

## ЭКЗОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ИЗ АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

А.М. Шкилько

*Украинская инженерно-педагогическая академия (Харьков)*

*Украина*

Поступила в редакцию 15.12.2004

Изучена кинетика экзоэлектронной эмиссии из алюминия, подвергнутого механической обработке и окислению при повышенной температуре. Установлена корреляция между интенсивностью затухания эмиссионного тока и ростом оксидной пленки. Методы экзоэмиссии и контактной разности потенциалов рекомендуются для исследования и диагностики физико-химического состояния твердотельных объектов после различных внешних воздействий.

### ВВЕДЕНИЕ

Физико-химическое состояние поверхности металлов и сплавов определяется наличием на их поверхности оксидных пленок, которые существенно влияют на процессы взаимодействия металлов с окружающей средой и на процессы их обработки. Очаги окисления на поверхности металлов, вызывая локальные напряжения в материале, становятся источниками зарождения трещин, а следовательно и первопричиной разрушения металлов. Выполнено большое количество экспериментальных работ, посвященных исследованию влияния различных факторов на кинетику и механизм окисления металлов. Сведения об этих исследованиях приведены в монографиях и многочисленных обзорах и статьях [1 – 4].

На скорость окисления металлов влияют как внешние, так и внутренние факторы. К первым следует отнести: температуру, давление и состав газовой среды, скорость газового потока и т.д. Ко вторым – физико-химическое состояние конденсированных фаз, их дисперсность, топография реакционной поверхности, дефекты и примеси и т.д.

Развиваемые автором с сотрудниками методы экзоэмиссии электронов (ЭЭ) и контактной разности потенциалов (КРП) позволяют получать информацию, необходимую для выяснения особенностей кинетики и механизма окисления металлов и полупроводников.

В настоящей работе приведены результаты исследований методом фотостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ФСЭЭ) и КРП процессов образования и роста пленок на по-

верхности металлов при и после механических воздействий и термического окислирования.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная техника и методика исследования описаны в предыдущих работах [5 – 7]. Исследуемые образцы, изготовленные из алюминия чистотой 99,99 %, имели форму дисков диаметром 20 мм и толщиной 0,1 – 0,2 мм. Перед окислением образцы шлифовали на наждачной бумаге, обезжировали спиртом, промывали в дистиллированной воде с последующей сушкой при комнатной температуре и выдерживали в эксикаторе. Перед началом измерений образец помещался в вакуумной камере на нагревательный столик, прогревался в вакууме  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па до температуры 700 К, и естественно охлаждался до комнатной температуры. После этих операций образцы считались подготовленными к исследованию как при комнатной, так и повышенной температуре. Время окисления на кинетику и интенсивность ФСЭЭ и изменение КРП существенного влияния не оказывало. Состояние оксида фиксировалось посредством закалки в воздухе. Кинетику окисления регистрировали при помощи аналитических и коромысловых весов с электрической компенсацией (чувствительность  $2 \cdot 10^{-5}$  г/дел.).

Процессы дефектообразования в формирующем оксиде изучали методами ФСЭЭ и КРП. Стимуляция образцов осуществлялась

через интерференционные фильтры лампой ДКСШ-250. Измерение КРП осуществляли методом вибрирующего конденсатора. Эталонном служила тонкая пленка золота, нанесенная на никелевую пластинку. Для идентификации окисных фаз, образующихся на металлах, использовался метод ЭСХА. Измерения проводили на приборе ESCALAB-5 с использованием рентгеновского излучения  $Al_{k\gamma}$ , с  $E = 1486,6$  эВ. В качестве параллельного и вспомогательного структурно-чувствительных методов и для объяснения полученных результатов привлекались резистометрический и фотоэлектрический методы [8].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении взаимосвязи кинетики ФСЭЭ и закономерностями роста оксидной пленки на поверхности алюминия будем исходить из следующих предположений:

