

10. Гуревич, Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Изд-во «Наука», 1986. 176 с.
11. Лусис, А.Р. Электрохромные зеркала – твердотельные ионные устройства / А.Р. Лусис, Я.Я. Клеперис // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – Вып. 10. – С. 1450-1455.
12. Полянский Н.Г. Свинец. М.: Наука, 1986. 357 с.
13. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Коррозия наноразмерных пленок свинца // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 11. С. 4.
14. Спиридонов А.В. // Строительные материалы. 1998. № 7. С. 4.
15. Бин, С.В. Исследование релаксации тока в наноразмерных системах медь - оксид вольфрама (VI) – медь / С.В. Бин, Н.В. Борисова, Э.П. Суrowой, И.В. Титов // Материаловедение. 2007. № 4. С. 23-29.
16. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. Т. 1. – М.: Советское радио, 1977. – 664 с.
17. Борисова, Н.В. Формирование систем «медь – оксид меди (I)» в процессе термической обработки пленок меди / Н.В. Борисова, Э.П. Суrowой, И.В. Титов // Материаловедение. – 2006. – №7. – С. 16-20.
18. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 592 с.
19. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Кинетические закономерности влияния продуктов на фотолиз азид свинца // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663.
20. Бин, С.В. Термо - и фотостимулированные превращения в наноразмерных пленках оксида вольфрама (VI), свинца и системах на их основе: Автореф. дис. канд. хим. наук. Кемерово: КемГУ, 2011. 23 с.
21. Суrowой Э.П., И.В. Титов, Бугерко Л.Н. Исследование состояния поверхности азидов свинца, серебра и таллия в процессе фотолиза методом КРП // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 - 20.
22. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Восстановление наноразмерных слоев оксида свинца под действием света // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 11. С. 1-6.
23. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл - полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.
24. Haranahali A.R., Holloway P.H. // J. Electronic Mater. 1981. V. 10. № 1. P. 141.

УДК 620.22:621:539.3

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ КОБАЛЬТА

Э.П. Суrowой, А.А. Сухорукова, С. М. Сирик

В результате термической обработки в интервале температур 473-773 К в атмосферных условиях толщина, масса, спектры поглощения и отражения наноразмерных пленок кобальта ($d=1-40$ нм) значительно изменяются. Изменения спектров поглощения, толщины и массы пленок кобальта связаны с формированием на их поверхности оксида кобальта (II). Кинетические кривые степени превращения в зависимости от первоначальной толщины пленок кобальта и температуры термообработки удовлетворительно описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, кубического и логарифмического законов.

Ключевые слова: кобальт, оксид кобальта (II), наноразмерные пленки.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в различных областях науки и техники широкое применение находят ультратонкие металлические пленки и многослойные пленочные структуры наноразмерной толщиной. Это обусловлено тем, что указанные объекты обладают рядом уникальных свойств, нехарактерных для материалов в массивном состоянии, что вызывает большой интерес к ним со стороны как ис-

следователей, так и разработчиков аппаратуры [1-5]. Для наноразмерных пленок неорганических материалов характерно снижение энергии активации, а следовательно повышение химической активности.

Кобальт благодаря комплексу положительных свойств (легирующий металл, высокая температура плавления (1768 К), и высокая температура кипения (3143 К), а также кобальт является ферромагнетиком с точкой

Кюри 1394 К) широко применяется для изготовления различных микросхем, транзисторов, газовых датчиков и т.д. [6,7].

Магнитные пленки кобальта находят широкое применение при создании спинтронных наносистем. Наибольшее распространение получили магниторезистивные структуры, обладающие эффектом гигантского магнитного сопротивления (ГМС). Их используют для создания высокочувствительных датчиков магнитного поля, способных реагировать на его ничтожно малое изменение.

В атмосферных условиях при контакте с окружающей средой компактный кобальт устойчив, при нагревании выше 473 К покрывается оксидной пленкой. С парами воды, содержащимися в воздухе, водой, растворами щелочей и карбоновых кислот кобальт не взаимодействует. Концентрированная азотная кислота пассивирует поверхность кобальта, как пассивирует она и поверхность железа [7].

