

Формирование нанокompозитов на основе опаловых матриц

*А.Ф. Белянин, *В.В. Борисов, **, ***А.С. Багдасарян, ****Г.В. Чучева, *****Б.В. Хлопов*
Москва, АО ЦНИТИ «Техномаш», ул. Ивана Франко 4, e-mail: belyanin@cniitim.ru

**Москва, НИИ ЯФ им. Д.В. Скобельцына, Ленинские Горы 1, стр. 2*

***Москва, НПП «Технологии радиочастотной идентификации и связи»,
Сухаревская пл. 4, ст. 1*

****Москва, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Моховая ул. 11-7*

*****Фрязино Московской области, Фрязинский филиал института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, ул. Введенского, 1*

******Москва, Центральный научно-исследовательский радиотехнический институт им. академика А.И. Берга, Н. Басманная ул., 20*

Рассмотрены особенности получения нанокompозитов на основе решетчатых упаковок наношаров SiO₂ (опаловых матриц), содержащих в межшаровых полостях кластеры различных материалов. Для формирования нанокompозитов использовали образцы опаловых матриц с размерами монодоменных областей > 0,1 мкм³, диаметр наносфер SiO₂ составлял ~260 нм. Получены нанокompозиты объемом > 1 см³ с заполнением 10–40% объема полостей. Изучены состав и строение нанокompозитов с использованием электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показана зависимость состава синтезированных веществ от условий их получения.

Formation of nanocomposites based on opal matrices. A.F. Belyanin, V.V. Borisov, A.S. Bagdasaryan, G.V. Chucheva, B.V. Khlopov. Formation of nanocomposites based on the lattice packing of SiO₂ nanoscale (opal matrices) with clusters of veriose materials in interstitial cavities are considered. Samples of opal matrices are used for the formation of nanocomposites. Dimensions of single-domain regions > 0,1 mm³, diameter SiO₂ nanosphere is ~260 nm. Obtained nanocomposites have the volume > 1 cm³ in filling 10–40% of interspherical nanospacing. The composition and structure of the nanocomposites are studied by electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The dependence of the composition of synthesized materials on the conditions of their preparation is submitted.

ВВЕДЕНИЕ

Предполагается, что применение различных материалов как 3D-нанорешеток кристаллитов (кластеров) размерами 10–50 нм, позволит расширить частотный диапазон их применения (поскольку ограничения по частоте, как правило, связаны с дисперсией диэлектрической и магнитной проницаемости, характерных для массивных материалов) [1, 2]. Перспективным направлением для получения 3D-нанокompозитов (метаматериалов) является введение различных соединений в пористые матрицы с полостями нанометрового диапазона. Для заполнения полостей пористой матрицы различными материалами используют, преимущественно, метод синтеза соединений непосредственно в полостях. В качестве пористой матрицы с упорядоченной решеткой полостей перспективны опаловые матрицы. Опаловые матрицы представляют собой правильную упаковку одинаковых по диаметру ($\Delta d < 5\%$) шаров рентгеноаморфного SiO₂, диаметры которых в зависимости от условий формирования могут варьироваться в заданных пределах от 200 до 350 нм. Нанокompозиты на основе опаловых матриц перспективны в электронной технике при создании различных твердотельных СВЧ-устройств, а также источников направленного рентгеновского излучения и акустических волн [3, 4]. Одна из основных проблем получения метаматериалов на основе опаловых матриц, состоит в отсутствии данных о поведении исследуемых веществ в нанополостях при различных условиях термообработки и концентрациях вводимых веществ.

