

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК:621,797

ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БОРА

© 2024 г. Л. А. Акашев^a, Н. А. Попов^{a, *}, Ю. В. Корх^b, Т. В. Кузнецова^{b, c}, В. Г. Шевченко^a,
Л. Ю. Булдакова^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Россия

^bИнститут физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Россия

^cУрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Россия

*e-mail: n168@mail.ru; akashev-ihim@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 22.10.2023 г.

Методом одноволновой эллипсометрии *in-situ* исследован рост оксидной пленки на поверхности поликристаллического β -ромбоэдрического бора в процессе термического окисления на воздухе при температурах 400, 500, 600 и 700°C. Показано, что при температурах выше температуры плавления оксида B_2O_3 процесс окисления значительно активизируется. После достижения максимума толщины оксидной пленки при 500°C, 600°C и 700°C наблюдается снижение ее толщины. Этот факт, по нашему мнению, связан с установлением на поверхности динамического равновесия между процессами роста пленки за счет диффузии ионов бора и кислорода и процессом испарения жидкого оксида. Зафиксировано постепенное снижение показателя преломления подложки (чистого бора) в процессе отжига с 3.1 до 2.95, что связано с изменением ее пористости. Методом КРС установлено, что после отжига при 700°C на поверхности, кроме оксида B_2O_3 присутствуют следы субоксида B_6O , наблюдавшегося ранее при окислении бора при более высоких температурах.

Ключевые слова: поликристаллический бор, термическое окисление поверхности, эллипсометрия

DOI: 10.31857/S0044453724070126, **EDN:** PUTWEQ

ВВЕДЕНИЕ

Влияние оксидной пленки на стадиях воспламенения и горения бора на воздухе и других окислительных средах рассмотрено во множестве работ (например, [1–5]). Модели, объясняющие механизм этих реакций, в большинстве случаев, касаются сферических частиц, однако существуют и планарные модели (2) для массивного бора, представляющего собой плоскую полубесконечную поверхность с тонкой пленкой оксида на ее поверхности. Установлено, что, в целом, процессы окисления при высоких температурах могут сопровождаться реакциями образования и испарения пленок оксидов B_2O_3 , BO_2 , B_2O_2 , а также паров ортоборной H_3BO_3 и метаборной кислот HBO_2 [1, 2, 4, 6–8], при этом, структура оксидных пленок и их поведение при термическом нагреве зависит от состава окислительной среды, парциального давления кислорода, размера частиц [3, 9, 10]. Наиболее часто используемым экспериментальным методом, дающим кинетическую информацию *in-situ* о начальных стадиях процесса окисления бора при температурах до 1500°C является термогравиметрия

с ДСК [11, 12]. Методы непосредственного исследования поверхности типа РФЭС [13], EDS и КР-спектроскопии обычно применялись до или после процесса окисления (горения) образцов бора. В данной статье мы исследовали рост оксидной пленки и изменение ее оптических постоянных на поверхности массивного бора методом эллипсометрии непосредственно в ходе его термического нагрева на воздухе при различных температурах от 400 до 700°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на отполированной поверхности поликристаллического бора. Из-за особой твердости бора, обработка и полировка поверхности образца проводилась алмазными абразивными инструментами и пастами. Образец поликристаллического спеченного бора изготовлен по ТУ 113-12-11.106-88 имел чистоту 97.5 мас. %. Химический анализ показал в нем наличие до 1 мас. % примеси Mg, что свидетельствует о металлургическом происхождении образца [14]. С помощью газоанализатора углерода и серы МЕТАВАК

