

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ОКСИДОВ МЕТАЛЛА ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ ИНИЦИИРУЕМЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ ЭНДОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А.В. Рогачёв¹, В.А. Емельянов², Лю Имин¹, М.А. Ярмоленко¹, А.С. Руденков¹

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²ОАО «Интеграл», Минск

FEATURES OF THE FORMATION OF COATINGS OF METAL OXIDES FROM THE ACTIVE GAS PHASE UNDER CONDITIONS OF ELECTRON-INITIATED ENDOTHERMIC PROCESSES

A.V. Rogachev¹, V.A. Emelyanov², Liu Yiming¹, M.A. Yarmolenko¹, A.S. Rudenkov¹

¹F. Scorina Gomel State University

²JSC "Integral", Minsk

Установлены особенности инициируемых низкоэнергетичным потоком электронов физико-химических процессов между компонентами мишени на основе нитратов металлов, металлов, их влияние на кинетику образования летучих продуктов, химический состав и структуру осаждающихся покрытий. При воздействии электронов на смесь нитрата алюминия и дисперсного алюминия установлено формирование покрытий оксида цинка, содержащих наностержни цинка. Воздействие потока электронов на механическую смесь порошков нитрата железа и дисперсного алюминия сопровождается взрывным испарением мишени и на поверхности покрытия, содержащего оксиды и наночастицы металла, фиксируется большое количество микрокапельных образований, осаждаемых на заключительном этапе протекания экзотермических реакций в поверхностных слоях мишени.

Ключевые слова: металл, оксид, нитрат, наностержни, наночастицы.

The features of physicochemical processes initiated by the low-energy electron flow between the components of the target based on nitrates of metals and metals, their influence on the kinetics of the formation of volatile products, the chemical composition and structure of the deposited coatings are established. When electrons act on a mixture of aluminum nitrate and dispersed aluminum, zinc oxide coatings containing zinc nanorods are formed. The impact of the electron flow on a mechanical mixture of powders of iron nitrate and dispersed aluminum is accompanied by explosive evaporation of the target, and a large number of microdroplet formations deposited at the final stage of exothermic reactions in the surface layers of the target are fixed on the surface of the coating containing oxides and metal nanoparticles.

Keywords: metal, oxide, nitrate, nanorods, nanoparticles.

Введение

Поиск новых технологических способов осаждения композиционных металлсодержащих покрытий является актуальной задачей физики и технологии тонкопленочных систем. В последние годы активное развитие получили плазмохимические методы осаждения полимерных покрытий и модифицирования поверхности, в основе которых лежат процессы создания активной газовой фазы, содержащей способные к полимеризации молекулярные фрагменты. Методы характеризуются высокой эффективностью, позволяют осуществлять синтез сложных тонкопленочных систем, формирование которых другими методами невозможно или требует реализации многостадийного технологически сложного процесса нанесения. Так, при использовании потока электронов для генерации газовой фазы в [1]–[4] сформированы полимер-полимерные, металл-полимерные, полимер-оксидные системы, характеризующиеся высокими механическими, физико-химическими свойствами. При этом поток

электронов при его воздействии на материал мишени оказывает сложное комплексное влияние на протекающие процессы. Помимо теплового воздействия на мишень, приводящего к диссоциации сложных соединений, их испарения или диспергирования, возможна радиационная активация химических процессов, синтез новых соединений, которые, находясь на поверхности мишени, изменяют условия генерации газовой фазы, ее состав и активность. Наиболее значимое влияние эти процессы оказывают при воздействии на мишени, содержащие сложные органические, в том числе и высокомолекулярные, или неорганические соединения. Отметим, что при воздействии электронов на полимерную мишень образуется поток вторичных электронов, которые также оказывают инициирующее влияние на продукты диспергирования в газовой фазе [5].

Основной задачей настоящей работы является установление влияния экзотермических процессов, протекающих под воздействием низкоэнергетичного потока электронов в вакууме на

механические смеси на основе нитрата металлов и алюминия, на кинетику образования летучих продуктов, состав и структуру образующихся слоев.

1 Методика эксперимента

Покрытия осаждали из газовой фазы, генерируемой воздействием на исходную мишень потока электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см² [6]. Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве материала мишени использовали порошки девятиводного нитрата железа (III) (Fe(NO₃)₃·9H₂O), алюминиевой пудры. Мишени изготавливались в процессе тщательного смешения различных порошков в агатовой ступке.

