

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.193.01

# ФОРМИРОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОГО ГРАДИЕНТА ДЕФЕКТНОСТИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ГЕТЕРОСЛОЕВ ПРИ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe–Cr

© 2023 г. В. А. Котенев\*

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

*\*e-mail: m-protect@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.06.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Исследовано продольное (вдоль направления тока) перераспределение химического состава и дефектной структуры неоднородных оксидных слоев при окислении пленок на основе сплава системы Fe–Cr в условиях контактного наложения на пленку окисляющегося сплава электрического тока. Зарегистрировано активирующее действие внешнего электрического тока на окислирование сплава. Оно проявляется (по сравнению с обычным термическим окислированием) в росте средней скорости окислирования, в неравномерном вдоль поверхности проводника перераспределении толщины, химического состава и дефектности поверхностного оксида. При смещении от отрицательного к положительному контакту наблюдается падение концентрации кислородных вакансий, упорядочение структуры и обогащение оксидного слоя хромом. При наложении внешнего тока концентрация хрома на межфазной границе металл-оксид постоянно возобновляется, что поддерживает интеркаляцию хрома из электродиффузионной зоны сплава в структуру межфазного оксида (предположительно железо-хромистой шпинели). При достижении предельной концентрации хрома в структуре шпинели, на границе раздела металл-оксид происходит выделение полуторной окиси хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в виде индивидуальной фазы.

DOI: 10.31857/S004418562270005X, EDN: PTZRTV

## ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.

Химический и фазовый состав а также структура сложных металл-оксидных слоев и гетероструктур в определяющей степени зависят от состава оксидируемого металла (сплава), рабочей среды и температуры окисления. Особый интерес для синтеза новых функциональных металл-оксидных гетероструктур представляет многослойный тип сложного оксида. Сформировать такую гетероструктуру можно при окислировании многокомпонентных сплавов при невысоких температурах и при пониженных давлениях окислителя [1]. Например, в состав оксидного слоя при окислировании сплавов на основе железа и хрома входит железо-хромистая шпинель с формулой  $\text{Fe}(\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$  или твердый раствор  $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0 < x < 2$ ), а также окислы железа [2, 3]; последовательность слоев в окатине, образованной на воздухе, следующая: Fe–Cr/шпинель/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Согласно данным [4], ниже 500–600°C на сплавах аналогичного состава образуется оксидный слой, основную часть которой составляет твердый рас-

твор  $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0 < x < 2$ ), т.е. полупроводник переменного состава, где  $x$  меняется в зависимости от температуры и времени окисления. В зависимости от величины  $x$  ромбоэдрический Fe–Cr оксид способен проявлять как  $n$ -, так и  $p$ -тип проводимости [5]. Внешний тонкий слой защитного оксида составляет  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — оксид  $n$ -типа с незначительным отклонением от стехиометрии, доминирующими дефектами которого являются анионные вакансии [6].

К сожалению, печной нагрев при разных температурах и давлениях окислителя предоставляет недостаточно возможностей для мягкого (низкотемпературного) управления составом (например, управление  $x$  по глубине оксида), структурой и дефектностью многослойного оксида. В этой связи использование метода управления процессом окислирования при наложении внешнего тангенциального поля на металл может предоставить новые возможности.

Ранее в работе [7] было показано, что при электроконтактном ( $10^4$ – $10^5$  А/см<sup>2</sup>) низкотемпе-

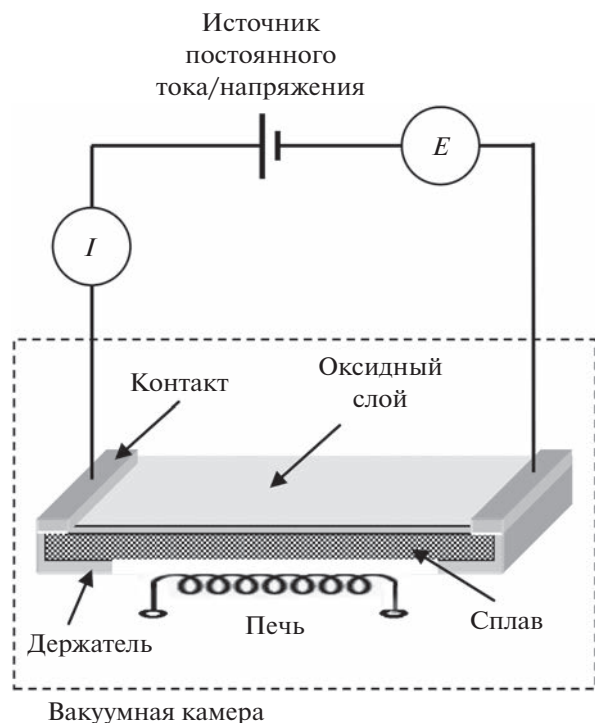


Рис. 1. Геометрия эксперимента.

