

ми антипиренами и повышают пожаробезопасность. Комплексные антипирены должны иметь более высокую температуру разложения по сравнению с существующими, не менее 200–250 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ананьев В.П., Потапов А.Д. Инженерная геология: учеб. для строительных специальностей вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2000. – 511 с.

2. Систематика и классификация минералов, горных пород, метеоритов, окаменелостей, 2010–2015 [Электронный ресурс]. – URL: <http://kristallov.net/montmorillonit.html> (дата обращения: 04.10.2017).

3. Козлов Н.А. Митрофанов А.Д. К 59 Физика полимеров: Учеб. пособие / Владим. гос. ун-т; Владимир, 2001. 345 с.

4. Основные свойства полимеров: учебное пособие / В. М. Сутягин, О. С. Кукурина., В. Г. Бондалетов; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 96 с.

5. Исследование физико-механических и оптических свойств ПММА при введении вторичного полимера / Е. М. Борисовская, О. В. Карманова, М. С. Щербакова, В. В. Калмыков // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2017. – Т. 79. – № 1(71). – С. 264-270. – DOI 10.20914/2310-1202-2017-1-264-270. – EDN YTNJCH.

УДК 621.794.4:661.862.22

Студ. С. И. Спицкий, студ. К. Ю. Шелемет, студ. К. С. Коваль
Науч. рук. доц., канд. хим. наук Н. В. Богомазова
БГТУ, г. Минск

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДОВ Mo МЕТОДОМ «НАПЫЛЕНИЕ – ОКИСЛЕНИЕ» ИЛИ ХИМИЧЕСКИМ НАСЛАИВАНИЕМ

Ключевой тенденцией современного материаловедения, в том числе для устройств микро-, нано- и оптоэлектроники, является усложнение как химического состава используемых материалов, так и геометрического строения функциональных структур. Это позволяет эффективно решать задачи миниатюризации и многофункциональности устройств электроники. Вместе с тем, большая часть приборов основана на использовании определенного базового материала, обеспе-

чивающего выполнения заданной функции преобразования и/или хранения сигнала.

Среди функциональных полупроводниковых материалов не уменьшается значение оксидных материалов, которые характеризуются высокой химической и термической стойкостью, фоточувствительностью, обладают рядом специфических эффектов, например, фазовым переходом металл-полупроводник, могут быть получены многими методами, включая твердофазные, жидкофазные и газофазные. Кроме того, оксидные полупроводники с широкой запрещенной зоной представляют собой уникальный класс материалов, сочетающих свойства высокой электропроводности и оптической прозрачности. Они широко используются в качестве ключевых материалов в оптоэлектронных устройствах, включая плоские дисплеи, солнечные элементы, OLED и появляющуюся гибкую и прозрачную электронику [1].

Данное исследование связано с изучением оксидов молибдена. В двухкомпонентной системе Mo–O образуется два устойчивых оксида MoO₂ и MoO₃, соответствующих валентности металла IV и VI [2]. Эти оксиды существенно отличаются по плотности, цвету, электропроводности. В частности, более тяжелый диоксид MoO₂ в кристаллическом состоянии имеет фиолетово-коричневый цвет и обладает металлической проводимостью, а более легкий белый триоксид MoO₃ проявляет невысокую полупроводниковую проводимость. Кроме того, известно оксидное соединение Mo с промежуточной нецелочисленной степенью окисления и переходными свойствами, которое называют «молибденовой синью» и описывают приблизительной формулой MoO_{2,7}. Такие особенности указанных оксидов могут быть использованы для создания структурных элементов с вариативным электросопротивлением и прозрачностью для сенсоров, а также для оптоэлектронных устройств.

В наших исследованиях оксидные пленки формировались на поверхности пористых диэлектрических подложек Al₂O₃ толщиной около 42 мкм, которые в свою очередь были получены с использованием двухстадийной методики самоорганизованного роста оксида в результате анодного окисления алюминия [3]. Для получения пленок оксидов молибдена использовались два метода: двухстадийный цикл «напыление – окисление» (НО) и многостадийный цикл химического (ионного) напыления (ХН).

