

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Cu – Cu₂O

Э.П. Суровой, Н.В. Борисова, Т.Ю. Кожухова

Установлено, что в зависимости от первоначальной толщины пленок меди (3 – 168 нм) и температуры термообработки (373 – 600 К) кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках линейного, обратного логарифмического и параболического законов.

Ключевые слова: наноразмерные системы, медь, оксид меди.

ВВЕДЕНИЕ

Медь, благодаря комплексу положительных свойств (высокие электропроводность, теплопроводность, пластичность и др.), нашла широкое применение в различных областях науки, техники, промышленности, быту [1-21]. Медь – очень важный микроэлемент, который способствует анаболическим процессам в организме, участвует в функционировании некоторых ферментов, синтезе пигментов кожи, волос, глаз, гемоглобина, влияет на функции желез внутренней секреции, содействует синтезу белков, жиров и витаминов. Упругость диссоциации оксида меди (I) при $T = 500$ К достаточно низка ($\sim 0,6 \cdot 10^{-30}$ кПа) и поэтому при контакте с окружающей средой медь подвергается атмосферной коррозии [1-4, 10-14, 18, 24-29]. Изучение природы и закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в наноразмерных слоях меди и на ее поверхности, представляется необходимым как для решения группы научных задач, в частности, выяснения степени общности процессов, протекающих на границе между металлом, оксидом и окружающей атмосферой [3-14, 18], так и в связи с необходимостью разработки принципиально новых материалов для полупроводниковой электроники, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды [3, 4, 16].

В настоящей работе представлены результаты цикла исследований, направленного на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях меди 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 – 180 нм) пленок меди на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [18-20]. Подложками служили стекла от фотопластинок, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [18-20]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 – 1100 нм. Толщину медных пленок определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») 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 меди. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне $\pm 0,1$ К составляет $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$ г/см². Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (373 – 600 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1 – 140 минут в сушильном шкафу «Memmert BE 300». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Измерения фото-ЭДС (U_{ϕ}) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [6]. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделе-

ния требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами меди, оксида меди (I) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов в интервале температур (290 – 400 К) и давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^5$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [22].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследований оптических свойств пленок меди (нанесенных на стеклянные подложки) до, в процессе и после термической обработки в атмосферных условиях при $T = 298$ К, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок меди до термообработки существенно зависят от их толщины. На рис. 1 представлены спектры поглощения пленок меди разной толщины в диапазоне 3 – 168 нм.

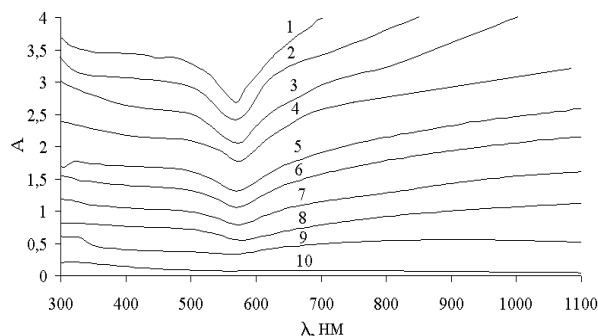


Рисунок 1. - Спектры поглощения пленок меди: 1 – 168 нм, 2 – 160 нм, 3 – 151 нм, 4 – 122 нм, 5 – 97 нм, 6 – 82 нм, 7 – 60 нм, 8 – 42 нм, 9 – 20 нм, 10 – 3 нм.

Из рисунка видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектрах поглощения образцов толщиной более 4 нм можно выделить характерные для меди полосы поглощения (в частности – минимум оптической плотности при длине волны 570 нм) [17, 18, 21, 23]. По мере уменьшения толщины медных пленок на спектрах поглощения постепенно перестают проявляться характерные для меди полосы поглощения. Для пленок меди толщиной ($d < 4$ нм) наблюдается бесструктурное поглощение в диапазоне $\lambda = 300 - 1100$ нм.

