

БЕСТОКОВЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И САМОРАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ТОНКОПЛЕНОЧНОМ СОСТОЯНИИ

С. Н. Салтыков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 30.01.2012 г.

Аннотация. Изучена зависимость бестокового потенциала пленок железа в растворе сульфата железа (II) (рН 5) от их толщины и строения. Показано, что с уменьшением толщины пленки стационарный потенциал смещается в отрицательную область и различие с железом в объемном состоянии достигает 100 мВ. Выявлено, что одним из факторов, влияющих на значение бестокового потенциала, является средний размер глобул, зависимость от которого является немонокотонной и содержит экстремум в интервале значений размеров глобул от 70 до 90 нм. Высказано предположение, что природа такой зависимости связана с дефектностью глобул и термодинамической нестабильностью границ зерен, влияющих на кинетику парциальных процессов. Установлено, что максимальная скорость анодной реакции на начальном этапе саморастворения достигается при толщине пленки, равной 100 нм.

Ключевые слова: пленка железа, структура, электродный потенциал, саморастворение.

Abstract. The dependence of thin iron film electrode potential in sulfate iron (II) solution on thickness and a structure is studied. It is shown, that during film thickness reduction the stationary potential is shifted in negative area and distinction between iron and films reaches 100 mB. It is revealed, that the factor defining potential value is the globul average size, dependence potential on globul size is represented by two straight lines with opposite inclinations. The «critical» value of globul size is 85 nm, it corresponds to changing of inclination sign. It is shown, that the film potential is defined by thermodynamic instability of grains boundaries and deficiency of globuls. It is established, that the maximal speed of anode reaction at the initial stage of self-dissolution is reached at film thickness 100 nm.

Keywords: iron film, electrode potential, self-dissolution.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение электрохимического и коррозионного поведения металлических материалов в состоянии тонких пленок представляет значительный научный и прикладной интерес [1—3]. С одной стороны, уменьшение толщины пленки приводит к появлению размерного эффекта, связанного с формированием качественно новых свойств [4], а с другой — развитие технологий управляемого синтеза пленок предопределяет все более широкое их использование в различных сферах науки и техники, что в свою очередь требует знаний о закономерностях формирования определенных свойств наноматериала и их связи с его структурой. Что касается железа в объемном состоянии, то механизм его электрохимического поведения в различных средах изучается давно и достаточно широко освещен в литературе [5—7]. Оценочной характеристикой термодинамической стабильности материала является величина его обратимого и не-обратимого электродного потенциала, зависящая

от различных факторов, важнейшим из которых является структурный [8, 9]. Так, известно [10], что размер зерна железа в равновесном состоянии оказывает незначительное влияние на потенциал, а повышение дефектности железа приводит к небольшому сдвигу потенциала в отрицательную сторону. При переходе от объемного материала к тонкопленочному, изменение величины указанных факторов отражается на его электрохимических характеристиках. Изучение термодинамической стабильности на основе обратимого потенциала предпринято в [11] на примере нанокристаллической пленки палладия. Было показано, что обменная электрохимическая реакция протекает с высокой скоростью на границах зерен, площадь которых в пленке гораздо выше, чем в объемном материале. Также были установлены факторы, определяющие термодинамическую нестабильность нанокристаллического палладия. Что касается железа, то роль структурного фактора детально изучена на объемном материале [8, 9]. Известно, что закалка, повышающая дефектность, приводит к сдвигу потенциала в отрицательную область, а гомогенизи-

рующий отжиг — наоборот, в положительную. Ранее [12] нами было показано, что увеличение дефектности объемного железа после его прокатки приводит к переходу процесса саморастворения с границ зерен на тело зерна. Сведения об электрохимических характеристиках железа в тонкопленочном состоянии ограничены работами [1—3] и исследование их взаимосвязи со структурой составляет цель настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки получали магнетронным распылением железной мишени с содержанием примесей не более 0,01 ат.%. Перед осаждением остаточное давление в камере не превышало $3 \cdot 10^{-3}$ Па, а напряжение и ток разряда составляли 500 В, 0,50 А. Пленки наносили на поверхность (100) монокристаллического кремния без дополнительного нагрева подложки со скоростью осаждения 30 нм/мин. Толщину (h) пленок определяли методом растровой электронной микроскопии (прибор JSM-6380LV) скола пленки, а изучение структуры пленок осуществляли методом РФА (прибор ARL X'TRA, медное излучение) с анализом результатов на основе базы данных ICDD-2007 [13]. Серия состояла из восьми образцов в интервале толщин от 20 до 270 нм (табл. 1). На основе дифрактограмм по величине уширения наиболее интенсивного рефлекса рассчитывали средний размер зерна ($D_{\text{зер}}$) по соотношению Шеррера [14]. Топографию поверхности пленок до и после саморастворения исследовали методом атомно-силовой микроскопии (прибор Solver P47 Pro), по данным которой получали АСМ-сканы, а также профилограммы поверхности. Сканирование поверхности осу-