ратурном (при 300°C) окислении на поверхности сплавов и сталей на основе Fe–18Cr формируется насыщенный атомами хрома оксидный слой со скоростью, выше, чем при аналогичном, но печном нагреве без наложения поля. Такое электроактивирование оксидирования объясняется в [7] формированием в поверхностном слое сплава электродиффузионной зоны. По сравнению с печным нагревом, где лимитирующим фактором процесса оксидирования обычно является перенос атомов металла из металлической матрицы в оксидную с обеднение металлической матрицы, при электроконтактном нагреве и приповерхностном тангенциальном электропереносе средняя концентрация вакансий и атомов металла на границе металл–оксид за счет электродиффузии постоянно возобновляется, что может поддерживать высокую скорость анодного процесса за счет расторможенного выхода катионов металла из электродиффузионной зоны металла в оксидную матрицу. Однако роль и свойства оксидной фазы (состав и дефектность) при этом по существу не рассматривались.

В данной работе с использованием комплекса физических и структурных методов (методов спектральной эллипсометрии, КР-спектроскопии и фотоэлектронной поляризации) исследованы особенности пространственного (тангенциального) перераспределения скорости газового окисления сплава Fe–18Cr при электроконтактном наложении внешнего электрического поля

при вакууме  $2 \times 10^{-2}$  Торр в области активно-пассивного перехода, соответствующего экстремальной средней скорости роста оксида при данной степени вакуумирования.

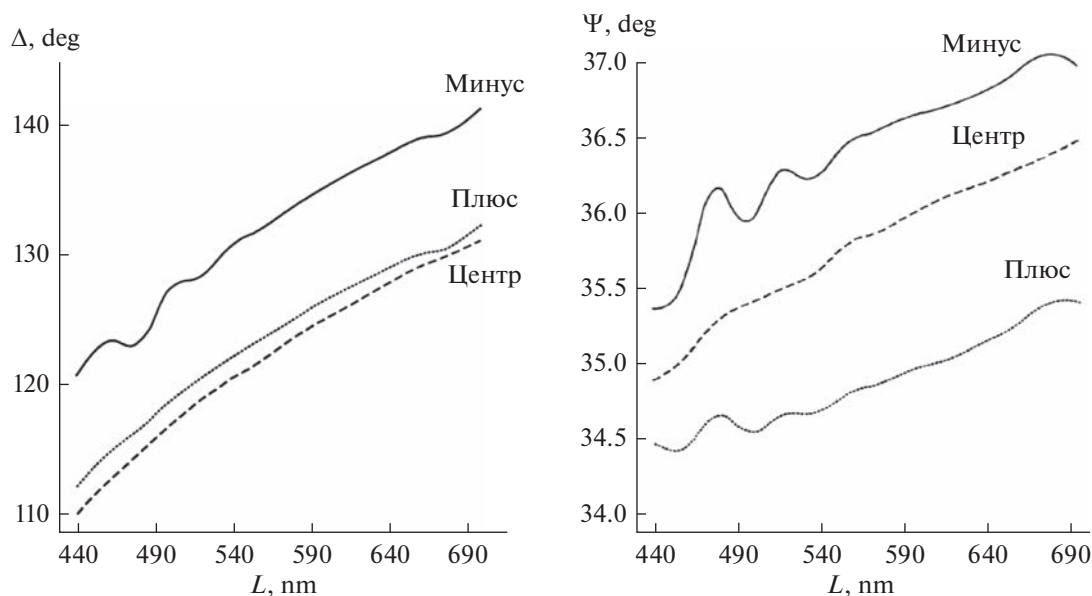
## ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве подложки для формирования гетероструктуры неоднородного металл-оксидного слоя использовали слой фольги из сплава на основе системы Fe–18Cr содержащего (%) 18.16 Cr, Fe (Bal). Для этого вырезали протяженные ленты одинакового размера длиной 500 мм шириной 10 мм, толщиной 0.1 мм, шлифовали, полировали, промывали дистиллированной водой, протравливали заданное время в 10%  $H_2SO_4$ , промывали повторно в дистиллированной воде и далее в спирте.

