоксикислоты. Окислительные превращения этих соединений снижают селективность процесса. Рекомбинация вторичных пероксильных радикалов без обрыва цепей обнаружена для реакций окисления алифатических карбоновых кислот и их метиловых эфиров. Побочные сложноефирные продукты в процессах окисления образуются с участием ангидридов кислот и содержат остатки всех карбоксилсодержащих продуктов. Повышенный выход эфиров муравьиной кислоты обусловлен особенностями алкоголиза смешанных ангидридов, содержащих ацил муравьиной кислоты.*

Процессы жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных молекулярным кислородом, широко используемые в промышленности

для получения ценных соединений, обладают, как правило, низкой селективностью. Исследования, выполненные на кафедре технологии основного органического синтеза