

УДК 541.64

## РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЛЕГИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.А. Рогачёв<sup>1</sup>, Имин Лю<sup>2</sup>, М.А. Ярмоленко<sup>2</sup>, Лихун Гао<sup>3</sup>, Чжуа Ма<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии новых материалов Национальной Академии Наук Беларуси, Минск

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

<sup>3</sup>Пекинский технологический институт

## RADIATION RESISTANCE OF METAL-ALLOYED ORGANOSILICON COATINGS DEPOSITED FROM THE GAS PHASE

A.A. Rogachev<sup>1</sup>, Yiming Liu<sup>2</sup>, M.A. Yarmolenko<sup>2</sup>, Lihong Gao<sup>3</sup>, Zhuang Ma<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

<sup>2</sup>Francisk Skorina Gomel State University

<sup>3</sup>Beijing Institute of Technology

Определены молекулярная структура, морфология и радиационная стойкость кремнийорганических покрытий, легированных оксидами меди или вольфрама. Покрытия формировались из летучих продуктов электроннолучевого диспергирования механической смеси кремнийорганической смолы и соединений металлов. Показано, что медь- и вольфрам-содержащие кремнийорганические покрытия характеризуются значительно более низким содержанием метильных фрагментов. Влияние оксида вольфрама проявляется также в снижении содержания шитых фрагментов в молекулярной структуре покрытия. Однокомпонентные и легированные металлами кремнийорганические слои являются высокодисперсными и бездефектными. Длительное воздействие УФ излучения не вызывает заметных изменений в их морфологии и молекулярной структуре.

**Ключевые слова:** нанокмпозиционные покрытия, кремнийорганические покрытия, ацетат меди, оксид вольфрама, электроннолучевое осаждение.

The molecular structure, morphology, and radiation resistance of organosilicon coatings doped with copper or tungsten oxides have been determined. The coatings were formed from volatile products of electron beam dispersion of organosilicon resin and metal compounds mechanical mixtures. The copper- and tungsten-containing organosilicon coatings are characterized by a significantly lower content of methyl fragments. The effect of tungsten oxide is manifested in a decrease in the content of crosslinked fragments in the molecular structure of the coating. One-component and metal-doped organosilicon layers are highly dispersed and defect-free. Prolonged exposure to UV radiation does not cause noticeable changes in their morphology and molecular structure.

**Keywords:** nanocomposite coatings, organosilicon coatings, copper acetate, tungsten oxide, electron beam deposition.

### Введение

Известно, что воздействие на поверхность частиц высоких энергий сопровождается протеканием в твердых телах различных физико-химических процессов, что может привести к значительным микро- и макроструктурным повреждениям. При этом характер изменений зависит в значительной степени от условий и режимов воздействия, природы обрабатываемых материалов. Структурные повреждения металлов в основном связаны с образованием, перераспределением и взаимодействием точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов), кластеров вакансий, линейных дислокаций, радиационно-индуцированных сегментов дислокаций и т. д. [1]–[3]. Облучение полимерных материалов быстрыми тяжелыми ионами, коротковолновым излучением приводит к значительным изменениям в их химической структуре и физических свойствах. Такое воздействие может инициировать образование новых химических связей и их

разрыв, прививку макромолекул, рекристаллизацию, аморфизацию, окисление и другие процессы. Известно, что наличие ароматических колец в полимерной цепи оказывает сильное стабилизирующее влияние на радиационно-индуцированную сшивку или разложение за счет резонансных энергетических механизмов, а полимеры, содержащие в составе макромолекул ароматические функциональные группы, проявляют более высокую радиационную устойчивость [4]. Формирование нанокмпозиционных систем на основе данных полимеров, наполнение их наноструктурами (W, Mo, Zn, B, Si и др.) является перспективным технологическим направлением повышения радиационной стойкости данных материалов. Выбор при этом метода осаждения таких покрытий их газовой фазы обеспечивает высокую однородность состава, не накладывает ограничения на состав и природу вводимых наполнителей [5].

