

УДК 539.217.1:539.215.9

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА НА НАНОПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ

© 2024 г. С. И. Супельняк^{а, *}, В. В. Артемов^а

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия
^{*}e-mail: supelnyak@gmail.com

Поступила в редакцию 23.06.2023 г.

После доработки 23.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Подложки со слоем анодированного оксида алюминия получены методом одноэтапного и двухэтапного анодирования. Образцы имели различную пористость в объеме и на поверхности. Наночастицы висмута получены методом термического испарения в среде аргона путем конденсации на подложки со слоем анодированного оксида алюминия. Исследовано распределение размеров, формы, количества нано- и микрочастиц по изображениям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа. Наибольшее количество наночастиц (21%) на образце с поверхностным слоем оксида алюминия без пор характеризовалось диаметром 70 нм. Предполагается, что наличие пор на поверхности влияет на миграцию осажденных атомов и частиц расплава висмута до момента образования стабильных центров конденсации. Присутствие пор диаметром 20–100 нм привело к уменьшению диаметра наиболее распространенных наночастиц висмута от 80 до 40 нм. Наночастицы диаметром 90 нм преобладали (25%) в образце с порами диаметром 60–220 нм. Наибольшее количество кристаллитов сферической формы на всех подложках имело диаметр 110 нм. Установлено, что равномерное распределение частиц получено на образце, поверхность которого не подвергалась химической полировке.

Ключевые слова: висмут, наночастицы, анодированный оксид алюминия, нанопоры, термическое испарение, кристаллиты, микрочастицы.

DOI: 10.31857/S1028096024030069, EDN: HFMYAP

ВВЕДЕНИЕ

Висмут обладает специфическими физико-химическими характеристиками [1–4], которые вызывают интерес. Диэлектрическая проницаемость тонких пленок висмута (толщиной 17–78 нм) схожа со значениями, характерными для объемной формы. На основании этого предполагается создать устройства для фотоники с высоким коэффициентом поглощения видимого света, в том числе за счет наноструктурирования поверхности [5]. Показано, что стекла с добавлением наночастиц висмута демонстрируют интенсивную широкополосную фотолюминесценцию, поэтому их рассматривают как перспективный материал для оптических усилителей и лазеров [6].

Анодированный оксид алюминия используют в качестве шаблона для изготовления и исследования наноструктур благодаря химической

инертности, большой площади поверхности и высокой термической стабильности [7]. Например, с применением матриц из этого материала были получены нанопроволоки соединений висмута и исследованы термоэлектрические и оптические свойства этих структур [8–11].

Исследование свойств наночастиц висмута во многом определяется развитием методов их получения. Известна работа об особенностях нано- и микрочастиц висмута, полученных методом термического испарения в среде аргона на подложках из стеклоуглерода и оксида алюминия [12].

Целью настоящей работы было изучение условий формирования наночастиц висмута методом термического испарения на подложках со слоем анодированного оксида алюминия различной пористости, а также анализ их размеров, формы и количества по изображениям электронного микроскопа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диски толщиной 80 мкм и диаметром 19 мм вырезали из технической алюминиевой фольги (содержание Al более 99.5%, основные примеси Fe и Si менее 0.5%) и отжигали в течение 2 ч на воздухе при 500°C в муфельной печи СНОЛ 6/12-В. Поверхность дисков обезжиривали в C_2H_5OH и промывали в дистиллированной воде. Первое анодирование проводили в течение 2 ч при температуре 10–15°C с использованием 0.5 н раствора $(COOH)_2$ при 85 В. Диски № 2 и № 3 травил водным раствором, содержащим 1.8 г CrO_3 и 7.1 г 85% H_3PO_4 на 100 мл, при 85°C в течение ~1 и ~10 мин соответственно. Второе анодирование диска № 3 проводили в течение 45 мин при температуре 7–9°C. Образовавшийся второй слой оксида алюминия травил аналогично первому в течение ~3 мин. Диаметр слоя анодированного оксида алюминия составил 14 мм. Слой алюминия диаметром 8 мм удаляли со слоя анодированного оксида алюминия на всех дисках, используя водный 5% раствор $CuCl_2$. Полученные подложки промывали в дистиллированной воде.

Наночастицы получены методом термического испарения. В качестве исходного материала использовали висмут особой чистоты Ви-0000. Предварительно проводили капельную очистку исходных слитков висмута в вакууме с последующей направленной кристаллизацией [13].