- при механическом воздействии на поверхность образца происходит нарушение целостности оксидной пленки, в процессе которого обнаруживаются участки с пониженной работой выхода электрона;
- ток ФСЭЭ пропорционален прозрачности барьера нарастающей оксидной пленки, что дает для данного участка поверхности  $dS$  следующую зависимость тока ФСЭЭ от толщины оксида  $h$

$$dI = I_0 e^{-ah} dS. \quad (1)$$

Ток ФСЭЭ с ненарушенной поверхности пленки можно считать пренебрежимо малым, так что интегрирование в (1) достаточно проводить лишь по площади пор. Нарастание оксидной пленки на стенках поры приводит к тому, что средняя площадь поры  $\bar{S}$  уменьшается по закону

$$\bar{S} = I_0 e^{-ah} \left(1 - \frac{h}{r_0}\right)^2, \quad (2)$$

где  $r_0$  – средний радиус поры.

С учетом (1) и (2) зависимость тока ФСЭЭ от толщины оксидной пленки принимает вид

$$I = I_0 e^{-ah} \left(1 - \frac{h}{r_0}\right)^2. \quad (3)$$

Для сравнения с экспериментальными данными представляет интерес установить зависимость  $I$  от времени затухания  $\tau$ . Как известно, при комнатных температурах наблюдается логарифмический закон роста оксидной пленки на поверхности алюминия [2].

$$h = k \ln(\alpha\tau + \tau_0), \quad (4)$$

где  $\alpha, k, \tau_0$  – постоянные.

В общем случае использование этого закона приводит с учетом (3) к следующему закону затухания ФСЭЭ при росте оксидной пленки

$$\frac{I_0}{I} = \frac{(\alpha\tau + \tau_0)^{c\beta}}{[1 - c \ln(\alpha\tau + \tau_0)]^2}, \quad (5)$$

где введены обозначения  $c = k/r_0, \beta = \alpha r_0$ .

Выражение (5) существенно упрощается для начального периода затухания ФСЭЭ, когда  $h \ll r_0$ . В этом случае, согласно (3) имеем

$$\frac{I_0}{I} \approx 1 + \alpha h, \quad (6)$$

что с учетом (4) дает

$$\frac{I_0}{I} = A + B\tau, \quad (7)$$

где  $A = 1 + c\beta \ln \tau_0, B = c\beta\alpha / \tau_0$ .

Приведенное на рис. 1 сравнение экспериментальных данных для различных образцов чистого Al с выражением (7) показывает,

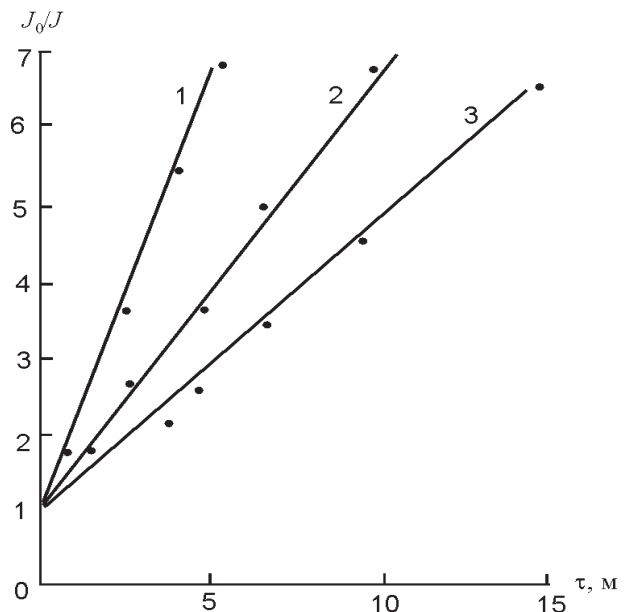


Рис. 1. Зависимость тока ФСЭЭ от времени после прекращения деформации. Расчетные данные представлены сплошными кривыми, экспериментальные значения – кружочками.