Цель настоящей работы – изучение влияния условий синтеза на кристаллизацию различных веществ в полостях опаловых матриц.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение опаловых матриц. Опаловые матрицы получали при температуре 40–80°C реакцией гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) с раствором этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в присутствии катализатора – гидроксида аммония (NH_4OH). Сформированные объемные образцы опаловых матриц подвергались гидротермальному упрочнению, при котором происходил перенос SiO_2 в зону контакта шаров с образованием прочных связей $-\text{Si}-\text{O}-$. Для формирования нанокомпозитов использовали образцы опаловых матриц с диаметром шаров $\text{SiO}_2 \sim 260$ нм ($\Delta d \approx 5\%$) и размерами монодоменных областей $\geq 0,1$ мкм³.

Формирование нанокомпозитов. Нанокомпозиты на основе опаловых матриц получали в два этапа. На первом этапе многократно (до 25 раз) заполняли полости раствором солей и проводили термообработку при 300–500°C. В качестве растворов солей использовали: 1) водный раствор нитратов (в отдельных случаях хлоридов) металлов; 2) растворы фосфатов металлов в H_3PO_4 ; 3) оксидов металлов в HCl и другие [3–5]. При синтезе титанатов и оксидов титана полости опаловых матриц пропитывали водным раствором нитратов металлов в 15% растворе трёххлористого титана (TiCl_3) в 10% водном растворе соляной кислоты (HCl) [3, 4]. Для ускоренной пропитки растворами солей опаловых матриц первый этап проводили в вакууме. Разработанный вакуумный модуль позволил совмещать процесс пропитки с сушкой и кристаллизацией. Для контроля процесса заполнения полостей опаловых матриц использовалось следующее оборудование: мультиметр METEX M3850D с термопарой до 200°C (регистрация температуры); широкозонный датчик давления BOC EDWARDS WRG-SL NW-25, вакуумметр BOC EDWARDS D395-91-500; спиральный вакуумный насос предварительной откачки BOC EDWARDS XDS-10; хомутовый электронагреватель (до 300°C) компании «Электронагрев».

Процесс пропитки и кристаллизации проходил при фиксированных температурах ($T \leq 150^\circ\text{C}$) и начальных давлениях $P_N \approx 1$ Па. Проводили циклический перенос раствора солей порциями в 140 мкл на верхнюю часть образца и регистрацию давления P до стабильных значений P_{MIN} . На рис. 1, а, б представлены графики циклов переноса водных растворов солей металлов.

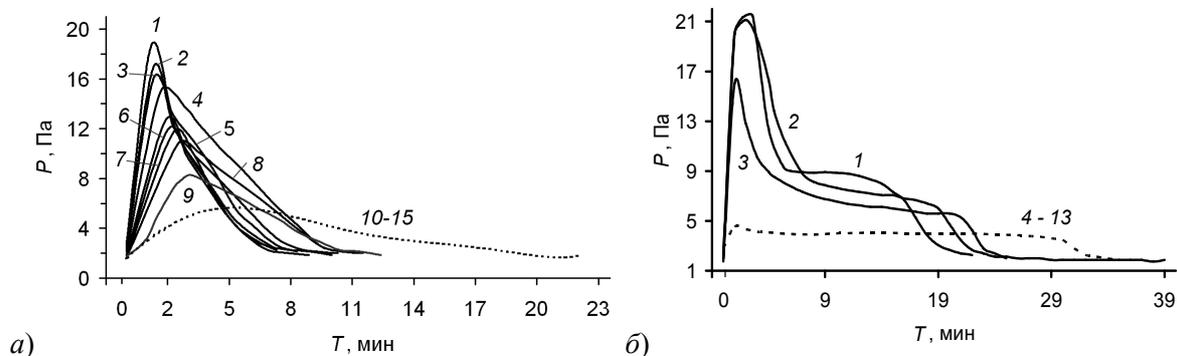


Рис. 1. а) Циклы переноса 10% водного раствора бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) объемами по 140 мкл при температуре 140°C. б) Циклы переноса 0,25% водного раствора солей нитратов Fe, Ni и Co объемами по 140 мкл при температуре 100°C.