Основной целью настоящей работы является установление закономерностей формирования нанокomпозиционных покрытий на основе кремнийорганических полимеров и оксидов меди, вольфрама, деградации их структуры и свойств при воздействии на них ионизирующего излучения.

### 1 Методики формирования кремнийорганических покрытий, исследования их молекулярной структуры, морфологии и свойств

Кремнийорганические покрытия осаждали из летучих продуктов, генерируемых воздействием на порошок кремнийорганической смолы К-42 (олигометилфенилсилоксан) потока низкоэнергетических электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А / см<sup>2</sup> [6]. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло  $\approx 4 \cdot 10^{-3}$  Па и в процессе осаждения не превышало 10<sup>-1</sup> Па.

Температура подложек при осаждении тонких слоев соответствовала комнатной (25° С). Толщина покрытий контролировалась непосредственно при осаждении с помощью кварцевого измерителя толщины и не превышала 1 мкм. В работе сравнительному анализу подвергались только покрытия с одинаковым значением эффективной толщины.

С целью активационной обработки летучих продуктов электроннолучевое диспергирование осуществляли в условиях горения в вакуумной камере электрического разряда: 1500 В, 20 мА.

Легирование покрытий оксидом меди проводилось путем введения в состав диспергируемой мишени ацетата меди. В зоне воздействия потока электронов, в газовой фазе, при термообработке нанесенного покрытия ацетат меди разлагался с образованием оксида. Введение в состав покрытия оксида вольфрама достигалось путем диспергирования в механические смеси порошков кремнийорганической смолы и оксида

вольфрама (VI) в различном массовом соотношении компонентов.

Подложками при проведении ИК-спектроскопических исследований служили пластины NaCl, электронной микроскопии (РЭМ) – пластины монокристалла кремния.

Обработка образцов УФ излучением проводилась в камере с помощью лампы высокого давления ДРЛ-250, для которой характерно наличие нескольких резонансов в диапазоне от 312 нм до 579 нм.

Термообработку сформированных покрытий осуществляли в атмосфере воздуха при температуре 100° С, 200° С, 300° С и 500° С в течение 60 минут.

Определение молекулярной структуры сформированных покрытий проводили с использованием ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker).

При исследовании морфологии нанесенных слоев использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ, Quanta 200 F). Данные о химическом составе покрытий получали с помощью энергодисперсионного спектрометра Avalon 8000 (Princeton Gamma Tech).

Значение ширины запрещенной зоны устанавливали на основании анализа электронных спектров поглощения, получаемых с помощью спектрофотометра Cary-50 (Varian, США) согласно модели Таунца [7], [8].

### 2 Результаты и их обсуждение

Установлено, что молекулярная структура покрытий на основе кремнийорганической смолы К-42 в сравнении с исходным олигомером имеет заметные отличия (таблица 2.1). Выраженным следствием воздействия потока низкоэнергетических электронов на смолу является отщепление углеводородных заместителей. Наиболее подвержены к отщеплению метильные заместители в сравнении с фенильными.

Таблица 2.1 – Результаты ИК-спектроскопических исследований покрытий на основе кремнийорганической смолы К-42 (соотнесение с полосой при 1135 см<sup>-1</sup>)

Покрытие	Si – O – Si cage (1100 см <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> -like structure (1065 см <sup>-1</sup> )	Si – O – Si network (1025 см <sup>-1</sup> )	Si – (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (850 см <sup>-1</sup> )	Si – CH <sub>3</sub> (800 см <sup>-1</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> / CH <sub>3</sub>
Порошок К-42	1,38	1,60	1,88	1,07	0,50	1,44
К-42 (плазма)	1,47	2,15	1,90	0,05	0,19	6,06
К-42 (отжиг 200° С)	1,33	1,89	1,81	0,15	0,34	3,91
К-42 (плазма + отжиг 200° С)	1,16	4,28	1,12	0,15	0,27	5,32
К-42 + ацетат Cu (отжиг 200° С)	1,31	2,59	1,05	0,21	0,35	3,79
К-42 + ацетат Cu (отжиг 200° С) + плазма	1,19	2,0	1,51	0,04	0,10	4,72
К-42 + ацетат Cu (отжиг 200° С) + плазма	1,37	2,56	1,95	0,03	0,10	5,54