После подготовки образец обработанной фольги вносили в вакуумную камеру, снабженную печью сопротивления. На рис. 1 приведена схема эксперимента и электроконтактного наложения электрического поля. К противоположным концам образца подсоединяли электроды, подключенные к источнику напряжения. Для контроля температуры нагрева к образцу присоединяли микроконтактной сваркой термопары. Вакуумную камеру вакуумировали до заданного вакуума  $10^{-2}$  Торр и нагревали образец до 300°C. Средства откачки — безмасляные. Окисляли в этих условиях 1 ч, как при наложении поля, так и в отсутствии поля. После ток и печь отключали и после остывания до комнатной температуры, впусив в камеру воздух, образец извлекали и исследовали.

Исследования распределения толщины и состава оксидного слоя вдоль поверхности образца проводили методом спектральной эллипсометрии [7–9]. Для этого в качестве спектральной базы использовали волоконно-оптический спектрометр Avantes. В качестве поляризационно-оптической базы использовался эллипсометр Gaertner L-119. Угол падения излучения на образец 60°. Компонентный химический состав и толщину поверхностного оксида определяли методом моделирования [10, 11], априорно допуская его состав: полуторный оксид хрома  $Cr_2O_3$ , гематит  $Fe_2O_3$ , магнетит  $Fe_3O_4$ , хромит  $FeCr_2O_4$ , термодинамически обусловленные для выбранных условий оксидирования. Спектры оптических параметров данных оксидов брали из [12–14], сплава — определялись в контрольном эксперименте на исходном отожженном образце в приближении эффективной подложки [9].

Более детально фазовый состав неоднородной металл-оксидной пленки на поверхности сплавов как правило исследуется методами оптической и электронной спектроскопии [15–17]. В нашей ра-



**Рис. 2.** Спектры эллипсометрических параметров  $\Delta$  и  $\psi$  образцов сплава Fe–18Cr, окисленных при 570 К в течение 1 часа при наложении постоянного тока и степени вакуумирования 0.02 Торр; (а) отрицательный полюс, (б) середина, (в) положительный полюс.

боте состав контролировался с использованием зондовой спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) на модульном спектрометре Ava-Raman-532, снабженном волоконно-оптическим зондом AvaRaman-PRB-FC-532 с возможностью фокусировки возбуждающего излучения. Для этого пластину с закрепленными образцами размещали на микрометрический столик с возможностью фокусирования возбуждающего лазерного излучения Раман-спектрометра на выбранных участках образцов. Спектры регистрировали на длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 532$  нм и мощности лазера 10 мВт в области  $200\text{--}1600$  см $^{-1}$ . Идентификация фазового состава пленок велась сравнением полученных КР-спектров с известными и контрольными спектрами КР индивидуальных оксидов и КР-спектрами оксидных пленок.

Дефектность структуры окисла исследовали методом фотоэлектрической поляризации [18] в 0.1 н. р-ре NaOH, который выполнял роль прозрачного электроконтакта. При фотоэлектрических исследованиях использовали штатные ртутно-кварцевый источник освещения с фильтром и обтюратор эллипсометра Gaertner L-119. Величину и знак сигнала фотоэлектрической поляризации (фото-ЭДС), а отсюда тип проводимости оксида на окисированной стали связывали с концентрациями акцепторных и донорных дефектов поверхностного оксида.

Следуя рассмотрению Волькенштейна [19], сигнал фотоэлектрической поляризации  $E_{\text{ф}}$  (фото-ЭДС) для тонких оксидных слоев с толщиной меньше длины экранирования (что для нашего

случая железо-хромистых шпинелей с толщиной до 50–100 Å выполняется) имеет вид:

$$E_{\text{ф}} = 4\pi e^2 D(N_a - N_d), \quad (1)$$

где  $D$  – толщина оксидного слоя,  $N_a$  и  $N_d$  – поверхностные концентрации акцепторных и донорных дефектов в оксидном слое, т.е. катионных и анионных вакансий соответственно. В соответствии с уравнением (1) положительная и отрицательная фото-ЭДС отвечают  $p$ - и  $n$ -типу проводимости полупроводниковой оксидной пленки соответственно.

