

тестованного значения стандартного образца (см. табл. 1). Таким образом, подтверждена возможность пересылки образцов по России и в другие страны для проведения сличений.

Выводы. На основании проведенных исследований показано, что результаты измерений воздушно-тепловым и вакуумно-тепловым методами определения влаги, регламентированными в [2], хорошо согласуются в пределах оцененных характеристик неопределенности. Исследованные методы обеспечивают количественное удаление воды, не происходит изменения химического состава матрицы зерна пшеницы и не выделяются отличные от воды летучие компоненты. Проведенные эксперименты по оцениванию кратковременной стабильности массовой доли влаги в зерне пшеницы подтвердили возможность доставки образцов в течение 14 дней в условиях максимально возможного разброса значений влажности и температуры окружающего воздуха.

Литература

1. Горшков В. В. и др. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах // Измерительная техника. 2010. № 4. С. 24—27; Gorshkov V. V. et al. State primary standard of unit of mass fraction and unit of mass concentration of moisture in solid substances and solid fabricated materials // Measurement Techniques. 2010. V. 53. N 4. P. 386—390.

2. ISO 712—2009. Cereals and cereal products — Determination of moisture content — Reference method.

3. Коряков В. И. и др. Разработка стандартных образцов массовой доли влаги и белка в зерне и зернопродуктах // Измерительная техника. 2011. № 10. С. 62—65; Koryakov V. I. et al. Development of standard samples of mass fractions of moisture and protein in grain and grain products // Measurement Techniques. 2011. V. 54. N 10. P. 1198—1202.

4. ISO Guide 35:2006. Reference materials — General and statistical principles for certification.

5. Гинзбург А. С. Основы теории и техники сушки пищевых продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1973.

6. Секанов Ю. П. Влагометрия сельскохозяйственных материалов. М.: Агропромиздат, 1985.

7. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия. М.: Химия, 1980.

8. Дерягин Б. В. и др. Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989.

9. Крищенко В. П. Ближняя инфракрасная спектроскопия. М.: Изд. дом КРОН-пресс, 1997.

10. Furmaniak S. et al. Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity // Food Res. Int. 2009. V. 42. P. 1203—1214.

11. Чураев Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых твердых телах. М.: Химия, 1990.

Дата принятия 23.03.2012 г.

620.193.01:669

Возможности комбинирования резистометрии и инфракрасной фурье-спектроскопии в контроле формирования компактированных металл-оксидных нанокомпозитов

В. А. КОТЕНЕВ, Н. П. СОКОЛОВА, А. М. ГОРБУНОВ, Л. Б. МАКСАЕВА, М. Р. КИСЕЛЕВ, А. Ю. ЦИВАДЗЕ

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, e-mail: kotenev@phych.ac.ru

Комбинацией методов инфракрасной фурье-спектроскопии отражения, резистометрии и гравиметрии осуществлен контроль свойств наноструктурированного металл-оксидного покрытия, полученного реактивным распылением в вакууме и последующим низкотемпературным окислением в воздушной атмосфере при 50 °С. Это позволяет получать контролируемые по составу и толщине металл-оксидные покрытия с важными для практического использования функциональными свойствами.

Ключевые слова: окисление металлов, пленки, инфракрасная фурье-спектроскопия, нанокомпозиты.

By combination of IR-Fourier spectroscopy of reflection, resistometry and gravimetry were controlled the properties of nanostructured metal-oxide coating received by reactive sputtering in vacuum and subsequent low temperature oxidation in air atmosphere at 50 °C. It allows to get the composition and thickness controllable metal-oxide coatings with functional properties important for practical application.

Key words: oxidation of metals, films, IR-Fourier spectroscopy, nanocomposites.

Наноразмерные и наноструктурированные металл-оксидные слои и структуры в последнее время вызывают особый интерес [1, 2]. Большое практическое значение имеют ме-

талл-оксидные структуры на основе железа, пленки которых обычно содержат фазы магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3 , общей толщиной оксида десятки-сотни нанометров. Так, ге-

матит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет нетоксичное полупроводниковое соединение, обладающее набором важных функциональных свойств [1, 3, 4].

