УДК 538.9:544.03

ЧЖУБО ЛЮ¹, А. А. РОГАЧЕВ¹, БИН ЧЖОУ¹, М. А. ЯРМОЛЕНКО¹, А. В. РОГАЧЕВ¹, Д. Л. ГОРБАЧЕВ¹, Х. Н. ДЖАНГ²

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ZnO И ПММА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

¹Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, Гомель, Беларусь ²Нанкинский университет науки и технологии, Нанкин, КНР

В последнее время активно ведутся исследования методов получения, структуры и свойств нанокомпозиционных слоев, представляющих полимерную матрицу с распределенными в ее объеме наночастицами оксида цинка (ZnO). Интерес к подобным исследованиям вызван рядом причин: оксид цинка, имеющий широкую запрещенную зону 3,37 эВ [1], обладает отличными оптоэлектронными свойствами и может быть использован для создания приборов эмиссии УФ-излучения [2], активных элементов солнечных батарей [3] и прозрачных электродов [4]. В ряде случаев в качестве функциональных слоев требуется использование композиционных полимерных покрытий, в состав которых входят частицы оксида цинка, полимерная матрица сообщает формируемому композиционному слою нужные физико-механические и технологические характеристики: эластичность, обрабатываемость и др. [5, 6]. В этой связи получение и исследование композиционных материалов, сочетающих оптоэлектронные свойства наноразмерного оксида цинка и физико-механические характеристики полимеров, актуально и имеет ценное практическое значение.

Полиметилметакрилат (ПММА) является термопластическим оптически прозрачным полимерным материалом, характеризующимся высокой прочностью и хорошими механическими свойствами [7]. Композиционные слои на основе ZnO и ПММА могут быть использованы в качестве УФ-фильтров [8]. Имеется значительное количество работ, в которых рассмотрены особенности получения композиционных слоев на основе ZnO и ПММА физическими и химическими методами [9, 10].

Цель данной работы заключалась в формировании композиционных покрытий на основе ZnO и ПММА с помощью нового метода — электронно-лучевого диспергирования, изучении структуры и морфологии композиционных покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия осаждали из активной газовой фазы, генерируемой в процессе воздействия на однородный порошок или механическую смесь порошков потоком

электронов с энергией 800—1600 эВ и плотностью 0,01—0,03 А/см². Расстояние от электронной пушки до мишени составляло 150 мм, а от мишени до подложки — 120 мм. Процесс осаждения покрытий проводили при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве материала диспергируемой мишени использовали порошки уксуснокислого цинка (Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O; ГОСТ 5823-78), полиметилметакрилата (ПММА, Дакрил 2М) и их механические смеси в массовом соотношении 1 : 1. Подложками при осаждении слоев служили кварцевые пластины, пленки металлизированного лавсана, пластины NaCl, пластины монокристалла кремния. Термообработку сформированных слоев проводили в печи без использования защитной атмосферы при 200 °C в течение 30 мин.

Спектроскопические исследования проводили с помощью УФ-ВИД-спектрофотометра Cary-50 (Varian) и ИК-Фурье-спектрофотометра Vertex-70 (Bruker) по стандартным методикам. Исследование морфологии покрытий осуществляли на атомном силовом микроскопе Solver P47 PRO (NT-MDT). Эффективную толщину покрытий определяли с помощью кварцевого измерителя толщины (КИТ). Эффективная толщина всех исследуемых сформированных слоев составляла 212 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ИК-спектроскопии представлены на рис. 1. В спектрах покрытий, сформированных в процессе электронно-лучевого диспергирования порошков ПММА и уксуснокислого цинка, присутствуют все полосы поглощения, характерные для исходных химических соединений. Интенсивные полосы поглощения ПММА фиксируются при 1730 см⁻¹ (валентные колебания C=O



 $\delta - Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O/\Pi MMA;$ $\beta - Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$



Рис. 2. Электронные спектры покрытий, прошедших термообработку при температуре 200 °C: *a* – ПММА;
б, 1 – Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O/ПММА; *б*, 2 – Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O



Рис. 3. Расчет значений ширины запрещенной зоны покрытий, прошедших термообработку при температуре 200 °C, по спектрам поглощения: $a - Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O/\Pi MMA; \ \delta - Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