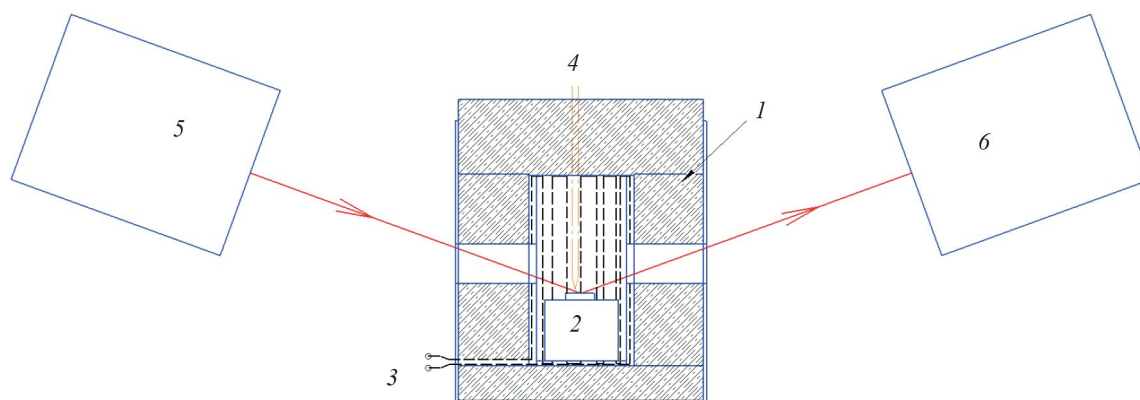


Рис. 1. Схема нагревательной ячейки для эллипсометрических измерений; 1—нагревательная печь с крышкой, 2—столик с образцом, 3—выводы для подключения нихромового нагревателя к источнику питания, 4—термопара, 5,6—блок поляризатора и анализатора эллипсометра ЛЭФ-3М (длина волны $\lambda=0.6328$ мкм, угол падения луча -70°).

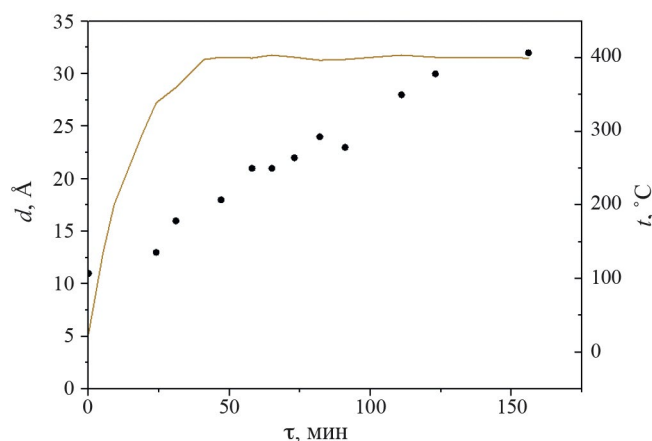


Рис. 2. Зависимость толщины оксидной пленки от времени окисления при 400°C (точки) и кривая нагрева (сплошная линия).

CS30 было определено, что содержание примесей углерода в образце составляет 1.19 мас. %. Рентгенофазовый анализ (Shimadzu, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение), проведенный на измельченном образце, указывает на наличие (β)-ромбоэдрической фазы элементарного бора, а также примеси карбида близкого по составу к $\text{B}_{9,29}\text{C}$. Исходя из содержания углерода 1.19 мас. %, расчет содержания карбидной фазы в образце дает 11.14 мас. % $\text{B}_{9,29}\text{C}$.

На рис. 1 изображена схема нагревательной ячейки, используемой для эллипсометрического исследования окисления поверхности бора. Ячейка представляет собой миниатюрную печь, оснащенную отверстиями для входа и выхода лазерного луча. Нагревательным элементом ячейки является нихромовая проволока ($\varnothing 0.8$ мм), подключенная к источнику постоянного или переменного тока.

Исследование поверхности образца проводили *in-situ*, т.е. непосредственно в ходе нагрева и выдержки при заданных температурах. Для обработки эллипсометрических измерений (параметров Δ и ψ) и расчета толщины оксидной пленки и ее изменений в процессе окисления бора мы использовали однослойную модель, в которой подложка бора при длине волны $\lambda=0.6328$ мкм имела показатель преломления $n_2=3.017$, коэффициент поглощения $k_2=0.01$. Пленка оксида, в свою очередь, имела показатель преломления $n_1=1.46$, коэффициент поглощения $k_1=0$. Указанные значения оптических констант были определены методом иммерсионной эллипсометрии. В качестве внешних сред, в которых измерялись отполированные и слегка окисленные поликристаллические образцы, использовались этиловый спирт ($n_0=1.364$) и иммерсионное масло для микроскопии ($n_0=1.51$, ГОСТ 13739-78, тип А). Следует упомянуть, что этиловый спирт хорошо растворял естественную оксидную пленку, поэтому n_2 и k_2 чистой поверхности бора были определены с высокой точностью. Полученные значения близки к литературным данным [15].

