

УДК 544.032

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ОКИСЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СВИНЦА*Э. П. Суровой, С. В. Бин*

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ ВНШ 00-15-97368.

Свинец, благодаря комплексу положительных свойств (пластичность, низкая температура плавления, коррозионная стойкость и др.), широко применяется в различных областях науки, техники, промышленности [1 – 4]. Примерно треть выплавляемого свинца идет на производство аккумуляторов. В химической промышленности свинец расходуется, в частности, на получение тетраэтилсвинца [1 – 4]. В качестве конструкционного материала свинец применяется в целях радиационной защиты, для изготовления обечаек и плакирующих покрытий химических аппаратов, защитных покрытий кабелей и электродов аккумуляторов [4]. Оксид свинца применяют в производстве стекол с высоким показателем преломления, а тонкие свинцовые слои, «просветленные» оксидом, могут применяться для изготовления теплоотражающих покрытий [5]. Создание контактов свинца со светочувствительными материалами приводит к изменению фоточувствительности последних [6, 7]. Однако свинец в атмосферных условиях термодинамически неустойчив [1 – 3, 8, 9]. Упругость диссоциации оксида свинца (II) при $T \geq 423$ К достаточно низка ($\sim 3,1 \cdot 10^{-36}$ кПа), и поэтому при контакте с окружающей средой свинец подвергается атмосферной коррозии [1-3, 8, 9]. Расширение областей применения свинца выдвигает новые научно-технические задачи, поднимает требования к свойствам изделий из свинца и его сплавов [4 – 11]. В работе представлены результаты исследований природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках свинца различной толщины в зависимости от температуры и времени теплового воздействия.

Объекты и методы исследования

Пленки свинца (5...135 нм) наносили на подложки из стекла методом термического испарения в вакууме (210^{-3} Па), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из молибде-

на. Подложками служили стекла от фотопластинок, 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 [12, 17]. Толщину пленок свинца определяли спектрофотометрическим, микроскопическим и гравиметрическим методами [1, 12]. Разрешающая способность гравиметрического метода кварцевого микровзвешивания при термостабилизации резонаторов на уровне $\pm 0,1^\circ\text{C}$ составляла $\Delta m = 1 \cdot 10^{-9} \dots 1 \cdot 10^{-8}$ г/см².

Образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Memmert BE 300» в интервале температур 423...573 К. Образцы подвергали термической обработке в течение 1...90 мин. в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после термической обработки 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 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. На рис. 1 приведены спектры поглощения пленок свинца разной толщины в диапазоне ($d = 5 \dots 135$ нм). Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектральных кривых поглощения для всех исследованных образцов можно выделить характерные для свинца полосы (в частности – максимум поглощения при $\lambda \approx 410$ нм) [12-14]. По мере уменьшения толщины пленок свинца на спектральных кривых отражения и поглощения постепенно перестают проявляться характерные для свинца полосы. Для пленок свинца толщиной ($d < 14$ нм) наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне $\lambda = 190 \dots 1100$ нм.

