Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 6

ТВЕРЬ 2014

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, д.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;
Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – 484 с.

ISBN 978-5-7609-0971-8
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-0971-8
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2014
© Тверской государственный университет, 2014

УДК 539.21

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ МЕТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Е.С. Герасимова[1,2], Е.В. Владимирова[1,2], В.Г. Васильев[1,2], Т.С. Карпова[1], А.Ш. Халиуллина[1,2]

[1]ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

[2]ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

es.gerasimova@yandex.ru

Аннотация: Изучены свойства пленок металлов (Cu, Fe, Ni, Co), полученных термогидролизом в восстановительной атмосфере на разных подложках.

Ключевые слова: *покрытие Cu, Fe, Ni, Co, термогидролиз, морфология, фазовый состав, рентгеноструктурный метод, электронная микроскопия.*

На сегодняшний день во многих областях науки и техники, таких как, микроэлектроника, оптика, медицина, аэрокосмическая и металлургическая промышленности широко применяются различные металлические покрытия в виде пленок разной толщины. Известен ряд методов, используемых для получения толстых и тонких пленок. К ним относятся физические (термовакуумное напыление, ионно-лучевое и лазерное распыление), химические (жидкофазная эпитаксия, реактивное катодное распыление) и другие химические вневакуумные методы [1]. Бóльшая часть методов, существующих уже давно и разрабатываемые в наши дни, требуют использования сложного дорогостоящего оборудования, также они связаны со значительными затратами электроэнергии.

В настоящей работе предлагается новый метод, который уже был опробован для получения нано и ультрадисперсных порошков металлов – это метод термогидролиза солей летучих кислот металлов в восстановительной атмосфере [2, 3]. Указанный метод основан на том, что при одновременном воздействии температуры и водяного пара соли металлов подвергаются гидролизу с образованием соответствующих оксидов. Для проведения химической реакции термогидролиза, важно, что бы один из продуктов взаимодействия находился в газообразном состоянии. Это позволяет уносить продукт реакции вместе с током водяного пара и газа-носителя. Для этой цели лучше всего подходят соли летучих кислот (хлориды, фториды). При создании в реакторе восстановительной атмосферы в качестве продукта получаются металлы. Выделяющийся в результате реакции термогидролиза галогеноводород, растворяется в дистиллированной воде. С одной стороны, это исключает

попадание вредных выбросов в атмосферу, с другой стороны, измеряя какое-либо физическое свойство раствора, зависящее от концентрации (в работе контролировали электропроводность), можно в любой момент времени определять полноту прохождения реакции. По зависимости электропроводности от температуры определяли температуру начала термогидролиза каждой соли. Зная температуры плавления исходной соли металла и начала ее термогидролиза, можно управлять морфологией образующихся частиц. Для получения пленок необходимо вести термогидролиз при температуре, превышающей температуру плавления исходной соли. В этом случае сначала происходит плавление или возгонка соли, а затем образование оксида металла и его восстановление на подложке уже в виде пленки.

В работе проводились исследования возможности получения металлических пленок (из кобальта, железа, меди и никеля) на разных подложках. Использовали подложки из кварцевого стекла, ситалла, оксида циркония, стабилизированного иттрием, керамики марки ХС22 и оксида алюминия. Для получения пленок изучаемых металлов применяли установку, описанную в [4, 5]. Фазовый структурный состав полученных пленок контролировали рентгеноструктурным методом с использованием дифрактометра ДРОН-2 в монохроматическом $CuK\alpha$ излучении ($\lambda = 0{,}15418$ *нм*) при комнатной температуре. Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовали информацию, приведенную в картотеке JCPDSD-ICDD [6]. Морфологию металлических пленок изучали на растровом электроном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6390LA с возможностью проведения локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Распределение частиц по размерам и оценка толщины пленок были получены по данным электронной микроскопии.

