

# ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМ «АЛЮМИНИЙ-ОКСИД АЛЮМИНИЯ» ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ АЛЮМИНИЯ

Н.В. Борисова, В.П. Морозов, Г.О. Еремеева

*Спектрофотометрическим, гравиметрическим и микроскопическим методами установлено, что в результате термической обработки в интервале температур 373-600 К в течение 1-140 минут в атмосферных условиях толщина, масса и спектры поглощения и отражения пленок алюминия ( $d=2-200$  нм) претерпевают значительные изменения. Показано, что кинетические кривые степени превращения, изменения толщины и массы образцов удовлетворительно описываются в рамках логарифмического закона. Установлено, что изменения спектров поглощения, толщины и массы пленок алюминия связаны с формированием на их поверхности оксида алюминия.*

## ВВЕДЕНИЕ

Расширение областей применения алюминия выдвигает новые научно-технические задачи, поднимает требования к свойствам изделий из алюминия и его сплавов [1-3]. Изучение природы и закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в алюминии и на его поверхности, представляется необходимым как для решения группы научных задач, в частности, выяснения степени общности процессов, протекающих на границе между металлом, оксидом и окружающей атмосферой, так и в связи с необходимостью разработки принципиально новых материалов стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды.

В настоящей работе представлены результаты цикла исследований, направленного на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в тонких слоях алюминия в зависимости от толщины материала, температуры и времени теплового воздействия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких ( $2-200$  нм) слоев алюминия на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из молибдена толщиной  $d=2 \cdot 10^{-4}$  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, в растворе бихромата калия

в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [4]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300-1100 нм.

Толщину пленок алюминия определяли спектрофотометрическим, микроскопическим и гравиметрическим методами [5]. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы ( $\Delta m$ ) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной  $h=0,1$  мм) после нанесения на нее пленки алюминия. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  составляла  $\Delta m=1 \cdot 10^{-8}-1 \cdot 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>. Среднюю толщину пленки после взвешивания рассчитывали по формуле:

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

где  $\Delta m$  – приращение массы кварцевого резонатора после нанесения пленки алюминия,  $F_n$  – площадь пленки на подложке,  $\rho_m$  – удельная масса нанесенного вещества [5].

Образцы подвергали термической обработке в сушильных шкафах «Memmert BE 300» и «SPT-200», в муфельной печи «Тулячка-ЗП» в интервале температур 373-600 К. При этом образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1—140 мин. в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований оптических свойств тонких слоев алюминия, нанесенных

## ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМ «АЛЮМИНИЙ-ОКСИД АЛЮМИНИЯ» ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ АЛЮМИНИЯ

на стеклянные подложки, до, в процессе и после термической обработки в атмосферных условиях, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок алюминия до термообработки существенно зависят от их толщины. На рисунках 1 и 2 представлены спектры поглощения и отражения пленок алюминия разной толщины в диапазоне ( $d=2-200$  нм). Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектральных кривых поглощения и отражения для всех исследованных образцов можно выделить характерные для алюминия полосы (в частности – минимум отражения при  $\lambda \approx 840$  нм) [6, 7].

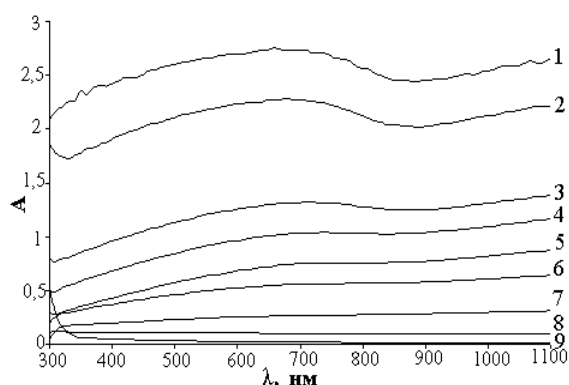


Рисунок 1. Спектры поглощения пленок алюминия толщиной: 1) 200, 2) 165, 3) 92, 4) 71, 5) 50, 6) 38, 7) 19, 8) 8, 9) 2 нм

По мере уменьшения толщины пленок алюминия на спектральных кривых отражения и поглощения постепенно перестают проявляться характерные для алюминия полосы. Для пленок алюминия толщиной ( $d < 2$  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), может быть представлен через коэффициенты преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ) твердого тела в следующем виде [7-9]:

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

Коэффициенты поглощения и преломления и, как следствие, коэффициент отражения в значительной степени зависят от длины волны падающего света [7-9]. Для химически чистого алюминия при  $\lambda=589$  нм коэффициенты преломления и поглощения составляют 1,44 и 5,23 соответственно [7]. Коэффициент отражения будет равен  $R=0,83$ . Из рисунка 2 видно, что этому значению ко-

эффициента отражения соответствуют пленки алюминия толщиной более 160 нм.