Одним из эффективных методов получения металл-оксидных слоев является реактивное осаждение металлов на инертные подложки путем конденсации их паров из газовой фазы, содержащей кислород [3, 4]. При этом процесс осаждения сопровождается окислением непрерывно возобновляемой (напыляемой) металлической основы. В результате формируется достаточно пористая металл-оксидная пленка. При дальнейшем низкотемпературном доокислении при атмосферном давлении можно получать гораздо менее пористые металл-магнетит-гематитовые слоистые композиты, насыщенные как магнетитом, так и нанокристаллитами гематита. Существенно, что данные слои состоят из металл-оксидных наночастиц и достаточно проницаемы для кислорода, что обуславливает однородность оксидирования по толщине этих пленок. Такая наноструктура, содержащая активную оксидную матрицу с металлическими наночастицами-включениями, является перспективным прекурсором для выращивания сплошных металл-оксидных нанокompозитов с уникальными электрическими свойствами: эффектами переключения проводимости, магнитными (память), сенсорными (датчики), каталитическими, защитными и др. [1—4].

Для контроля пористости при формировании пленочных металл-оксидных материалов разработан и используется ряд методов, например, резистометрии [5, 6] и гравиметрии [7], когда измеряют омическое сопротивление и массу металл-оксидной пленки на подложке, отражающие соотношение металлической и оксидной фаз в пленке в результате ее оксидирования. Также применяют бесконтактные просвечивающие методы исследования нанопористости, например, спектроскопию аннигиляции позитронов [8].

Прямой объективный контроль изменения химического состава пленки при этом невозможен. Методические возможности бесконтактного спектрального контроля могут быть особенно плодотворны именно при формировании тонкослойных металл-оксидных структур с контролируемым соотношением различных фаз субоксидов. В [9, 10] для фазового анализа тонких оксидных слоев была использована спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), которая однако не всегда обеспечивает достаточную чувствительность измерений. Для ее достижения необходимо применять относительно мощные лазерные пучки, нагревающие и даже разрушающие исследуемый образец. В этом отношении стандартная инфракрасная (ИК) спектроскопия зеркального и диффузного отражений с использованием маломощных зондирующих пучков представляется разумной альтернативой.

Теоретические основы спектроскопии отражения—поглощения были разработаны Гринлером [11]. Наиболее успешно этот метод служит при исследовании хемосорбции газов и тонких пленок органических соединений на металлах. Что же касается тонких пленок неорганических веществ, то интерпретация их спектров усложняется из-за искажения формы полосы и сдвига частоты по сравнению со спектрами поглощения чистых массивных материалов. Причина заключается в больших значениях показателей преломления и коэффициентов поглощения и взаимодействии этих оптических параметров с полем падающего ИК-излучения. Тем не менее ИК фурье-спектроскопию отражения в режиме накопления сигнала можно эффективно применять при

анализе химического состава тонких поверхностных слоев оксидов. Интерпретировать спектры при этом можно сравнением со стандартными спектрами и литературными данными [12—16].

Цель работы — исследование возможности комбинирования ИК фурье-спектроскопии, гравиметрии и резистометрии для контроля процессов формирования металл-оксидных нанокompозитов заданного состава при реактивном осаждении металлов и низких парциальных давлениях кислорода и последующем низкотемпературном окислении в воздушной атмосфере.

В качестве подложки использовали прямоугольные стеклянные образцы $50 \times 20 \times 3$ мм с рабочей площадью $6,5 \text{ см}^2$, которые обезжиривали и помещали в вакуумный универсальный пост ВУП-2К. Напыление железа «Атмос» осуществлялось в рабочем объеме камеры ВУП-2К, откачанном до вакуума $133,3 \cdot 10^{-6}$ Па. Толщину напыленного слоя железа контролировали методом резистометрии. Для этого на стеклянную подложку с краев напыляли проводящие слои меди толщиной 1—2 мкм для электрического контакта с напыляемым слоем железа. Время напыления составляло 120 мин, что позволяло наносить на образцы слой меди воспроизводимой толщиной 0,6 мкм. После напыления рабочий объем вакуумировали в течение 10 мин, и после охлаждения до комнатной температуры напускали воздух.

Оксидирование проводили в камере термогравиметрического анализатора TGA Q500 при атмосферном давлении. В параллельной серии экспериментов оксидирование выполняли с резистометрическим контролем образцов. Серию образцов термически окисляли при температуре 50°C до 5 ч и далее исследовали методом ИК фурье-спектроскопии отражения.

