

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. – М.: Изд-во Московского ун-та. 1974. – 364 с.
2. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука. 1983. – 239 с.
3. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. – Киев: Наукова думка. 1977. – 172 с.
4. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я. // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 11. С. 1538 - 1541.
5. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. – М.: Наука. 1986. – 176 с.
6. Лусис А.Р., Клеперис Я.Я. // Электрохимия. 1992. Т. 28. Вып. 10. С. 1450 - 1455.
7. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. – Новосибирск: Наука, Сибирское отд-е. 1979. – 336 с.
8. Школьник А.Л. // Известия АН СССР. Серия «Физика». 1967. Т. 31. № 12. С. 2050 - 2051.
9. Tubbs M.R. // Brit. J. Appl. Phys. 1964. V. 15. P. 181 - 198.
10. Arnoldussen Thomas C. // J. Electrochem. Sol.: Solid-State Science and Technology. 1976. V. 123. P. 527 - 531.
11. Раманс Г.М. Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена. – Рига: ЛГУ им. П.Стучки. – 1987. 143 с.
12. Maosong Tong, Guorui Dai. // J. of Materials Science. 2001. V. 36. P. 2535 - 2538.
13. Андреев В.Н., Никитин С.Е. // Физика тв. тела. 2001. Т. 43. № 4. С. 755 - 758.
14. Халманн М. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа. – М.: Мир. 1986. – 578 с.
15. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные структурно-организованные системы. Новосибирск: – Наука. 1991. С. 138.
16. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Наука 1974. – 232 с.
17. Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.H. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 1856 - 1860.
18. Гончаров И.Б., Фиалко У.Ф. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1610 - 1617.
19. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майсела, Р. Гленга. – Советское радио. 1977. Т. 1. – 664 с.
20. Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В. // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16 – 20.
21. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР. 1960. – 592 с.
22. Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338 – 340.
23. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир. 1973. – 456 с.
24. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат. 1983. – 272 с.
25. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат. 1990. – 256 с.
26. Бродский А.М., Гуревич Ю.Я. Теория электронной эмиссии из металлов. – М.: Наука. 1973. – 256 с.

## ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ХРОМА

Э.П. Суровой, Т.М. Заиконникова

*Проведены систематические исследования и установлены закономерности влияния термообработки при  $T = 673-873$  К на оптические свойства наноразмерных слоев хрома ( $d = 20-149$  нм). Установлено, что степень термического превращения зависит от первоначальной толщины пленок Cr, времени и температуры термообработки. В процессе термической обработки слоев хрома образуется оксид хрома (III) ( $Cr_2O_3$ ).*

*Ключевые слова: термопревращения, оксид хрома (III), наноразмерные слои хрома.*

## ВВЕДЕНИЕ

Хром и его соединения активно используются в металлургии, химической, огнеупорной промышленности [1].

Изучение закономерностей процессов, протекающих в гетерогенных системах под действием различных энергетических факторов, представляют для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [2, 3, 4]. Постановка подобных исследований с гетеро-

генными наноразмерными системами, наряду с их технической актуальностью [3, 4, 5, 6], может быть полезным инструментом для выяснения механизма процессов превращений в твердых телах [7, 9].

В работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях Cr различной толщины до и после термообработки ( $T = 673- 873$  К).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких (20 – 149 нм) пленок хрома на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [11-13]. Подложками служили стекла от фотопластинок, которые подвергли предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [11-13]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 – 1100 нм. Толщину хромовых пленок определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. 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 хрома. 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>. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (673 – 873 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 0,2 – 1500 минут в сушильном шкафу «Тулячка ЗП». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли спектрофотометрическим методом. Измерения фото-ЭДС ( $U_{\phi}$ ) проводили в вакууме ( $1 \cdot 10^{-5}$  Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [14]. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термозлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами хрома, оксида хрома (III) и электродом сравнения из платины измеряли в интервале давлений ( $P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^5$  Па), используя модифицированный метод Кельвина [15].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследований оптических свойств пленок хрома, нанесенных на стеклянные подложки, до, в процессе и после термической обработки в атмосферных усло-

виях было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок хрома до термической обработки существенно зависят от их толщины. На рис. 1 (в качестве примера) представлены спектры поглощения пленок хрома разной толщины в диапазоне толщин  $d = 20 - 149$  нм.

