

# Влияние морфологии поверхности алюминиевой фольги на вероятность гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме кислорода

\*Н. В. Холодкова, И. В. Холодков

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
пр. Шереметевский, 7, г. Иваново, 153000, Россия, \*e-mail: [kholodkova@isuct.ru](mailto:kholodkova@isuct.ru)

Исследован процесс рекомбинации атомов кислорода на поверхности фольги и пленки алюминия в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в кислороде при давлении газа 200 Па, токе разряда 50 мА и температуре поверхности образцов 350–530 К. Показано, что увеличение средней шероховатости поверхности приводит к снижению вероятности гетерогенной рекомбинации атомов  $O(^3P)$ . Определены значения кажущейся энергии активации процесса рекомбинации атомов кислорода.

*Ключевые слова:* гетерогенная рекомбинация, кислород, поверхность, пленка, фольга, алюминий.

УДК 537.525 + 539.19

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кислородсодержащая плазма широко применяется для модификации поверхности и травления органических и неорганических материалов [1–2]. Одним из важнейших аспектов, определяющих понимание процессов, происходящих в условиях плазмохимического воздействия, является информация о механизмах образования и гибели химически активных частиц, в частности атомов кислорода. Из результатов моделирования низкотемпературной плазмы кислорода постоянного тока [3] следует, что гетерогенные процессы являются одним из основных каналов гибели атомов кислорода в данных условиях.

Вопросу взаимодействия алюминия как одного из широко применяемых конструкционных материалов с атомами кислорода посвящено большое количество работ [4]. Тонкие пленки алюминия имеют широкое технологическое применение в микроэлектронике вследствие простоты их получения и устойчивости к внешним коррозионным воздействиям, что обусловлено наличием тонкой пленки естественного оксида на поверхности [5]. Тонкие пленки, толщины которых обычно имеют нанометровые размеры, могут существенно отличаться по свойствам от массивных образцов. Это открывает широкие возможности создания на поверхности изделий покрытий, представляющих собой принципиально новые как по структуре, так и по свойствам материалы [6].

В то же время основная часть исследований процесса рекомбинации атомов на поверхности металлов относится к области послесвечения [4], при этом влияние морфологических характери-

стик поверхности на процесс рекомбинации практически не исследовано.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлась алюминиевая фольга марки ФГ 0,2×210 Н А5 толщиной 200 мкм, поверхность которой изменяли путем нанесения пленки алюминия толщиной 0,2 мкм термическим испарением в вакууме. Образец в форме кольца длиной 15 см помещался по образующей стенки реактора из молибденового стекла С-52 диаметром 1,5 см непосредственно в зоне плазмы. Исследования проводились в проточной системе на установке, описанной в работе [7]. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород (чистота 99,9%). Давление в системе поддерживалось постоянным 200 Па при токе разряда 50 мА.

Температура образца устанавливалась системой внешнего термостатирования по всей длине образца и изменялась в диапазоне 340–530 К. Контроль температуры осуществлялся с помощью медь-константановой термопары.

Температура плавления массивного алюминия составляет 933 К [8]. Ввиду того, что вероятность гетерогенной рекомбинации ( $\gamma$ ) атомов определяли для алюминиевой фольги толщиной 200 мкм, измерения величины  $\gamma$  при температуре выше 530 К не проводились вследствие деформации образца при данных температурах.

Вероятность гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия в плазме кислорода определялась при измерении относительной концентрации атомов кислорода методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В основе метода ЭПР лежит измерение резонансного поглощения электромагнитных

волн частицами парамагнитных веществ в постоянном магнитном поле. Регистрируемое количество поглощенной СВЧ-энергии в форме спектральной линии пропорционально относительной концентрации парамагнитных частиц (в нашем случае атом кислорода в основном состоянии  $O(^3P)$ ). В рамках эксперимента получали кинетические зависимости для атомов кислорода при изменении времени контакта с поверхностью алюминиевой фольги за счет изменения длины разрядной зоны при постоянной скорости потока.

Полагая, что скорость диссоциации не зависит от продольной координаты [9], значения вероятности определяли в результате обработки кинетических кривых, основанной на решении уравнения непрерывности плотности потока атомов в цилиндрической системе координат для однородной поверхности:

$$-D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial n}{\partial r} \right] - D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + V_z \frac{\partial n}{\partial z} - \bar{W} = 0, \quad (1)$$

где  $n$  – текущая концентрация атомов кислорода;  $D$  – коэффициент диффузии;  $V_z$  – среднemasсовая скорость потока;  $r$  и  $z$  – радиальная и продольная координаты;  $\bar{W}$  – средняя по сечению скорость диссоциации.