групп), 1437 см⁻¹ (O–CH₃ группа), 1378 см⁻¹ (деформационные колебания CH₃ групп), в частотном интервале 3000–2900 см⁻¹ (валентные колебания CH₃ и CH₂ групп) [11]. В ИК-спектре покрытий (рис. 1, *б*), сформированных в процессе электронно-лучевого диспергирования органической соли, присутствуют полосы поглощения, характерные для карбоксилатов (v_{as} (COO⁻) \approx 1560 см⁻¹, v_s (COO⁻) \approx 1420 см⁻¹, δ (OCO) \approx (1050–1026) см⁻¹, 665 см⁻¹). В ИК-спектре покрытий, сформированных электронно-лучевым диспергированием смеси порошков ПММА и Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, присутствуют все полосы поглощения, характерные для исходных химических соединений. Полученные композиционные покрытия представляют собой механическую смесь исходных компонентов.

Электронные спектры покрытий, прошедших термообработку в результате электронно-лучевого диспергирования порошка уксуснокислого цинка и механи-



Рис. 4. Результаты ACM-исследования покрытий, прошедших термообработку при температуре 200 °C: $a - Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O/\Pi MMA; \delta - Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$





 $a - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\Pi\text{MMA}; \ \delta - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ческой смеси порошков органической соли и полимера, представлены на рис. 2. В исследуемом диапазоне исходное и отожженное покрытие ПММА практически полностью прозрачно. Отжиг композиционных покрытий сопровождается появлением в электронных спектрах интенсивного поглощения в коротковолновой области спектра, что свидетельствует о наличии наночастиц ZnO [8].

Оптическое поглощение в УФ-видимом диапазоне обусловлено шириной запрещенной зоны E_g полупроводника и связано с коэффициентом поглощения (α) и энергией фотона излучения (hv) соотношением [12]:

$$\alpha h \mathbf{v} = E_D \left(h \mathbf{v} - E_g \right)^{1/2},\tag{1}$$

где *E*_D – константа.

Значения ширины запрещенной зоны для покрытий, сформированных в процессе электронно-лучевого диспергирования порошка уксуснокислого цинка и механической смеси порошков ПММА и $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, равны 3,4 и 3,35 эВ соответственно (рис. 3). Они близки к значению 3,37, характерному для наночастиц оксида цинка, полученного другими методами. Отличия в величине ширины запрещенной зоны для композиционного слоя в сравнении с покрытием, сформированным электронно-лучевым диспергированием соли цинка, может быть обусловлено размерным эффектом: кристаллиты ZnO, формируемые в полимерной матрице, имеют меньший размер в сравнении с размером кристаллитов, образующихся в процессе отжига покрытий на основе уксуснокислого цинка.

Результаты микроскопических исследований нанесенных слоев, прошедших термообработку, представлены на рис. 4 и 5. Композиционные покрытия имеют гладкую поверхность с разбросом высот менее 5 нм и среднеквадратичным отклонением, равным 0,66 нм. Наиболее вероятный радиус наблюдаемых поверхностных частиц составляет величину менее 10 нм. В покрытиях, нанесенных методом электронно-лучевого диспергирования уксуснокислого цинка, радиус поверхностных структурных элементов равен ~ 100 нм (см. рис. 5), а среднеквадратичное отклонение поверхности составляет 11,41 нм. Наблюдаемые отличия в морфологии могут быть связаны с влиянием полимерной матрицы на процессы зародышеобразования и роста частиц оксида цинка в процессе термообработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен способ формирования композиционных покрытий на основе ПММА и оксида цинка из активной газовой фазы с использованием в качестве прекурсора уксуснокислого цинка. Показано, что электронно-лучевое диспергирование смеси порошков уксуснокислого цинка и ПММА сопровождается формированием покрытий, представляющих собой механическую смесь исходных компонентов. Термообработка композиционного слоя приводит к разложению органической соли и формированию частиц оксида цинка.

Установлено, что в случае отжига покрытий в композиционных слоях образуются наночастицы цинка меньшего размера, о чем свидетельствуют данные микроскопических и оптических исследований. Полученные покрытия могут быть использованы в качестве УФ-фильтров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ghule A. V., Lo B. // Chemical Physics Letters. 2003. Vol. 381. P. 262-270.