Исследования морфологии поверхности проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LA. Исследования по спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) проводили на приборе Confotec MR200 (SOL Instruments, длина волны возбуждающего излучения 532 нм, мощность 7.6–12 мВт).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлена зависимость толщины оксидной пленки на поверхности поликристаллического бора от времени его нагрева и выдержки при температуре 400°C , измеренная методом эллипсометрии.

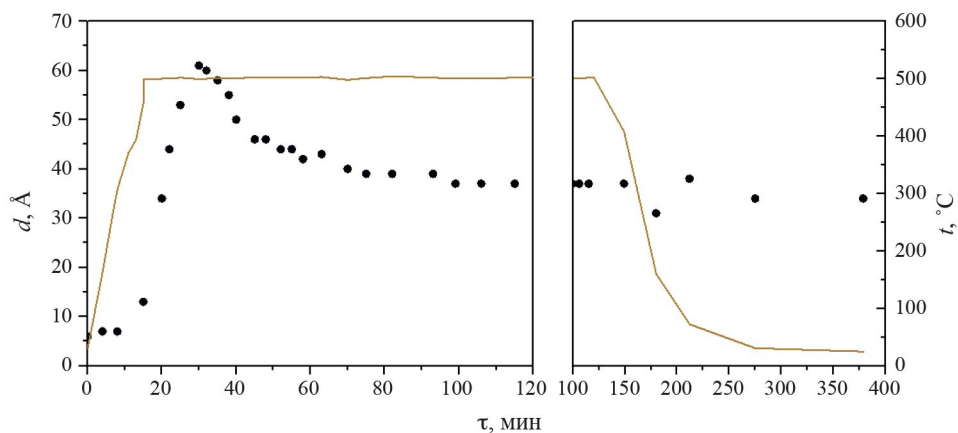


Рис. 3. Зависимость толщины оксидной пленки от времени окисления при 500°C (точки) и кривая нагрева (сплошная линия).

Сплошная кривая — зависимость температуры от времени. Здесь видно, что прирост толщины оксидной пленки начался еще до достижения образцом заданной температуры 400°C. Обработка эллипсометрических параметров показала, что после достижения образцом 400°C и до конца выдержки (156 мин) наблюдалось некоторое снижение значения показателя преломления n_2 подложки (чистого бора без пленки) с 3.017 до 2.98, что может быть связано с изменением его морфологии в процессе окисления или образованием тонкого переходного слоя B_2O_2 на границе раздела бора и его оксидной пленки. При этом, оптические константы последней не изменялись. Рост толщины пленки продолжался на всем интервале выдержки.

Нагрев и выдержка образца при 500°C на воздухе (рис. 3) дает несколько больший прирост в толщине оксидной пленки. Толщина оксидного слоя за 30 минут нагрева достигает максимального значения 61 Å и далее уменьшается до 35–40 Å. Как и при 400°C, во всем интервале окисления наблюдалось уменьшение n_2 чистого бора до 2.96, а после отключения нагрева образца (рис. 3, правый график), при температурах ниже 400 упало до 2.9. Мы предполагаем, что такое поведение оксидной пленки обусловлено процессами ее частичного испарения в газовую фазу [9, 12]. Сначала, при нагреве образца идет процесс утолщения оксидного слоя, скорость которого определяется диффузией ионов кислорода к поверхности бора, а максимальная толщина — температурой нагрева. Расплавленный при 480°C оксид B_2O_3 дополнительно вступает во взаимодействие с чистым бором с образованием B_2O_2 [12]. В работе [16] методом РФЭС было показано, что пленка B_2O_2 , осажденная на поверхности бора также может разлагаться до бора и B_2O_3 в диапазоне температур 600–800 К (327–527°C). Таким образом, наличие метастабильного диоксида

дибора при данной температуре (500°C), а также локальный саморазогрев поверхности образца при его окислении могут быть причиной частичного испарения пленки. Последующая стабилизация толщины пленки связана с достижением динамического равновесия между процессами диффузионного роста пленки и ее испарением.