Морфологию напыленного и окисленного металл-оксидного покрытия контролировали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 (NT-MDT, Россия). Инфракрасные спектры отражения изучали при помощи фурье-спектрометра Перкин-Элмер 2000 в диапазоне $400 — 4000 \text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} , числом сканирований 400. Использовали приставку зеркального отражения с углом падения 80° . Интерпретация полученных спектров выполнена на основе данных [11—16] (см. таблицу).

Положения полос спектров ИК магнетитовой (Fe_3O_4) и гематитовой (Fe_2O_3) фаз

Соединение	Положение полосы поглощения, см^{-1}	Источник
Fe_3O_4	412	[11, 15]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	425, 448, 466, 523, 555, 602, 652, 733	[11—16]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	652	[12, 15]

На рис. 1 приведена кривая изменения массы пленки при атмосферном окислении при 50°C , которая имеет два линейных участка и отражает изменение соотношения металлической и оксидной фаз нанокompозита в процессе его оксидирования. Линейный рост массы на начальном участке указывает на отсутствие существенных диффузионных ограничений при оксидировании пленки нанокompозита. После 30 мин окисления скорость роста массы существенно падает, что можно связать с пассивацией нанокompозита.

Тем не менее, линейный характер процесса окисления сохраняется.

На рис. 2 представлены ИК-спектры отражения продуктов окисления на пленках металл-оксидного нанокompозита в зависимости от времени окисления. За исключением области $\nu = 600 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ спектры в основном подобны, правда, несколько изменяются интенсивности и положения полос поглощения. После окисления в течение 5 мин в спектре наблюдаются полосы поглощения 412 см^{-1} (Fe_3O_4); 555 и 602 см^{-1} ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); 652 см^{-1} ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Через 10 мин исчезает характерная для Fe_3O_4 полоса, плечо при 448 и 468 см^{-1} переходит в широкую полосу ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), более четко выражены полосы 523 и 602 см^{-1} ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), меняется интенсивность полос при 652 см^{-1} ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и 694 и 733 см^{-1} ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), через 30 и 60 мин несколько уменьшается интенсивность полосы 652 см^{-1} ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Спустя 5 ч в спектре остаются в основном полосы, характерные для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таким образом, на начальных стадиях (5—30 мин) металл-оксидная структура содержит Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а после 2—5 ч окисления — в основном $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На начальных стадиях окисления видимо формируются Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. С выдержкой оксидная фаза трансформируется в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

По данным ИК-спектроскопии и согласно схеме окисления железа [7] оксидная оболочка на наночастицах железа должна быть трехслойной: к металлу примыкает слой магнетита, далее $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и на внешней границе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Очевидно, окисдование слоя на начальных стадиях (до 30 мин) представляет рост многослойных металл-оксидных наночастиц за счет окисления ядра наночастиц железа до магнетита и одновременное доокисление магнетита до гематита на внешней оболочке наночастицы.

На рис. 3 приведена кинетика изменения сопротивления пленки при атмосферном окислении при 50°C . Необходимо отметить, что из обнаруженных спектроскопически оксидных фаз в составе пленки (магнетит и гематит) наибольшим электрическим сопротивлением обладает гематит, а магнетит по своим проводящим свойствам гораздо ближе к металлу, также присутствующему в пленке. Поэтому кривая на рис. 3 до 30 мин, по-видимому, отражает рост металл-оксидных наночастиц за счет окисления металлического ядра и доокисления магнетитовой фазы. Очевидно, торможение роста сопротивления пленки после 30 мин указывает на насыщение этого процесса и связано со срастанием (консолидацией) близко расположенных зерен. Кислород при окисдовании первоначально пористой тонкой пленки достаточно легко диффундирует нормально к поверхности по дефектам и границам зерен в глубь пленки [3, 4, 17]. В результате именно на границах зерен в объеме пленки преимущественно формируется оксидная фаза гематита. Можно предположить, что в течение 30 мин происходит полное зарастание межчастичного пространства гематитовой фазой, что и приводит к торможению дальнейшего роста сопротивления пленки. Последующее окисдование, по-видимому, сопровождается ростом внутренних напряжений в пленке и ее уплотнением. Отметим, что аналогичный излом кривой роста массы (см. рис. 1) подтверждает данное предположение.