что в каждом случае экспериментально наблюдаемая зависимость затухания тока ФСЭЭ от времени вполне удовлетворительно согласуется с предсказываемой выражением (7). Заметное отклонение от закона затухания, представленное выражением (7), наблюдается лишь при  $\tau > 15$  мин. Тот факт, что прямые, характеризующие затухание эмиссионного тока, сходятся на уровне фона, свидетельствует о том, что после прекращения деформации на свежесформированной металлической поверхности происходит рост оксидной пленки до критической толщины, при которой ФСЭЭ при определенных параметрах возбуждения и стимуляции не наблюдается.

Особый интерес вызывают исследования процессов окисления при повышенных температурах. Из работы [9] следует, что изучение начальных стадий окисления алюминия желательнее проводить в интервале существенно меньших давлений кислорода ( $10^{-6}$  Па). Однако, при различных технологических процессах изготовления отдельных узлов электровакуумных приборов, где алюминий применяется как конструкционный материал, обеспечиваются вакуумные условия по парциальному давлению кислорода не лучше, чем используемые в настоящей работе, когда поверхность алюминия уже покрыта сплошной пленкой окислов некоторой толщины. Изучение окисного покрытия алюминия в таких условиях также представляет определенный интерес.

На рис. 2 представлена зависимость тока ФСЭЭ от времени светового облучения длиной волны 3400 Е при температуре 430 К и давлении  $2 \cdot 10^{-6}$  Па. Образец предварительно

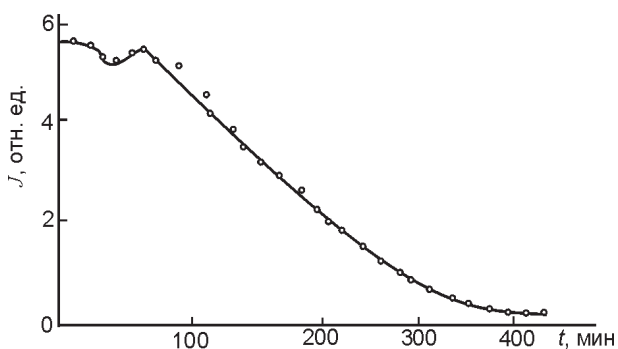


Рис. 2. Кинетика затухания ФСЭЭ при  $T = 420$  К,  $P = 10^{-6}$  Па под ультрафиолетовым воздействием.

находился в рабочей камере в вакууме  $10^{-1}$  Па в течение 10 часов. Температура 430 К выбрана в связи с тем, что при более низких температурах присутствует заметное количество гидроокислов алюминия, а при больших температурах заметно повышается скорость окисления алюминия.

Как видно из приведенной зависимости, ток экзоэлектронов в течение 30 минут остается постоянным, а затем наблюдается его уменьшение, сопровождающееся двумя изломами. После первого излома при  $t \gg 60$  мин. кривая становится более пологой, а после второго при  $t \gg 400$  минут выходит на плато.

Описанный ход зависимости  $I(t)$  позволяет предположить, привлекая информацию по масспектроскопии вторичных ионов [9], что вначале имеется окисное покрытие достаточно большой толщины, состоящее из двух фаз окислов алюминия: окислы, образованные на матрице образца (начальная фаза), и окислы второй фазы, образовавшейся вследствие роста толщины окисного покрытия. Ход кривой ФСЭЭ отражает эти изменения.

Наблюдается определенная корреляция кинетики ФСЭЭ, изменения КРП и скорости окисления алюминия от температуры (рис. 3). Основываясь на полученных результатах, характер окисления алюминия в зависимости от температуры можно объяснить следующим образом, привлекая механизм окисления, предложенный на основании исследований методами фотоэлектрической спектроскопии и электросопротивления [10]. На алюминии при комнатной температуре образуется оксид  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [11]. При термическом окислении  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  претерпевает изменения, связанные с переходом в  $\gamma$ -модификацию. Литературные данные по температуре перехода  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\gamma$ -модификацию по данным разных авторов охватывают диапазон от 520 К до 770 К [11, 12]. Говорить о более строгой границе полиморфного перехода  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  не представляется возможным из-за большого разброса известных экспериментальных данных, полученных методом электронографии. Кроме того, точность определения перехода зависит от уровня экспериментальной техники и чувствительности метода.