Подложками при осаждении слоев служили кварцевые пластины (при проведении спектроскопических измерений в ультрафиолетовой и видимой областях), пластины NaCl (при проведении ИК спектроскопических исследований), пластины монокристалла кремния (при проведении АСМ и РЭМ исследований). Температура подложки при осаждении соответствовала 25° С.

Отжиг сформированных покрытий осуществляли на воздухе при температуре 250° С в течение 60 минут. В ряде случаев отжиг осуществляли при 500° С.

ИК спектроскопические исследования проводили на ИК Фурье спектрофотометре Vertex-37 (Bruker).

УФ-Вид спектроскопические исследования проводили с помощью спектрофотометра Cary-50 (Varian). Значение ширины запрещенной зоны устанавливали по методике, использованной в [6], на основании анализа оптических спектров поглощения.

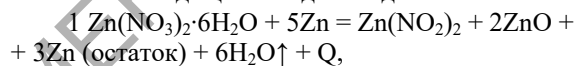
Исследование морфологии, распределения химических элементов по поверхности тонких покрытий осуществляли с помощью электронного микроскопа (SEM, Quanta200F) с EDAX микроанализом.

Значение ширины запрещенной зоны устанавливали по методике, приведенной в [7], на основании анализа оптических спектров поглощения.

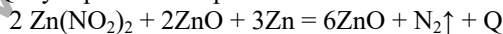
2 Результаты и их обсуждение

На первом этапе определены особенности электронного диспергирования мишени, содержащей дисперсный цинк и нитрат цинка. Установлено, что использование такой мишени позволяет формировать сплошные покрытия на основе оксида цинка. Межплоскостное расстояние покрытия, нанесенного с использованием составной мишени, составляет 0,281 нм, что находится в хорошем соответствии для ZnO (1010) [8].

Воздействие потока электронов на мишень сопровождается ослепительно белым свечением, указывающим на высокую температуру в зоне воздействия электронов. В качестве основной причины формирования тонкого покрытия ZnO был выявлен процесс сублимации оксида цинка. Отметим, что температура возгонки ZnO составляет 1800° С и ее невозможно достичь в зоне диспергирования, используя низкоэнергетичный поток электронов, а также за счет энергии разложения нитрата (эндотермическая реакция). Помимо отмеченного ослепительно белого свечения в зоне диспергирования, на высокую температуру указывало наличие в осаждаемом тонком слое металлических наностержней цинка. Как известно, температура плавления цинка превышает 400° С. Таким образом, в зоне воздействия электронов на мишень достигается высокая температура, обусловленная протеканием иницируемых терморadiационным электронно-лучевым воздействием экзотермических реакций между компонентами мишени. Проведенный анализ показывает, что наиболее вероятным является протекание химических процессов с образованием оксида цинка в две стадии:



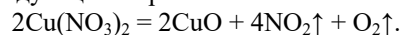
где Q – умеренный нагрев.



где Q – интенсивный нагрев.

В дальнейшем были рассмотрены особенности электронно-лучевого диспергирования нитратов меди и железа. Установлено, что процесс водных солей характеризуется наличием двух характерных периодов. Первый – плавление соли в кристаллизационной воде с последующим отщеплением молекул воды от соли. В вакуумной камере процесс отрыва молекул воды сопровождается монотонным увеличением давления в вакуумной камере без каких-либо заметных изменений в показаниях кварцевого измерителя толщины. Второй – интенсивное образование газовой фазы продуктами терморadiационного разложения солей металлов. По данным ИК спектроскопического анализа газовую фазу во второй период электронно-лучевого диспергирования нитратов образуют молекулы соли, интенсивно испаряющиеся потоком электронов.