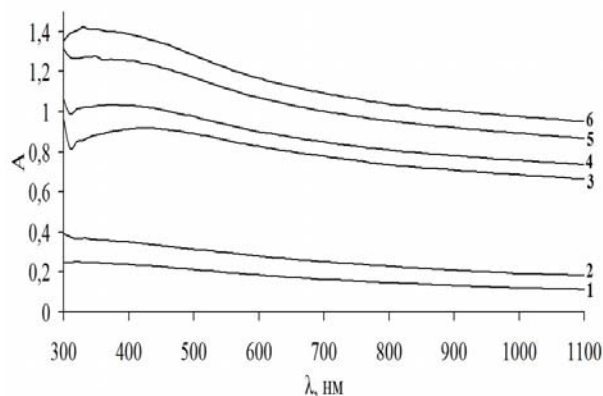


Рисунок 1. Спектры поглощения пленок хрома толщиной: 20 (1); 31 (2); 94 (3); 116 (4); 136 (5); 149 (6) нм.

По мере увеличения толщины слоев Cr наблюдается увеличение оптической плотности в исследованном интервале длин волн. В результате термической обработки ( $T = 673 - 873$  К) слоев Cr разной толщины спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения.

При анализе спектров зеркального отражения было установлено, что отражательная способность пленок Cr зависит от толщины пленок. По мере увеличения толщины пленок Cr отражательная способность во всем спектральном диапазоне ( $\lambda = 190 - 1100$  нм) возрастает.

На рисунок 2 приведены спектры поглощения пленок хрома толщиной  $d = 136$  нм до и после термической обработки при  $T = 673$  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 исследуемом диапазоне длин волн ( $\lambda = 300 - 1100$  нм) оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества.

Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при длине волны  $\lambda = 740$  нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет  $E = 1,67$  эВ.

Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно

совпадает с шириной запрещенной зоны оксида хрома (III) ( $E = 1,59 - 1,66$  эВ) [10]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок хрома основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксида хрома(III).

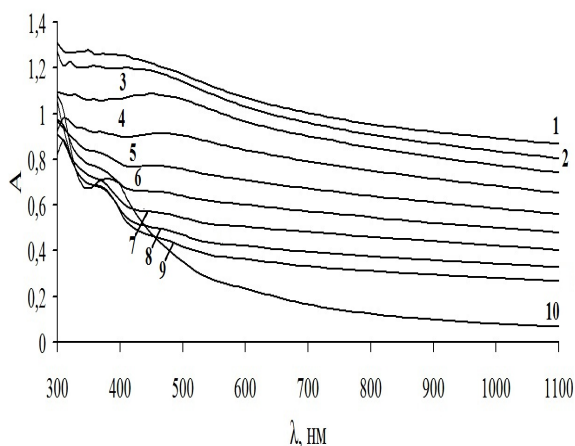


Рисунок 2. Спектры поглощения пленки Cr ( $d=136$  нм) до и после термообработки К: 0 (1), 1 (2), 10 (3), 30 (4), 50 (5), 70 (6), 130 (7), 220 (8), 340 (9), 1310 (10) мин при  $T=673$  К.

Было установлено, что при увеличении температуры термообработки эффект уменьшения оптической плотности образцов усиливается. Предельные значения изменений оптической плотности при увеличении толщины пленок Cr возрастают.

По мере увеличения толщины пленок хрома при постоянной температуре термической обработки наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов и увеличение времени достижения ее предельного значения во всем исследованном спектральном диапазоне.

Для выяснения закономерностей процесса окисления наноразмерных слоев хрома (используя результаты измерений спектров поглощения и отражения образцов разной толщины до и после термообработки) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения хрома в оксид хрома (III)  $\alpha=f(\tau)$  при различных длинах волн. На основании анализа полученных в настоящей работе спектров поглощения и отражения систем «Cr – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» для построения кинетических кривых  $\alpha=f(\tau)$  был выбран диапазон длин волн  $\lambda=700-1100$  нм, в котором исходные образцы (пленки хрома) имеют значительное поглощение, а оксид хрома не поглощает свет.

