

УДК 539.216.2:620.198

## СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ-ВИСМУТА

**Алин Махамбет**

[alin\\_mahambet@mail.ru](mailto:alin_mahambet@mail.ru)

Магистрант 2 курса ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – Кадыржанов К.К.

### **Введение**

В свою очередь металлические наноструктурные покрытия обладают свойствами, которые делают их идеальными кандидатами в качестве основного строительного блока для многофункциональных материалов. Их высокая прочность, жесткость и малый вес делают их идеальными материалами для защитных покрытий. Их низкая молекулярная масса и способность образовывать легкие композиты с такими материалами, как полиэтилен, делают их идеальными для использования в качестве радиационных щитов. Низкая теплопроводность и устойчивость к высоким температурам, при защищенности от окислительных сред, делает их подходящими материалами для создания защитных покрытий

от ионизирующего излучения [1,2]. В настоящее время проводится множество исследований по созданию многофункциональных материалов на основе наноструктур для разработки единой экранной поверхности, которая будет соответствовать следующим требованиям: малого веса, повышенной функциональности, безопасности и доступности для космических исследований. Одним из наиболее перспективных методов получения тонких пленок и защитных покрытий на их основе является метод электрохимического осаждения, который обладает рядом преимуществ над другими методами синтеза, такими как высокая точность контроля толщины покрытий, однородность получения покрытий по толщине и составу, масштабируемость процесса от получения лабораторных образцов до полупромышленного и промышленного производства. При этом данный метод прост и эффективен с точки зрения экономических затрат [3-5].

#### **Экспериментальная часть**

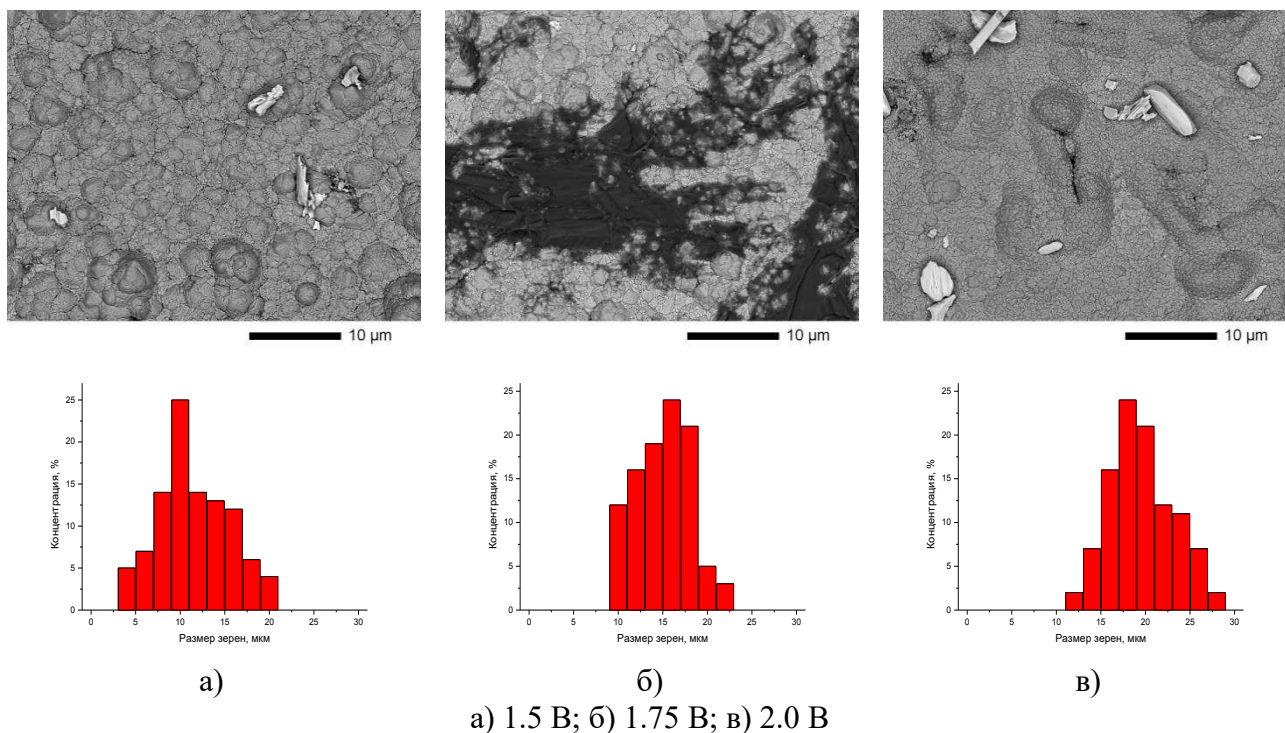
Состав раствора электролита для получения медно-висмутовых пленок:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (238г/л)  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  (10г/л),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (21г/л). Выход металлов по току из сернокислых растворов электролитов составляет 100%. Контроль за процессом формирования пленок осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром «Agilent 34410A». Выбор данных металлов для получения тонкопленочных покрытий обусловлен их физико-химическими, магнитными и проводящими свойствами, а также кристаллической структурой и возможностью получения твердых растворов замещения и внедрения путем изменения условий синтеза.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE ECO с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 25 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов  $40 - 90^\circ 2\theta$ , шаг  $0,02^\circ 2\theta$ .