Поскольку сигнал фото-ЭДС от оксидного тонкого слоя пропорционален его толщине (формула (1)), для оценки характера изменения дефектности и проводимости по длине проводника, данные фото-ЭДС нормировались на толщину  $D$  оксидного слоя для соответствующей точки проводника.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены спектры эллипсометрических параметров  $\Delta(\lambda)$ ,  $\psi(\lambda)$  полученные на различных участках проводника: ближнем к положительной клемме источника (+), в середине проводника (+/–) и на участке проводника, ближнем к отрицательной клемме (–). Спектры использовались для расчетов общей толщины и состава неоднородного оксида.

На рис. 3 приведена общая толщина  $D$  и состав оксида  $T$ , образовавшегося на различных участках проводника. Минимальная скорость роста

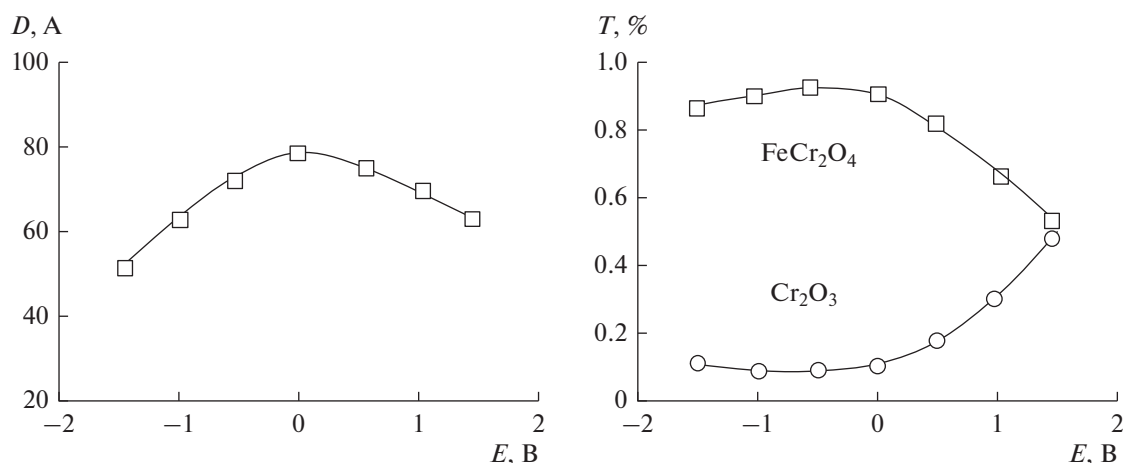


Рис. 3. Толщина  $D$  и фазовый состав  $T$  поверхностного оксида при окислении сплава Fe–18Cr (1 ч) при 570 К в вакууме 0.02 Торр при наложении тангенциального электрического поля в зависимости от потенциала  $E$  по длине проводника.

оксида наблюдается на отрицательном конце образца, а максимальная — в средней его части. На положительном конце образца оксид растет медленнее, чем в середине. Конец образца, подключенный к отрицательному полюсу, покрыт оксидом, состоящим в основном из железо-хромистой шпинели с небольшим количеством  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . По мере приближения к центрально-

му участку поверхностный оксид вырастает по толщине почти в 2 раза и обогащается окислами железа с большим количеством железо-хромистой шпинели  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . По мере приближения к положительному концу этот оксид падает по толщине и обогащается хромом с последующим выделением полуторной окиси хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Для более детального контроля фазового состава оксидных слоев в работе были исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) образца. На рис. 4 приведены спектры КР от различных участков образца.