2. Tsukazaki A., Ohtomo A., Onuma T. [et al.] // Nature. 2005. Vol. 4. P. 42.

3. *Law M., Greene L. E., Johnson J. C.* [et al.] // Nat. Mater. 2005. Vol. 4. P. 455–459.

4. Sun X. W., Wang L. D., Kwok H. S. // Thin Solid Films. 2000. Vol. 360. P. 75–81.

5. Pawar R. C. // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509. P. 1716-1721.

6. *Wang Z. G., Zu X. T., Yu H. J.* [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2006. Vol. 250. P. 196–200.

7. Anz lovar A., Orel Z. // European Polymer Journal. 2010. Vol. 46. P. 1216–1224.

8. *Zhang L., Li F., Chen Y. W. //* Journal of Luminescence. 2011. Vol. 131. P. 1701–1706.

9. Xiong H. M. // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 4251-4262.

10. *Znaidi L.* // Mater. Sci. Eng. B – Adv. Funct. Solid-State Mater. 2010. Vol. 174. P. 18–30.

11. Tighilt F.-Z., Gabouze N. // Surface Science. 2007. Vol. 601. P. 4217-4221.

12. *Maensiri S., Laokul P., Promarak V. //* Journal of Crystal Growth. 2006. Vol. 289. P. 102–106.

Поступила в редакцию 15.03.2012.

УДК 538.9:544.03

Лю Чжубо, Рогачев А. А., Чжоу Бин, Ярмоленко М. А., Рогачев А. В., Горбачев Д. Л., Джанг Х. Н. Синтез нанокомпозиционных покрытий на основе ZnO и ПММА методом электронно-лучевого диспергирования // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 80.

Композиционные покрытия на основе ПММА и оксида цинка с использованием в качестве мишени механической смеси ПММА и уксуснокислого цинка были получены методом электронно-лучевого диспергирования. Структура, морфология и оптические

свойства покрытий исследованы с помощью ИК-Фурье, УФ-ВИД-спектрофотометра и атомного силового микроскопа. Сформированные композиционные покрытия на основе ПММА имели сравнительно меньшую шероховатость (0,66 и 11,4 нм) и радиус наночастиц (10 и 100 нм) в сравнении с покрытиями, нанесенными из ацетата цинка. Полученные покрытия могут быть использованы в качестве УФ-фильтров.

Библиогр. 12 назв., ил. 5.

Lu Zhongdan, Rogachev A. A., Zhou Bing, Yarmolenko M. A. Rogachev A. V., Gorbachev D. L., Jiang Xiaohong. Synthesis of nanocomposite coatings based on ZnO and PMMA by electron beam evaporation // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 80.

Nanocomposite coatings based on ZnO and polymetyl methacrylate (PMMA) were successfully synthesized by electron beam evaporation, using mixed powder of PMMA and zinc acetate as a target. Structural, morphological and optical properties of coatings were investigated by using infrared, ultraviolet-visible spectroscopy and atomic force microscopy. In comparison with coatings obtained from zinc acetate, the grain size and surface roughness of nanocomposite coatings extremely decreased from ~ 100 nm to 10 nm and from 11.4 nm to 0.66 nm respectively. The coatings obtained can be used as ultraviolet filters.

УДК 621.357.7

А. А. МАЙЗЕЛИС, Б. И. БАЙРАЧНЫЙ, Л. В. ТРУБНИКОВА

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИСЛОЙНЫХ Cu/(Ni-Cu)-ПОКРЫТИЙ

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина

Мультислойные Cu/Ni-покрытия, состоящие из чередующихся слоев меди и никеля, несколько десятилетий назад привлекли внимание исследователей благодаря аномальным магнитным свойствам [1]. Для их получения чаще всего используют физические методы осаждения [2]. К более дешевым, простым в реализации и позволяющим наносить покрытия на детали различной конфигурации и размера, относятся электрохимические методы осаждения многослойных покрытий. Для осаждения микроструктур целесообразно использовать метод раздельных гальванических ванн [3], однако в случае нанесения мультислойных покрытий с чередующимися слоями двух металлов толщиной от нескольких нанометров до десятков нанометров более удобен метод монованны. В этом случае отсутствует опасность окисления поверхности детали при переносе из ванны для осаждения одного металла в ванну для осаждения другого металла, а также про-