ществляли не менее чем на пяти участках. На основе результатов АСМ оценивали среднее значение размера глобул ($D_{\text{гл}}$), представляющее собой усредненную по нескольким секущим ширину пиков на полувысоте относительно средней линии рельефа, а также шероховатость поверхности пленок до ($S_{\text{исх}}$) и после ($S_{\text{после}}$) саморастворения. Измерение электродного потенциала (E) пленок осуществляли при помощи потенциостата ПИ-50-1-1 в электрохимической ячейке относительно хлорид-серебряного электрода сравнения без перемешивания электролита, в качестве которого использовали подкисленный раствор 0,2 М FeSO₄ (рН 5). Сравнение потенциалов пленок осуществляли с таковым объемного железа, в качестве которого использовали армко-железо в равновесном состоянии после гомогенизирующего отжига. Каждое значение потенциала измеряли не менее пяти раз с последующей оценкой среднего значения и среднеквадратического отклонения. Результаты статистической обработки показали, что погрешность в значении потенциала не превышает 10 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хронопотенциограммы пленок железа (рис. 1) свидетельствуют, что с течением времени стабилизация значений потенциала прослеживается не при всех толщинах. При толщинах пленки 24 и 45 нм наблюдаются флуктуации потенциала. В процессе установления равновесия в данной системе при формировании бестокового потенциала на поверхности железа может протекать несколько сопряженных анодных и катодных процессов, исследование которых составляет объект отдельного исследования. Для приближенной оценки стационарного значения бестокового потенциала ($E_{\text{ст}}$) результаты хронопотенциометрии обрабатывали путем построения зависимостей в координатах $E - \frac{1}{t}$ и их экстраполяции на значение $\frac{1}{t} = 0$ (то есть $t \rightarrow \infty$) (рис. 1з). Зависимость стационарного значения бестокового потенциала пленок от толщины представлена на рис. 2, на который для сравнения нанесен потенциал армко-железа с условной толщиной 500 нм. Видно, что с уменьшением h величина $E_{\text{ст}}$ смещается в область отрицательных значений, при этом ее различие между пленкой и объемным железом достигает 100 мВ. На основании результатов АСМ было установлено, что пленки имеют четко выраженное глобулярное строение со средним размером глобулы $D_{\text{гл}}$, найденным на основе профилограмм.

Таблица 1
Характеристики пленок железа

№	h , нм	$E_{\text{ст}}$, В	$D_{\text{гл}}$, нм	$D_{\text{зер}}$, нм	$S_{\text{посл}}/S_{\text{исх}}$
1	24	–0,639	41,67	9,76	0,4805
2	45	–0,644	48,67	15,34	2,3953
3	62	–0,644	105,06	22,61	6,4201
4	100	–0,613	50,00	12,63	10,0607
5	150	–0,596	98,33	18,68	7,6083
6	173	–0,570	92,67	14,81	1,7869
7	208	–0,568	96,67	15,91	0,4367
8	270	–0,560	70,04	16,52	1,8467