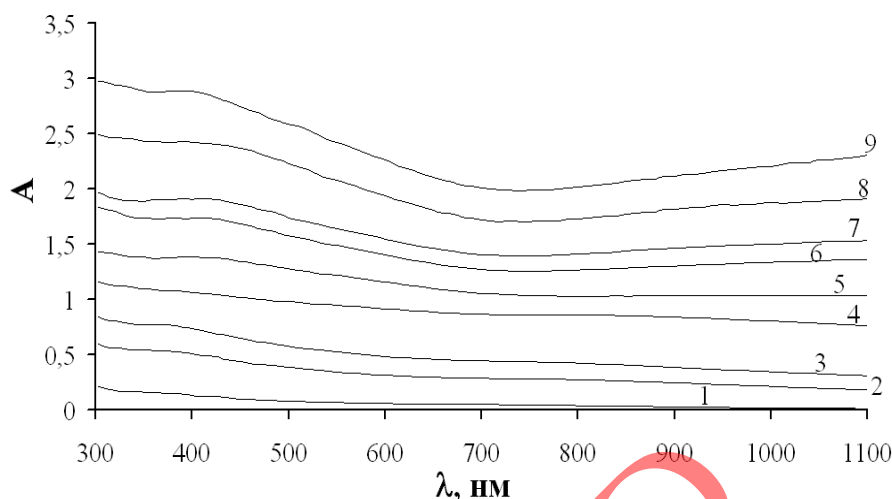


Рис. 1. Спектры поглощения пленок свинца различной толщины:
1) 5; 2) 17; 3) 25; 4) 50; 5) 60; 6) 77; 7) 86; 8) 110; 9) 135 нм

Коэффициент отражения (R) светового потока, падающего по нормали к плоской поверхности твердого тела из вакуума (воздуха), равен [14 – 16]:

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

где n и k – коэффициенты преломления и поглощения.

Коэффициенты поглощения и преломления и, как следствие, коэффициент отражения в значительной степени зависят от длины волны падающего света [14 – 16]. Для химически чистого свинца при $\lambda = 589$ нм $n = 2,01$, $k = 3,48$ [14], а $R = 0,62$. Из спектров отражения пленок свинца было установлено, что 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 [3], коэффициент отражения для PbO должен составить величину $\approx 0,19...0,21$ (19...21 %).

Таким образом, при получении пленок свинца методом термического испарения в вакууме на их поверхности 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 пленок PbO на их поверхности.

В результате хранения, а также термической обработки пленок свинца разной толщины в интер-

вале температур ($T = 423...573$ 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 пленок свинца, температуры и времени термообработки. На рис. 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок свинца толщиной $d_{Pb} = 50$ нм до и после термической обработки при 523 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 диапазоне

$\lambda = 300...380$ 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).

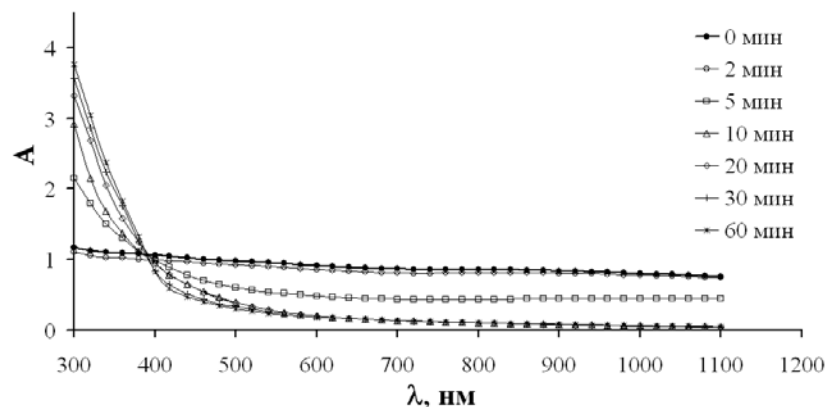


Рис. 2. Спектры поглощения пленки свинца толщиной $d_{Pb} = 50$ нм до и после термической обработки при $T = 523$ К

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 термической обработки (в интервале 423...573 К) 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. Спектры поглощения пленок свинца, измеренные при различных временах термической обработки, пересекаются в одной (изобестической) точке при $\lambda = 380$ нм, в которой оптическая плотность не зависит от времени термообработки, а интенсивность поглощения слоями свинца и оксида свинца (II) одинакова. Слева и справа от изобестической точки 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 $\lambda = 400...900$ нм, в котором пленки свинца имеют значительное поглощение, а поглощением PbO можно пренебречь. Если обозначить через α степень тер-

мического превращения пленок свинца в оксид свинца (II), то при длине волны (например, $\lambda = 750$ нм – рис. 2), соответствующей спектральной области, в пределах которой свинец поглощает, а оксид свинца (II) практически не поглощает свет [10, 14], текущие оптические плотности пленок свинца (A_{Pb}) и оксида свинца (A_{PbO}) можно представить в следующем виде:

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

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

где A_{Pb}^1 , A_{PbO}^1 – 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):

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

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

Известно [14 – 16], 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 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.

