

УДК 544.032

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК СВИНЦА МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Н.В. Павлов, студент гр. ХНб-161, I курс

Научный руководитель: В. Э. Суrowая к.х.н., ст. преподаватель
Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

В настоящее время усилия разработчиков направлены на создание методов и устройств, для нанесения наноструктурных и субмикронных покрытий на поверхность и улучшения потребительских характеристик изделия таким образом.

Свинец благодаря комплексу положительных свойств (пластичность, низкая температура плавления, коррозионная стойкость и др.) широко применяется в различных областях науки, техники, промышленности [1, 2].

Примерно треть выплавляемого свинца расходуется на производство аккумуляторов. В химической промышленности свинец используется для синтеза тетраэтилсвинца. В качестве конструкционного материала свинец применяется в целях радиационной защиты, для изготовления обечаек и плакирующих покрытий химических аппаратов, защитных покрытий кабелей и электродов аккумуляторов [2]. Оксид свинца применяют в производстве стекол с высоким показателем преломления, а тонкие свинцовые слои, «просветленные» оксидом, могут применяться для изготовления теплоотражающих покрытий. Создание контактов свинца со светочувствительными материалами приводит к изменению фоточувствительности последних [3]. Однако свинец в атмосферных условиях термодинамически неустойчив и при контакте с окружающей средой подвергается атмосферной коррозии [4 - 5].

В работе представлены результаты получения наноразмерных пленок свинца ($d = 2 - 115$ нм) методом термического испарения в вакууме.

Методов получения наноразмерных покрытий из газовой фазы очень много. Их объединяет общая схема: газы или пары или их смеси подают в камеру осаждения на подложку, на которой необходимо получить покрытие в виде пленки с требуемыми свойствами. По пути к подложке газы активируют различными способами для получения активных частиц, молекул или радикалов, которые и образуют требуемое покрытие. Активация может происходить с использованием электрических разрядов различных типов, каталитического воздействия на молекулы газа, повышения температуры до уровня необходимого для инициирования необходимой реакции в газовой фазе или на поверхности подложки.

Известно, что все вещества в зависимости от температуры нагрева могут находиться в одном из трех агрегатных состояний: твердом, жидком или г

азообразном (парообразном). Испарение, т.е. переход вещества в парообразное состояние, происходит, когда с повышением температуры средняя колебательная энергия его частиц возрастает настолько, что становится выше энергии связи с другими частицами, и они покидают поверхность (испаряются) и распространяются в свободном пространстве.

Процесс перехода вещества из твердого состояния в парообразное, минуя жидкую фазу, называют сублимацией (возгонкой).

Поток испаренного вещества, состоящий из молекул (атомов), не претерпевающих на своем пути столкновений и рассеяний и движущихся вследствие этого прямолинейно, называют молекулярным потоком. Для создания прямолинейных траекторий движения молекул вещества в пространстве между испарителем и подложкой необходимо давление порядка $10^{-3} - 10^{-5}$ Па.

Кроме того, необходимо обеспечивать равномерность распределения толщины пленки на подложке, что является одним из основных ее параметров.

Процесс испарения и качество наносимых пленок в значительной мере определяются типом и конструкцией испарителей, которые могут иметь резистивный или электронно-лучевой нагрев. Выбор типа испарителя зависит от вида испаряемого материала, его агрегатного состояния и температуры в процессе испарения, а также других факторов [6].

В данной работе для получения наноразмерных пленок свинца использовался испаритель с резистивным нагревом, конструкция которого имела лодочный тип, относящегося к ленточным испарителям косвенного типа.

Наноразмерные пленки свинца готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М», путем нанесения тонких (2 – 115 нм) пленок свинца на подложки из стекла [7 – 9]. Подложками служили стекла от фотопластинок ГОСТ 9284-59, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия, в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [7 – 9]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 – 1100 нм. В качестве испарителя использовали лодочки из молибденовой жести толщиной $d = 3 \cdot 10^{-4}$ м.

Вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» - многофункциональный прибор. Одно из его назначений - контролируемое нанесение методом термического испарения в высоком вакууме различных материалов. На рис. 1 представлена схема вакуумной системы «ВУП-5М».

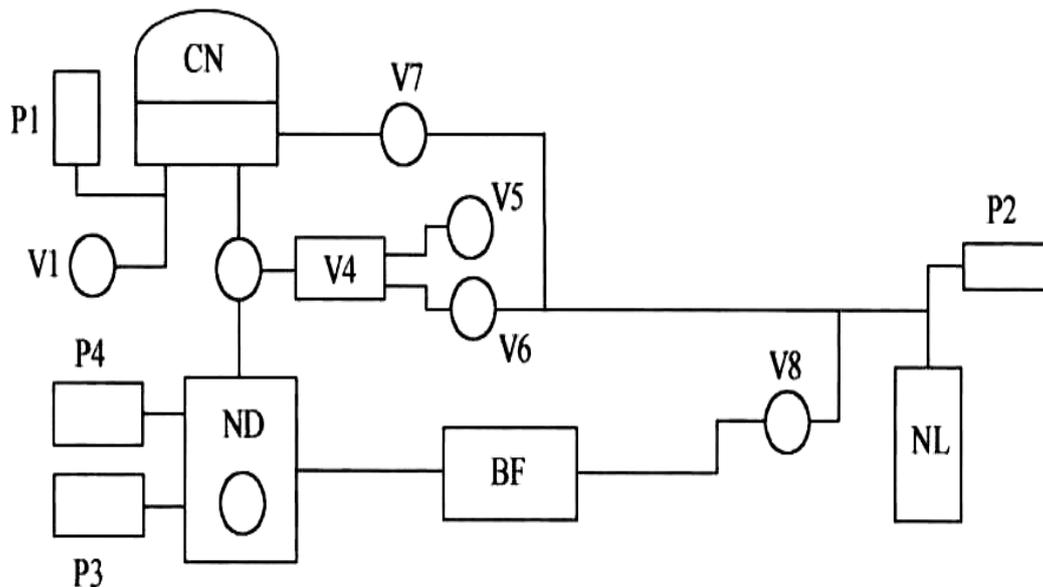


Рис. 1 Схема вакуумной системы «ВУП-5М»

CN - объем рабочий (РО); ND - насос диффузионный (НД); NL - насос форвакуумный (НФ); BF - баллон форвакуумный; V₁-V₈ - клапаны коммутации вакуумной системы; P₁, P₂, P₄ - датчики термомпарные ПМТ-2; P₃ - датчик ионизационный ПМИ-2.

Рабочий объем (CN) может откачиваться форвакуумным насосом (NL): а) через систему трубопроводов и магнитный клапан (V₇), б) через систему трубопроводов, магнитные клапаны (V₄, V₅, V₆), в) через систему трубопроводов, магнитные клапаны (V₈), буферный баллон (BF), диффузионный насос (ND), для создания предварительного разряжения ($1 \cdot 10^{-1}$ Па). После создания предварительного разряжения включается диффузионный масляный насос (ND), при помощи которого реакционная камера откачивается до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Измерение давления в вакуумной системе обеспечивается манометрическими лампами ПМИ-2 (P₃) и ПМТ-2 (P₁, P₂, P₄). После окончания работы производится напуск воздуха через вентиль напуска (V₁) [10].

Толщину пленок свинца определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами.

Спектры оптического поглощения и зеркального отражения наноразмерных пленок свинца регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-1700» (используя приставку зеркального отражения № 200-63687).

Двулучевой спектрофотометр «Shimadzu UV-1700», управляемый персональным компьютером, позволяет регистрировать спектры поглощения (отражения) в спектральном диапазоне 190-1100 нм. В качестве источников и злучения используются дейтериевая (185 – 357 нм) и галогеновая (350 – 1100 нм) лампы [11].