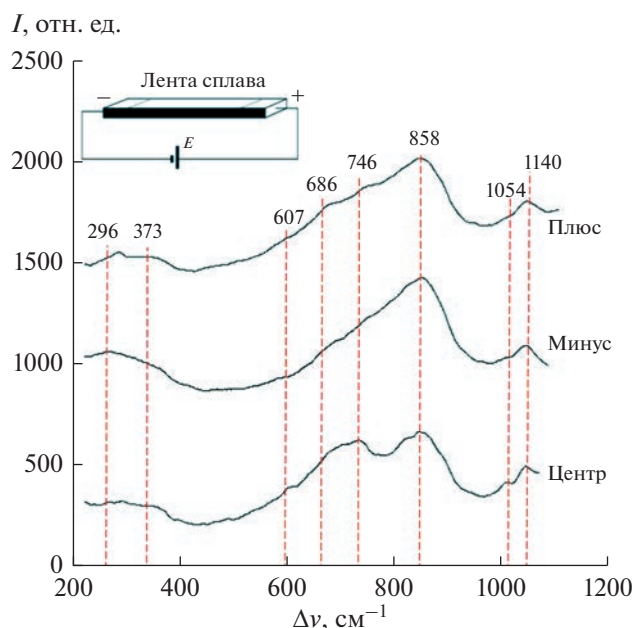
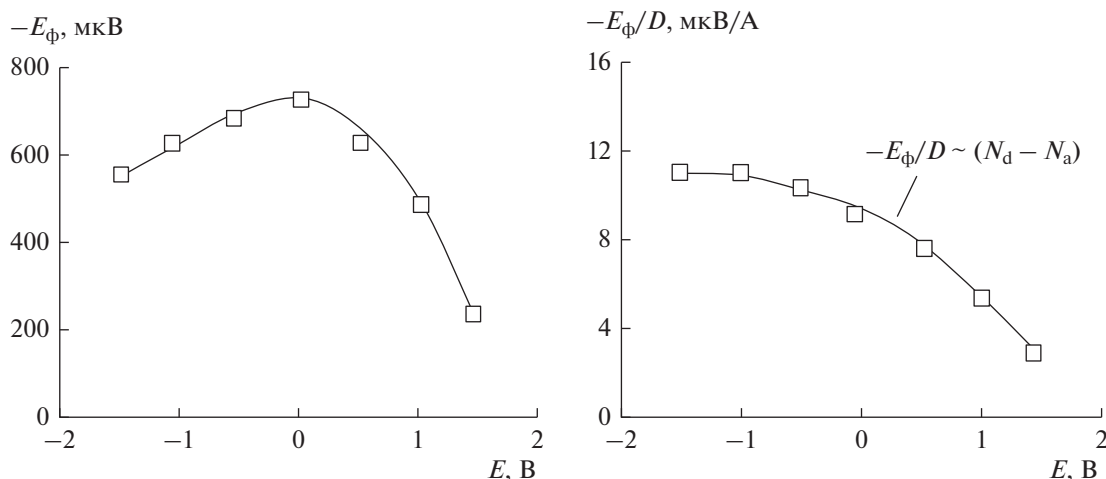


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния от окисированных образцов, полученное при электроконтактном окислении сплава Fe–18Cr, при температуре 300°C при степени вакуумирования 0.02 Торр на различных участках образца-проводника; числа на кривых — положения полос поглощения,  $\text{см}^{-1}$ .

Наблюдаемые в спектрах КР полосы в основном соответствуют оксидам железа, хрома и шпинелям [20–22]. Слабые полосы 296, 373  $\text{см}^{-1}$  в низкочастотной области спектра можно отнести к гематитовой фазе. Полосу 607  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к гематитовой фазе, а полосу 686  $\text{см}^{-1}$  — как к магнетитовой фазе, так и фазе хромита. Полоса 746  $\text{см}^{-1}$  характерна для фаз  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а широкая полоса 858  $\text{см}^{-1}$  ранее сопоставлялась с окисными фазами хрома в валентном состоянии Cr(III)/Cr(VI). Полосы 1054 и 1140  $\text{см}^{-1}$  относятся к фазам полуторной окиси хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), а широкая полоса 1360  $\text{см}^{-1}$  относится к фазе хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Спектры КР отрицательной и центральной зон проводника достаточно сходны и соответствуют наличию в оксиде фаз окислов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), а также  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Полосы окислов железа выражены гораздо слабее окислов хрома. При перемещении от отрицательного конца к центру по данным КР происходит некоторое усиление полосы 746  $\text{см}^{-1}$  и ослабление полосы 858  $\text{см}^{-1}$ . Такая комбинация может соответствовать росту содержания в оксиде окис-



**Рис. 5.** Структурные параметры (фото-ЭДС  $E_\phi$ ) поверхностного оксида при окислении сплава Fe–18Cr (1 ч) при 570 К в вакууме 0.02 Торр при наложении тангенциального электрического поля в зависимости от потенциала  $E$  по длине проводника;  $E_\phi/D$  – отнормированная по толщине фото-ЭДС;  $N_a$  и  $N_d$  – приповерхностные концентрации акцепторных и донорных дефектов в оксидном слое, т.е. катионных и анионных вакансий соответственно. Монотонное падение отнормированной по толщине отрицательной фото-ЭДС при приближении к положительному концу проводника может быть обусловлено либо монотонным ростом концентрации катионных вакансий ( $N_d$ ) – акцепторов электронов, либо падением концентрации анионных ( $N_a$ ) (в данном случае кислородных) вакансий – доноров электронов.