Для покрытий и исходной смолы характерно приблизительно одинаковое содержание сшитых структур типа «sage» и межмолекулярных сшивок. При этом для покрытия регистрируется более высокое содержание кварцеподобных структур. Можно предположить, что основной процесс формирования кварцеподобной структуры происходит непосредственно на подложке. Структуры типа «sage» изначально содержатся в структуре кремнийорганической смолы и, соответственно, могут присутствовать в генерируемых летучих фрагментах. Образование сшитых структур «sage» возможно и в зоне воздействия потока электронов. Однако их перенос на подложку во многом определяется режимом нанесения.

Отжиг покрытия на основе смолы К-42 сопровождается формированием кварцеподобной структуры. При этом фиксируется снижение содержания сшитых структур типа «sage», межмолекулярных сшивок, происходит изменение соотношения содержания углеводородных фрагментов.

Молекулярная структура однокомпонентных покрытий, сформированных в условиях плазменной обработки летучих фрагментов разрушения смолы, характеризуется более высоким содержанием углеводородных заместителей. При этом концентрация сшитых структур «sage» и межмолекулярных связей не отличается от их содержания в структуре исходной смолы.

Следует отметить, что отсутствие взаимосвязи между содержанием кварцеподобной структуры и соотношением углеводородных заместителей указывает на отсутствие гомогенности структуры покрытия.

Анализ ИК-спектров композиционных покрытий на основе К-42 и ацетата меди показывает слабую зависимость молекулярной структуры таких слоев от режимов нагрева и плазменной обработки. В частности, отжиг композиционного покрытия, сформированного в условиях плазменной активационной обработки, не сказывается на содержании «sage» структур. При этом он способствует более заметному повышению содержания кварцеподобных структур. Рост кварцеподобных образований при отжиге ранее был зафиксирован для отожженного однокомпонентного покрытия, сформированного в отсутствие плазменной обработки. Таким образом, при формировании покрытий на основе К-42 их молекулярная структура определяется процессами в зоне воздействия потока электронов. После термической обработки композиционное покрытие может рассматриваться как кварцеподобная матрица с частицами меди и его оксида. На основе электронных спектров определены значения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) кремнийорганических покрытий (рисунок 2.1).