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

$$A = A_{\text{обр.}} + A_{\text{отр.}}$$

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

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

Коэффициент зеркального отражения $R = I_{\text{отр.}} / I_{\text{пад.}}$; $I_{\text{отр.}} = R \cdot I_{\text{пад.}}$.

$A_{\text{образца}} = \lg I_{\text{вход.}} / I_{\text{прош.}} = \lg I_{\text{вход.}} - \lg I_{\text{прош.}}$,
где $I_{\text{пад.}}$, $I_{\text{прош.}}$, $I_{\text{отр.}}$, $I_{\text{вход.}}$ – интенсивность падающего, прошедшего, отраженного и входящего в образец света.

$$I_{\text{пад.}} = I_{\text{вход.}} + I_{\text{отр.}},$$

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

После несложных преобразований окончательная формула для расчета истинного (вызванного по-

глощением света в веществе) значения оптической плотности:

$$A_{\text{обр.}} = A + \lg(1 - R).$$

Было установлено, что степень термического превращения пленок свинца зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. В качестве примера на рис. 3 приведены кинетические кривые степени превращения пленок свинца разной толщины при температуре ($T = 473 \text{ K}$). Видно, что, 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 ($T = 423...573 \text{ K}$). Увеличение температуры термообработки при постоянной толщине пленок свинца приводит к возрастанию степени термического превращения.

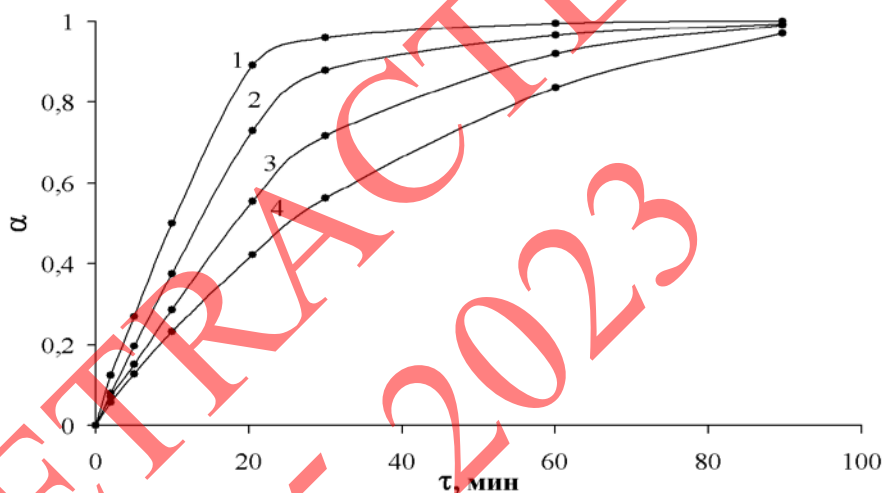


Рис. 3. Зависимость степени превращения пленок свинца разной толщины: ($T = 473 \text{ K}$): 1) 26; 2) 53; 3) 75; 4) 115 нм

С увеличением температуры термической обработки увеличивается массовая доля образовавшегося оксида свинца (II) (рис. 4). При сопоставлении масс оксида свинца (II), измеренных при разных временах и температурах термической обработки, при условии полного окисления пленок свинца разной толщины и рассчитанных по уравнению $2 \text{ Pb} + \text{O}_2 = 2 \text{ PbO}$, установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе термической обработки пленок свинца образуется слой оксида свинца (II). Причем интенсивность процесса окисления при постоянной температуре термиче-

ской обработки тем больше, чем меньше первоначальная толщина пленок свинца.

Термическая обработка приводит к увеличению толщины пленок оксида свинца (II). На рис. 5 представлены кинетические кривые изменения толщины образующегося на поверхности пленок свинца разной толщины оксида свинца (II) при температуре $T = 473 \text{ K}$. Видно, что, по мере уменьшения толщины пленки свинца, 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.