Известно, что температура плавления кристаллического висмута 271°C, его температура кипения 1564°C. Для расплава висмута характерно низкое давление паров – менее 1.33 Па (0.01 мм рт. ст.) при температурах до 487°C [14]. Для контроля процесса испарения необходимо создание специальных условий, поэтому висмут испарялся в вакуумной камере в атмосфере высокочистого аргона при давлении 6×10^3 Па [15]. Висмут массой ~1 г помещали в кварцевый тигель, сверху которого устанавливали танталовую крышку с одним отверстием диаметром 5 мм. На вращающемся штоке на расстоянии 20 мм от танталовой крышки закреплен танталовый диск диаметром 50 мм с четырьмя отверстиями диаметром 5 мм. На верхней поверхности диска размещали одну кварцевую и три алюминиевые подложки со слоем анодированного оксида алюминия. Висмут испарялся и конденсировался в течение одного процесса поочередно на подложках при вращении штока. Использование кварцевой подложки позволило осуществлять визуальный контроль начала процесса испарения благодаря изменению ее прозрачности. Пары висмута направляли по-

очередно на подложки № 1, 2 и 3, а длительность термического испарения составляла 10, 15 и 20 с соответственно. Температуру расплава висмута в процессе испарения поддерживали равной 378°C, а температура подложек, на которых конденсировался висмут, составляла ~125°C.

Частицы висмута на слое анодированного оксида алюминия наблюдали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-7401F в низковольтном режиме при ускоряющем напряжении 1 кВ с использованием бессеточного детектора вторичных электронов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены характерные РЭМ-изображения частиц висмута на нанопористых подложках. Поверхностный слой анодированного оксида алюминия был частично удален с подложки № 2. Вследствие этого были получены участки с “закрытыми” (“З”) (рис. 1б) и “открытыми” (“О”) (рис. 1в) порами диаметром 20–100 нм. На подложке № 3 (рис. 1г) образовался слой анодированного оксида алюминия с диаметром пор 60–220 нм. Толщина слоя для подложек № 1, 2 и 3 составила 14, 15 и 3 мкм соответственно.

При испарении расплава висмута в среде аргона на анодированном слое формировались сферические наночастицы размерами 20–100 нм и микрочастицы висмута размерами 110–330 нм, также кристаллиты отличной от сферической формы размерами 40–910 нм. Частицы распределялись равномерно по поверхности слоя анодированного оксида алюминия образца № 1 (рис. 1а). Для подвергавшихся травлению подложек № 2 и 3 характерно неравномерное расположение частиц на поверхности анодированного слоя (рис. 1б–г). На рис. 2 показаны характерные РЭМ-изображения скола нанопористых подложек. Благодаря различным условиям получения характер расположения и размеры пор в слое анодированного оксида алюминия были различны для всех образцов.

Известно, что при уменьшении размера частиц висмута температура кристаллизации значительно снижается [16, 17]. Так, для частиц размером ~8 нм температура кристаллизации опускается до 160°C [18]. Из этого следует, что атомы и мельчайшие частицы расплава висмута могли мигрировать по поверхности подложки до момента образования стабильных центров конденсации. Тогда рельеф поверхности в значительной степени определяет ее смачиваемость и миграцию частиц. Небольшое увеличение температуры подложки (до 10%) может приводить к увеличению размеров кристаллитов примерно в три раза [15]. В то же время известно, что слою анодированного оксида