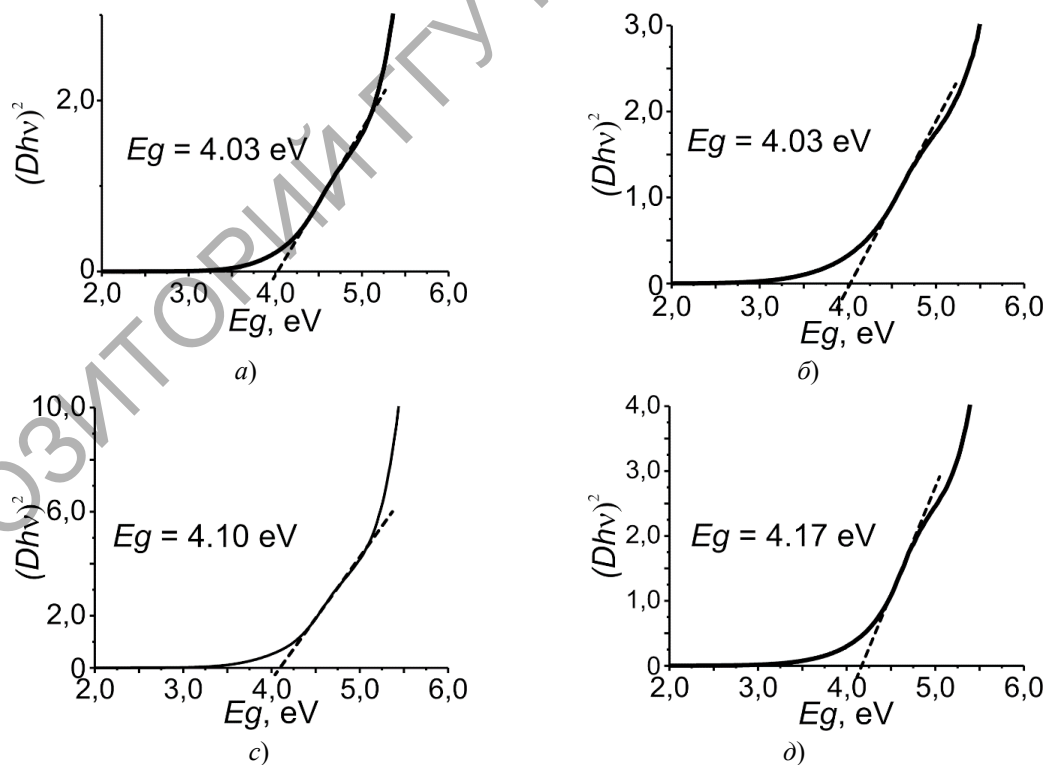


Рисунок 2.1 – Значения ширины запрещенной зоны для кремнийорганических покрытий на основе К-42 без применения (а, б) и с применением плазменной обработки (с, д):

а, с – до отжига; б, д – после отжига (200° С)

Таблица 2.2 – Влияние плазменной обработки на молекулярную структуру покрытий на основе К-42 (соотнесение с полосой при 1135 см<sup>-1</sup>)

Покрытие	Si – O – Si cage (1107 см <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> -like structure (1065 см <sup>-1</sup> )	Si – O – Si network (1025/1000 см <sup>-1</sup> )	Si – (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (850 см <sup>-1</sup> )	Si – CH <sub>3</sub> (800 см <sup>-1</sup> )
К42	1,38	1,87	1,15/1,16	0,38	0,70
К42 + WO <sub>3</sub> (2:1)	1,24	1,53	0,84/0,78	0,31	0,58
К42 + WO <sub>3</sub> (1:1)	1,27	1,59	0,92/0,88	0,33	0,58

Следует отметить, что для кремния значение  $E_g$  составляет 1,12 эВ. Для диоксида кремния  $E_g$  меняется от 5,03 эВ до 8,9 эВ [9]–[11]. Величина  $E_g$  для сформированного кремнийорганического слоя равна 4,03 эВ. При этом отжиг не оказывает влияния на значение  $E_g$ . В работе [9] установлено, что присутствие в составе покрытий на основе SiO<sub>2</sub> кластеров кремния приводит к снижению величины  $E_g$  до 3,2 эВ. Анализ условий и режимов окисления кремния, приведенных в работах [9]–[11], их сравнение с режимами осаждения сформированных покрытий показывают, что значения  $E_g$  однозначно обусловлены образованием кварцеподобной структуры и низкотемпературная обработка (200° С) не оказывает определяющее влияние на электрофизическую структуру покрытия.

Величина ширины запрещенной зоны для покрытий, сформированных в условиях плазменной обработки и подвергнутых отжигу, достигает 4,17 эВ (рисунок 2.1). Согласно данным ИК-спектроскопии покрытия характеризуются более высоким содержанием углеродных заместителей в сравнении с покрытиями, сформированными в отсутствие плазменной обработки. Косвенно это может указывать на более низкие температуры в зоне воздействия потока низкоэнергетических электронов на мишень. Это, в свою очередь, может сказываться на снижении содержания частиц кремния в структуре наносимого слоя. При отжиге покрытия изменения в молекулярной структуре были обусловлены процессами образования SiO<sub>2</sub> областей и разрушением межмолекулярных связей. Формирование кварцеподобной структуры ответственно за рост величины  $E_g$  при отжиге.

Величина  $E_g$  для медьсодержащего кремнийорганического слоя занимает среднее положение между значениями  $E_g$  для отожженных слоев на основе ацетата меди (1,2...2,17 эВ) и кремнийорганической смолы К-42 (4,03...4,17 эВ) и составляет 3,03 эВ. Отжиг композиционного покрытия сопровождается незначительным ростом ширины запрещенной зоны ( $E_g = 3,14$  эВ). С учетом установленных выше структурных

изменений при нагреве формирования кварцеподобной структуры, отмеченный рост является вполне предсказуемым.