На втором этапе проводилась высокотемпературная термообработка при 700–1200°C в течение 4–24 часов в различных газовых средах (воздух, аргон (Ar), азот (N_2), водород (H_2)). Низкотемпературная термообработка приводит к формированию рентгеноаморфных и кристаллических фаз различных модификаций, а высокотемпературная способствует кристаллизации фаз заданного состава. Поддержание заданных параметров термообработки обеспечивала установка «Отжиг ТМ-6», (разработка «НИИ ТМ», Зеленоград) [3].

Методы исследования. Состав и строение нанокомпозитов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40-30-87, рентгеновского дифрактометра ARL Xtra ($\text{Cu } K\alpha$ -излучение) и лазерного спектрометра комбинационного рассеяния (КР) света LabRAM HR800 (линия 632,8 нм He-Ne лазера).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура опаловых матриц представляет плотнейшую упаковку со степенью заполнения пространства шарами SiO_2 равной $\sim 74\%$ ($\sim 26\%$ объема опаловых матриц приходится на межшаровые полости) (рис. 2,а). Центры шаров SiO_2 образуют гранецентрированную кубическую решетку, характеризующуюся наличием тетраэдрических – по числу формирующих полость шаров (в границах различно ориентированных тетраэдров $T1$, $T2$) и октаэдрических (в границах октаэдров Ok) полостей (рис. 3,а). Тетраэдрические и октаэдрические полости условно состоят из сфер диаметром $\sim 0,22d$ и $\sim 0,41d$, вписанных в полости, и соединяющего их пространства. На рис. 3,б на гранях тетраэдров и октаэдров показаны сечения межшаровых полостей. На рис. 3, б (справа) представлена объемная модель вещества, полностью заполнившего две октаэдрические и три тетраэдрические полости.

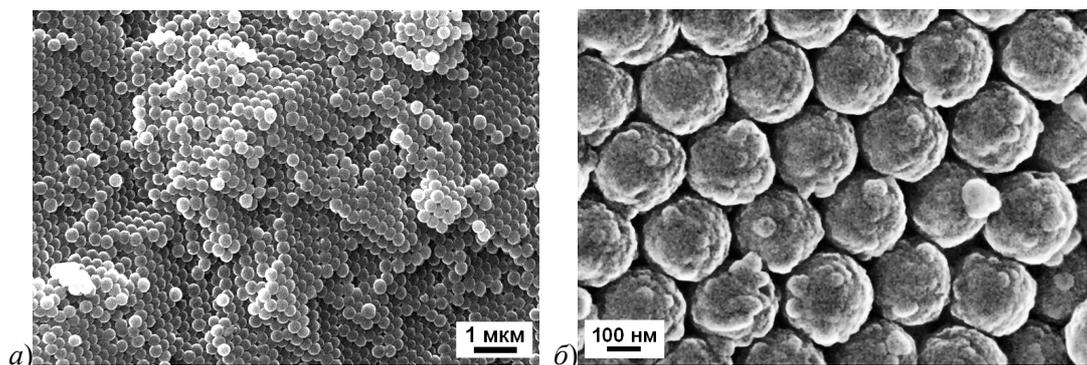


Рис. 2. РЭМ-изображение: а) опаловой матрицы (упорядоченной упаковки наночастиц SiO_2); б) вещества, синтезированного на поверхности шаров SiO_2 опаловых матриц.