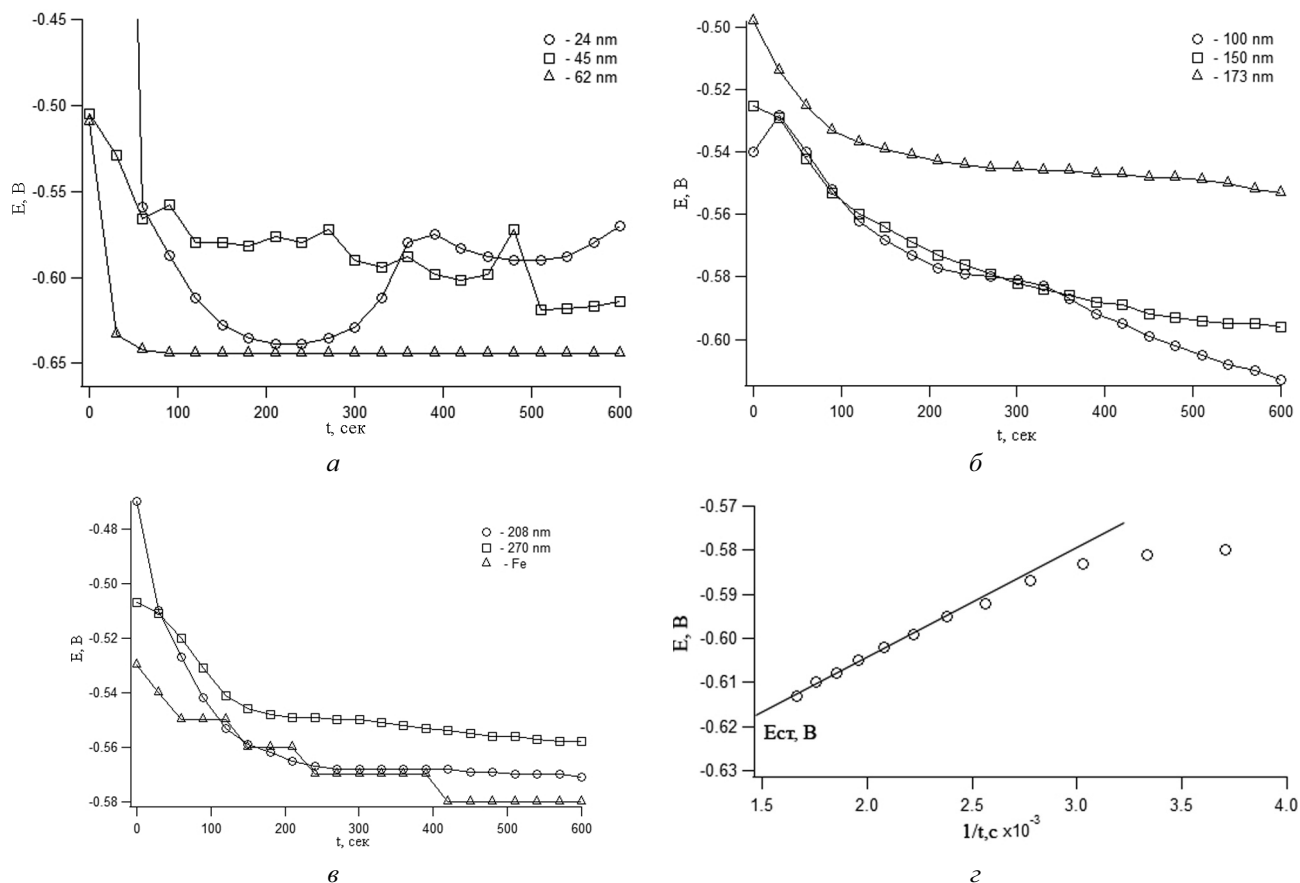


Рис. 1. Хронопотенциграммы (а, б, в) пленок железа и армо-железа в растворе сульфата железа (II) (рН 5) и иллюстрация определения стационарного значения потенциала (г). Толщина пленок указана на рисунках

Примеры АСМ-сканов поверхности и профилограмм представлены на рис. 3а, в и рис. 4 для двух образцов. Выявлено, что зависимость $E_{\text{ст}}$ от $D_{\text{гл}}$ (рис. 5) не является однозначной, а содержит экстремум с наибольшим значением потенциала, лежащий в интервале размеров глобул от 70 до 90 нм. В дальнейшем изложении это значение размера глобул обозначено как $D_{\text{кр}}$. Видно, что с ростом размера глобул от минимального значения до $D_{\text{кр}}$ наблюдается смещение потенциала в положительную область значений, а с ростом $D_{\text{гл}}$ при условии $D_{\text{гл}} > D_{\text{кр}}$ — в отрицательную. Анализ зависимостей $E_{\text{ст}}$ от h и $D_{\text{гл}}$ (рис. 2 и 5) возможен на основании результатов работы [11], в которой показана связь между общей протяженностью границ нанокристаллической пленки и ее термодинамической нестабильностью, увеличивающейся по мере уменьшения размера зерна. По мнению авторов [11] это связано с неравновесным состоянием границ зерен. Однако, в наших пленках зависимость $E_{\text{ст}}$ от размера зерна $D_{\text{зер}}$, найденного по результатам рентгеновской дифрактометрии (таблица) не прослежи-