Нагрев сформированного покрытия на основе нитрата меди сопровождается формированием покрытия на основе оксида меди. Результат ожидаем, так как реакция термической деструкции безводного нитрата меди может быть записана следующим образом:



Электронно-лучевое диспергирование девятиводного нитрата железа (III) имеет особенности. Воздействие потока электронов на соль сопровождается плавлением соли в кристаллизационной воде и интенсивным переходом ее в

газовую фазу. В отличие от нитрата цинка на поздней стадии электронно-лучевого воздействия на порошок $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ появление интенсивного плазменного свечения зафиксировано не было. ИК спектр сформированного покрытия совпадает с ИК спектром исходного порошка соли железа. Отжиг сформированных покрытий сопровождается разложением соли с образованием оксида железа. Ширина запрещенной зоны (E_g) для Fe_2O_3 , определенная экстраполяцией зависимости $(Dh\nu)^2$ от энергии фотона, составляет 2,2–2,4 эВ (рисунок 2.1).

Для наночастиц Fe_2O_3 величина E_g может существенно превышать указанный интервал значений [9]–[11]. Так, в работе [9] рассмотрено влияние отжига на размер наночастиц Fe_2O_3 и значения ширины запрещенной зоны. Отмечено, что по мере укрупнения частиц Fe_2O_3 , происходящего при увеличении температуры отжига, энергии электронных переходов приближаются по величине к известному для объемного материала значению 2,2 эВ: происходит уменьшение ширины запрещенной зоны от 3,51 до 2,76 эВ. Таким образом, одной из причин уменьшения E_g покрытий на основе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с увеличением температуры отжига может являться увеличение размера наночастиц оксида железа.

Как и в случае с нитратом цинка, для устранения или снижения влияния плавления соли предложено использовать механическую смесь порошков нитрата железа и алюминиевой пудры. Отмечено, что предварительное тщательное смешение соли и алюминиевой пудры позволяет заметно нивелировать процесс плавления соли. Это связано с протеканием химических взаимодействий между компонентами на стадии смешения. Косвенно на это указывает тот факт, что при смешении смесь порошков приобретает коричневый оттенок, обусловленный образованием оксида железа.

Терморadiационное воздействие потока электронов должно сопровождаться разложением нитрата до оксида с образованием высокодисперсной смеси оксида железа и алюминия. При этом выделяющееся в результате реакции тепло будет ответственно за интенсивное образование газофазного потока продуктов диспергирования.

Однако предварительные исследования электронно-лучевого диспергирования смеси соли и алюминия показали отсутствие экзотермических реакций. Среди основных причин можно выделить низкую энергию потока электронов и недостаточно хороший механический контакт между компонентами мишени. Отсутствие контакта в условиях вакуума препятствует химическому взаимодействию между солью и алюминиевой пудрой. Следует отметить, что в алюминиевой пудре алюминий защищен от взаимодействия с окружающей средой жировыми добавками. Таким образом, для протекания химических взаимодействий между солью и алюминием необходимо добиться хорошего механического контакта и разрушить защитную пленку. Разрушение жировой пленки легко осуществляется под действием низкоэнергетичного потока электронов. Хорошего механического контакта добивались тщательным перемешиванием компонентов мишени в диэтиловом эфире.

Непродолжительное воздействие потока электронов в вакууме на таким образом подготовленную механическую смесь инициирует бурную химическую реакцию, результатом которой является взрывное испарение материала мишени.

Установлены особенности морфологии осаждаемых покрытий и их химический состав. На рисунке 2.2 представлены ИК спектры покрытий на основе нитрата железа и алюминиевой пудры, сформированные в результате реализации подобного взаимодействия.

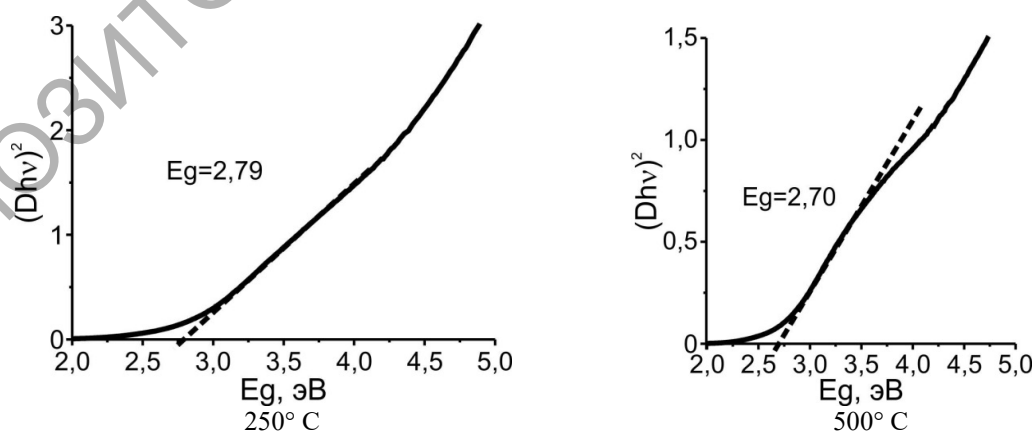


Рисунок 2.1 – Зависимость $(Dh\nu)^2$ от энергии фотона для покрытий на основе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, отожженных при 250° С и 500° С