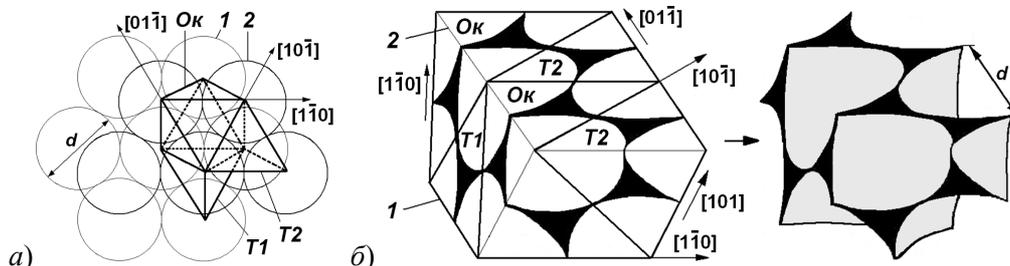


Рис. 3. а) Структура двух (1, 2) плотноупакованных слоев шаров SiO_2 диаметром d (проекция на плоскость $\{111\}$), формирующих октаэдрические (Ok) и тетраэдрические ($T1$ и $T2$) полости. б) Объемный фрагмент нанокompозита (слева) (собирается из двух октаэдров и трех тетраэдров) и вещества (справа), заполнившего полости опаловой матрицы (шары SiO_2 удалены).

Синтезированные вещества заполняли до 40% межшаровых полостей опаловых матриц (рис. 2,б). Фазовый состав и строение фаз синтезированных веществ зависел от состава пропитывающих растворов и условий термической обработки нанокompозитов. Фазовые превращения, включая кристаллизацию оксидов как по отдельности, так и в виде соединений различного типа, определяются температурой и длительностью термообработки, а также химическими свойствами формируемых промежуточных соединений, их термической устойчивостью и способностью к взаимодействию с SiO_2 .

При термообработке нанокompозитов в зависимости от условий синтеза могут формироваться: кристаллические фазы SiO_2 без образования кристаллических фаз вводимых в полости веществ; кристаллические фазы SiO_2 совместно с кристаллическими веществами, синтезируемыми в полостях опаловых матриц; только синтезируемые кристаллические вещества (рис. 4). При взаимодействии синтезируемого в полостях материала с SiO_2 могут формировать-

ся: кристаллические фазы синтезируемых веществ и веществ, образовавшихся при взаимодействии вводимого материала с SiO_2 ; кристаллические фазы SiO_2 совместно с кристаллическими фазами, синтезируемыми в полостях опаловых матриц и веществ, образовавшихся при взаимодействии вводимого материала с SiO_2 .