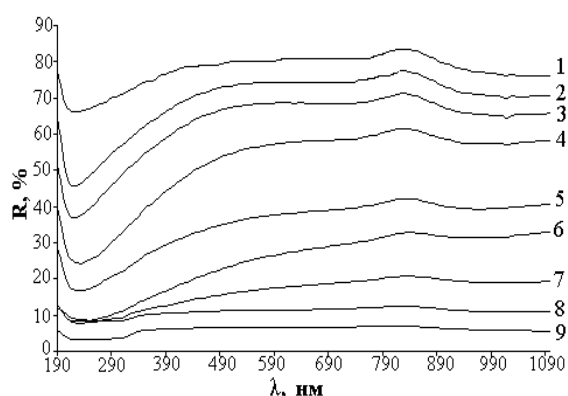


Рисунок 2. Спектры отражения пленок алюминия толщиной: 1) 165, 2) 94, 3) 71, 4) 50, 5) 38, 6) 30, 7) 19, 8) 11, 9) 2 нм

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 алюминия является оксид алюминия, коэффициент преломления которого в зависимости от модификации составляет 1,5-1,7 [10], коэффициент отражения для  $Al_2O_3$  должен составить величину  $\approx 0,04-0,07$  (4-7%). Таким образом (рисунки 1, 2), при получении пленок алюминия методом термического испарения в вакууме (см. выше) на их поверхности формируется слой оксида алюминия и по мере уменьшения толщины оптические свойства пленок алюминия все в большей степени (при толщине пленки менее 2 нм практически полностью) определяются наличием пленки  $Al_2O_3$  на его поверхности.

В результате хранения, а также термической обработки пленок алюминия разной толщины в интервале температур ( $T=373-600$  К) в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения, толщина и вес образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, толщина и вес после термической обработки образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины алюминиевых пленок, температуры и времени термообработки. На рисунке 3 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок алюминия толщиной  $d=12$  нм до и после термической обработки при 523 К.

Видно, что термическая обработка приводит к существенным изменениям вида спектральных кривых поглощения образцов.

Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале  $\lambda=330-1100$  нм и увеличением в интервале  $\lambda \leq 330$  нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу отражения (рисунок 2), который находится при  $\lambda \leq 190$  нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет  $E \geq 6,5$  эВ.

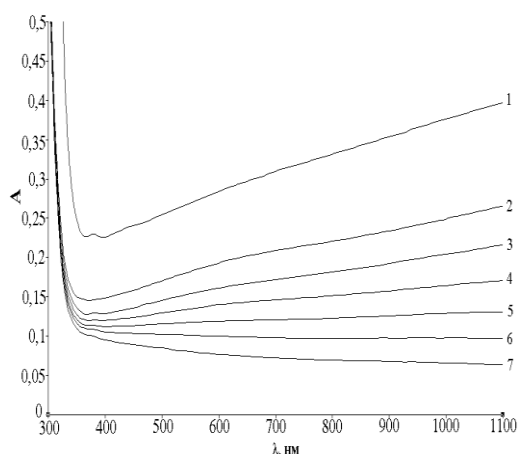


Рисунок 3. Спектры поглощения пленки алюминия толщиной 21 нм до и после предварительной термической обработки при 573 К: 1) без термообработки, 2) 1, 3) 10, 4) 20, 5) 40, 6) 80, 7) 140 мин

Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида алюминия (по разным данным  $E \geq 6,5-9,5$  эВ) [11]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок алюминия основным продуктом взаимодействия их с ингредиентами окружающей среды является оксид алюминия.

При увеличении или уменьшении температуры термической обработки закономерности изменения спектров поглощения независимо от исходной толщины пленок алюминия сохраняются - наблюдается уменьшение оптической плотности образцов. При одинаковой исходной толщине пленок алюминия с увеличением температуры, при которой осуществляется термическая обработка, имеет место возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины пленок алюминия (вплоть до 200 нм) при постоянной температуре (в интервале 373-600 К) термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности

образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок алюминия с активными ингредиентами окружающей среды (используя результаты измерений спектров поглощения и отражения пленок алюминия 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. На основании анализа полученных в настоящей работе спектров поглощения и отражения пленок алюминия и  $Al_2O_3$  для построения кинетических кривых  $\alpha=f(\tau)$  был выбран диапазон длин волн  $\lambda=400-900$  нм, в котором пленки алюминия имеют значительное поглощение, а поглощением  $Al_2O_3$  можно пренебречь. Оптическая плотность ( $A_{обр.}$ ) пленки алюминия зависит от времени термической обработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из оптической плотности, связанной с наличием слоя алюминия ( $A_{Al}$ ) и оксида алюминия ( $A_{Al_2O_3}$ ):

$$A_{обр.} = A_{Al} + A_{Al_2O_3}$$

Если обозначить через  $\alpha$  степень термического превращения пленок алюминия в оксид алюминия, то при длине волны (например,  $\lambda=590$  нм – рисунок 3), соответствующей спектральной области, в пределах которой алюминий поглощает, а оксид алюминия практически не поглощает свет [7, 11], текущие оптические плотности пленок алюминия ( $A_{Al}$ ) и оксида алюминия ( $A_{Al_2O_3}$ ) можно представить в следующем виде:

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

$$A_{Al_2O_3} = A_{Al_2O_3}^1 \alpha,$$

где  $A_{Al}^1$ ,  $A_{Al_2O_3}^1$  – предельная оптическая плотность слоя алюминия и оксида алюминия при  $\lambda=590$  нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени термического превращения пленки алюминия в оксид алюминия:

$$A_{обр.} = A_{Al}^1 (1 - \alpha) + A_{Al_2O_3}^1 \alpha,$$

$$\alpha = (A_{Al}^1 - A_{обр.}) / (A_{Al}^1 - A_{Al_2O_3}^1).$$

Известно [7-9], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения, претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание.

Для расчета истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности использовали представ-

## ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМ «АЛЮМИНИЙ-ОКСИД АЛЮМИНИЯ» ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ АЛЮМИНИЯ

ленную формулу [5]:

$$A_{\text{обр.}} = A + \lg(1 - R).$$

В результате обработки спектров поглощения было установлено, что степень термического превращения пленок алюминия зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки.

Прежде всего, было отмечено, что степень термического превращения по мере увеличения времени термообработки возрастает. Уменьшение толщины пленки алюминия приводит к увеличению степени термического превращения во всем исследованном интервале температур ( $T=373\text{-}600\text{ K}$ ). Увеличение температуры термообработки при постоянной толщине пленок алюминия приводит к возрастанию степени термического превращения. Установлено, что кинетические кривые степени превращения при термической обработке пленок алюминия удовлетворительно описываются в рамках логарифмического закона. На рисунке 4 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения пленок алюминия при  $573\text{ K}$  в зависимости от первоначальной толщины образцов.

На рисунке 5 представлены кинетические зависимости изменения массы пленок алюминия за счет образования оксида алюминия в процессе термической обработки при  $473\text{ K}$ .

Видно, что в процессе термической обработки наблюдается увеличение массы образца. Причем, интенсивность процесса окисления при постоянной температуре термической обработки тем больше, чем меньше первоначальная толщина пленок алюминия.

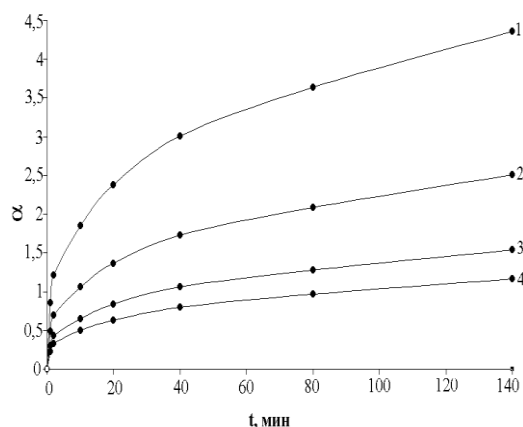
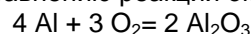


Рисунок 4. Зависимость степени превращения от толщины пленок алюминия при  $573\text{ K}$ : 1) 12, 2) 20, 3) 35, 4) 43 нм

С увеличением температуры термической обработки увеличивается массовая доля образовавшегося оксида алюминия. При со-

поставлении массы оксида алюминия, определенного гравиметрическим методом при разных временах и температурах термической обработки в условиях полного окисления пленок алюминия разной толщины, и рассчитанных по уравнению реакции окисления



установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе термической обработки пленок алюминия образуется слой оксида алюминия.

Известно [12, 13], что одним из основных условий, характеризующих способность образованного первичного слоя продуктов взаимодействия ингредиентов окружающей среды с металлом тормозить дальнейшее окисление металла, является сплошность получаемой оксидной пленки. Образующаяся оксидная пленка будет препятствовать проникновению агентов участвующих в процессе окисления в реакционное пространство и таким образом тормозить дальнейший ее рост.