При осаждении легированных оксидом вольфрама кремнийорганических покрытий установлено более высокое давление летучих продуктов, что указывает на протекание в мишени химических взаимодействий между продуктами деструкции оксида вольфрама и кремнийорганической смолой с образованием значительного количества неконденсирующихся на подложке кремнийорганических фрагментов.

В осажденном кремнийорганическом покрытии влияние оксида вольфрама проявляется в снижении содержания сшитых фрагментов в молекулярной структуре покрытия (таблица 2.2).

Согласно данным ИК-спектроскопии, отжиг таких покрытий также приводит к образованию кварцеподобного слоя, содержащего оксид вольфрама. Наличие поглощения в области валентных колебаний ОН-групп указывает на высокую пористость покрытия после отжига.

Результаты определения химического состава покрытий представлены в таблице 2.3. Следует отметить значительно более низкое содержание углеродсодержащих фрагментов и повышение концентрации кислорода в составе композиционных покрытий.

Таблица 2.3 – Результаты анализа химического состава покрытий

Элементный состав, at. %	Тип покрытия			
	WO <sub>3</sub>	К-42	К-42 + WO <sub>3</sub> (1:1)	4-х слойная система К-42 + WO <sub>3</sub>
W	15,37	–	0,27	1,68
O	84,63	18,57	41,98	26,36
C	–	31,54	18,63	19,77
Si	–	49,89	39,12	52,20

Однокомпонентные и легированные металлами кремнийорганические слои являются высокодисперсными и бездефектным (рисунок 2.2). Покрытие формируют частицы, средний размер которых не превышает 50 нм. Можно предположить, что образование частиц происходит непосредственно в процессе отжига.