В результате термической обработки

пленок меди в интервале температур ($T = 373 - 600$ К) в атмосферных условиях спектры поглощения и масса образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения массы и спектров поглощения после термической обработки образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок меди, температуры и времени термообработки.

На рис. 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок меди толщиной 16 нм до и после термической обработки при температуре 373 К.

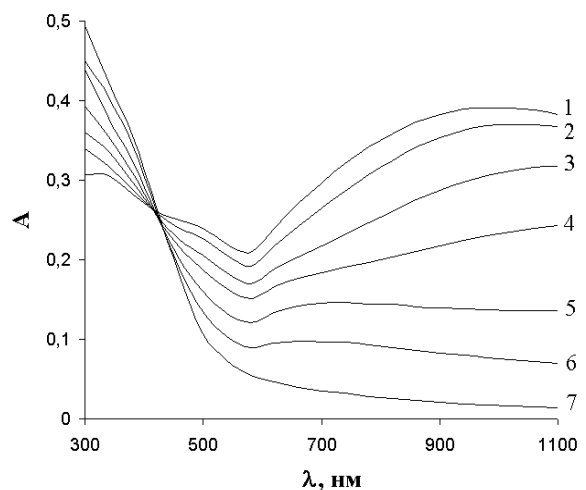


Рисунок 2. - Спектры поглощения пленки меди толщиной 16 нм до и после предварительной термической обработки при $T = 373$ К: 1 – без термообработки, 2 – 2 мин, 3 – 5 мин, 4 – 10 мин, 5 – 20 мин, 6 – 30 мин, 7 – 60 мин.

Видно, что термическая обработка приводит к изменению вида спектральных кривых поглощения образцов. Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 420 - 1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 300 - 420$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda = 560 - 570$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E = 2,17 - 2,21$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида меди (I) ($E = 2,18$ эВ) [15, 17, 21]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок меди основным продуктом взаимодействия их с

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Cu – Cu₂O

кислородом окружающей среды является оксид меди (I).

Закономерности изменения спектров поглощения пленок меди по мере увеличения температуры термической обработки сохраняются (в коротковолновой области спектра – слева от изобестической точки наблюдается увеличение оптической плотности, в длинноволновой области спектра – справа от изобестической точки наблюдается уменьшение оптической плотности образцов). При этом с увеличением температуры, при которой осуществлялась термическая обработка пленок меди одинаковой исходной толщины, имеет место увеличение эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины слоя меди (вплоть до 168 нм) при постоянной температуре (в интервале $T = 373 - 600$ К) термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Термическая обработка пленок меди толщиной менее 16 нм в течение $\tau < 1$ минуты приводит к резкому увеличению оптической плотности в коротковолновой и к уменьшению в длинноволновых областях спектра. При дальнейшем увеличении времени термической обработки образцов заметных изменений оптической плотности в разных спектральных областях не обнаружено.

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок меди с кислородом окружающей среды (используя результаты гравиметрических исследований и измерений спектров поглощения и отражения пленок меди разной толщины до и в процессе термической обработки образцов при разных температурах) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$). Для построения кинетических кривых в координатах $\alpha = f(\tau)$ (по результатам измерений спектров поглощения и отражения) был применен следующий подход.

Спектры поглощения пленок меди, измеренные при различных временах термической обработки, пересекаются в одной (изобестической) точке при длине волны 420 нм, в которой оптическая плотность не зависит от времени термообработки, а интенсивность поглощения слоями меди и оксида меди (I) одинакова. Слева и справа от изобестической точки поглощение (A) зависит от времени термической обработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из поглощения, связанного с нали-

чием слоя меди (A_{Cu}) и оксида меди (I) (A_{Cu_2O}):

$$A = A_{Cu} + A_{Cu_2O} \cdot \alpha$$

Если обозначить через α степень термического превращения пленок меди в оксид меди (I), то при длине волны (например, при $\lambda = 900$ нм – рис. 2), соответствующей спектральной области, в пределах которой медь поглощает, а оксид меди (I) практически не поглощает свет [15, 17, 21], текущие оптические плотности пленок меди (A_{Cu}) и оксида меди (I) (A_{Cu_2O}) можно представить в следующем виде:

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

$$A_{Cu_2O} = A_{Cu_2O}^1 \cdot \alpha,$$

где A_{Cu}^1 – предельная оптическая плотность слоя меди при $\lambda = 900$ нм; $A_{Cu_2O}^1$ – предельная оптическая плотность оксида меди (I) при $\lambda = 900$ нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени термического превращения пленки меди в оксид меди (I):

$$A = A_{Cu}^1 (1 - \alpha) + A_{Cu_2O}^1 \cdot \alpha,$$

$$\alpha = (A_{Cu}^1 - A) / (A_{Cu}^1 - A_{Cu_2O}^1).$$

Известно [23], 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 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

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

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

Таким образом, измеряемое в реальных условиях на спектрофотометре полное зна-

чение оптической плотности включает (как минимум) несколько составляющих

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

где $A_{\text{обр.}}$ – значение оптической плотности образца; $A_{\text{отр.}}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на зеркальное отражение света поверхностью образца; $A_{\text{рас.}}$ – 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 и, как следствие, $A_{\text{рас.}}$ можно считать ≈ 0 . Тогда

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

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

$$A_{\text{обр.}} = A + \lg(1 - R).$$

Зависимость изменения резонансной частоты резонатора (Δf) от присоединенной массы (Δm) выражается уравнением Зауэрбрея:

$$\Delta f = \Delta m f_0^2 / N \rho_k S$$

где N – частотный коэффициент резонатора, ρ_k – плотность кварца, S – площадь поверхности кристалла, на которую нанесено покрытие, f_0 – собственная частота вибрации кварцевого резонатора.

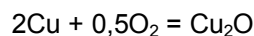
Из этой формулы следует, что приращение массы (Δm) может регистрироваться с тем же разрешением, что и изменение частоты (Δf) резонатора. Тогда степень превращения

$$\alpha = \Delta f_1 / \Delta f_2,$$

$$\Delta f_1 = f_M - f_T, \Delta f_2 = f_M - f_K,$$

где f_M – частота резонатора с нанесенной пленкой меди, f_T – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой меди в процессе термообработки, f_K – частота резонатора с нанесенной пленкой меди, подвергнутой 100 % превращению в конечный продукт – оксид меди (I).

При сопоставлении масс оксида меди (I), определенных методом кварцевого микровзвешивания при разных температурах термической обработки при условии полного окисления пленок меди различной толщины, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления



установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе термической обработки пленок ме-

ди образуется слой оксида меди (I).

В результате обработки спектров поглощения и результатов гравиметрических исследований было установлено, что степень термического превращения пленок меди зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения пленок меди в зависимости от первоначальной толщины образцов при температуре 473 К. Видно, что по мере увеличения толщины пленок меди наблюдается увеличение времени достижения степени превращения равной единицы.

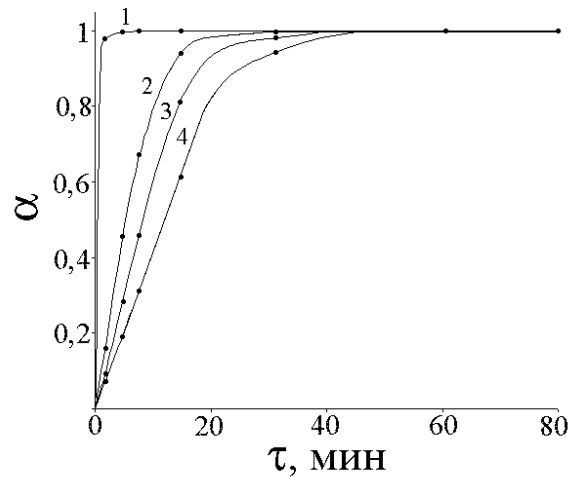


Рисунок 3 - Зависимость степени превращения от толщины пленок меди при $T = 473 \text{ K}$: 1 – 4 нм, 2 – 37 нм, 3 – 41 нм, 4 – 47 нм.