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (1–40 нм) пленок кобальта на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост "ВУП-5М" [8-11]. Подложками служили стекла от фотопластинок, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [8-11]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300–1100 нм.

Толщину пленок кобальта определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр "Shimadzu UV-1700"), и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. 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 помещали на разогретую до соответствующей температуры (473–773 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1–120 мин в муфельной печи "Тулячка - ЗП".

Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим (используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследования оптических и гравиметрических свойств наноразмерных пленок кобальта до, в процессе и после теплового воздействия при температуре в интервале от 473...773 К в атмосферных условиях, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения, масса образцов зависят от первоначальной толщины пленок кобальта (рис 1).

На рис. 1 представлены спектры поглощения пленок кобальта толщиной $d=1 \dots 40$ нм до термообработки. Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектрах поглощения образцов толщиной $d > 15$ нм можно выделить максимум при $\lambda=320$ нм, характерный для кобальта. По мере уменьшения толщины пленок кобальта на спектрах поглощения и отражения постепенно перестают проявляться характерные для кобальта полосы поглощения и отражения [8]. Для пленок кобальта толщиной $d < 5$ нм наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне $\lambda = 190 \dots 1100$ нм.

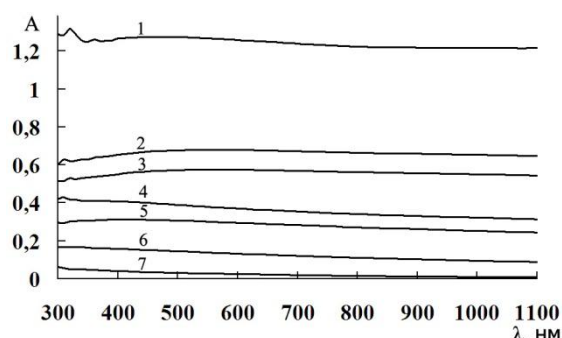


Рисунок 1 - Спектры поглощения пленок кобальта толщиной: 1-33, 2-17, 3-14, 4-11, 5-8, 6-4, 7-1 нм

Коэффициент отражения (R) светового потока, падающего по нормали к плоской поверхности твердого тела из вакуума (воздуха), равен [12,13]:

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

Для химически чистого кобальта при $\lambda = 620$ нм коэффициенты преломления и поглощения составляют 2.17 и 4.027 соответственно [14,15]. Коэффициент отражения будет равен $R = 0.67$. Этому значению коэффициента отражения соответствуют пленки кобальта толщиной более 76 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 термической обработке пленок кобальта является оксид кобальта(II), коэффициент преломления которого составляет 1.49, коэффициент отражения для CoO должен составить величину 0.04 (4%). При анализе спектров отражения пленок кобальта (полученных методом термического испарения в вакууме) установлено, что по мере уменьшения толщины оптические свойства пленок кобальта все в большей степени (при толщине пленки менее 5 нм практически полностью) определяются наличием пленок CoO на их поверхности.

В результате термической обработки пленок кобальта разной толщины в интервале температур ($T = 473 \dots 773$ К) в атмосферных условиях спектры поглощения, отражения и масса образцов претерпевают существенные изменения. При увеличении или уменьшении температуры обработки закономерные изменения спектров поглощения независимо от исходной толщины пленок кобальта сохраняются - наблюдается уменьшение оптической плотности образцов во всем исследуемом интервале длин волн (190-1100 нм). Установлено, что термообработка наноразмерных пленок кобальта вызывает смещение края полосы поглощения в коротковолновую область. На рис. 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок кобальта толщиной $d = 8$ нм до и после термической обработки при 573 К. Видно, что термическая обработка приводит к существенным изменениям вида спектров поглощения образцов. При увеличении времени термообработки оптическая плотность уменьшается во всем спектральном диапазоне (350-1100 нм) Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 350 \dots 1100$ нм значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества.