Усредняя по сечению и учитывая плоское распределение концентрации атомов по радиусу, при малых вероятностях получим:

$$D \frac{\partial^2 \bar{n}}{\partial z^2} - V_z \frac{\partial \bar{n}}{\partial z} - \frac{\bar{n}}{\tau} + \bar{W} = 0. \quad (2)$$

Решение уравнения (2) должно удовлетворять условиям:  $n = n(0)$  при  $z = 0$ ;  $n = n(\infty)$  при  $z \rightarrow \infty$  и с их учетом давать следующее выражение:

$$\bar{n}(z) = \bar{n}(\infty) + \left( \bar{n}(0) - \bar{n}(\infty) \right) e^{\varphi z}, \quad (3)$$

где  $\bar{n}(0)$  – концентрация атомов на входе в зону разряда;  $\bar{n}(\infty) = W\tau$  – концентрация атомов, определяемая как асимптота  $\bar{n}(z)$  при  $z \rightarrow \infty$ .

В результате математической обработки кинетических кривых  $n = f(z)$  по уравнению (3) определяется параметр  $\varphi$ , значение которого необходимо при расчете эффективной константы гетерогенной рекомбинации атомов по выражению

$$K_{rec} = D\varphi^2 + V_L\varphi,$$

где  $V_L$  – линейная скорость потока газа.

Вероятность гетерогенной рекомбинации атомов связана с эффективной константой процесса следующим выражением:

$$\gamma = \frac{2RK_{rec}}{\bar{v}},$$

где  $R$  – радиус трубки;  $\bar{v}$  – тепловая скорость атомов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изображения участков поверхности фольги алюминия и нанесенной на нее пленки Al, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver 47 Pro. Изображения поверхности, полученные в режиме фазового контраста (рис. 2), показывают, что средний размер зерен пленки превосходит аналогичный параметр для алюминиевой фольги. Средняя шероховатость ( $R_a$ ) поверхности фольги алюминия составила  $6,04 \pm 0,8$  нм, в то время как для пленки  $R_a = 8,60 \pm 0,95$  нм.

Измерения вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на данных поверхностях (давление 200 Па, ток разряда 50 мА) показали, что для пленки алюминия при температуре образца 350 К  $\gamma = 5,6 \cdot 10^{-3}$ , а для фольги при этих условиях  $\gamma = 1 \cdot 10^{-2}$ . Известно, что рекомбинация атомов на поверхности возможна по двум механизмам: Ленгмюра-Хиншельвуда и Или-Ридила. В случае первого механизма необходимо учитывать процессы сорбции и последующей диффузии (миграции) физически сорбированных атомов по поверхности, а в случае механизма Или-Ридила – только сорбции. Таким образом, результирующий механизм процесса рекомбинации атомов определяется общим количеством центров сорбции на поверхности и степенью их заполнения.

Поверхность исследуемых образцов алюминия представляет собой морфологически неоднородную структуру, состоящую из отдельных зерен или кристаллитов. Следовательно, центрами сорбции атомов на поверхности как пленки, так и фольги алюминия могут выступать сами зерна либо в сочетании с границами зерен. Ввиду того, что по сравнению с поверхностью фольги среднее удельное количество зерен на поверхности пленки ниже (рис. 1–2), наблюдаемое различие в значениях вероятности гетерогенной рекомбинации для данных поверхностей оправданно.

Следует отметить, что процесс рекомбинации протекает не на чистом алюминии, а на слое пассивирующего оксида, толщина которого в естественных условиях составляет 5–30 нм [10]. Окислительные процессы в пленочных структурах могут иметь иной характер из-за размерного фактора и отличий в морфологии поверхности пленки по сравнению с массивным образцом. На рис. 3 представлена зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности образцов от времени обработки ее в плазме кислорода. В течение исследуемого

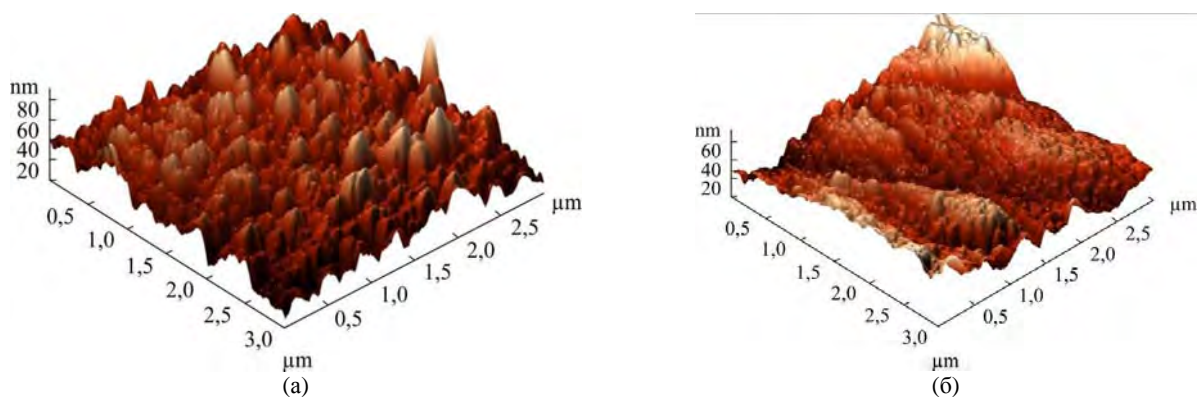


Рис. 1. АСМ изображения пленки (а) и фольги (б) алюминия до обработки в плазме кислорода.