лов железа и падению содержания окисных фаз хрома в различном валентном состоянии [23–25]. В отдельном опыте наблюдался рост полосы хромита  $1360\text{ см}^{-1}$ , что, очевидно подтверждает данные рис. 3 о росте в центральной части проводника содержания фазы хромита, содержащей железо и хром в окисленном состоянии.

При перемещении к положительному концу проводника наблюдается ослабление полос окислов железа  $296$ ,  $373$ ,  $607\text{ см}^{-1}$ , сопровождаемое усилением полос  $858$  и  $1054\text{ см}^{-1}$ , что соответствует увеличению в оксидном слое на положительном конце содержания полупроводниковой окиси хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Очевидно при достижении предельной концентрации хрома в структуре хромита на положительном конце проводника на границе раздела металл–оксид происходит выделение полупроводниковой окиси хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в виде индивидуальной фазы.

Полученные результаты позволяют заключить, что скорость окисления и состав оксида вдоль него меняются в связи с перераспределением компонентов в металлической и оксидной фазах. В металле подобный электроперенос рассмотрен в предыдущей статье [7]. Как известно согласно знаку своего эффективного заряда [28, 29], атомы металла при достаточно высокой плотности тока переносятся им так, что на одном конце проводника в решетке металла накапливаются вакансии, а на другом конце растет масса металла.

Что касается оксидной фазы, то катионные вакансии являются основными дефектами в магнетите и шпинели, вовлекаемыми в процесс массо-

переноса при окислении железа и его сплава с хромом [27, 30, 31]. При подаче разности потенциалов на проводник она подается и на поверхностный оксид вдоль проводника. При этом, очевидно, должно произойти связанное с приложенным полем тангенциальное перераспределение концентрации токоносителей и вакансий вдоль поверхности проводника.

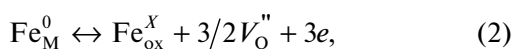
Результаты структурных исследований качественно подтверждают данный вывод. Как видно (рис. 5), после нормировки на толщину, данные по дефектности ( $E_\phi/D$ ) проявляют уже не экстремальный, а монотонный характер. Кривая фото-ЭДС окисленного сплава Fe–18Cr целиком лежит в отрицательной области, что согласно соотношению (1) говорит об  $n$ -типе проводимости поверхностных оксидов при всех исследованных температурах окисления. Иначе говоря, в этих оксидах доминируют дефекты донорного типа (недостаток кислорода). При температуре ниже  $300^\circ\text{C}$  отрицательная фото-ЭДС, а значит, и отклонение от стехиометрии, как правило невелики. Согласно теории метода [18] стремление отрицательной фото-ЭДС к нулю на положительном конце проводника означает, что образующаяся оксидная структура стремится к максимальному упорядочению и имеет минимальную концентрацию кислородных вакансий.

Таким образом электроактивирование сплава Fe–18Cr тангенциальным полем ведет к падению отрицательной фото-ЭДС образовавшегося поверхностного оксида при перемещении от отрицательного к положительному электроду (рис. 5).

Учитывая  $n$ -тип проводимости оксида (фотоотклик отрицательного знака), согласно формуле (1), монотонное падение от нормированной по толщине отрицательной фото-ЭДС при приближении к положительному концу проводника может быть обусловлен либо монотонным ростом концентрации катионных вакансий — акцепторов электронов, либо падением концентрации анионных (в данном случае кислородных) вакансий — доноров электронов.

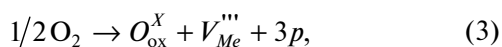
Тангенциальное перераспределение концентрации токоносителей и вакансий вдоль проводника очевидно тесно связано с процессами формирования вакансий.

Зарождение вакансий в оксиде при его формировании происходит, как правило, на границах раздела фаз. На внутренней межфазной границе металл/оксид образуются анионные вакансии по квазихимической реакции:



где  $\text{Fe}_{\text{ox}}^x$  — трехвалентный ион железа в металлической подрешетке оксида;  $e = \text{Fe}^{2+}$  — ион-дефект, или электрон, захваченный на  $d$ -уровень  $\text{Fe}^{3+}$ -иона из зоны проводимости оксида;  $V_O''$  — кислородная вакансия в кислородной подрешетке оксида. Кислородные вакансии проявляют донорный характер.