вается, тогда как зависимость $E_{\text{ст}}$ от $D_{\text{гл}}$ является достаточно явной (рис. 5). В действительности глобула в пленках железа представляет собой конгломерат из различного количества зерен. Изменение размера глобул сопровождается соответствующими структурными изменениями, а именно, дефектностью, общей протяженности и ширины межзе-

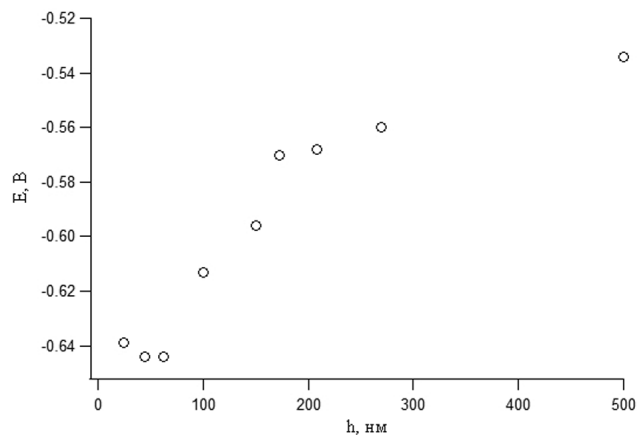


Рис. 2. Зависимость бестокового потенциала пленок железа от толщины

ренных границ, которые могут влиять на кинетику парциальных реакций. Ранее [12] нами было осуществлено исследование зависимости электрохимических параметров железа в объемном состоянии от его структуры. Было показано, что высокая деформация железа приводит к тому, что процесс саморастворения начинает развиваться не на межзеренных границах, а непосредственно на теле зерна, что, очевидно, связано с превышением его дефектности над таковой границ. Поэтому можно предположить, что одним из факторов, влияющих на величину бестокового потенциала тонких пленок железа, является средний размер глобул, а не зерен, отражающий влияние структурных изменений на бестоковый потенциал. Смещение потенциала в отрицательную область с уменьшением размера глобулы при условии $D_{\text{гл}} < D_{\text{кр}}$ (рис. 5) связано с возрастанием дефектности пленки и соответствующим ростом термодинамической неустойчивости границ зерен, как показано в [11]. А уменьшение потенциала с ростом $D_{\text{гл}}$ при условии $D_{\text{гл}} > D_{\text{кр}}$, вероятно, определяется увеличением дефектности

самой глобулы аналогично эффекту, изложенному в [12] для объемного железа.

Анодная реакция окисления железа в условиях саморастворения развивается на некоторых участках поверхности, приводя к появлению очагов и изменению рельефа. На рис. 3б, г представлены АСМ-сканы поверхности пленок после установления потенциала, а на рис. 4 (кривая 2) — соответствующие профили поверхности. Видно, что в зависимости от толщины пленки процесс саморастворения приводит к существенным изменениям рельефа. Например, при толщине пленки 45 нм (рис. 4а) средний размер очагов анодного процесса достигает 20 мкм, что свидетельствует о вытравливании сразу большого количества глобул, тогда как при толщине 62 нм (рис. 4б) рельеф является однородным, то есть очаги растворения локализуются на поверхности глобулы, вероятно, на ее внутренних межзеренных границах. Кроме того, следует иметь в виду, что скорость начального этапа саморастворения зависит также и от исходной шероховатости поверхности $S_{\text{исх}}$ в силу различного энерге-