При температуре 600°C окисление поверхности образца также сопровождается резким возрастанием толщины оксидной пленки с последующим ее уменьшением (рис. 4). При этом, максимальная толщина оказалась в 4.5 раза выше, чем при 500°C. Наблюдается аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры, относящаяся к одному и тому же механизму роста, т.е. диффузии ионов кислорода к поверхности бора. После частичного испарения, толщина пленки также стабилизируется. Стоит отметить ее резкое снижение после начала охлаждения образца. По-видимому, при динамическом равновесии, жидкая оксидная пленка имеет низкую плотность, которая существенно увеличивается при остывании и переходе в твердое состояние.

При 700°C (рис. 5) поверхность образца окисляется еще более интенсивно. Однако, как и в предыдущих случаях, после достижения максимальной толщины оксида (3010 Å), было зафиксировано ее снижение. Результаты измерений показали рост коэффициента поглощения k_1 пленки от 0 до 0.34 во всем интервале окисления. Стабилизацию толщины не удалось достоверно зафиксировать из-за эффектов интерференции, наблюдаемых при больших значениях толщин пленок.

Морфология исследуемой поверхности образца до и после окисления при 700°C показана на рис. 6 и 7. На микрофотографиях, сделанных электронным микроскопом видно, что поверхность имеет некоторую пористость, а также небольшие

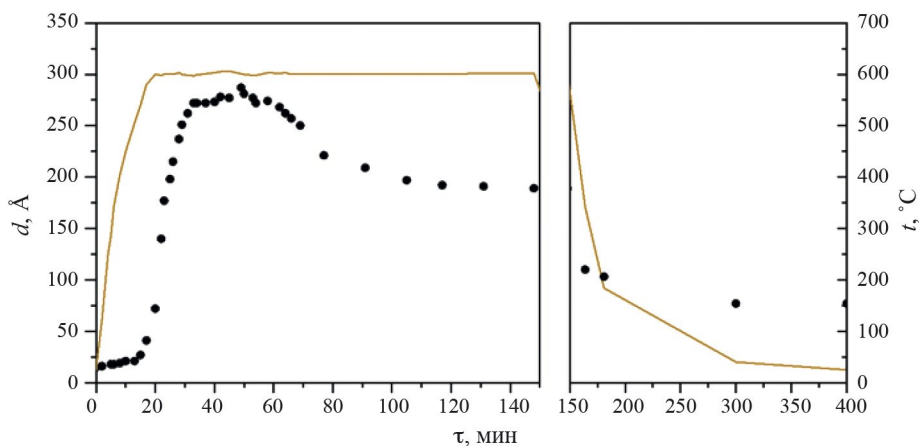


Рис. 4. Зависимость толщины оксидной пленки от времени окисления при 600°C (точки) и кривая нагрева (сплошная линия).

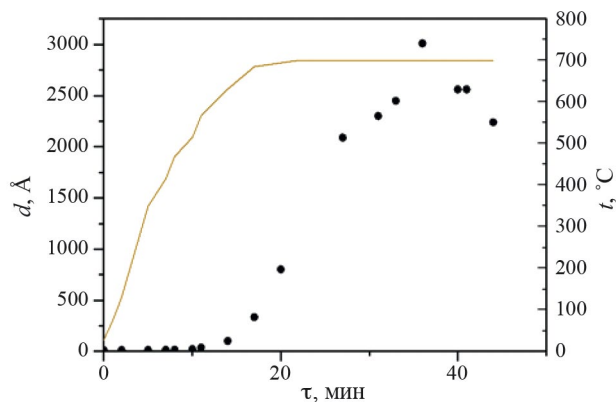


Рис. 5. Зависимость толщины оксидной пленки от времени окисления при 700°C (точки) и кривая нагрева (сплошная линия).