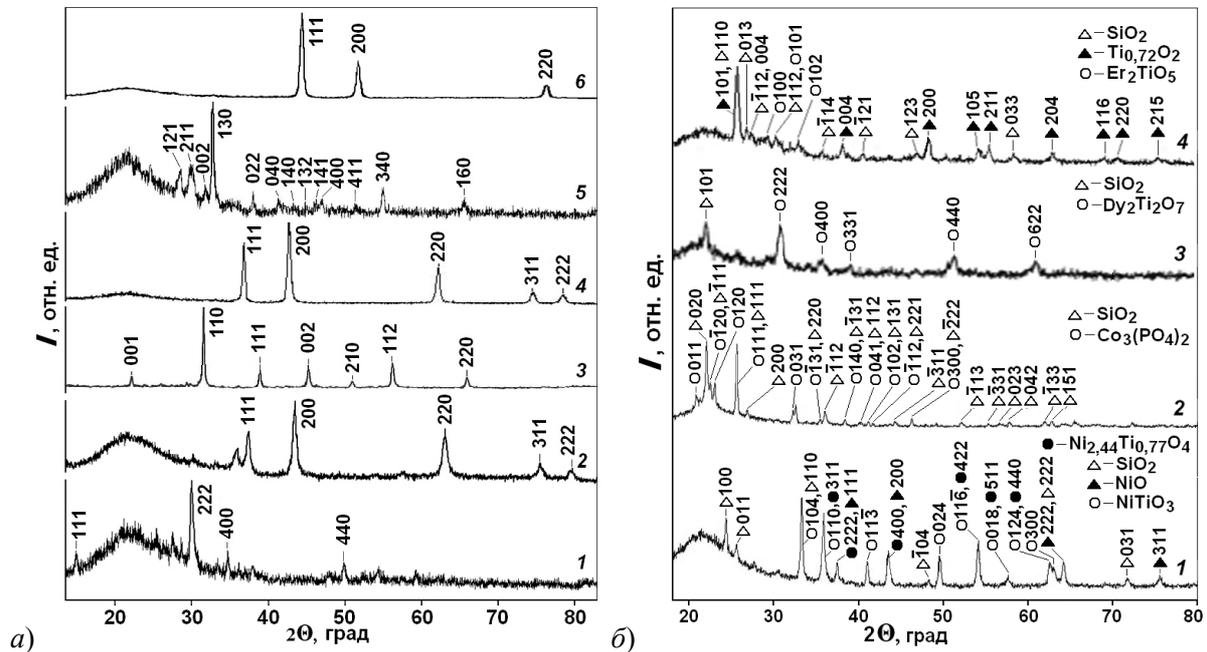


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы опаловых матриц с кристаллитами на основе:
а) $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1); TiO (2); BaTiO_3 (3); FeO (4); LaMn_2O_5 (5); Ni_3Fe (6);
б) Ni и Ti (1); Li , Co и P (2); $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3); Er_2TiO_5 (4).

Кристаллизация SiO_2 и образование кремнийсодержащих соединений, осложняет подбор концентраций пропитывающих растворов для синтеза необходимых составов. Установлено, что взаимодействие с SiO_2 таких минерализаторов как Ba , Sr , Pb , Zn начинается при температурах $850\text{--}900^\circ\text{C}$, тогда как для оксидов Ti , La и других лантаноидов, подобное взаимодействие не наблюдалось до 1200°C . Температура начала кристаллизации рентгеноаморфного SiO_2 лежит в диапазоне $850\text{--}950^\circ\text{C}$, заметно снижаясь при попадании в полости указанных минерализаторов. Поэтому, для устойчивой кристаллизации выбранных веществ, наиболее эффективной является область $900\text{--}950^\circ\text{C}$, обеспечивающая получение метаматериалов на основе опаловых матриц.

Условия формирования силикатов проследили на примере эвлитина ($\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ (пространственная группа $I\bar{4}3d$)). Были определены температурные диапазоны начала взаимодействия Bi_2O_3 с рентгеноаморфным SiO_2 с образованием силикатов. На рис. 5,а показано изменение состава полученных соединений в зависимости от температуры синтеза в области $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Концентрация кристаллической фазы $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ увеличивается при температуре $\geq 800^\circ\text{C}$. Помимо $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ установлено наличие $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SiO}_3$ (пр. гр. $Cmc2_1$); Fe_2O_3 (пр. гр. $R\bar{3}c$). В ряде случаев при высокотемпературном отжиге происходит рекристаллизация рентгеноаморфного SiO_2 с образованием кристаллических фаз SiO_2 (пр. гр. $P2_13$) и SiO_2 -кristобалит. Присутствие Fe_2O_3 повышает температуру начала кристаллизации эвлитина. Фаза эвлитина синтезирована в опаловых матрицах при температурах $> 800^\circ\text{C}$ и ее концентрация увеличивается с ростом температуры, при этом активизируется процесс рекристаллизации SiO_2 и прекращается формирование фаз Bi_2O_3 и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SiO}_3$ для образцов, полученных пропиткой растворами $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Взаимодействие Bi_2O_3 с SiO_2 приводит к частичному изменению формы шаров. Спектры КР для серии нанокомпозитов, содержащих синтезированные материалы в виде смеси рентгеноаморфных и кристаллических фаз Bi_2O_3 ; $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SiO}_3$; Fe_2O_3 ; $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ и SiO_2 (три модификации) представлены на рис. 5,б.