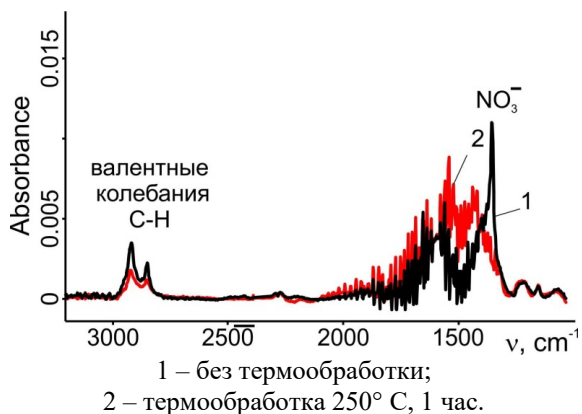


Рисунок 2.2 – ИК спектры покрытий на основе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и алюминиевой пудры

В спектре фиксируются слабозаметные полосы поглощения, обусловленные присутствием в тонком слое C–H и NO_3 групп [12]. Таким образом, высокая температура реакции и взрывной ее характер инициируют быстрое разложение соли. В формируемом потоке образующихся продуктов реакции практически отсутствует неразложившаяся соль. Термическая обработка покрытия сопровождается полным разложением нитрата железа (рисунок 2.2).

На рисунке 2.3 представлены результаты РЭМ исследований покрытий, сформированных в условиях протекания экзотермического взаимодействия между нитратом железа и алюминием.

На поверхности сформированного слоя присутствует большое количество микрокапель, указывающих на взрывной характер нанесения (рисунок 2.3, а). При этом само покрытие является сплошным и бездефектным (рисунок 2.3, б). Образование капель происходит на заключительном этапе экзотермического взаимодействия в мишени. Химический анализ различных микрокапель показывает высокое содержание в них алюминия, при этом нижний бездефектный слой (анализ производился в различных точках) характеризуется высоким содержанием железа (таблица 2.1).

Анализ химического состава тонкого слоя указывает на неполное окисление металла; в покрытии наряду с оксидами железа и алюминия присутствует наночастицы металла.

Выводы

Рассмотрены особенности электронно-лучевого диспергирования механических смесей на основе нитрата алюминия, меди, железа и дисперсного алюминия. При воздействии низкоэнергетичных электронов на смесь нитрата алюминия и дисперсного алюминия установлено формирование покрытий оксида цинка, содержащих наностержни цинка, что свидетельствует о значительном влиянии экзотермических реакций между компонентами мишени на образование летучих продуктов и химический состав осаждаемых покрытий. Отмечено, что воздействие потока электронов на механическую смесь