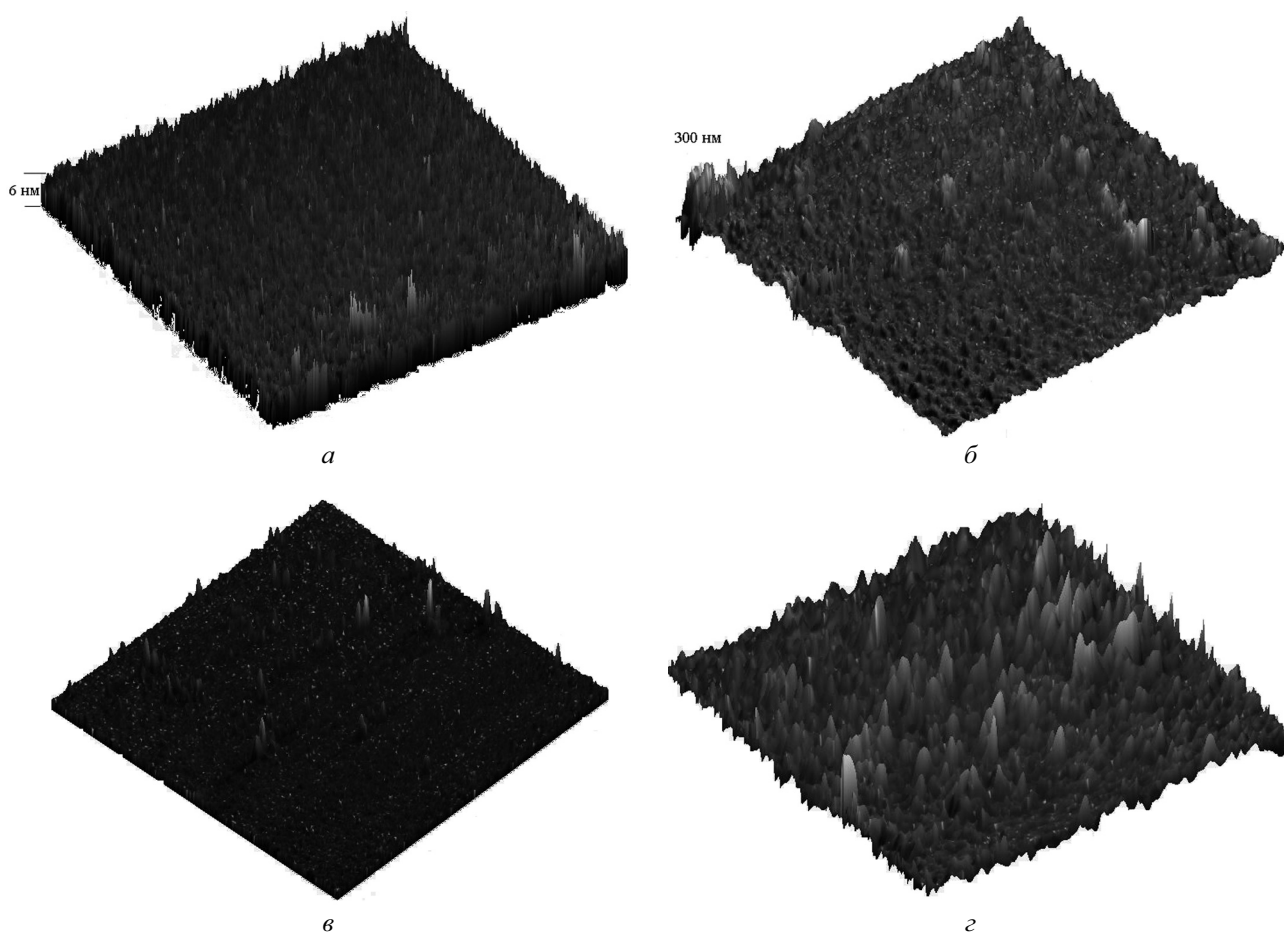


Рис. 3. АСМ-сканы поверхности пленок железа толщиной 100 (а, б) и 62 (в, г) нм до (а, в) и после (б, г) саморастворения. Размер области сканирования 10×10 мкм