Оптическая плотность ( $A_{обр}$ ) пленки хрома зависит от времени термической обработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из оптической плотности, связанной с наличием слоя хрома ( $A_{Cr}$ ) и оксида хрома (III) ( $A_{Cr_2O_3}$ ):

$$A_{обр} = A_{Cr} + A_{Cr_2O_3}$$

Если обозначить через  $\alpha$  степень термического превращения пленок хрома в оксид хрома (III), то при длине волны (например,  $\lambda = 850$  нм – рис. 2), соответствующей спектральной области, в пределах которой хром поглощает, а оксид хрома (III) практически не поглощает свет, текущие оптические плотности пленок хрома ( $A_{Cr}$ ) и оксида хрома (III) ( $A_{Cr_2O_3}$ ) можно представить в следующем виде:

$$A_{Cr} = A_{Cr}^1 \cdot (1 - \alpha), \quad A_{Cr_2O_3} = A_{Cr_2O_3}^1 \cdot \alpha,$$

где  $A_{Cr}^1, A_{Cr_2O_3}^1$  – предельные значения оптической плотности слоев хрома и оксида хрома (III) при  $\lambda = 850$  нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени термического превращения пленки хрома в оксид хрома (III):

$$A_{обр} = A_{Cr}^1 \cdot (1 - \alpha) + A_{Cr_2O_3}^1 \cdot \alpha, \\ \alpha = (A_{Cr}^1 - A_{обр}) / (A_{Cr}^1 - A_{Cr_2O_3}^1).$$

Известно, 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 хрома – хром – 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 хрома;  $R_2$  – зеркально отраженная световая волна от границы оксид хрома – хром;  $R_3$  – зеркально отраженная световая волна от границы хром – стекло;  $R_4$  – зеркально отраженная 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.

Было установлено, что диффузное рассеяние поверхностью пленок хрома пренебрежимо мало по сравнению с зеркальным отражением 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:

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

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

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

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

$$I_{пад} = I_{вход} + I_{отр},$$

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

$$A_{обр} = A + \lg(1 - R).$$

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

На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения некоторых пленок Cr при  $T=673$  K в зависимости от первоначальной толщины образцов. Прежде всего, было отмечено, что степень превращения образцов по мере уменьшения толщины пленок и увеличения времени термообработки возрастает.

Кинетическую кривую степени термического превращения пленок хрома условно можно разбить на несколько участков: линейный ( $\alpha = Kt + A$ ), обратный логарифмический ( $K/\alpha = B - \lg t$ ), кубический ( $L^3 = Kt + B$ ), логарифмический ( $\alpha = K \lg(Bt + 1)$ ), где  $K$  – константа скорости формирования оксида хрома (III),  $A$  и  $B$  – постоянные интегрирования,  $t$  – время взаимодействия. Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок хрома и температурой термообработки.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок хрома в процессе термообработки были измерены  $U_{\phi}$  систем Cr – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и КРП для пленок Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Из анализа результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта Cr – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запирающий электрический слой. Напряженность электрического поля на границе

контакта Cr – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет  $\sim 10^6$  В/см. На рисунке 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта Cr – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при построении которой использованы результаты измерений КРП,  $U_{\phi}$ , спектров поглощения и отражения пленок Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr. Знак  $U_{\phi}$  (рис. 4, переходы 1, 2) положительный со стороны оксида хрома (III). Генерация  $U_{\phi}$  прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок хрома гетеросистем Cr – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, переходы носителей заряда на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения (рисунки 2, 3).

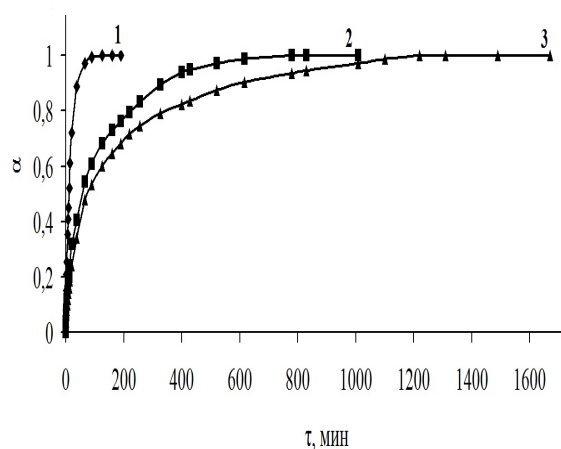


Рисунок 3. Зависимость степени превращения Cr от толщины пленок при термообработке при температуре  $T = 673$  K: 1) 31 нм, 2) 113 нм, 3) 136 нм.