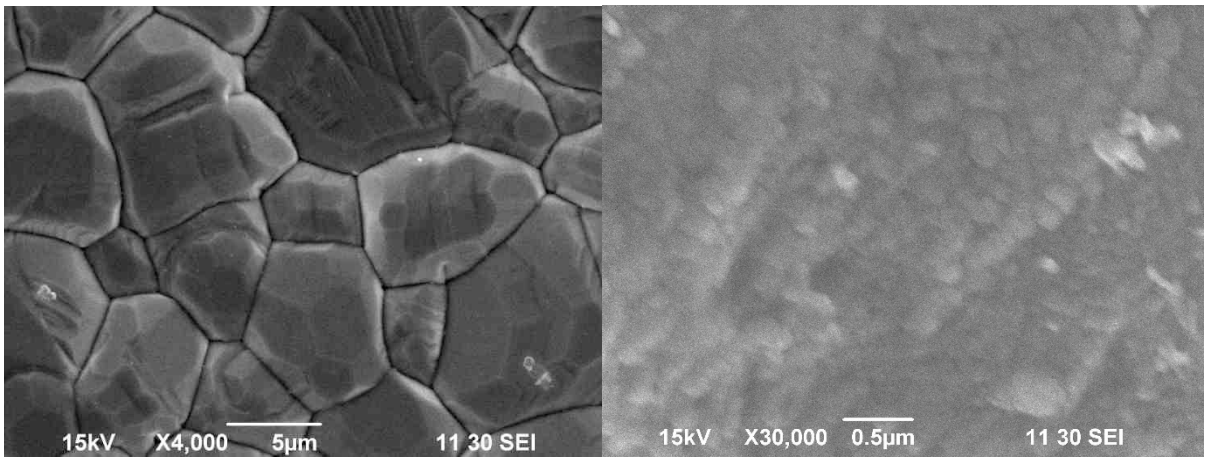

Рис. 1. РЭМ–изображение медной пленки, полученной на подложке из оксида циркония термогидролизом хлорида меди в восстановительной атмосфере при $800^{\circ}C$: правый рисунок – при увеличении $\times 4000$, левый рисунок – при увеличении $\times 30000$.

Установлено, что наиболее плотная и однородная пленка меди образуется на подложке из оксида циркония при температуре $800°C$. Толщина пленки меди по данным электронной микроскопии составляет от 5 до 7 *микрон* (см. рис. 1).

Пленки железа и никеля лучше образуются с использованием подложки из кварцевого стекла (см. рис. 2, 3). Качественную кобальтовую пленку получить не удалось (см. рис. 4).

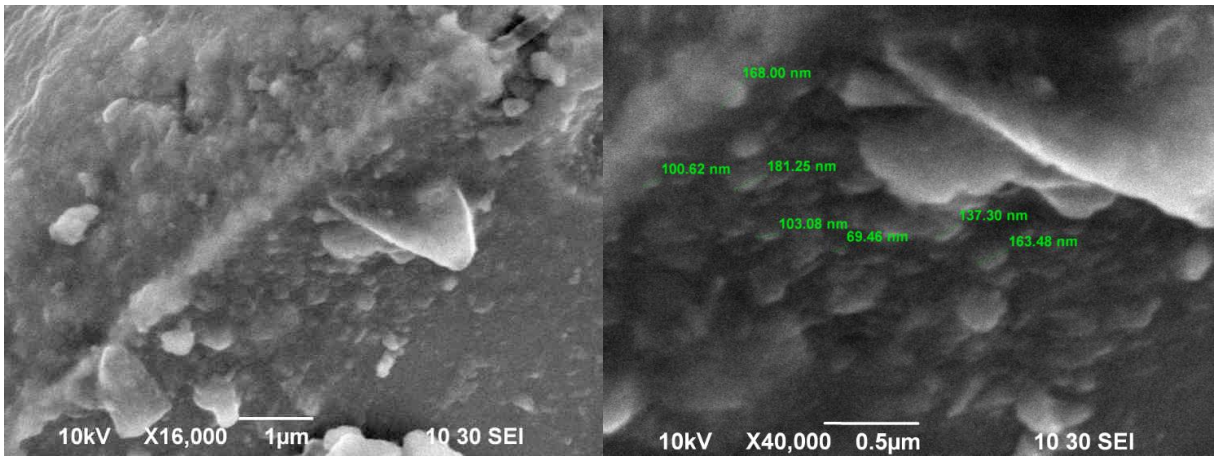

Рис. 2. РЭМ–изображение пленки железа, полученной на подложке из кварцевого стекла термогидролизом хлорида железа в восстановительной атмосфере при $800°C$: рисунок слева – при увеличении в $\times 16000$, рисунок справа – при увеличении $\times 40000$.

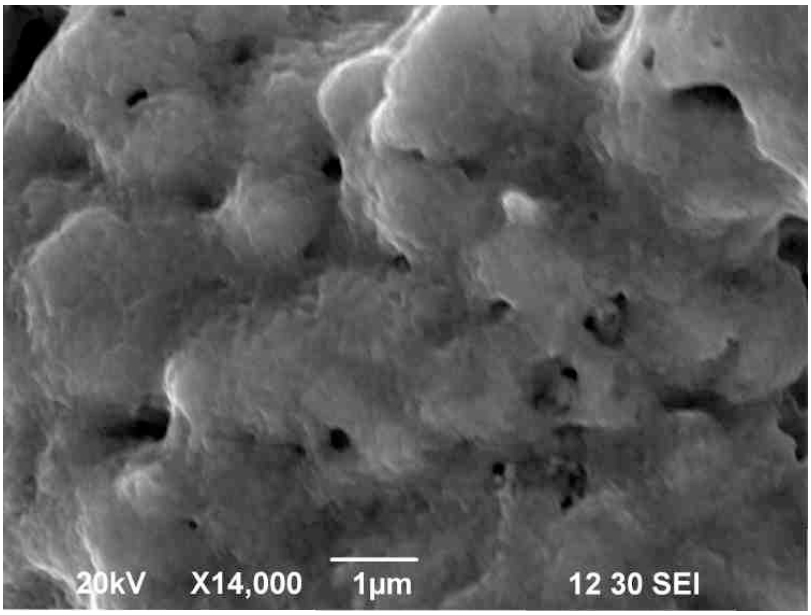

Рис. 3 РЭМ–изображение пленки никеля, полученной на подложке из кварцевого стекла термогидролизом хлорида никеля в восстановительной атмосфере при $800°C$.