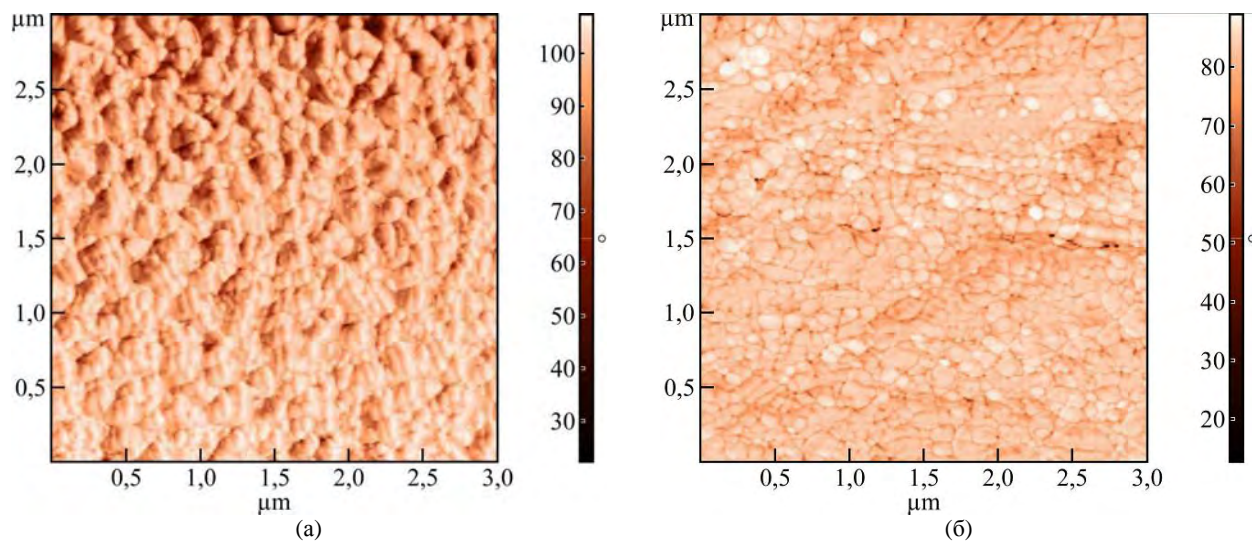


Рис. 2. АСМ изображения в режиме фазового контраста пленки (а) и фольги (б) алюминия до обработки в плазме кислорода.

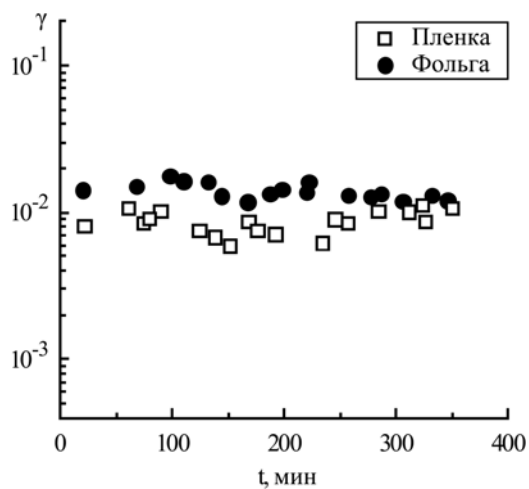


Рис. 3. Вероятность гетерогенной рекомбинации атомов  $O(^3P)$  на поверхности алюминия в зависимости от времени обработки в плазме кислорода.

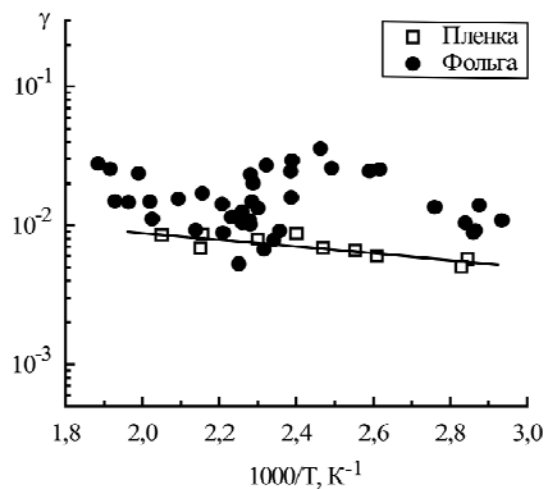


Рис. 4. Температурная зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в плазме  $O_2(200 \text{ Па})$  на поверхности алюминия.