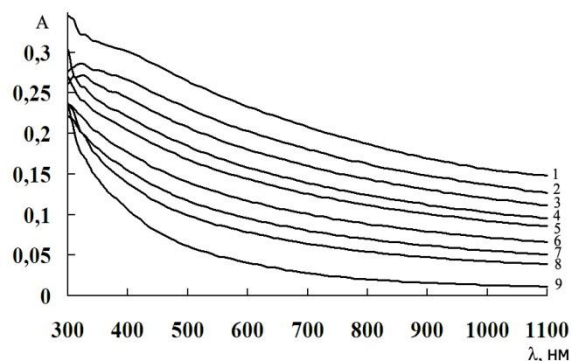


Рисунок 2 - Спектры поглощения пленок кобальта толщиной ($d=8$ нм) до (1) и после термообработки при $T=573$ К: 2-1 с; 3-10 с; 4-30 с; 5-60 с; 6-120 с; 7-180 с; 8-300 с; 9-600 с

Эффекты изменения оптической плотности возрастают с увеличением температуры при одинаковой исходной толщине пленок кобальта. По мере увеличения толщины пленок кобальта (вплоть до 40 нм) при увеличении температуры термической обработки до 773 К, уменьшается временной интервал, при котором наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок кобальта разной толщины до и после теплового воздействия при разных температурах были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$, необходимые для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок кобальта с кислородом окружающей среды. Для построения кинетических кривых в координатах $\alpha = f(\tau)$ (по результатам измерений спектров поглощения и отражения) был применен следующий подход. Оптическая плотность пленок кобальта ($A_{обp.}$) зависит от времени термообработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из оптической плотности слоя кобальта (A_{Co}) и оксида кобальта (II) (A_{CoO})
 $A_{обp.} = A_{Co} + A_{CoO}$

На основании анализа полученных в настоящей работе спектров поглощения и отражения пленок кобальта и CoO для построения кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ выбран диапазон длин волн $\lambda = 500 \dots 900$ нм, в котором пленки кобальта имеют значительное поглощение, а поглощением CoO можно пренебречь. Если обозначить через α сте-

пень термического превращения пленок кобальта в оксид кобальта (II), то при длине волны (например, $\lambda = 720$ нм – рис. 2), соответствующей спектральной области, в пределах которой кобальт поглощает, а оксид кобальта (III) практически не поглощает свет [8, 9, 10], текущие оптические плотности пленок кобальта (A_{Co}) и оксида кобальта (II) (A_{CoO}) можно представить в следующем виде:
 $A_{Co} = A_{Co}^1 (1 - \alpha)$,

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

где A_{Co}^1 , A_{CoO}^1 – предельные значения оптической плотности пленок кобальта и оксида кобальта (II) при $\lambda = 720$ нм.

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

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

$$\alpha = (A_{Co}^1 - A_{обр.}) / (A_{Co}^1 - A_{CoO}^1),$$

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

Известно [16,17], 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 кобальта–кобальт–стекло–воздух) с различными коэффициентами преломления (n) 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 кобальта (II), R_2 – зеркально отраженная световая волна от границы оксида кобальта (II)–кобальт, R_3 – зеркально отраженная световая волна от границы кобальт–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 ис-

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

$$A = A_{обр.} + A_{отр.}$$

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

$$A_{обр.} = A + \lg(1 - R).$$

Степень термического превращения пленок кобальта зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки.

В качестве примера на рис. 3 приведены кинетические кривые степени превращения пленок кобальта разной толщины при температуре ($T = 573$ К). Видно, что с уменьшением толщины пленок кобальта наблюдается увеличение степени термического превращения во всем исследованном интервале температур ($T = 373 \dots 773$ К).

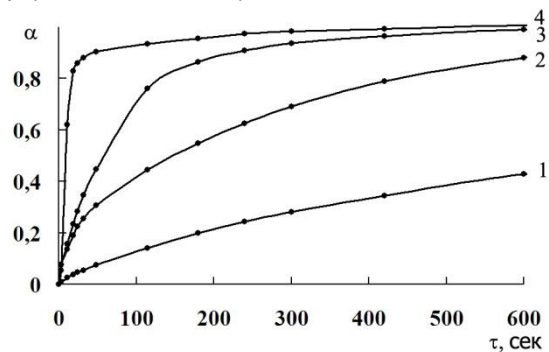
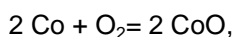


Рисунок 3 - Зависимость степени превращения от толщины пленок кобальта при 573 К: 1-17; 2-10; 3-7; 4-1 нм

Для пленок кобальта толщиной ($d_n < 20$ нм) в изученном интервале температур степень превращения достигает единицы за $\tau = 10 \dots 1800$ сек.