включения другой фазы, наиболее хорошо видимые в режиме отраженных электронов (BSE). Согласно точечному микроанализу (EDS), часть этих включений относятся к фазе карбида бора, другая доля включений содержит соединения кальция. Довольно крупные светлые участки, наблюдаемые в режиме SEI (рис. 6, 7, рисунки слева), по нашему мнению, представляют собой разнонаправленные кристаллиты бора с несколько отличающейся от основной матрицы бора структурой поверхности. На микрофотографиях после окисления при 700°C (рис. 7) границы этих кристаллитов становятся хорошо выражены и они, по-видимому, составляют основу образца поликристаллического бора. При термическом нагреве жидкая оксидная пленка обволакивает эти кристаллиты, а при остывании «склеивает» их наподобие композитной структуры. Морфология образца, при этом, существенно

изменяется, что также отражается в изменениях оптических параметров подложки (n_2 , k_2).

Дополнительным методом анализа поверхности образца до и после окисления в данной работе являлась спектроскопия комбинационного рассеяния света. На рис. 8(а, б) показаны изображения тех же поверхностей, что и на рис. 6 и 7, однако сделанных методом оптической микроскопии в отраженном свете. В данном случае, темные участки на картинках представляют собой углубления (поры) между кристаллитами. На приборе Confotec MR200 были сняты спектры КРС полированной (исходной) поверхности (рис. 8а), а также спектры с темных и светлых участков окисленной поверхности (рис. 8б). Данные спектры показаны ниже на рис. 9.

Позиции детектированных пиков и их интерпретация приведены в таблице 1. Спектры КРС отполированной поверхности соответствуют спектрам β -ромбоэдрического бора (β -В) [17–19]. Спектры исходной поверхности менее интенсивные по сравнению с окисленной. Для окисленной поверхности бора выявлены спектры двух типов. Спектры, детектированные на темных участках (рис. 8б), имеют наиболее интенсивные узкие пики (максимальный пик на частоте 648 см^{-1}). Спектры, детектированные на светлых участках (тот же рисунок) имеют менее интенсивные и уширенные пики (максимальный пик на частоте 811 см^{-1}). Высокая интенсивность спектров, снятых в углублениях и порах, свидетельствует о большом количестве закристаллизованной оксидной фазы, скапливаемой в них в процессе отжига в еще жидком состоянии. На поверхности кристаллитов (светлых участках) количества оксида значительно меньше. Следует упомянуть, что толщины пленок, измеренные методом эллипсометрии (рис. 2–5) представляют

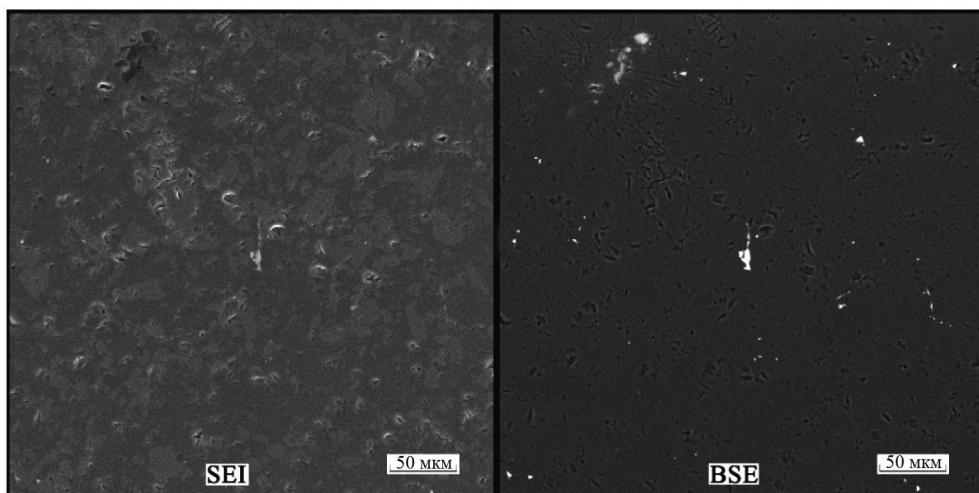


Рис. 6. СЭМ-микрофотографии полированной поверхности поликристаллического бора.