Рост и консолидацию зерен можно объяснить окислением металла до магнетита и магнетита до гематита с результирующим обобществлением внешнего слоя оксидной фазы, трансформирующейся в сплошную оксидную матрицу с ме-

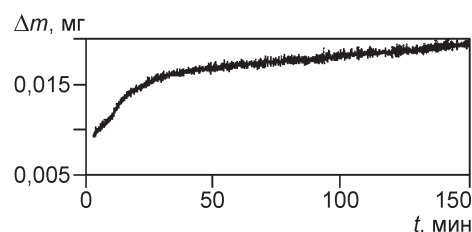


Рис. 1. Изменение массы пленки при атмосферном окислении при 50°C

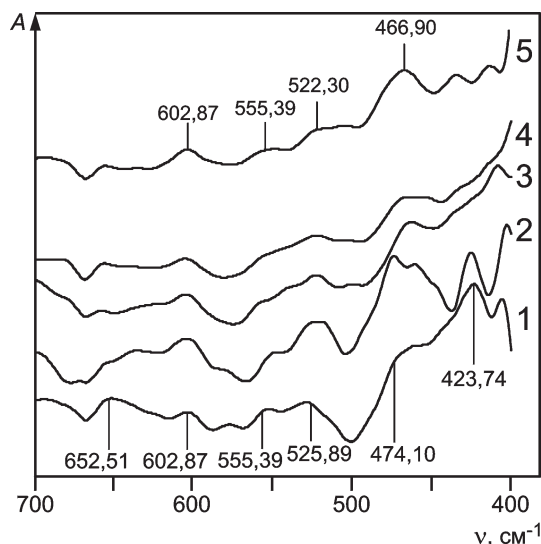


Рис. 2. Инфракрасные фурье-спектры отражение — поглощение продуктов окисления на Fe-пленках в зависимости от времени контакта с окисляющей средой:

5; 10; 30 мин — кривые 1 — 3; 1 и 5 ч — кривые 4, 5

таллическими частицами-включениями. Действительно, с учетом данных ИК-спектроскопии на начальной стадии помимо непосредственно окисдования металла происходит трансформация $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На рис. 4 приведены изображения поверхности после распыления и доокисления нанокompозита железа, полученные атомно-силовым методом. Из этого рисунка следует, что морфология поверхности нанокompозита наиболее отвечает матричной оксидной структуре с внедренными в нее металл-оксидными наночастицами. С технологической точки зрения, процесс низкотемпературного окисдования, очевидно, соответствует последовательности процессов консолидации наночастиц и компактирования металл-оксидного нанокompозита. Такой нанокompозитный слой достаточно тонкий и проницаемый для кислорода, что определяет повышенную скорость окисдования по всему объему, вклю-

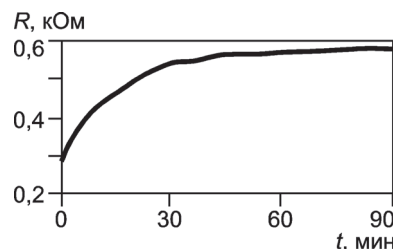


Рис. 3. Изменение сопротивления пленки металл-оксидного нанокompозита при атмосферном доокислении при 50°C

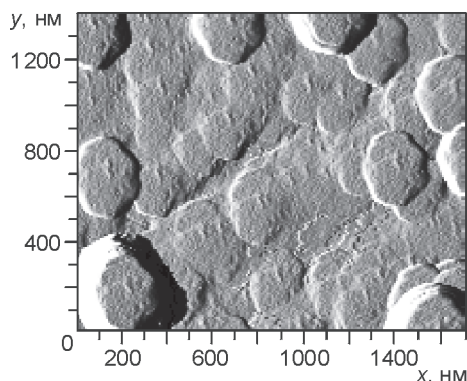


Рис. 4. Изображение поверхности напыленного и компактированного металл-оксидного нанокompозита, полученное атомно-силовым методом

чая границы зерен. Данная структура слоя может объяснить ранее наблюдавшиеся выраженные функциональные, полупроводниковые, каталитические и сенсорные свойства, повышенную реакционную способность подобных нанокompозитов [1—4, 18]. Существенно, что, изменяя температуру и длительность низкотемпературного оксидирования, можно плавно и контролируемо изменять компактность, состав и электросопротивление получаемого металл-оксидного нанокompозита, обуславливающие их функциональные свойства.