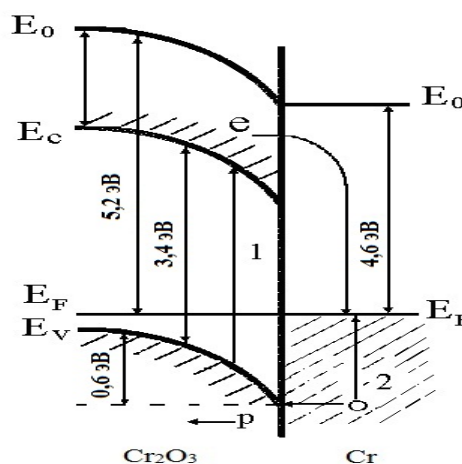


Рисунок 4. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы Cr – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $E_v$  – уровень потолка валентной зоны,  $E_c$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_f$  – уровень Ферми,  $E_o$  – уровень вакуума.

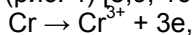
Мы предполагаем, что при химической адсорбции O<sub>2</sub> свободный электрон решетки оксида хрома (III) (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) все в

большей степени локализуется около той точки на поверхности (S), к которой приближается молекула кислорода.

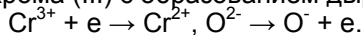
При этом между атомами кислорода и поверхностью  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  возникают связи, обеспечиваемые локализуемыми электронами ( $e$  S  $e$ ) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно ослабевает. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью  $\text{Cr}_2\text{O}_3$



Необходимые для ионизации хемосорбированных атомов кислорода электроны могут туннелировать из металла через слой оксида хрома (III) (рис. 4) [8,9, 16, 17]



и образовываться в результате дополнительного окисления части ионов хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ) оксида хрома (III) с образованием дырок ( $\text{O}^{\cdot}$ )



Сформированный в процессе получения и термической обработки пленок хрома слой оксида хрома (III) будет препятствовать перемещению катионных вакансий от поверхности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  к границе контакта  $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  и, таким образом, тормозить взаимодействие хрома с кислородом. Одним из условий [8,9,16], характеризующих способность оксида хрома (III) тормозить процесс взаимодействия, является сплошность оксидной пленки. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для хрома составляет 2,1, следует ожидать образования сплошной оксидной пленки. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения катионных вакансий в системе  $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которое стимулирует движение катионов висмута к поверхности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При этом, согласно [8,9,16] для оксидов, у которых основными носителями заряда являются дырки, может быть реализован кубический и логарифмический законы роста тонких пленок (оксид хрома – полупроводник  $p$ -типа).

В том случае, когда толщина пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  менее 5 нм электрическое поле на контакте  $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (напряженность электрического поля составляет  $\sim 10^6$  В/см) способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида [8,9, 16]. При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического закона. По мере увеличения толщины скорость роста слоя оксида хрома (III) будет определяться скоростью диффузии катионных вакансий от поверхности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  через оксид-

ную пленку к границе контакта  $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (лимитирующей стадией процесса является диффузия катионных вакансий), а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках кубического и логарифмического законов. Скорость диффузии катионных вакансий, в свою очередь, будет пропорциональна напряженности электрического поля. Ионы кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ) в приповерхностной области оксида хрома (III) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т.е. формируются катионные вакансии ( $V_k^{3-}$ ), наличие которых облегчает перемещение катионов  $\text{Cr}^{3+}$  от металла к внешней поверхности формируемой системы  $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салли, А., Брендз, Э. Хром. М.: Металлургия, 1971. – 360 с.
2. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенситизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
3. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные структурно-организованные системы. Новосибирск: Наука, 1991. 138 с.
4. Индутьный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл - полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.
5. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. - 336 с.
6. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. М.: Радио и связь, 1987. 254 с.
7. Суровой, Э. П., Борисова, Н. В. // Журнал физической химии. 2008. - Т. 82. № 2. с. 2120.
8. Кубашевский, О., Гопкинс, Б. Окисление металлов и сплавов. М.: «Металлургия», 1865. – 79 с., 307 с.
9. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов - М.: «Изд. АН СССР», 1960. - 592 с.
10. Физические величины. Справочник. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова – М., Энергоатомиздат, 1991. – 1234 с.
11. Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В. // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16 -21.
12. Борисова Н.В., Суровой Э.П. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 6. С. 13 -18.
13. Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. // Известия вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338 -341.
14. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74 - 78.
15. Суровой Э.П., И.В. Титов, Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 - 20.
16. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 400 с.
17. Волькенштейн Ф.Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1972. 399 с.