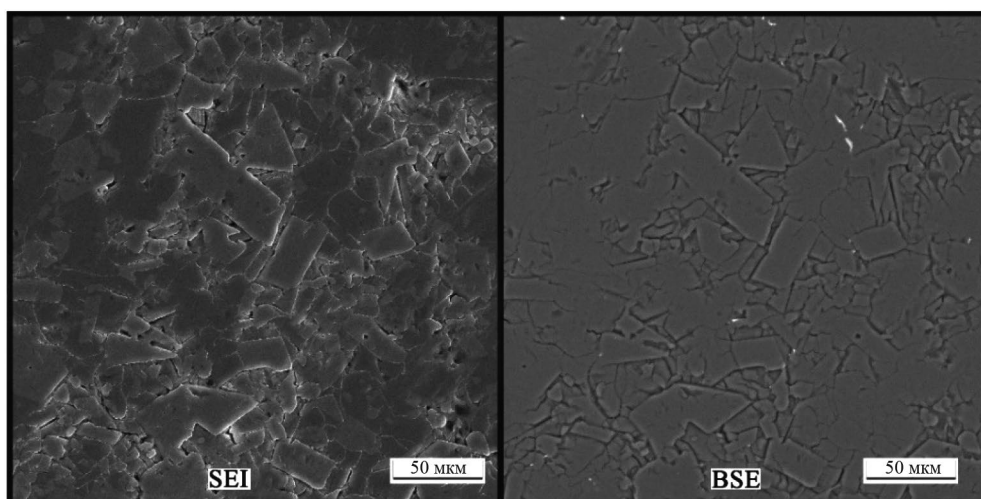


Рис. 7. СЭМ-микрофотографии поверхности поликристаллического бора после окисления при 700°C.

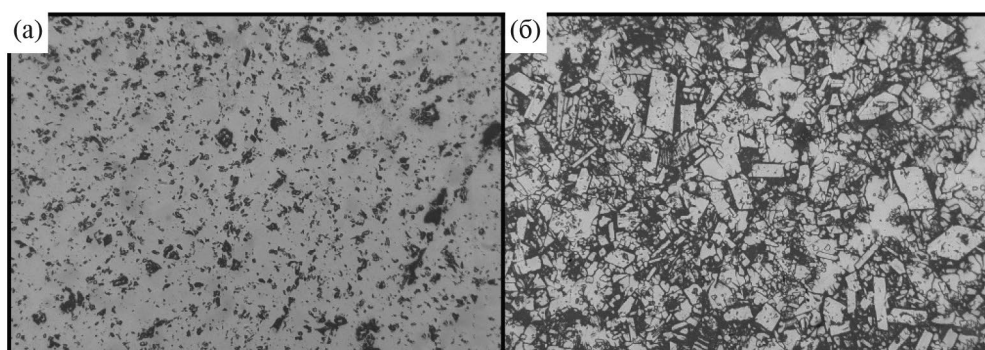


Рис. 8. Оптическая микрофотография поверхности образцов: а) отполированный бор, б) бор, окисленный при 700°C.

собой усредненные значения толщин на участке поверхности образца, облучаемого лазером эллипсометра (около 1 мм²).

На спектрах окисленной поверхности бора сохраняются пики, соответствующие β-ромбоэдрическому бору (в основном в интервале частот спектра 300–500 см⁻¹ и на частотах 745, 814, 1083, 1236 см⁻¹), однако они сдвинуты влево относительно пиков исходного бора, что отражает наличие деформации кристаллической решетки бора в связи с встраиванием атомов кислорода (сдвиг более выражен на темных участках поверхности). Из спектров КРС окисленной поверхности исчезли пики β-ромбоэдрического бора на частотах 630, 895, 990 см⁻¹, связанные с движением атомов бора в икосаэдрах. Появились новые пики на частотах 391–393, 585–595, 648–654, 704, 857–860, 922–928, 951 см⁻¹, отсутствующие в образце исходного бора

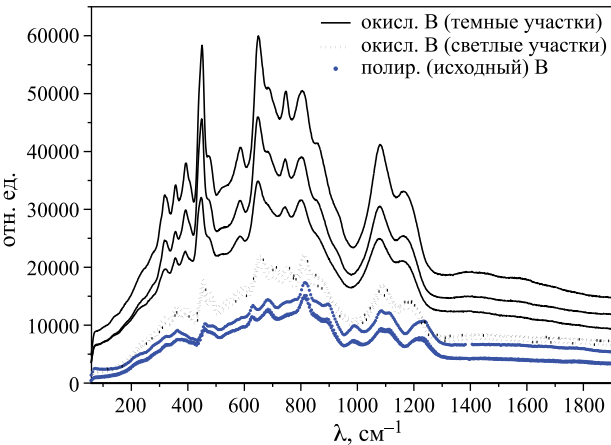


Рис. 9. Спектры КРС, детектированные на поверхности образцов бора.