На внешней межфазной границе оксида возможно протекание сопряженной реакции (3):



где  $\text{O}_{\text{ox}}^x$  — анион кислорода в кислородной подрешетке оксида;  $V_{\text{Me}}'''$  — катионная вакансия трехвалентного иона металла в решетке оксида;  $p$  — дырка, образующаяся по условию электронейтральности кристаллической решетки оксида.

При перемещении от положительного к отрицательному электроду наблюдается рост отрицательной фото-ЭДС, связанный очевидно (уравнение (1)) с ростом концентрации кислородных вакансий. При этом процесс (2) начинает доминировать: увеличивается концентрация кислородных вакансий и электронов в оксидной фазе, что ведет к увеличению реакционной способности окисленной поверхности сплава и улучшению транспортных свойств оксида. Повышение концентрации кислородных вакансий, т.е. увеличение кислородной нестехиометрии от положительного к отрицательному электроду свидетельствует также о росте преимущественно катионного (относительно стехиометрии) массопереноса в оксиде [18].

Снижение концентрации кислородных вакансий и упорядочение твердого раствора на поло-

жительном электроде приводит к уменьшению отрицательного сигнала фото-ЭДС. Согласно теории метода [18] стремление отрицательной фото-ЭДС к нулю означает, что образующаяся на положительном конце проводника оксидная структура стремится к максимальному упорядочению и имеет минимальную концентрацию дефектов. Все это приводит к максимальной запасиванности металла на положительном электроде.

Ранее в [7] было показано, что после печного оксидирования поверхность неоднородна и оксид имеет многослойную структуру, что отражает исходную микроструктуру прокатанной ленты сплава. Для отрицательного конца и середины проводника внутренние слои оксидного слоя состоят из фазы шпинели, над которой наблюдаются островковые слои гематита, что является характерным для относительно низкотемпературного оксидирования стали [32]. Металлографическая микроскопия показала, что оксид на участке от отрицательно конца до середины проводника неоднороден, что очевидно связано с увеличенной реакционной способностью окисленной поверхности сплава и улучшению транспортных свойств оксида при повышенной концентрации кислородных вакансий. При переходе к положительному концу проводника оксидный слой становится более однородным, тонким, насыщенным оксидами хрома, что, очевидно, связано с максимальной запассивированностью металла на положительном электроде (минимальная толщина оксида, максимальное упорядочение структуры, минимальная концентрация кислородных вакансий). Очевидно, зарегистрированное торможение скорости окисления при перемещении от середины проводника к положительному концу (рис. 3) может быть связаны с формированием сплошного высокоомного подслоя полукислого оксида хрома на границе металл—оксид, что соответствует данным фазового анализа оксида, данным Раман-спектроскопии.

Очевидно, при перемещении от середины проводника к положительному контакту при зарегистрированном росте содержания хрома в оксиде, достигается граница устойчивости твердого раствора хрома в матричной оксидной фазе. Дальнейшее увеличение содержания хрома в матрице приводит к выделению окиси хрома в виде индивидуальной фазы на положительном конце проводника в соответствии с полученными в работе данными Раман-спектроскопии и спектральной эллипсометрии. Границе устойчивости твердого раствора хрома в матричной оксидной фазе очевидно соответствует максимум эллипсометрической толщины оксида: как известно, границам устойчивости фаз отвечает максимум их реакционной способности.

Таким образом при перемещении от отрицательного к положительному электроду имеют место два выраженных, но связанных эффекта: Падение концентрации кислородных вакансий вдоль оксида сопровождается изменением скорости окисления и ростом содержания хрома в оксиде.

## ВЫВОДЫ

1. Электроконтактное наложение на окисляющийся проводник тангенциального электрического поля позволяет управлять типом проводимости, продольным (вдоль поверхности) градиентом дефектности и фазовым составом получаемых металл-оксидных слоев и гетероструктур.

2. Методами спектральной эллипсометрии, Раман-спектроскопии и фотоэлектронной поляризации исследованы особенности низкотемпературного (300°C) газового окисления сплава Fe—18Cr при электроконтактном наложении на окисляющийся проводник тангенциального электрического поля. Зарегистрировано сильное активирующее действие внешнего электрического поля в области степени вакуумирования (0.02 Торр). Оно проявляется в неравномерных по длине проводника росте толщины, химического состава и дефектности поверхностного оксида.