Таким образом, описанный метод гравиметрического и резистометрического контроля с одновременной регистрацией ИК-спектров отражения можно рассматривать как неразрушающий метод контроля процессов формирования металл-оксидных нанокompозитов с заданными фазовыми и электрическими свойствами. При этом и гравиметрия, и резистометрия позволяют проконтролировать момент срастания металл-оксидных наночастиц (компактирование нанокompозита). Однако для контроля полной трансформации оксидной фазы нанокompозита в гематит необходимо параллельное применение спектральной диагностики, в рассмотренном выше случае — ИК фурье-спектроскопии.

Л и т е р а т у р а

1. Суздалев И. П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
2. Vayssieres L., Hagfeldt A., Lindquist S. E. Purpose-built metal oxide nanomaterials. The emergence of a new generation of smart materials // *Pure Appl. Chem.* 2000. V. 72. P. 47—52.
3. Ling Li e. a. Synthesis, properties and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review // *Critical Rev. Environmental Sci. and Technol.* 2006. V. 36. P. 405—431.

4. Jimenez-Villacorta F. e. a. Study of nanoconductive and magnetic properties of nanostructured iron films prepared by sputtering at very low temperatures // *J. Nanoparticle Res.* 2010. V. 12. N 4. P. 1117—1127.

5. Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках. М.: Мир, 1972. С. 9.

6. Котенев В. А. и др. Об электроконтактном оксидировании вакуумных наноконденсатов железа. 1 // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46. № 6. С. 611—615; Kotenev V. A. e. a. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010. V. 46. N 6. P. 681—685.

7. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. М.: Металлургия, 1969. Т. 2.

8. Бардышев И. И. и др. Дифференциальная спектроскопия аннигиляции позитронов в дефектоскопии покрытий хрома на меди // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46. № 5. С. 548—553; Bardyshev I. I. e. a. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010. V. 46. N 5. P. 620—624.

9. Thibau R. J., Brown C. W., Heidersbach R. H. Raman spectra of possible corrosion products of iron // *Appl. Spectroscopy.* 1978. V. 32. P. 532—535.

10. Котенев В. А. и др. Об электроконтактном оксидировании вакуумных наноконденсатов железа. 2 // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2011. Т. 47. № 6. С. 659—667; Kotenev V. A. e. a. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011. V. 47. N 6. P. 785—792.

11. Greenler R. Infrared study of adsorbed molecules on metal surfaces by reflection techniques // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. N 1. P. 310.

12. Poling G. W. Infrared reflection studies of the oxidation of copper and iron // *J. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. N 7. P. 958.

13. Юрченко Э. Н., Кустова Г. Н., Бацанов С. С. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука, СО АН СССР, 1981. С. 145.

14. Dvoraic V., Feitknecht W. Sur les carbonates basiques de fer (III): II. Preparation, radiocristallographie et spectres IR // *Helv. Chim. Acta.* 1969. V. 52. N 2. P. 515—527.

15. Mertens F. P. Reflectance infrared study of the oxidation of stainless steels and component metals // *Corrosion NACE.* 1978. V. 34. N 10. P. 359.

16. Ottesen D. K. An experimental and theoretical study of the infrared reflectance of thin oxide films on metals // *J. Electrochem. Soc.* 1985. V. 132. N 9. P. 2250.

17. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир, 1982.

18. Сюгаев А. В. и др. Коррозионно-электрохимические свойства нанокompозитов α -Fe — Fe₃C — TiC в нейтральных средах // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2011. Т. 47. № 5. С. 486—493; Syugaev A. V. e. a. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011. V. 47. N 5. P. 590—597.

Дата принятия 28.05.2012 г.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

В статье С. Ф. Левина «Шкала космологических расстояний на основе интерполяционной модели красного смещения», опубликованной в журнале «Измерительная техника» № 6, 2012 г., в формуле (1) допущена ошибка — лишние фигурные скобки. Приносим свои извинения.