Таблица 1. Позиции пиков, детектированных на спектрах КРС поверхности бора (подчеркнут наиболее интенсивный пик спектра)

Отполированная поверхность (см ⁻¹)	Окисленная поверхность (см ⁻¹)		Интерпретация
	Светлые участки	Темные участки	
323	321	320	β-B
363	358	355	β-B
—	393	391	Колебания O-O пар (B ₆ O)
414	411	—	β-B
460	454	449	β-B
487	479	476	β-B
—	595	585	Колебания икосаэдрических атомов бора вблизи атомов кислорода (B(3)—O)
630	—	—	β-B
—	654	648	Колебания икосаэдрических атомов бора вблизи атомов кислорода (B6O)
683	—	685	β-B
—	704	—	A ₁ мода β-B ₂ O ₃
745	751	745	β-B
814	811	804	β-B (Колебания атомов бора в икосаэдре)
—	860	857	Симметричное растяжение связей B(3)—O
895	—	—	β-B (Колебания атомов бора в икосаэдре)
—	922	928	Искажения полярных треугольников, а также экваториального шестиугольника, где две из шести связей растянuty
—	951	—	Симметричное растяжение связей B(3)—O B ₁ мода β-B ₂ O ₃
990	—	—	β-B (Колебания атомов бора в икосаэдре)
1083	1083	1080	β-B Межикосаэдрические колебания бора (B-B)
1114	—	—	Межикосаэдрические колебания бора (B-B)
1236	1180	1164	β-B Колебания центрального атома бора

и связанные с образованием B_2O_3 и B_6O оксидных связей [20, 21], движением атомов бора вокруг атомов кислорода и движением О-О-пар. На данных частотах также сохраняется сдвиг влево для спектров с темных участков поверхности, по сравнению со светлыми участками. Наличие субоксида B_6O может косвенно указывать на наличие в пленке реакций декомпозиции типа $2B_6O \leftrightarrow B_2O_2(g) + 10B(тв.)$ в процессе отжига [16]. Ранее [11, 22] B_6O в продуктах окисления бора фиксировался после отжига при температурах выше 1100°C . Пиков, соответствующих борным кислотам: метаборной HBO_2 ($780\text{--}790\text{ см}^{-1}$), ортоборной H_3BO_3 ($B(OH)_3$) ($495, 880\text{ см}^{-1}$), H_2BO_3 ($875\text{--}880, 1164\text{ см}^{-1}$) на спектрах КРС не было обнаружено [23–25]. Кроме этого, на исходной и окисленной поверхностях не было обнаружено пиков, соответствующих карбидам бора B_4C и $B_{10}C$ (характеристический подъем и пики в области частот около 1590 см^{-1}) [26–28].