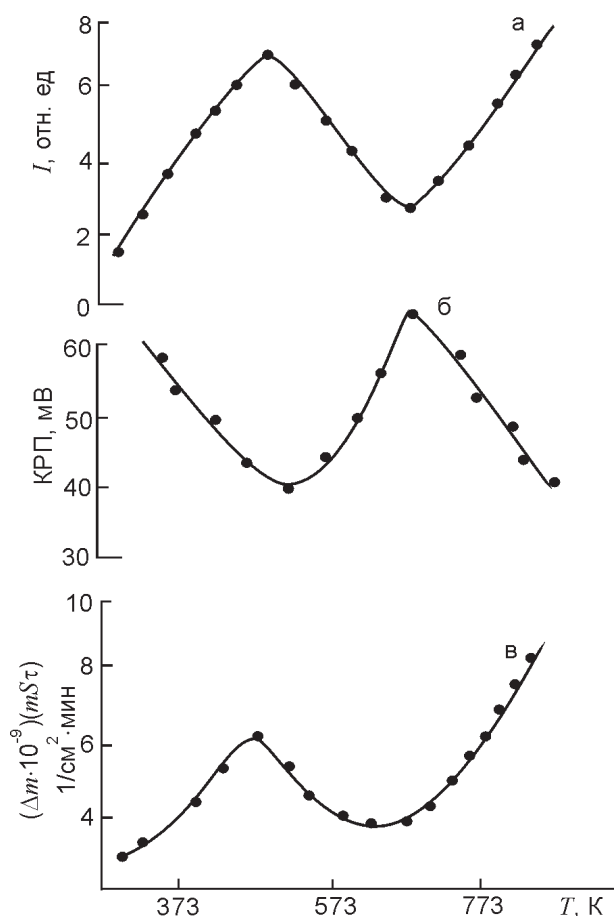


Рис. 3. ФСЭЭ (а), КРП (б) и скорость окисления алюминия (в) в зависимости от температуры окисления ((в) см. [10]).

Область активного окисления в интервале температур 300 – 520 К объясняется увеличением в оксиде концентрации дефектов (катионных вакансий), что подтверждается зависимостью фото ЭДС и электросопротивления от температуры [10].

Представляется, что в районе  $\approx 500$  К существующая  $\alpha$ -модификация оксида алюминия становится неустойчивой. Методы ФСЭЭ и КРП обладают высокой структурной чувствительностью и отражают фазовые изменения, происходящие в исследуемом образце. Максимум на кривой ФСЭЭ при 500 К можно связать с зарождением в объеме аморфного оксида  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который значительно отличается от  $\gamma$ -модификации оксида, формирующегося при более высокой температуре [13]. Дальнейшее уменьшение поверхностного потенциала (рост КРП) и тока ФСЭЭ с увеличением температуры в области 500 – 600 К связано с выделением  $\gamma$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$  в самостоятельную фазу и ее упорядочением в процессе выделения, что отражается на скорости окисления в этой области температур [10]. Выше 600 К происходит окисление металла в присутствии новой  $\gamma$ -фазы оксида алюминия.

Наблюдается корреляция между характером и степенью отклонения оксида от стехиометрии и изменением значения КРП. На кривой зависимости изменения КРП от температуры (рис. 3в), снятых на одних и тех же образцах параллельно с кривой ФСЭЭ, наблюдается экстремумы: минимум в районе 500 К и максимум при 600 К. Оксид, сформированный при 600 К обладает наименьшей дефектностью и, соответственно, большим значением КРП (минимальной работой выхода). ФСЭЭ из оксида в интервале 293 – 470 К растет, что объясняется ростом дефектности структуры. Рост ФСЭЭ и КРП выше 600 К, т.е. в области существования  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , объясняется ростом несовершенств в кристаллической решетке оксида алюминия.