Двухстадийная методика «напыление металла (Mo) – окисление металла (MoO_x)» осуществлялась путем ионно-плазменного напыления металлических пленок Mo толщиной 300 или 100 нм при температуре подложки 400 °С и рабочем давлении 0,65 Па в течении 30 или

10 мин соответственно. Далее подложки с металлическим покрытием отжигались в воздушной среде при температурах 450 и 500 °С в течение 30 мин.

Многостадийная жидкофазная методика химического наслаивания может реализовываться в режиме ионного, молекулярного, коллоидного наслаивания за счет формирования монослойных покрытий соответствующих частиц. В наших экспериментах она включала циклическую обработку методом окунания предварительно активированной пористой подложки Al_2O_3 в 0,1 М растворе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (при комнатной температуре), в 3 % растворе H_2O_2 (при температуре 75 ± 3 °С) с промежуточными промывками в дистиллированной воде. Рабочий pH растворов поддерживался в диапазоне 5,5-5,8. Продолжительность обработки в средах составляла 30 с. Количество циклов наслаивания составляло 10. В ряде опытов не проводилась обработка подложек в перекисном растворе. После наслаивания образцы просушивались на воздухе и отжигались при температуре 200 °С в течение 30 мин.

Визуально различимые оксидные пленки были получены при использовании методики НО. После отжига в воздушной среде на поверхности подложек формировались окрашенные покрытия, цвет которых менялся от сине-голубого и коричневого до белого с зеленоватым оттенком (рисунок 1). Последнее является характерным признаком триоксида молибдена MoO_3 и свидетельствует о полном окислении металлической пленки, что наблюдалось при температуре и продолжительности отжига 500 °С и 30 мин соответственно.

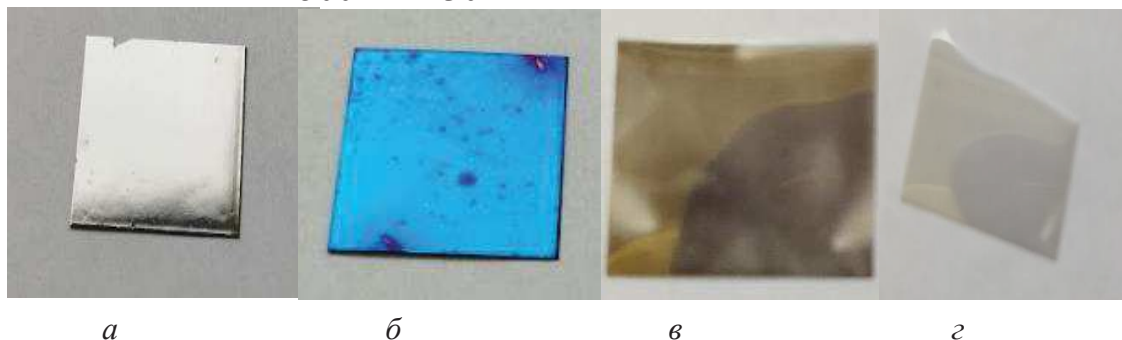


Рисунок 1 – Оптические изображения подложек $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с толщиной металла 100 (б, г) или 300 (а, в) нм до (а) и после (б, в, г) окисления при температуре 450 (б, в) и 500 (г) °С

Образование окрашенных пленок при пониженной температуре отжига порядка 450 °С вероятно связано с образованием оксидов молибдена с промежуточной степенью окисления металла, в частности MoO_2 и $\text{MoO}_{2,7}$ (рисунок 1, б, в).

При использовании метода ХН внешний вид подложек существенно не изменялся, что вероятно связано с формированием неокрашенной оксидной пленки на основе Мо (VI). В данном случае при наслаивании молибдат-ионов с дополнительной обработкой в перекисном растворе маловероятно восстановление металла в ходе наслаивания или термообработки на воздухе.

Данные гравиметрических измерений показали, удельный привес подложки по оксидной пленке варьировался в диапазоне от $4 \cdot 10^{-4}$ г/см² (для метода ХН без перекисной обработки) до $2,1 \cdot 10^{-3}$ г/см² (для метода НО при толщине напыляемого металла 300 нм). Наиболее близкие данные по удельному привесу на уровне $1,2 - 1,4 \cdot 10^{-3}$ г/см² наблюдались для метода НО при толщине металла 100 нм и метода ХН с перекисной обработкой при количестве циклов, равном 10.