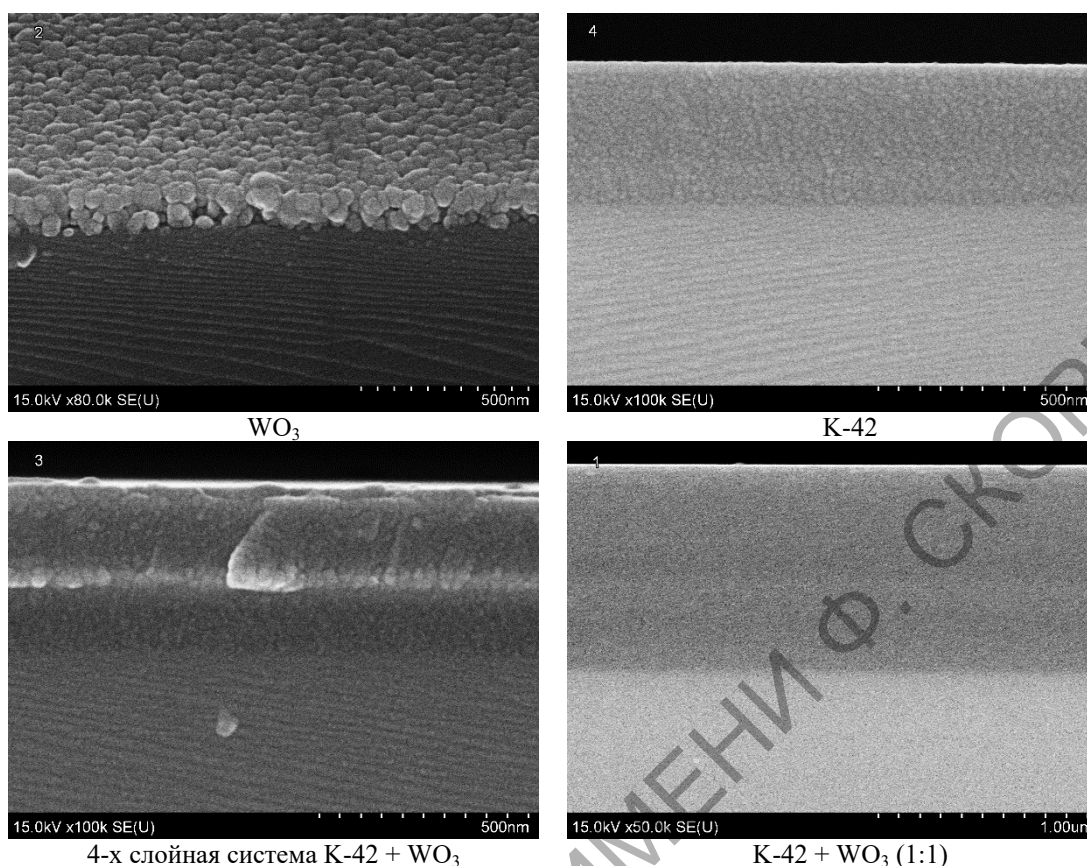


Рисунок 2.2 – Электронно-микроскопические изображения покрытий после термообработки (500° С, 60 мин)

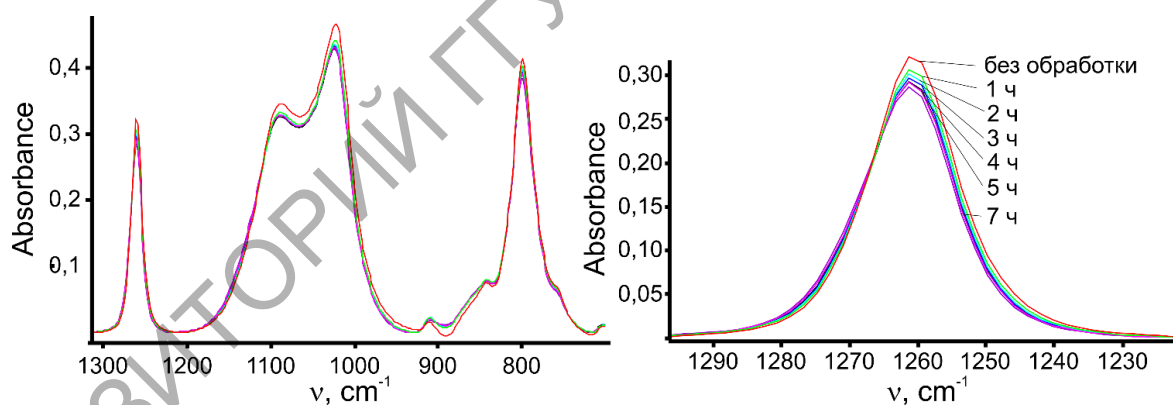


Рисунок 2.3 – ИК-спектры кремнийорганического покрытия после УФ обработки

Для покрытий, сформированных в результате воздействия потока электронов на смесь порошков К-42 и  $WO_3$ , характерных структурных элементов зафиксировать не удалось. Возможно, присутствующий в объеме покрытия оксид вольфрама снижает подвижность кремнийорганических фрагментов при отжиге покрытия. Для многослойного покрытия характерно наличие в кремнийорганических слоях дискретных структурных элементов.

Определено влияние УФ обработки на структуру кремнийорганического слоя. Даже

длительное воздействие УФ излучения (7 часов) не вызывает заметных изменений в молекулярной структуре кремнийорганического слоя (рисунок 2.3). УФ обработка инициирует малоинтенсивное отщепление метильных групп. Высвобождение из объема тонкого слоя низкомолекулярных углеводородных фрагментов приводит к частичному разрушению Si–O–Si связей в сшитых областях.

УФ обработка двухслойной системы К-42 +  $WO_3$  не сопровождается изменением молекулярной структуры кремнийорганического слоя.



Результат обусловлен снижением интенсивности УФ излучения, поглощаемого кремнийорганическим слоем покрытия. За снижение интенсивности УФ излучения ответственен верхний слой оксида вольфрама. Следует отметить, что слой оксида вольфрама не способен препятствовать отщеплению метильных заместителей от кремнийорганических молекул. Если обработка УФ-излучением приводила бы к отщеплению углеводородных заместителей, то данный процесс был бы зафиксирован и для двухслойного покрытия.