В результате проведенного исследования выяснили, что можно синтезировать пленки меди, железа, никеля и кобальта методом термогидролиза. Наиболее качественную и гладкую пленку возможно

получить из меди, пленки железа и никеля обладают примерно одинаковой неоднородностью, а пленка из кобальта не образовывалась вне зависимости от природы подложки. На наш взгляд это связано с температурами плавления металлов и их солей. Так как кобальт самый тугоплавкий, то видимо, температуры синтеза было недостаточно для образования пленки на его основе. Также была выявлена зависимость между природой металла и подложки и морфологией получаемых пленок.

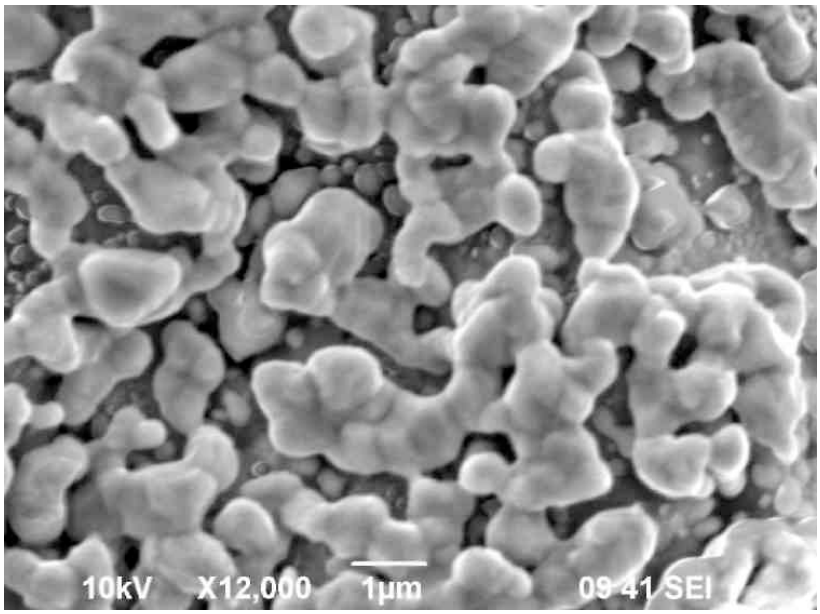

Рис. 4 РЭМ–изображение пленки кобальта, полученной на подложке из керамики термогидролизом хлорида кобальта в восстановительной атмосфере при $800^{\circ}C$.

Таким образом, разработана простая и эффективная методика синтеза металлов, их сложных и простых оксидов, которая позволяет получить пленки и покрытия различной толщины и морфологии. Последние могут контролироваться в зависимости от условий синтеза. Кроме того, разработанный способ получения пленок индивидуальных металлов может быть использован для получения пленок простых и сложных оксидов, а также сплавов.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума Российской академии наук (№ 8 12-П-3-1015).

Библиографический список:

1. **Майссел, Л.** Технология тонких пленок / Л. Майссел, Р. Глэнг. – М.: Советское радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.
2. **Владимирова, Е.В.** Получение и свойства нанопорошков железа / Е.В. Владимирова, В.Г. Васильев, Т.С. Карпова, А.П. Носов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей

ред. В.М. Самсонова и Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 30-34.

3. **Щукина, Н.С.** Получение ультрадиспесных порошков и пленок металлов 3d ряда / Н.С. Щукина, Н.А. Мангилева, Т.С. Карпова, Е.В. Владимирова, В.Г. Васильев // Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии»: тезисы докладов, Екатеринбург (13-16 декабря 2013). – Екатеринбург: УрФУ, 2013. – С. 377-378.

4. **Владимирова, Е.В.** Пирогидролизный синтез сплава железо–кобальт / Е.В. Владимирова, В.Г. Васильев, А.П. Носов, Т.С. Карпова, В.Г. Бамбуров // Доклады академии наук. Техническая физика. – 2013. – Т. 449. – № 1. – С. 1-4.

5. **Патент на полезную модель 98936 Российская Федерация.** Установка для термогидролиза соли или смеси солей. / Т.С. Чистякова, В.Г. Васильев, Е.В. Владимирова, В.Л. Кожевников, А.П. Носов, В.Л. Кожевников; заявитель и патентообладатель: Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской Академии наук. – № 2010122303; опубл. 10.11.2010, Бюл. № 31. – 6 с.

6. **Powder Diffraction File** JCPDSD"ICDD PDF 2. Card [50"795].

7. **Патент 2507309 Российская Федерация, МПК^{8} C23C20/02.** Способ нанесения пленки металла. / В.Г. Васильев, Е.В. Владимирова, Т.С. Карпова, А.П. Носов, В.Л. Кожевников; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. – № 2012145069/02; опубл. 20.02.2014, Бюл. № 5. – 6 с.