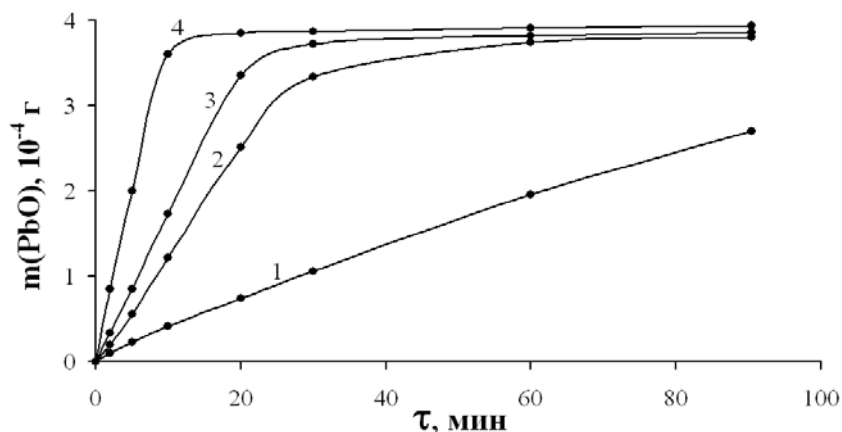


Рис. 4. Изотермы окисления пленок свинца толщиной $d_{Pb} = 78$ нм: 1) 423; 2) 473; 3) 523; 4) 573 K

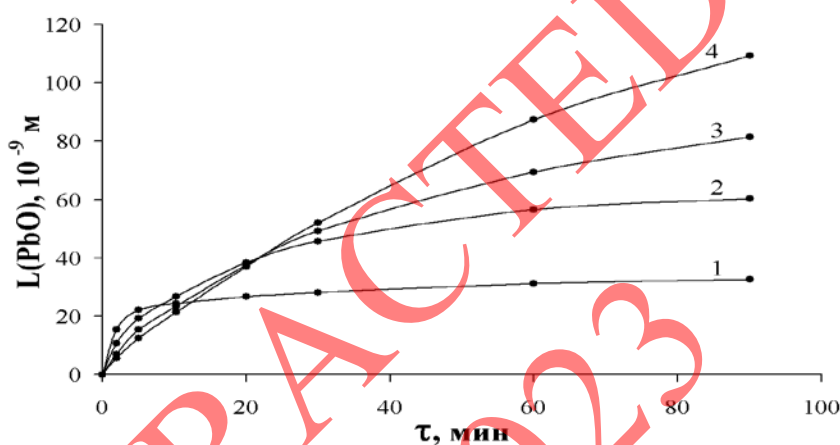


Рис. 5. Зависимость толщины оксида свинца (II) от времени термической обработки ($T = 473$ K): 1) 26; 2) 53; 3) 75; 4) 115 нм

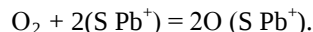
Кинетические кривые $\alpha = f(\tau)$ (при $T = 423$ и 473 K) пленок Pb ($d = 50$ нм) описываются в рамках параболического ($\lg \alpha = f(\lg \tau)$), а пленок Pb ($d < 25$ нм) в рамках обратного логарифмического ($1/\alpha = f(\lg \tau)$) законов. Начальные участки кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ (при $T = 523$ и 573 K) для пленок Pb ($d = 50$ нм) практически линейны. По мере увеличения времени термообработки кинетические кривые удовлетворительно описываются в рамках логарифмического закона $\alpha = f(\lg \tau)$.

Согласно представлениям [1, 18 – 20], 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 – нового вещества (или веществ).