По мере увеличения температуры термообработки при постоянной толщине пленок кобальта степень термического превращения возрастает. Также при увеличении температуры термообработки пленок кобальта угол наклона прямой в координатах $\alpha = f(\tau)$ возрастает (см. рисунок 4). С увеличением температуры термической обработки увеличивается массовая доля образовавшегося оксида кобальта (II). При сопоставлении масс оксида кобальта (II), измеренных при разных временах и температурах термической обработки при условии полного окисления пленок кобальта разной толщины и рассчитанных по уравнению



установлено их удовлетворительное совпадение.

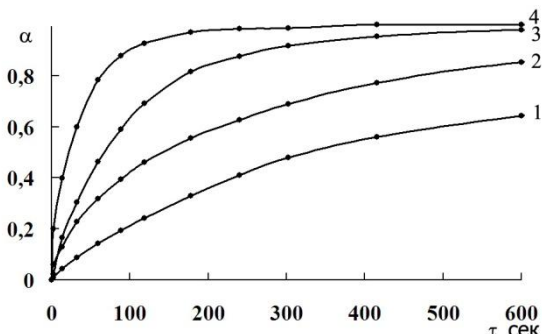


Рисунок 4. Зависимость степени превращения пленок кобальта толщиной $d=8$ нм от температуры: 1-473; 2-573; 3-673; 4-773 К.

Кинетические кривые степени термического превращения пленок кобальта разной толщины условно можно разбить на несколько участков линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K/\alpha = B - \lg\tau$), кубический ($\alpha^3 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$) [4,5,18], где K – константа скорости формирования оксида кобальта (II), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок кобальта и температурой термообработки. При увеличении температуры воздействия (до 773 К) и уменьшения толщины пленок (до 1 нм) уменьшается временной интервал участков кинетических кривых степени превращения.

Линейный участок на кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ удается зарегистрировать только при термической обработке пленок кобальта толщиной $d > 5$ нм. Обратный логарифмический участок на кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ проявляется при термической обработке в диапазоне температур $T = 473 \dots 773$ К пленок кобальта толщиной $d = 1 \dots 40$ нм. По мере увеличения времени термической обработки пленок кобальта разной толщины в интервале температур $T = 473 \dots 773$ К кинетические кривые $\alpha = f(\tau)$ удовлетворительно описываются в рамках кубического и логарифмического законов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит. 2009. – 414 с.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы // Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит. 2010. – 456 с.
3. Суrowой Э.П., Бин С.В. Термические превращения в наноразмерных системах Pb - WO₃ // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 337-343.
4. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702-709.
5. Суrowой Э.П., Еремеева Г.О. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. №. 7. С. 819-824.
6. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. – М.: Изд-во Мир. 1972. Т. 2. - 872 с.
7. Химический энциклопедический словарь // ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Большая Российская энциклопедия. 2003. – 792 с.
8. Surovoi E.P., Borisova N.V. Regularities of Photostimulated Conversions in Nanometer Aluminum Layers // Journ. Of Phys. Chemistry. 2009. Vol. 83. № 13. P. 2302-2307.
9. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. Физ. Химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307-313.
10. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Фотостимулированные изменения в спектрах наноразмерных пленок WO₃ // Журн. Физ. Химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1539-1543.
11. 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.
12. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука. 1983. – 239 с.
13. Гуревич М.М., Фотометрия. – Ленинград. Энергоатомиздат. 1983. – 272 с.
14. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. // Справочник–Л.: Химия. 1984. – 216 с.
15. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: Изд-во иностр. Лит. 1962. – 558 с.
16. Эпштейн М.И., Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат. 1990. – 256 с.
17. Афанасьев В.А., Оптические измерения. – М.: Высш. Школа. 1981. – 229 с.
18. Барре П., Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир. 1976. – 400 с.