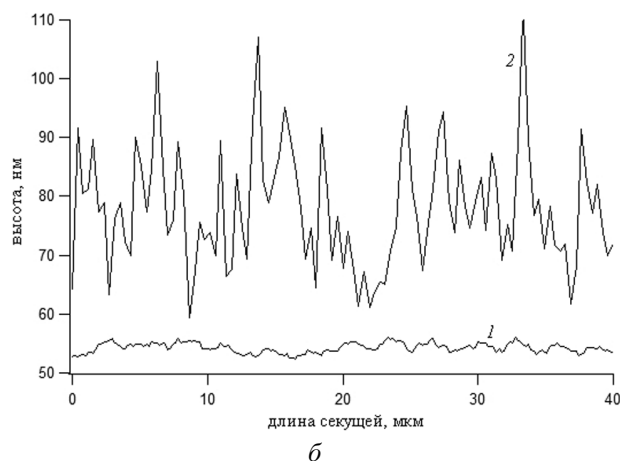
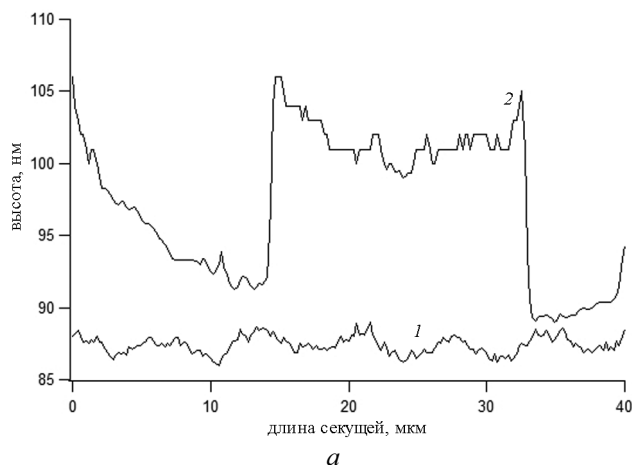


Рис. 4. Профили поверхности пленок железа толщиной 45 (а) и 62 (б) нм до (кривая 1) и после (кривая 2) саморастворения

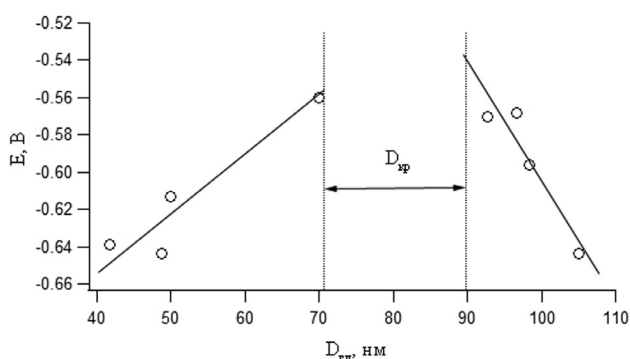


Рис. 5. Зависимость бестокового потенциала пленок железа от среднего размера глобул

тического состояния атомов на выступах и впадинах рельефа [7]. Исходя из этого, своеобразной характеристикой саморастворения является отношение шероховатостей до и после саморастворения. Зависимость величины $S_{\text{посл}}/S_{\text{исх.}}$ от толщины пленки (рис. 6) является немонотонной и имеет экстремум при толщине пленки, равной 100 нм. Это означает, что именно при такой толщине пленки ее структурное состояние обуславливает наибольшую скорость анодного процесса при формировании электродного равновесия, однако, выявление природы этого явления требует дополнительного исследования.

ВЫВОДЫ

Уменьшение толщины пленки железа приводит к смещению ее бестокового потенциала в отрицательную область значений, и максимальная разница с потенциалом железа в объемном состоянии, измеренным в аналогичных условиях, достигает 100 мВ.

Бестоковый потенциал является чувствительным к изменению среднего размера глобул, зави-

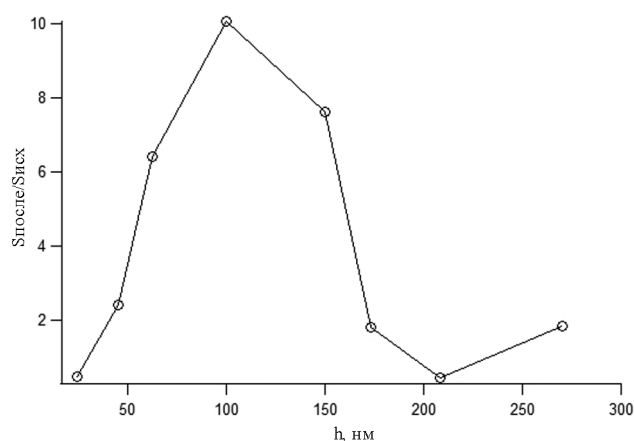


Рис. 6. Зависимость относительного изменения шероховатости поверхности ($S_{\text{посл}}/S_{\text{исх.}}$) пленок железа после саморастворения от толщины