3. При смещении от отрицательного к положительному контакту наблюдается падение концентрации кислородных вакансий, упорядочение структуры, обогащение оксидного слоя хромом с ростом содержания оксидов хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на границе металл-оксид. Все это приводит максимальной пассивированности металла на положительном электроде.

4. Особенностью электроконтактного оксидирования сплава Fe—18Cr является падение содержания в оксиде хромита и сопряженное выделение полуторной окиси хрома на положительном конце проводника, что связано с интенсификацией анодной реакции выхода катионов хрома из электродиффузионной зоны сплава в матрицу оксида и последующей интеркаляцией в структуру железо-хромистой шпинели  $\text{Fe}(\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ . При достижении предельной концентрации хрома в структуре шпинели, на границе раздела металл-оксид происходит выделение полуторной окиси хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в виде индивидуальной фазы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окисление металлов / Под ред. Бенара Ж. М.: Металлургия, 1968. Т. 2. 448 с.
2. Rahmel A., Schenk W. Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen. Weinheim, Chemie 1977. P. 214.
3. Shibagaki S., Koga A., Shirakawa Y. et al. // Thin Solid Films. 1997. V. 303. P. 101–106.

4. Haiduga M., Kucera J. // Korore Mater. 1986. V. 24. № 6. P. 666.
5. Whittle P.D., Wood G.C. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. № 2. P. 133.
6. Ettabirov M., Dupre B., Gleitzer C. // Reactivity of Solids. 1986. V. 1. P. 329.
7. Kotenev V.A., Vysotskii V.V., Averin A.A., Tsivadze A.Yu. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. vol. 52. P. 454–461.
8. Kotenev V.A., Tsivadze A.Yu. // Measurement Techniques. 2014. V. 56. P. 10.
9. Azzam R., Bashara N. Ellipsometry and Polarized Light. M.: Mir, 1981.
10. Kotenev V.A. // Proc. SPIE. 1992. V. 1843. P. 259.
11. Котенев В.А. // Защита металлов. 1997. Т. 33. С. 270.
12. Tanaka T. // Jap. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. P. 1043.
13. Idczak E., Oleszkiewicz E. // Thin Solid Films. 1981. V. 77. P. 301.
14. Винчелл А.Н., Винчелл Г.В. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. С. 98.
15. Методы анализа поверхностей / Под ред. Зандерны А.Н. М.: Мир, 1979. С. 31.
16. Jensen C.P., Mitchell D.F., Graham M.J. // Corros. Sci. 1982. V. 22. № 12. P. 1125.
17. Allen G.C., Dyke J.M., Harris S.J., Morrist A. // Oxidation of Metals. 1988. V. 29. № 5/6. P. 391–408.
18. Oshe E.K. Soviet Science Review. Amsterdam. Harwood Academic Publishers GmbH, 1987. B. Chem. 8. P. 219.
19. Волькенштейн Ф.Ф., Малахов В.В. // ЖФХ. 1975. Т. 49. № 12. С. 3157.
20. Cvelbar U., Chen Z., Sunkara M.K., Mozetic M. // Small. 2008. V. 4. P. 1610.
21. McCarty K.F., Boehme D.R. // J. Solid State Chemistry. 1989. V. 79. P. 19.
22. Ningshen S., Kamachi Mudali U., Ramya S., Baldev R. // Corrosion Sci. 2011. V. 53. P. 64.
23. Maslar J.E., Hurst W.S., Bowers Jr. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 2532.
24. Maslar J.E., Hurst W.S., Bowers Jr. et al. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 180. P. 102.
25. Kim J.H., Hwang I.S. // Nuclear Engineering and Design. 2005. V. 235. P. 1029.
26. Lloyd C.O., Sanders S.R.J., Kent B., Fyrsey A. // Corrosion Sci. 1977. V. 15. P. 269.
27. Кофсмад П. П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
28. Lloyd J.R. // Semicond. Sci. Technol. 1997. V. 4. P. 1177.
29. д. Эрль Ф., Розенберг Р. / Электромиграция в тонких пленках. / В сб.: Физика тонких пленок. М.: Мир, 1977. 299 с.
30. Варшавский М.В., Пащенко В.П., Мень А.Н., Сунцов Н.В., Милославский А.Г. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. М.: Наука, 1988. 244 с.
31. Нестехиометрические соединения / Под ред. Манделькорна Л. М.: Химия, 1971, 608 с.
32. Tjong S.C. // Materials Characterization. 1991. V. 26. P. 29.