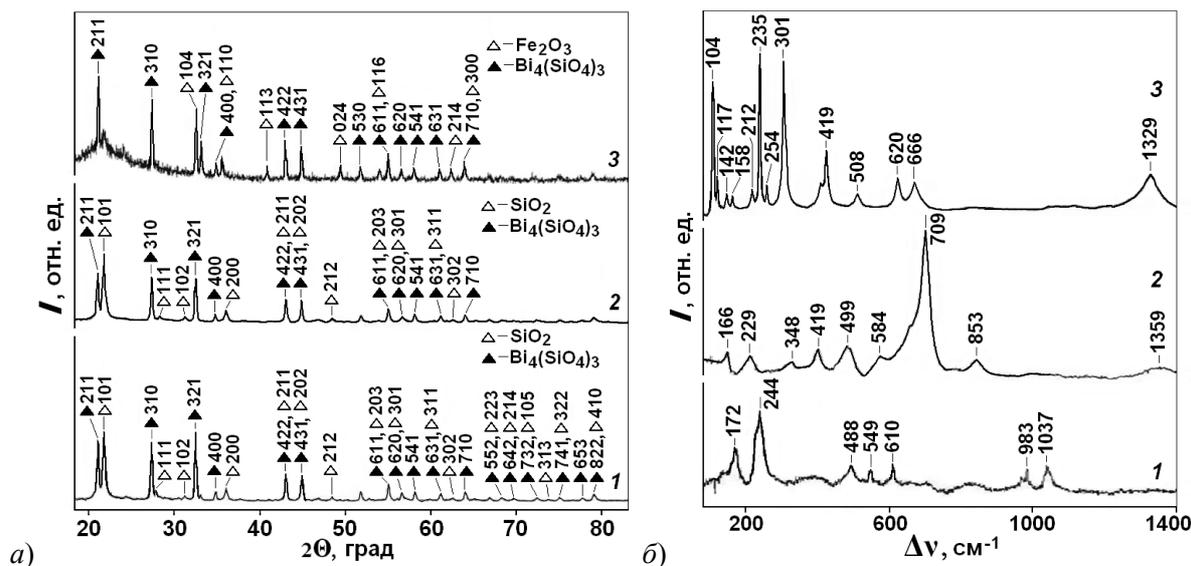


Рис. 5. а) Рентгеновские диффрактограммы опаловых матриц, полости которых заполнены кристаллитами соединений на основе: Bi (температура термообработки $800^{\circ}C$ (1) и $900^{\circ}C$ (2)); Bi и Fe ($900^{\circ}C$ (3)). б) Спектры КР опаловых матриц, полости которых заполнены кристаллитами соединений на основе: Bi ($800^{\circ}C$ (1) и $900^{\circ}C$ (2)); Bi и Fe ($900^{\circ}C$ (3)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияние условий получения на состав и строение нанокompозитов на основе опаловых матриц, в межшаровых полостях которых были синтезированы различные материалы, имеющие размеры кристаллитов от < 1 нм до ~ 80 нм. Понимание особенностей кристаллизации в полостях опаловых матриц, позволит создавать метаматериалы с управляемыми значениями функциональных свойств и эксплуатационных характеристик, что является перспективным для будущих приложений устройств. Проведенная работа была направлена на создание технологических основ получения и применения некристаллических пространственно-неоднородных нанокompозитных материалов для разработки элементной базы нового поколения твердотельной СВЧ-электроники ($20\text{--}200$ ГГц), что, в свою очередь, позволит приступить к разработке основ технологической базы получения новых ранее не только не применявшихся, но и неизвестных материалов а, в последующем, к созданию на их основе электронной компонентной базы для различных устройств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-07-00642 А и 18-07-00282).

Литература

1. Sarychev A.K., Shalaev V.M. Electrodynamics of metamaterials. World scientific and Imperial college press, 2007. 200 p.
2. Kong J.A. Electromagnetic wave interaction with stratified negative isotropic media // Progress in electromagnetics research, PIER. 2002. V. 35. P. 1–52.
3. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Одинокое В.В., Бовтун В., Кемпа М., Нужный Д., Савинов М. Получение и физические свойства нанокompозитов: опаловых матриц – оксидов титана // Наноиндустрия. 2016. № 4(66). С. 78–93.
4. Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Багдасарян А.С., Багдасарян С.А. Получение материалов с управляемыми магнитными и электрическими характеристиками как 3D-решеток нанокластеров мультиферроиков (титанатов и манганитов переходных элементов) на основе опаловых матриц // Прикладная физика и математика. 2018. № 1. С. 22–39.