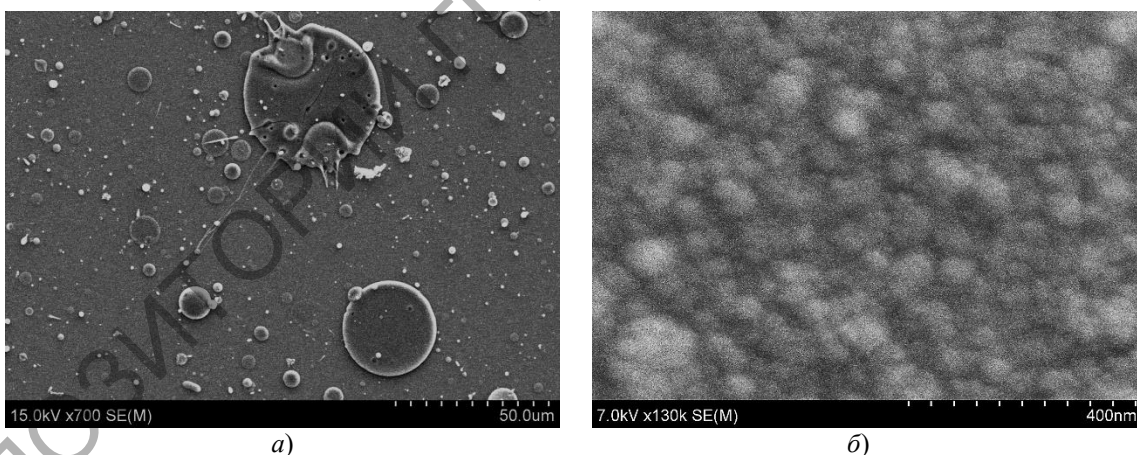


Рисунок 2.3 – Результаты РЭМ исследований покрытий на основе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и алюминиевой пудры

Таблица 2.1 – Химический состав тонкого слоя

Анализируемый объект	Fe	Al	O	N
	ат. %			
микрокапля 1	22,05	30,57	47,38	0,00
микрокапля 2	11,62	35,78	52,60	0,00
микрокапля 3	1,36	41,01	57,63	0,00
нижний сплошной слой	50,21	21,96	27,83	0,00

порошков нитрата железа и дисперсного алюминия сопровождается взрывным испарением мишени. На поверхности тонкого слоя фиксируется большое количество микрокапельных образований, осаждаемых на заключительном этапе экзотермического взаимодействия в мишени. Химический анализ нижнего бездефектного слоя показал высокое содержание железа (более 50 ат. %), формирование покрытия, содержащего оксиды и наночастицы металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганнесен, Е.В. Физико-химические основы получения оксидов металлов термоллизом оксалатов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01 / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2006. – 18 с.

2. Термическая устойчивость и химические превращения оксалатов / А.В. Шкарин, Г.М. Жаброва, Н.Д. Топор, М.Я. Кушнарёв // Известия Томского института им. С.М. Кирова. – 1969. – Т. 199. – С. 105–111.

3. Ярмоленко, М.А. Плазмохимическое модифицирование уплотнительных резинотехнических изделий на основе бутадиен-нитрильного каучука: структура и антифрикционные свойства поверхностных слоев: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01, 05.17.06 / ИММС НАНБ. – Гомель, 2006. – 24 с.

4. Колесников, В.Н. Формы углерода, образующегося при термоллизе формиатов металлов подгруппы железа / В.Н. Колесников // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2011. – № 976. – Вип. 20 (43). – С. 247–253.

5. Микро- и нанокмпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачёв, П.А. Лучников, А.В. Рогачёв, Джанг Сянь Хун. – М.: Радиотехника, 2016. – 424 с.

6. *Chemical composition, morphology and optical properties of zinc sulfide coatings deposited by*

low-energy electron beam evaporation / A.V. Raghachev [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 303. – P. 23–29.

7. Barman, B. Luminescence properties of ZnS quantum dots embedded in polymer matrix / B. Barman, K.C. Sarma // *Chalcogenide Letters*. – 2011. – Vol. 8, № 3. – P. 171–176.

8. *Investigation of structural properties of electron-beam deposition of zinc oxide coatings doped with copper* / Jinguo Sun [et al.] // *Surfaces and Interfaces*. – 2017. – Vol. 6. – P. 24–32.

9. *Оптические свойства наночастиц γ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* / М.В. Харламова, Н.А. Саполетова, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин // *Письма в ЖТФ*. – 2008. – Т. 34. – Вып. 7. – С. 36–43.

10. Гутник, В.А. Влияние салициловой кислоты на свойства пленок Fe_2O_3 , полученных из пленкообразующего раствора на основе хлорида железа (III) / В.А. Гутник, О.С. Халипова, С.А. Кузнецова // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. – 2015. – № 2. – С. 76–86.

11. Patil, U.V. Impedimetric humidity sensor based on α - Fe_2O_3 nanoparticles / U.V. Patil, C.S. Rout, D.J. Late // *Advanced Device Materials*. – 2015. – Vol. 3. – P. 88–92.

12. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант. – М.: Химия, 1972. – 472 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 2.4.04 «Разработка физико-химических основ методов активации процессов генерации газовой фазы с использованием экзотермически и эндотермически реагирующих химических веществ».

Поступила в редакцию 17.06.2020.