#### **Результаты и обсуждение**

Для получения двухкомпонентных тонкопленочных покрытий в качестве тяжелого элемента был выбран висмут, который превышает по атомной массе медь более чем в 3 раза. Разница в массах атомов и размерах атомных радиусов может оказать существенное влияние на поглощающую способность тонкопленочных покрытий. Электрохимический синтез Cu-Bi пленок на полимерные подложки проводился в потенциостатическом режиме при разности напряжений от 1.5 до 2.0 В с шагом 0.25 в течение пятнадцати минут. Увеличение диапазона разности напряжений для синтеза обусловлено большим значением полупотенциала восстановления ионов висмута из растворов электролитов. На рисунке 1 представлены РЭМ – изображения полученных тонкопленочных покрытий при разных напряжениях синтеза.

Как видно из представленных РЭМ – изображений увеличение разности потенциалов приводит к изменению морфологии поверхности и образованию примесных включений на поверхности тонких пленок. Увеличение среднего размера зерен с увеличением разности потенциалов при синтезе может быть обусловлено увеличением скорости восстановления ионов при больших потенциалах. При этом увеличение разности потенциалов приводит к изменению шероховатости поверхности и образованию неоднородностей. При увеличении плотности тока за счет увеличения разности потенциалов на электродах в процессе роста наноструктурных слоев наблюдается адсорбция примесей водорода, анионов солей, а также гидроксидов, часть которых выпадает в осадок на поверхность шаблонной матрицы, но часть из образовавшегося осадка включается в кристаллическую структуру растущих пленок. Примеси, попавшие в структуру способны деформировать решетку кристаллитов.

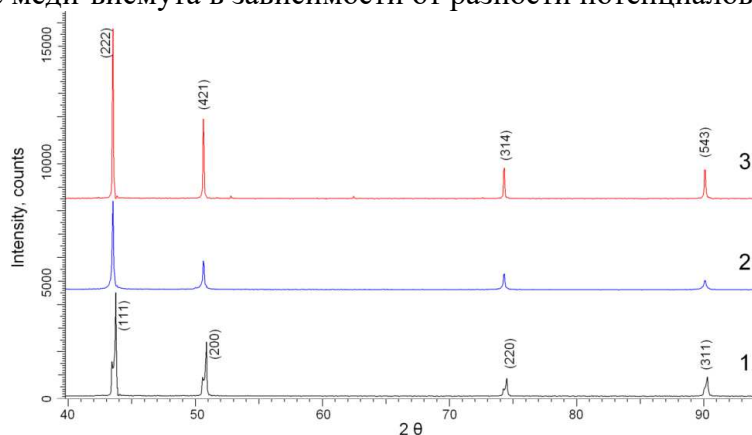


а) 1.5 В; б) 1.75 В; в) 2.0 В

Рисунок 1 – РЭМ–изображения поверхности синтезированных пленок и диаграммы распределения размеров зерен

Так как при электрохимическом осаждении ионы металлов подводятся по нормали к поверхности катода, блокировка мест роста способна изменить движение ионов к катоду. Согласно данным энергодисперсионного анализа при разности потенциалов 2.0 В, при которой наблюдается наибольшее формирование неоднородностей, соотношение элементов Cu, Bi, и O в данные неоднородностях составляет 66, 13, 21 % соответственно, в то время как среднее распределение элементов по поверхности составляет 69, 6, 25 %. Большая концентрация висмута во включениях обусловлена перенапряжениями в процессе синтеза, возникающими в результате формирования кристаллической структуры пленок. При этом увеличение разности потенциалов, как известно, приводит к увеличению степени перенапряжений в структуре.

На рисунке 2 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов на основе меди-висмута в зависимости от разности потенциалов.