5. Белянин А.Ф., Чучева Г.Б., Хлопов Б.В. Формирование, строение и физические свойства нанокompозитов: опаловые матрицы – метатитанаты металлов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2017. Т. 17. Ч. 1. С. 132–135.

Защитные наноструктурированные пленки нитридов металлов (TiN, ZrN, AlN) и углеродных материалов

С.А. Налимов, *С.А. Багдасарян, **А.И. Юрин, ***В.В. Борисов

Москва, АО ЦНИТИ «Техномаш», ул. Ивана Франко 4, e-mail: san@cnititm.ru

*Москва, НПП «Технологии радиочастотной идентификации и связи», Сухаревская пл. 4, ст. 1

**Москва, Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ, Таллинская ул. 34

***Москва, НИИ ЯФ им. Д.В. Скобельцына, Ленинские Горы 1, стр. 2

Рассмотрено влияние условий формирования на состав и строение наноструктурированных пленок нитридов металлов (TiN, ZrN и AlN), пленок алмаза и алмазоподобных углеродных пленок. Пленки TiN, ZrN и AlN получали методами дугового разряда и ВЧ-магнетронного распыления. Пленки алмаза выращивали из газовой смеси водорода и метана, активированной дуговым разрядом. Алмазоподобные углеродные пленки получали методами ВЧ-магнетронного распыления, диодного ВЧ-разряда в газовой смеси циклогексана и водорода и распыления графита ионным пучком. Исследована взаимосвязь состава и строения синтезированных пленок с механическими свойствами слоистых структур на их основе.

Protective nanostructured films of metal nitrides (TiN, ZrN, AlN) and carbon materials. S.A. Nalimov, S.A. Bagdasaryan, A.I. Yurin, V.V. Borisov. The influence of formation conditions on the composition and structure of nanostructured films of metal nitrides (TiN, ZrN and AlN), diamond films and diamond-like carbon films is considered. Films of TiN, ZrN and AlN are obtained by arc discharge and RF-magnetron sputtering methods. Diamond films are grown from the gas mixture of hydrogen and methane, activated by an arc discharge. Diamond-like carbon films are obtained by RF-magnetron sputtering methods, a diode RF discharge in a gas mixture of cyclohexane and hydrogen, and sputtering graphite with an ion beam. The interrelation of the composition and structure of synthesized films with the mechanical properties of layered structures based on them is investigated.

ВВЕДЕНИЕ

Обладающие повышенной химической инертностью и твердостью пленки алмаза, алмазоподобные углеродные пленки (АУП) и пленки нитридов металлов (TiN, ZrN, AlN) применяют как износостойкие покрытия [1, 2]. Указанные пленки также находят применения в качестве функциональных слоев устройств твердотельной электроники, так как они обладают автоэмиссионными свойствами, а при легирование определенными примесями являются широкозонными полупроводниковыми материалами с большой подвижностью носителей, проявляющими радиационную стойкость, кроме того AlN, обладает сильным пьезоэлектрическим эффектом [1–4]. Наибольшие перспективы формирования защитных пленок нитридов металлов и углеродных материалов связаны с методами тонкопленочной технологии. В настоящее время ведутся работы в области получения наноструктурированных защитных покрытий на основе кристаллических и аморфных фаз и их контролируемого упорядочения. Понимание особенностей кристаллизации пленок способствует созданию материалов с управляемыми значениями функциональных свойств и эксплуатационных характеристик. Целью данной работы является изучение влияния состава и строения пленок нитридов металлов и углеродных материалов на их механические характеристики.