симостью от которого содержит экстремум в интервале размеров глобул от 70 до 90 нм. При условии $D_{\text{гл}} < D_{\text{кр}}$ уменьшение потенциала определяется термодинамической нестабильностью межзеренных границ, а при $D_{\text{гл}} > D_{\text{кр}}$ — увеличением дефектности глобул.

Скорость анодной реакции на начальном этапе саморастворения с учетом исходной шероховатости поверхности имеет наивысшее значение при толщине пленки, равной 100 нм, что связано с особенностями ее строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masahiro S. A quartz crystal microbalance study of the corrosion of iron thin films in neutral aqueous solutions / S. Masahiro, Y. Kengo, K. Noda // Materials Science and Engineering: A. — 1995. — V. 198. — P.197—203.
2. Kurosaki M. Corrosion behavior of iron thin film in deaerated phosphate solutions by an electrochemical quartz

crystal microbalance / M. Kurosaki, M. Seo // *Corrosion Science*. — 2003. — V. 45, P. 2597—2607.

3. *Okoshi M.* Corrosion-resistant iron thin films formed by pulsed laser deposition with cast iron targets / M. Okoshi, M. Takashi, H. Mitsugu // *Applied Surface Science*. — 1998. — V. 32. — P. 127—129.

4. *Сергеев Г. Б.* Размерные эффекты в нанохимии / Г. Б. Сергеев // *Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева*. — 2002. — Т. XLVI, №5. — С. 22—28.

5. *Колотыркин Я. М.* Механизм анодного растворения гомогенных и гетерогенных металлических материалов / Я. М. Колотыркин // *Защита металлов*. — 1983. — Т. 19, №5. — С. 675—684.

6. *Подобаев А. Н.* Уточненная схема анодного растворения железа в кислых сульфатных растворах / А. Н. Подобаев, О. В. Кривохвостова // *Защита металлов*. — 2003. — Т. 39, №2. — С. 213—216.

7. *Ворх Х.* О влиянии структуры поверхности на механизм активного растворения железа / Х. Ворх, В. Форкер, А. Б. Шейн // *Защита металлов*. — 1990. — №5. — С. 766—777.

8. *Халдеев Г. В.* Дислокационные ямки травления вблизи границ зерен железа / Г. В. Халдеев, А. Б. Волынцев // *Металлы*. — 1984. — №3. С. 134—135.

9. *Алексеев Ю. В.* Атомно-топографическая модель электрохимического растворения твердого металла, учитывающая влияние точечных дефектов решетки / Ю. В. Алексеев, Г. Ю. Алексеев, И. Ю. Алексеев // *Защита металлов*. — 2007. — Т. 43, №5. — С. 479—487.

10. *Семенова И. В.* Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. — М.: Физматлит, 2006. — 378 с.

11. Thermodynamic stability of nanocrystalline palladium / F. Gartner [et al.] // *Scripta Mater*. — 1996. — V. 35, №7. — P. 805—810.

12. *Тарасова Н. В.* Электрохимическое растворение железоуглеродистых сплавов с различными типами структуры при высокой анодной поляризации в сернокислой среде / Н. В. Тарасова, С. Н. Салтыков // *Коррозия: материалы, защита*. — 2007. — №8. — С. 18—22.

13. PDF-2/Release 2007 RDB 2.0704.

14. *Sadashivaiah P. J.* Structural, magnetic and electrical properties of Fe/Cu/Fe films / P. J. Sadashivaiah, T. Sankarappa // *Vacuum* — 2010. — V. 85. — P. 466—473.

Салтыков Сергей Николаевич — к.х.н, докторант Воронежского государственного университета, доцент кафедры химии Липецкого государственного технического университета; тел.: (473) 208445, e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Saltykov Sergey N. — candidate of chemical sciences, person working for doctor's degree of Voronezh State University, associate professor of Lipetsk State Technical University, tel. (473) 2208445, e-mail: saltsn@lipetsk.ru