ВЫВОДЫ

Непосредственное in-situ наблюдение за процессом термического окисления поверхности поликристаллического бора показало, что кривые роста толщин от времени при $500, 600$ и 700°C показывают общий характер: после достижения максимума толщины оксидной пленки наблюдается снижение ее толщины. Мы предполагаем, что это утоньшение связано с установлением на поверхности динамического равновесия между процессами роста пленки за счет диффузии ионов бора и кислорода и процессом испарения жидкого оксида. В процессе окисления изменяется морфология поверхности, что отражается в снижении показателя преломления подложки (чистого бора) в процессе отжига с 3.1 до 2.95 . Спектры КРС окисленного бора показывают наличие на поверхности оксидов B_2O_3 и B_6O , также скопление большей части оксидной фазы в порах и углублениях поверхности образца.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УРО РАН № АААА-А19-119031890028-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- King M.K. // Combustion Science and Technology. 1973. V. 8. is. 5–6. P. 255. DOI: 10.1080/00102207308946648
- Mohan G., Williams F.A. // AIAA Journal. 1972. V. 10. № 6. P. 776–783. <https://doi.org/10.2514/3.50210>
- Liang D., Liu J., Zhou Y., Zhou J. // Combustion and Flame. 2017. V.185. P. 292. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.030>
- Han L., Wang R., Chen W. et.al. // Catalysts. 2023. V.13. P. 378. <https://doi.org/10.3390/catal13020378>
- Ao B., Чжоу Цз.-Х., Ян В.-Цз. и др. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 47. 10.1134/S0010508214060070
- Chen B., Xia Z., Huang L., Hu J. // Processing Technology. 2017. V. 165. P. 34. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.05.008>.
- Sun Y., Chintersingh K.-L., Schoenitz M., Dreizin E.L. // J. Phys. Chem. C. 2019. V.123. P. 11807. 10.1021/acs.jpcc.9b03363
- Natan B., Gany A. // J. PROPULSION. 1991. V.7. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.2514/3.23291>
- Yang W., Ao W., Zhou J. et.al. // J. of propulsion and power. 2013. V. 29. № 5. P. 1207. 10.2514/1.B34785
- Hussmann B., Pfitzner M. // Combustion and Flame. 2010. V.157. P. 803. 10.1016/j.combustflame.2009.12.010
- Rizzo H.F. Oxidation of boron at temperatures between 400 and 1300°C in air. In: Kohn, J.A., Nye, W.F., Gaulé, G.K. (eds) Boron Synthesis, Structure, and Properties. Springer, Boston, MA, 1960. 189 P. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6572-1_21
- Chintersingh K.-L., Sun Y., Schoenitz M., Dreizin E.L. // Thermochimica Acta. 2019. V.682. P. 178415 <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178415>
- Moddeman W.E., Burke A.R., Bowling W.C., Foote D.S. // Surface and interface analysis. 1989. V. 14. P. 224. DOI:10.1002/SIA.740140503
- Пивкина А.Н., Муравьев Н.В., Моногаров К.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2018. № 4. С.73. DOI 10.15372/FGV20180409
- Morita N., Yamamoto A. // Japanese J.of Applied Physics. 1975. V. 14. № 6. P. 825. DOI: 10.1143/JJAP.14.825
- Wang Y., Trenary M. // Chem. Mater. 1993. V.5. P. 199. DOI: 10.1021/CM00026A008
- Werheit H., Filipov V., Kuhlmann U. et.al. // Adv. Mater. 2010. V.11. P. 023001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/2/023001>
- Parakhonskiy G., Dubrovinskaya N., Bykova E., et.al. // Sci. Rep. 2011. V.1. P. 96. 10.1038/srep00096
- Richter W., Hausen A., Binnenbruck H. // Phys. stat. sol. (b). 1973. V.60, P. 461. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220600149>
- Herrmann M., Kleebe H.-J., Raethel J. et.al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V.92. P.2368. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03197.x
- Solozhenko V.L., Kurakevych O.O., Bouvier P. // J. of Raman Spectroscopy. 2009. V.40. № 8. P. 1078. DOI:10.1002/jrs.2243
- Rizzo H.F., Simmons W.C., Bielstein H.O. // Materials Science. 1962. V. 109. № 11. P. 1079. DOI:10.1149/1.2425241

23. *Sasidharanpillai S., Arcis H., Trevani L., Tremaine P.R.* // J. Phys. Chem. B. 2019. V.123. P. 5147. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03062
24. *Schmidt C., Thomas R., Heinrich W.* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69. № 2. P. 275. doi:10.1016/j.gca.2004.06.018
25. *Larsson E., Donzel-Gargand O., Heinrichs J., Jacobson S.* // *Tribology International*. 2022. V. 171. P. 107541. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107541>
26. *Kuhlmann U., Werheit H.* // *J. of Alloys and Compounds*. 1994. V.205. P. 87. DOI:10.1016/0925-8388(94)90771-4
27. *Werheit H., Rotter H.W., Meyer F.D. et.al.* // *J. of Solid State Chemistry*. 2004. V.177. P. 569. doi:10.1016/j.jssc.2003.04.004
28. *Werheit H., Kuhlmann U., Laux M., Lundstrom T.* // *Phys. stat. sol. (b)*. 1993. V.179. P. 489. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221790223>