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок свинца в атмосферных условиях при T = 298 К было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок свинца зависят от их толщины.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения пленок свинца толщиной $d = 2 \dots 115$ нм.

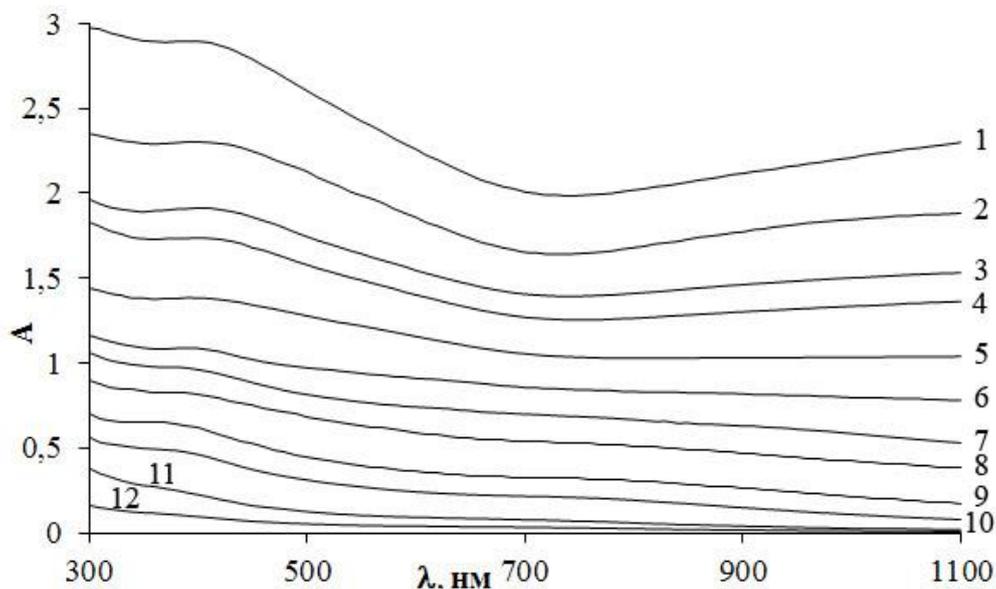


Рис. 1 Спектры поглощения пленок свинца толщиной: 1 – 115 нм, 2 – 95 нм, 3 – 81 нм, 4 – 73 нм, 5 – 60 нм, 6 – 49 нм, 7 – 40 нм, 8 – 31 нм, 9 – 19 нм, 10 – 12 нм, 11 – 4 нм, 12 – 2 нм.

Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектрах поглощения образцов толщиной более 12 нм можно выделить характерные для свинца полосы поглощения [12]. По мере уменьшения толщины пленок свинца на спектрах поглощения и отражения постепенно перестают проявляться характерные для свинца полосы поглощения и отражения. Для пленок свинца толщиной $d < 12$ нм наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне $\lambda = 190 \dots 1100$ нм.

Список литературы:

1. Извозчиков В.А., Тимофеев О.А. Фотопроводящие оксиды свинца в электронике. – Л.: Энергия, 1979. – 142 с.
2. Полянский Н.Г. Свинец. – М.: Наука, 1986. – 357 с.
3. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.
4. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: АН СССР, 1960. – 592 с.
5. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир, 1975. – 399 с.
6. Минайчев, В.Е. Нанесение пленок в вакууме. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
7. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Фотостимулированные изменения в спектрах наноразмерных пленок WO_3 // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. –

№ 8. – С. 1539 – 1543.

8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86. – № 4. – С. 702 – 709.

9. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Суrowая В.Э. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. – 2013. – Т. 87. – № 9. – С. 1565 – 1571.

10. Пост вакуумный универсальный - ВУП-5М: Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 2.950.161 ТО. – Сумы: ПО Электрон, 1990. – 100 с.

11. Методы исследования неорганических материалов: учеб. пособие / Н.В. Борисова, Л.Н. Бугерко, С.М. Сирик, Э.П. Суrowой, И.В. Титов; ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2008. – 182 с.

12. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.