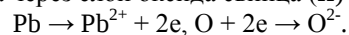
В процессе химической адсорбции [21] частицы, находящиеся в адсорбированном состоянии, отличаются по своей природе от соответствующих молекул в газовой фазе, представляя собой не сами молекулы, а отдельные части этих молекул, которые ведут на поверхности самостоятельное существование. Мы предполагаем, что при химической адсорб-

ции 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 локализуются 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 упрочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно расслабляется. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью PbO:



Необходимые для ионизации хемосорбированных атомов кислорода электроны, если толщина оксидной пленки менее 5 нм, могут туннелировать из металла через слой оксида свинца (II) [1, 18-20]:



Образующийся в процессе получения пленок свинца слой оксида свинца (II) будет препятствовать перемещению ионов Pb^{2+} (радиусы атома

свинца и Pb^{2+} составляют 1,74 Å и 1,21 Å соответственно) и, таким образом, тормозит взаимодействие свинца с кислородом. Одним из условий [18 – 20], характеризующих способность оксида свинца (II) тормозить процесс взаимодействия, является сплошность пленки оксида свинца (II). Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для свинца составляет 1,31 [1], следует ожидать образования сплошной оксидной пленки. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения ионов свинца в системе $Pb - PbO$ возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое PbO , которое стимулирует движение ионов Pb^{2+} к внешней поверхности оксида. При этом, согласно [19, 20], в зависимости от типа проводимости оксидного слоя (в идеальном случае), могут быть реализованы кубический и параболический законы роста тонких оксидных пленок.

В том случае, когда толщина пленки PbO менее 5 нм, электрическое поле (по оценкам [19, 20] напряженность электрического поля составляет $10^6 \dots 10^7$ 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, удовлетворительно описываются в рамках линейного или обратного логарифмического закона. По-видимому, скорость роста оксида свинца на поверхности пленки 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 – 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 приповерхностной 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 $Pb - PbO$.

Литература

1. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
2. Бахвалов, Г. Т. Защита металлов от коррозии / Г. Т. Бахвалов. – М.: Металлургия, 1964. – 288 с.
3. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – Т. 1. – 1263 с.
4. Полянский, Н. Г. Свинец / Н. Г. Полянский. – М.: Наука, 1986. – 357 с.

5. Спиридонов, А. В. Современное состояние и перспективы совершенствования светопрозрачных ограждений / А. В. Спиридонов // Строительные материалы. – 1998. – № 7. – С. 4 – 6.

6. Индутный, И. З. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник / И. З. Индутный, М. Т. Костышин, О. П. Касярум и др. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.

7. Суровой, Э. П. Кинетические закономерности влияния продуктов на фотолиз азид свинца / Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. В. Расматова // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – № 4. – С. 663 – 668.

8. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов / П. Кофстад. – М.: Мир, 1975. – 399 с.

9. Окисление металлов / под ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия, 1969. – 448 с.

10. Вертопрахов, В. Н. Термостимулированные токи в неорганических веществах / В. Н. Вертопрахов, Е. Г. Сальман. – Новосибирск: Наука, 1979. – 336 с.

11. Технология тонких пленок / под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.

12. Борисова, Н. В. Термопревращения в наноразмерных слоях алюминия, оксида молибдена (VI) и системах на их основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. В. Борисова. – Кемерово: КемГУ, 2007. – 25 с.

13. Лазарев, В. Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В. Б. Лазарев, В. В. Соболев, И. С. Шаплыгин. – М.: Наука, 1983. – 239 с.

14. Гуревич, М. М. Фотометрия / М. М. Гуревич. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 272 с.

15. Афанасьев, В. А. Оптические измерения / В. А. Афанасьев. – М.: Высшая школа, 1981. – 229 с.

16. Эпштейн, М. И. Измерения оптического излучения в электронике / М. И. Эпштейн. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.

17. Борисова, Н. В. Закономерности формирования наноразмерных систем «алюминий – оксид алюминия» в процессе термической обработки пленок алюминия / Н. В. Борисова, Э. П. Суровой // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 6. – С. 13 – 18.

18. Хауфе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауфе. – М.: Иностран. лит., 1962. – 415 с.

19. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. М. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1965. – 429 с.

20. Баре, П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Баре. – М.: Мир, 1976. – 400 с.

21. Волькенштейн, Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников / Ф. Ф. Волькенштейн. – М.: Наука, 1972. – 399 с.