Воздействие потока низкоэнергетических электронов на молекулярную структуру кремнийорганического покрытия аналогично любому другому физическому воздействию – нагреву и УФ обработке. Результаты ИК-спектроскопии указывают, что электронно-лучевая обработка также приводит к отщеплению метильных фрагментов, что сопровождается частичным разрушением Si – O – Si связей.

### Заключение

Предложена методика осаждения из летучих продуктов диспергирования кремнийорганических покрытий, легированных оксидами меди или вольфрама, и определены их молекулярная структура, морфология, стойкость к действию УФ излучения. Показано, что в сравнении со структурой исходной кремнийорганической смолы, макромолекулы покрытия имеют меньшую концентрацию метильных заместителей. При этом молекулярная структура однокомпонентных покрытий, сформированных в условиях плазменной обработки летучих фрагментов разрушения смолы, характеризуется более высоким содержанием углеводородных заместителей. Отжиг кремнийорганических покрытий сопровождается формированием кварцеподобной структуры. Ширина запрещенной зоны покрытия составляет 4,03...4,17 эВ и слабо изменяется при отжиге покрытия и его осаждении в условиях плазменной активации летучих продуктов.

Медь- и вольфрамсодержащие кремнийорганические покрытия характеризуются значительно более низким содержанием метильных фрагментов. Влияние оксида вольфрама проявляется в снижении содержания сшитых фрагментов в молекулярной структуре тонкого слоя.

Однокомпонентные и легированные металлами кремнийорганические слои являются высокодисперсными и бездефектным. Длительное воздействие УФ излучения не вызывает заметных изменений в их морфологии и молекулярной структуре.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Zinkle, S.J. Radiation-induced effects on microstructure / S.J. Zinkle // *Comprehensive Nuclear Materials*. – Elsevier, Oxford, 2012. – P. 65–98.

2. *Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe-Cr ODS steels developed for radiation tolerance* / L.L. Hsiung [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 184103.

3. *Interface enabled defects reduction in helium ion irradiated Cu / V nanolayers* / E. Fu [et al.] // *Journal of nuclear materials*. – 2010. – Vol. 407. – P. 178–188.

4. Drobny, J.G. Radiation-resistant polymers and their applications / J.G. Drobny // *Ionizing Radiation and Polymers Principles*. – 2013. – P. 213–224.

5. *Magnesium containing coatings formed by a low-energy electron beam* / J. Xiao, A.V. Rogachev, V.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, Xiaohong Jiang, Dongping Sun, M.A. Yarmolenko // *Surface & Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 349. – P. 61–70.

6. *The structure and properties of bioactive multilayer coatings applied by a low-energy electron beam on the implant surface* / Y. Liu, A.V. Rogachev, V.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, Xiaohong Jianga, Dongping Suna, Jintao Xiao, M.A. Yarmolenko // *Surface & Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 378. – P. 124969.

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. *Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanocrystallites embedded in a silica matrix* / B. Bhattacharjee, D. Ganguli, K. Iakoubovskii, A. Stesmans, S. Chaudhuri // *Bull. Mater. Sci.* – 2002. – Vol. 25, № 3. – P. 175–180.

9. *Паринова, Е.В.* Электронно-энергетическое строение и фазовый состав аморфных нанокomпозитных пленок a-SiO<sub>x</sub>-a-Si:H: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Е.В. Паринова. – Воронеж, 2016. – 162 с.

10. *Нещименко, В.В.* Структура, свойства и радиационная стойкость оксидных микро- и нанопорошков и отражающих покрытий, изготовленных на их основе: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / В.В. Нещименко. – Томск, 2016. – 273 с.

11. *Чибисов, А.Н.* Влияние примесных атомов на атомную и электронную структуру нанопористых силикатов / А.Н. Чибисов, М.А. Чибисова // *Вестник ТОГУ*. – 2012. – Т. 26. – С. 41–48.

*Работа выполнена в рамках проекта с БРФФИ № X20ПТИ-001 от 04.05.2020 г. «Стойкие к облучению нанокomпозиционные покрытия: синтез, структура и свойства».*

Поступила в редакцию 17.04.2021.