1) 1,5 В; 2) 1,75 В; 3) 2.0 В

Рисунок 2 – Рентгеновская дифрактограмма исследуемых образцов

Анализ полученных дифрактограмм показал, что синтезированные структуры представляют собой поликристаллические пленки с выделенным текстурным направлением формирования кристаллитов в плоскости (111). При этом увеличение разности потенциалов до 1.75 В приводит к появлению второго выделенного направления текстуры (421) характерной для фазы  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . При этом форма дифракционных пиков свидетельствует о наличии в структуре более 1 фазы в структуре покрытий. Детальный анализ влияния разности прикладываемых потенциалов на формирование фазового состава представлен на рисунке 3.

Согласно представленным данным на рисунке 3а, видно, что при разности потенциалов 1.5 В в структуре синтезированных пленок наблюдается наличие двух фаз характерных для разных типов кристаллических решеток. Согласно оценки фазового состава, результаты вычислений которой представлены на рисунке 3б при разности 1.5 В в кристаллической структуре преобладает фаза характерная для кубической решетки меди с пространственной сингонией  $Fm-3m(225)$ . При этом в кристаллической структуре наблюдается наличие примесной фазы  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  с гексагонального типа решетки, пространственной сингонии  $R63/mmc(194)$ . Увеличение разности потенциалов приводит к изменению фазового состава тонкопленочных покрытий с преобладанием в структуре фазы  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Снижение вклада кубической фазы меди в структуру может быть обусловлено увеличением вклада полупотенциала восстановления ионов висмута в растворе электролита с увеличением разности потенциалов, а также увеличением содержания висмута в структуре пленок согласно данным энергодисперсионного анализа. При этом увеличение разности потенциалов при синтезе и снижение содержания кубической фазы в структуре приводит к появлению дополнительного текстурного направления роста кристаллитов в структуре, которое может быть связано с примесными включениями, содержащими большую концентрацию висмута.

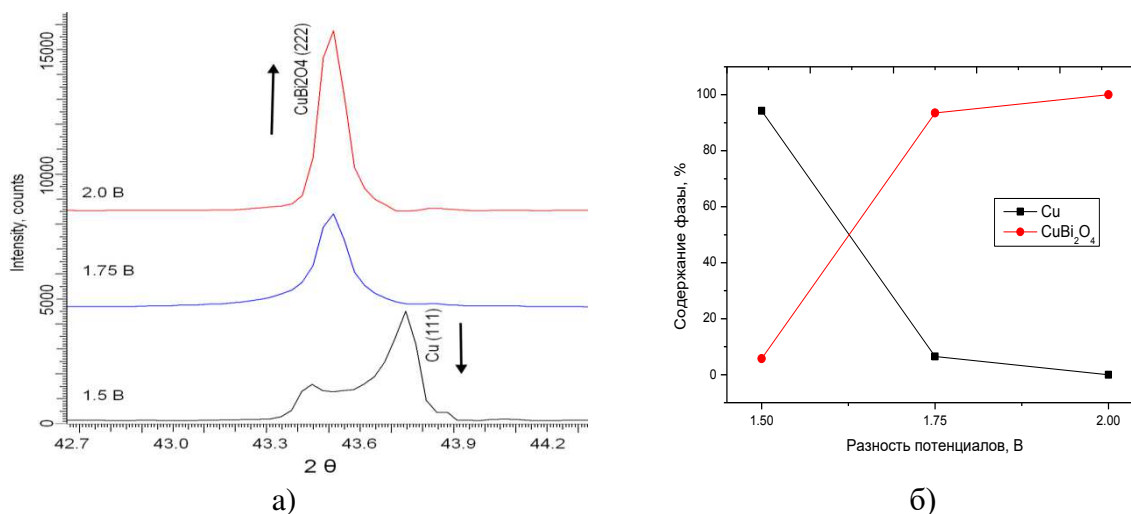


Рисунок 3 – а) Динамика изменения дифракционных пиков в результате увеличения разности потенциалов; б) График изменения фазового состава исследуемых образцов в зависимости от разности потенциалов при синтезе

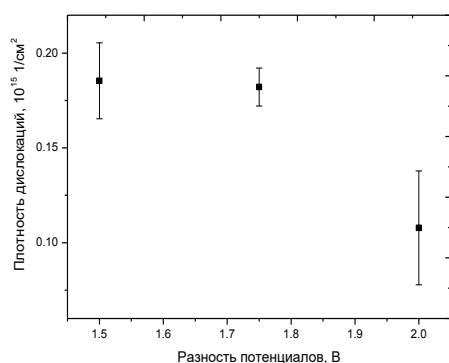
В таблице 1 представлены данные изменения кристаллографических характеристик (параметров кристаллической решетки, среднего размера кристаллитов, плотности, степень кристалличности), рассчитанные с применением формул (1-7).