Параметры поверхности пленки и фольги алюминия при обработке в плазме кислорода

Время обработки, мин	Средняя шероховатость, нм	
	пленка	фольга
0	8,56	6,04
5	8,68	6,62
10	9,61	6,69
15	9,89	6,73
30	9,69	6,73

временного диапазона 10–360 минут значение  $\gamma$  остается постоянным в пределах погрешности эксперимента.

Анализ изменения шероховатости поверхности образцов в зависимости от времени обработки в плазме кислорода (таблица) показал, что величина  $R_a$  увеличивается за первые 5–10 минут примерно на 10–12%, дальнейшая обработка как фольги, так и пленки в плазме кислорода не приводит к какому-либо изменению шероховатости поверхностей. Отсюда следует, что морфология и химическая природа поверхности пленки и фольги алюминия при длительной обработке в кислородной плазме в целом остаются неизменными.

На рис. 4 представлена зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода от температуры образцов в аррениусовых координатах. Вид зависимостей позволил рассчитать значения кажущейся энергии активации. На поверхности пленки алюминия в диапазоне температур 340–490 К реакция рекомбинации атомов кислорода протекает с кажущейся энергией активации  $4,6 \pm 1,2$  кДж/моль. Для алюминиевой фольги наблюдаются два участка на зависимости  $\gamma = f(1/T)$ : в диапазоне температур образца 340–430 К кажущаяся энергия активации гетерогенной рекомбинации составила  $E_A = 21,7 \pm 2,2$  кДж/моль, а в диапазоне 420–530 К –  $E_A = 19,4 \pm 2,8$  кДж/моль. Наличие двух явных участков с близкими значениями  $E_A$  свидетельствует о том, что механизм процесса гетерогенной рекомбинации не изменяется.

Более низкое значение кажущейся энергии активации для пленки алюминия по сравнению с алюминиевой фольгой можно связать с меньшей концентрацией активных центров сорбции на поверхности пленки, что обуславливает более высокую подвижность адсорбированных атомов при условии постоянства степени заполнения ими поверхности.

Исходя из полученных результатов, преобладающим механизмом рекомбинации атомов кислорода на поверхности исследованных образцов алюминия в рассматриваемом диапазоне условий является механизм Ленгмюра-Хиншельвуда.

Сложное поведение температурной зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности фольги (рис. 4) не может быть связано с фазовым переходом в структуре поверхностного оксида в диапазоне температур 340–530 К. Согласно результатам работы [11], вплоть до 573 К образуется пленка аморфного оксида предельной толщины, которая

только при превышении этой температуры постепенно превращается в кристаллическую  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Таким образом, наблюдаемое поведение вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности фольги требует дальнейших исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gawish S.M., Saady M.A., Abo El-Ola S.M., Abou-El-Kheir A. *J Text I.* 2011, **102**(2), 180–188.
2. Kuvaldina E.V. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2008, **44**(2), 127–132.
3. Рыбкин В.В., Бессараб А.Б., Максимов А.И. *Теплофизика высоких температур.* 1995, **33**(2), 185–190.
4. Холодкова Н.В., Холодков И.В. *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* 2014, **57**(2), 3–9.
5. Igic P.M., Mawby P.A. *Microelectr J.* 1999, **30**(12), 1207–1212.
6. Быков Ю.А., Карпунин С.Д., Газукина Е.И. *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2000, **36**(6), 45–47.
7. Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Abramov A.V. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(2), 107–110.
8. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. *Физические величины: Справочник.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1234 с.
9. Бровикова И.Н., Рыбкин В.В., Бессараб А.Б., Шукуров А.Л. *Химия высоких энергий.* 1997, **31**(2), 146–148.
10. Schmitz Ch. *Handbook of Aluminium Recycling.* Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2006. 556 с.
11. Jeurgensa L.P.H., Sloofa W.G., Tichelaara F.D., Mittemeijera E.J. *Thin Solid Films.* 2002, **418**(2), 89–101.

Поступила 30.06.15  
После доработки 28.07.15

## Summary

The process of recombination of oxygen atoms on the surface of the aluminum foil and thin film was investigated in the positive column of the DC glow discharge in oxygen at a gas pressure of 200 Pa, a discharge current of 50 mA, and surface temperatures of 350–530 K. It was shown that an increase in the average surface roughness leads to a decrease of the  $O(^3P)$  atoms heterogeneous recombination probability. Apparent activation energies for the heterogenic recombination process of oxygen atoms on the aluminum foil surface were calculated.

*Keywords:* heterogeneous recombination, oxygen, surface, film, foil, aluminum.