Для пленок меди толщиной менее 16 нм в изученном интервале температур степень превращения достигает единицы за 1 – 5 мин. Кинетические зависимости степени превращения в результате термической обработки пленок меди толщиной $d_n < 4 \text{ нм}$ (при температурах 373 К и 423 К), $d_n < 50 \text{ нм}$ (при температуре 473 К), $d_n < 60 \text{ нм}$ (при температуре 523 К) при малых временах теплового воздействия практически линейны

$$L = Kt + A,$$

а по мере увеличения времени термообработки удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического закона

$$K / L = B - \lg t,$$

где K – константа скорости формирования оксида меди (I), L – толщина оксидной пленки, A и B – постоянные интегрирования, t – время взаимодействия.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Cu – Cu₂O

При увеличении температуры термообработки угол наклона прямой в координатах $\alpha = f(\tau)$ возрастает. По мере увеличения толщины пленок меди, температуры и времени термической обработки кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках параболического закона

$$L^2 = K\tau + B.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткая химическая энциклопедия. Т. 3. – М.: Советская энциклопедия. 1964. – 1112 с.
2. Бескислородная медь / Под ред. А.А. Преснякова. – Алма-Ата: Наука. 1985. – 136 с.
3. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307-313.
4. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл - полупроводник. - Киев: Наукова думка, 1992. - 240 с.
5. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 22.
6. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74-78.
7. Суrowой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 17.
8. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2006. № 3. С. 17.
9. Суrowой Э.П., Титов И.В., Бин С.В. и др. // Материаловедение. 2007. № 4. С. 23.
10. Richardson T.J., Slack J.L., Rubin M.D. // 4th International Meeting on Electrochromism. 2000. P. 298.
11. Zhou G., Yang J.C. // Materials at high temperatures. 2003. V. 20. P. 247.
12. Akan T., Ekem N. // Turk J Phys. 2003. V. 27. P. 219.
13. Njeh A., Wieder T., Fuess H. // Surf. Interface Anal. 2002. V. 33. P. 626.
14. Zhou G. Dynamics of copper oxidation investigated by in situ UHV-TEM // Dissertation ... Doctor of Philosophy degree. University of Pittsburgh. 2003. 146 p.
15. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. - М.: Металлургия. 1969. - 456 с.
16. Волькенштейн Ф.Ф. Физико - химия по-

верхности полупроводников. - М.: Наука. 1972. - 399 с.

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

18. Борисова Н.В., Суrowой Э.П., Титов И.В. // Формирование систем «медь-оксид меди (1)» в процессе термической обработки пленок меди Материаловедение. 2006. № 7. С. 16 -21.

19. 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.

20. Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. Investigation of Energy Action Influence on WO₃(MoO₃) – Metall Systems // Известия вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338 -341.

21. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. - Новосибирск: Наука. 1979. - 336 с.

22. 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.

23. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. - Л.: Энергоатомиздат. 1990. - 256 с.

24. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. - М.: Изд-во АН СССР. 1960. - 592 с.

25. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. - М.: Иностран. лит-ра. 1962. - 415 с.

26. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. - М.: Металлургия. 1965. - 429 с.

27. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. - М.: Мир. 1976. - 400 с.

28. Roy S.K., Sircar S.C. // Journal of Electrochem Soc. 1981. V. 30. P. 179.

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

Суrowой Эдуард Павлович – д.х.н., профессор кафедры неорганической химии КемГУ, epsur@kemsu.ru

Кожухова Татьяна Юрьевна – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии КемГУ, (384-2) 58-06-05

Борисова Наталья Валерьевна - к.х.н., доцент кафедры неорганической химии КемГУ