Охлаждение от 500 К до 300 К в высоком вакууме практически не оказывало влияния на изменение КРП и интенсивность ФСЭЭ, незначительно превышающей уровень фона, что позволяет считать изменения, вызванные нагреванием, необратимыми по своей природе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена корреляция между кинетикой затухания тока ФСЭЭ и закономерностями роста окисной пленки на поверхности алюминия. Природа и степень дефектности поверхностного оксида определяют кинетику и механизм окисления алюминия в интервале температур 300 – 900 К. Методы ФСЭЭ и КРП позволяют эффективно изучать развитие пограничного слоя на металлических поверхностях, что необходимо для правильной оценки условий возникновения и формирования поверхностных пленок.

Выражаю благодарность А.А.Креснину и В.Я.Колоту за обсуждение результатов работы и В.В. Борисову за помощь в проведении экспериментов.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. – М.: Мир, 1969. – 392 с.
2. Кубашевский А., Гопкинс В. Окисление металлов и сплавов. – М.: Metallurgia, 1965. – 312 с.
3. Францевич И.Н., Войтович В.Ф., Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. – К.: Гостехиздат, 1963. – 357 с.
4. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: ИИЛ, 1963. – 473 с.
5. Борисов В.В., Малец В.Г., Шкилько А.М. Устройство для регистрации электронной эмиссии// ПТЭ. – 1982. – Вып. 3. – С. 133-134.
6. Борисов В.В., Шкилько А.М. Установка для измерения экзоэмиссии. – К.: Деп. в Украине 28.12.84, № 2219, УК-84 Деп. – 18 с.
7. Шкилько А.М. Метод контактной разности потенциалов. Сб. научных трудов. – Харьков: ХГТУРЭ, 1998. – С. 248-254.
8. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. Внутренний фотоэффект в электрохимических и коррозионных системах//Итоги науки. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ., 1978. Т. 7. – С. 111-158.
9. Коваль А.С., Бобков В.В., Климовский Ю.А., Гончаров В.Н. Зависимость состава поверхностных соединений алюминия от его объемных загрязнений и температуры// «Электронная техника», серия «Материалы». – 1977. – Вып. 1. – С. 16-24.
10. Фокин М.Н., Будагян К.Р., Оше Е.К., Воронцовский А.В. Окисление алюминия при повышенной температуре в присутствии пероксида бария//Защита металлов.– 1988.– Т. XXIV, № 4. – С. 588-593.
11. Бенар Ж. Окисление металлов. Т. 2. – М.: Metallurgia, 1969. – 312 с.
12. Куликов И.с. Термическая диссоциация соединений. – М.: Metallurgia, 1969. – 574 с.
13. Данков П.Д., Шишаков И.А., Игнатов Д.В. Электроннографическое исследование окисных и гидроокисных пленок на металлах. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 170 с.

**ЕКЗОЕЛЕКТРОННА ЕМІСІЯ З АЛЮМІНІЮ ПІСЛЯ МЕХАНІЧНИХ ТА ТЕРМІЧНИХ ВПЛИВІВ**

**А.М. Шкілько**

Вивчена кінетика екзоелектронної емісії з алюмінію, який піддається механічній обробці та окисленню за підвищеної температури. Встановлена кореляція між інтенсивністю затухання емісійного струму та ростом окисної плівки. Методи екзоемісії та контактної різниці потенціалів рекомендуються для дослідження та діагностики фізико-хімічного стану твердотільних об'єктів після різних зовнішніх впливів.

**EXO-ELECTRON EMISSION FROM ALUMINUM AFTER MECHANICAL AND THERMAL EFFECTS**

**A.M. Shkilko**

It is studied the kinetics of exoelectron emission from aluminum subjected mechanical treatment and oxidation at increased temperature. It is established correlation between intensity of damping of emission current and increase of oxide film. Methods of the exoemission and contact difference of the potentials are recommended for analysis and diagnosis of physical-chemical condition of solid state objects after various external effects