Аналогичное сходство продемонстрировали указанные пленки и по результатам спектрофотометрических исследований. В целом, полученные спектры оптического поглощения для исходной подложки пористого анодного Al₂O₃, а также подложек с пленками оксидов Мо, нанесенными методами НО или ХН, имели различный вид (рисунок 2).

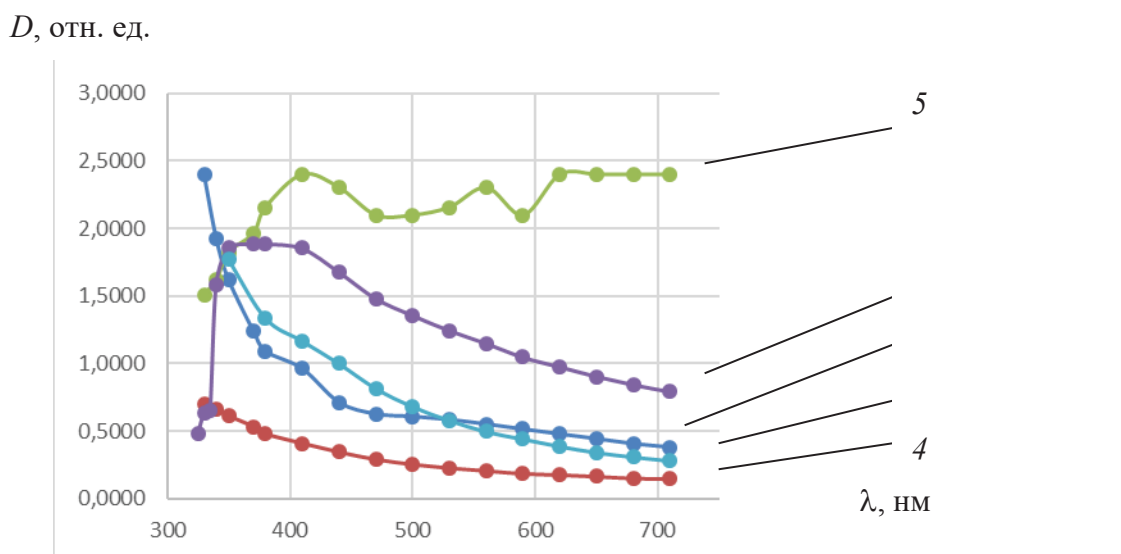


Рисунок 2 – Спектры оптического поглощения исходной подложки Al₂O₃ (1) и подложек MoO_x/Al₂O₃, полученных методом ХН при 10 циклах обработки (2) или методом НО (3, 4, 5) с толщиной напыленного металла 100 (3) или 300 (4, 5) нм при температуре окисления 450 (3, 5) и 500 (4) °С

Монотонные убывающие зависимости с явно выраженным краем оптического поглощения в диапазоне длин волн 330–430 нм продемонстрировали пленки оксидов Мо, полученные методом НО при толщине напыленного металла 100 нм и температуре его окисления

450 °С (рисунок 2, кривая 3), а также полученные методом ХН с перекисной обработкой при количестве циклов наслаивания 10. Невысокая прозрачность пленок, полученных методом НО при толщине напыленного металла 300 нм и температуре его окисления 450 °С (рисунок 2, кривая 5) может быть связана с неполным окислением металла при использовании указанного режима отжига. Для интерпретации эффекта просветления тонких пленок MoO_3 в области 330–370 нм необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что для получения пленок оксида молибдена со стехиометрией, близкой к MoO_3 и прозрачностью в видимом диапазоне около 50 % может быть использован либо метод НО при толщине напыляемого металла 100 нм и температуре его окисления 450 °С, либо доступный метод ХН с перекисной обработкой при количестве циклов наслаивания 10 и температуре отжига 200 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices / Jueli S. [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33, Is. 50. – Ar. 2006230. – 25 p.
2. Краткая химическая энциклопедия в 5-ти томах / Под ред. И.Л. Кнунянц. Т. 3. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – 1112 с.
3. Лыньков, Л.М. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии / Л.М. Лыньков, Н.И. Мухуров. – Минск: Бест-принт, 2002. – 216 с.