## Кристаллографические характеристики

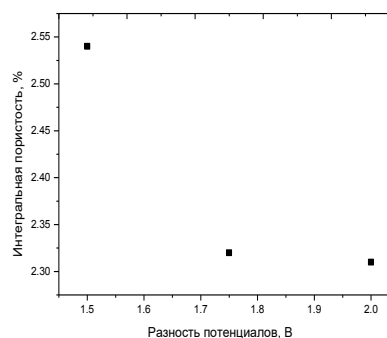
Параметры синтеза	Параметр кристаллической решетки, Å	Средний размер кристаллитов, нм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Степень кристалличности, %
1.5 В	a=3.58263	73.45±3.67	9.17	81.2
1.75 В	a=8.40620, c=5.81244	74.11±4.11	12.49	88.2
2.0 В	a=8.40804, c=5.81012	96.31±3.54	12.48	89.7

Увеличение разности потенциалов в процессе синтеза приводит к перестройке кристаллической структуры из кубической в гексагональную, с формированием фазы  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Изменение параметров кристаллической решетки может быть обусловлено изменением концентрации ионов висмута и кислорода в структуре. При этом изменение параметров кристаллической решетки ведет к изменению плотности тонких пленок и увеличению степени кристалличности. Изменение разности потенциалов с 1.5 до 1.75 В приводит к незначительному изменению размеров кристаллитов, в то время как увеличение разности потенциалов до 2.0 В приводит к увеличению среднего размера кристаллитов на 20%. Изменение размеров кристаллитов оказывает существенное влияние на плотность дислокаций, а также к образованию дефектов в структуре. На рисунке 4а представлен график изменения плотности дислокаций в кристаллической структуре в зависимости от условий синтеза.

Увеличение разности потенциалов и следовательно среднего размера кристаллитов приводит к снижению плотности дислокаций и концентрации дефектов в структуре. Величина дислокаций порядка  $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$  характерна для сильнодеформированных кристаллических решеток, при этом изменение плотности дислокаций в кристаллической решетке приводит к затруднению их движения по структуре, что оказывает существенное влияние на прочностные свойства.



а)



б)

Рисунок 4 – а) График зависимости изменения плотности дислокаций; б) График зависимости изменения интегральной пористости

При этом увеличение плотности дислокаций выше  $10^{16} \text{ м}^{-2}$  приводит к резкому ухудшению прочностных свойств и образованию трещин. В нашем случае не наблюдается увеличение плотности дислокаций выше чем,  $0.2 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ , что свидетельствует о малом вкладе дислокаций в изменение прочностных свойств пленок. На рисунке 4б представлен график зависимости изменения интегральной пористости структуры в зависимости от условий

синтеза. Как видно из представленных данных изменение фазового состава и перестройке кристаллической решетки с кубической в гексагональную приводит к резкому снижению пористости и, следовательно, содержанию аморфных включений в структуре, о чем свидетельствует увеличение степени кристалличности.

#### **Заключение**

В ходе исследования получены зависимости изменения толщины тонкопленочных покрытий, а также размеров зерен от условий синтеза. Установлено, что увеличение разницы прикладываемых потенциалов приводит к увеличению среднего размера зерен, а также возникновению в структуре дополнительных искажений за счет перенапряжений и внедрения примесей в кристаллическую структуру, что оказывает существенное влияние физико-химические, структурные и прочностные свойства пленок.

#### **Список использованных источников**

1. Popov V.N. Carbon nanotubes: properties and application. // *Materials Science and Engineering*. – 2014. – P. 61-102.
2. Zhong W.H., Sui G., Jana S., Miller J. Cosmic radiation shielding tests for UHMWPE fiber/nano-epoxy composites. // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69. – P. 2093–2097
3. Krashennnikov A.V., Banhart F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams// *Nat. Mater.* – 2007. - Vol. 6. – P.723–733.
4. Brumlik C.J., Menon V.P. and Martin C.R. Template synthesis of metal microtubule ensembles utilizing chemical, electrochemical, and vacuum deposition techniques // *J. Mater. Res.* – 1994. – Vol. 9. – P.1174.
5. Lee J., Lee P., Lee H., Lee D., Lee S.S. and Ko S.H. Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4 – P.6408-6414.