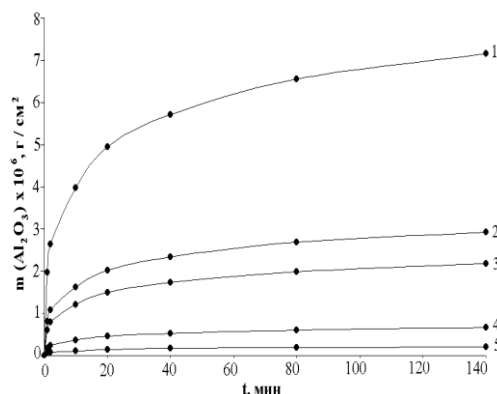


Рисунок 5. Зависимость массы оксида алюминия от времени термической обработки ( $473\text{ K}$ ): 1) 2, 2) 5, 3) 7, 4) 28, 5) 68 нм

Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для алюминия составляет  $1,28$  [12], следовало ожидать образования сплошной оксидной пленки значительно тормозящей дальнейшее протекание процесса окисления и, как следствие, в идеальном случае – параболического закона процесса окисления пленок алюминия лимитируемого диффузией ионов  $\text{Al}^{3+}$  через слой оксида к его поверхности (ионный радиус  $\text{Al}^{3+}$  составляет  $0,5\text{ \AA}$ , а атомный радиус  $\text{Al}=1,43\text{ \AA}$ ) [11-13]:

$$L^2 = K\tau + A,$$

где  $L$  – толщина пленки,  $\tau$  – время окисления,  $K$  – константа скорости окисления,  $A$  – постоянная интегрирования.

Кроме того, согласно соотношению работ выхода между алюминием и оксидом

алюминия [14] по мере увеличения толщины оксидной пленки на поверхности алюминия [15] независимо от знака заряда и причины заряжения наружной поверхности адсорбционная способность оксидной пленки по отношению к акцепторному газу (кислороду воздуха) возрастает.

В результате анализа кинетических зависимостей степени превращения, изменения массы оксидного слоя установлено, что при термической обработке пленок алюминия толщиной  $L=2-200$  нм в атмосферных условиях в интервале температур (373-600 К) в течение 1-140 мин. кинетические кривые окисления пленок алюминия удовлетворительно описываются в рамках логарифмического закона. Таким образом, на поверхности пленок алюминия в результате химической коррозии формируются сплошные оксидные пленки. Процесс коррозии будет тормозиться диффузией ионов алюминия через оксидную пленку (лимитирующей стадией процесса коррозии является диффузия ионов алюминия к границе поверхности оксидного слоя с окружающей средой), дальнейший рост которой будет постепенно замедляться при увеличении толщины оксидной пленки [12, 13]. Эффективные константы скорости лимитирующей стадии процесса коррозии, оцененные для пленок алюминия разной толщины составляют  $k=(2-8) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977., с. 664.
2. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь, 1987., с. 254.
3. Суевой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Строительные материалы. – 1998. – № 7. – С. 4-6.
4. Борисова Н.В., Суевой Э.П. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2008. – Т. 51, № 1. – С. 65-68.
5. Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях алюминия, оксида молибдена (VI) и системах на их основе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Кемерово: КемГУ, 2007., с. 25.
6. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983., с. 239.
7. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат, 1983., с. 272.
8. Афанасьев В.А. Оптические измерения. – М.: Высшая школа, 1981., с. 229.
9. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990., с. 256.
10. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1961., с. 1263.
11. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии. Диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир, 1975., с. 399.
12. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960., с. 592.
13. Бахвалов Г.Т. Защита металлов от коррозии. – М.: Металлургия, 1964., с. 288.
14. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – Киев: Наукова думка, 1981., с. 340.
15. Волькенштейн Ф.Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1972., с. 399.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

А.В. Вихарев, А.А. Вихарев

*Установлено, что в процессе работы электролит анодирования на основе щавелевой кислоты проходит три стадии. Приводятся результаты анализа анодных пленок алюминия, полученных в сернокислотных электролитах. Показано, что содержание воды в пленках и структурных анионов взаимосвязанные величины. Приведены электронные снимки некоторых анодных пленок.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Сфера применения анодных оксидов алюминия (АОА) постоянно расширяется. В последние годы большое распространение

получили мембраны на основе этого материала [1], объекты электронной техники и другие.

Возможностей модификации состава и свойств анодных оксидов очень много. Можно