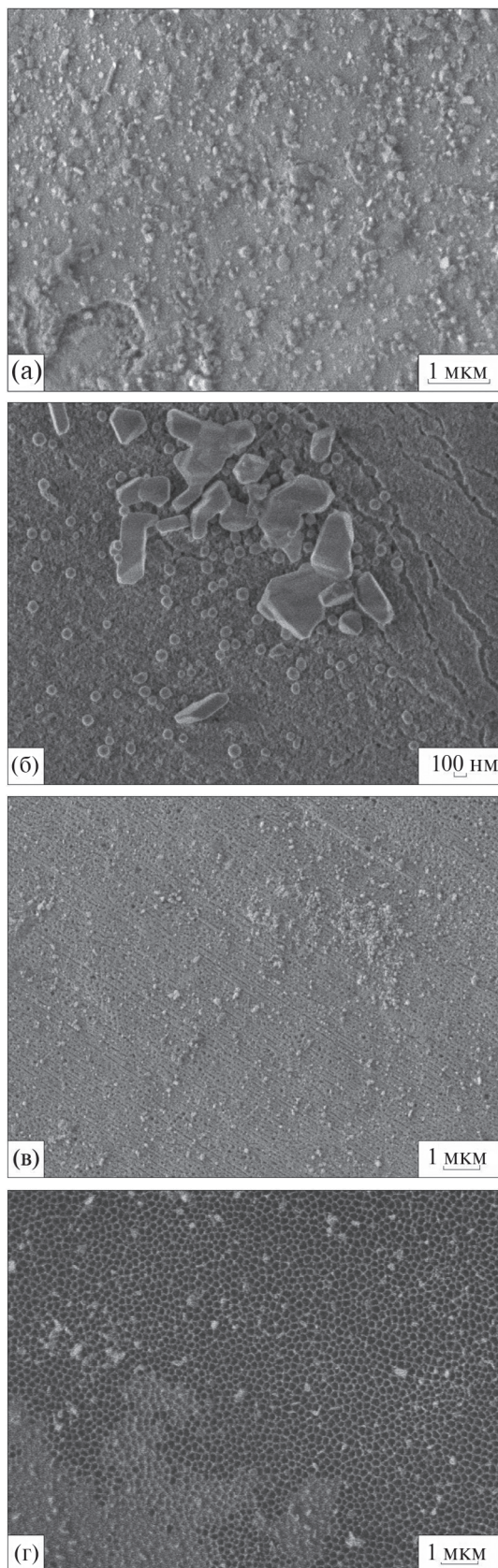


Рис. 1. Характерные РЭМ-изображения частиц висмута на подложках: а – № 1; б – № 2 “З”; в – № 2 “О”; г – № 3.

алюминия пористостью 3.8–12.7%, полученного в результате двухэтапного процесса анодирования, соответствует изменению коэффициента теплопроводности от 1.31 до 1.62 Вт/(м К) [19, 20]. Значит, различия в пористости и толщине образцов в значительной степени определяют различия тепловых условий.

На этом фоне особый интерес представляет сравнение свойств поверхностей с “открытыми” и “закрытыми” порами. Распределения частиц висмута по размерам представлены на рис. 3. Доминирующий размер наночастиц висмута,

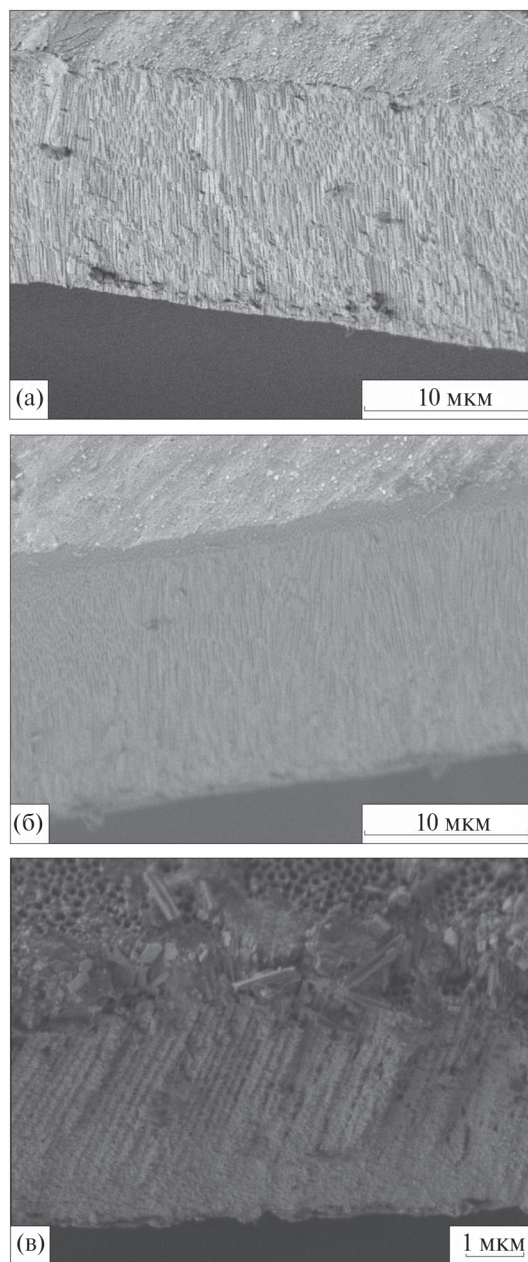


Рис. 2. Характерные РЭМ-изображения скола подложек: а – № 1; б – № 2 “З”; в – № 2 “О”; г – № 3.

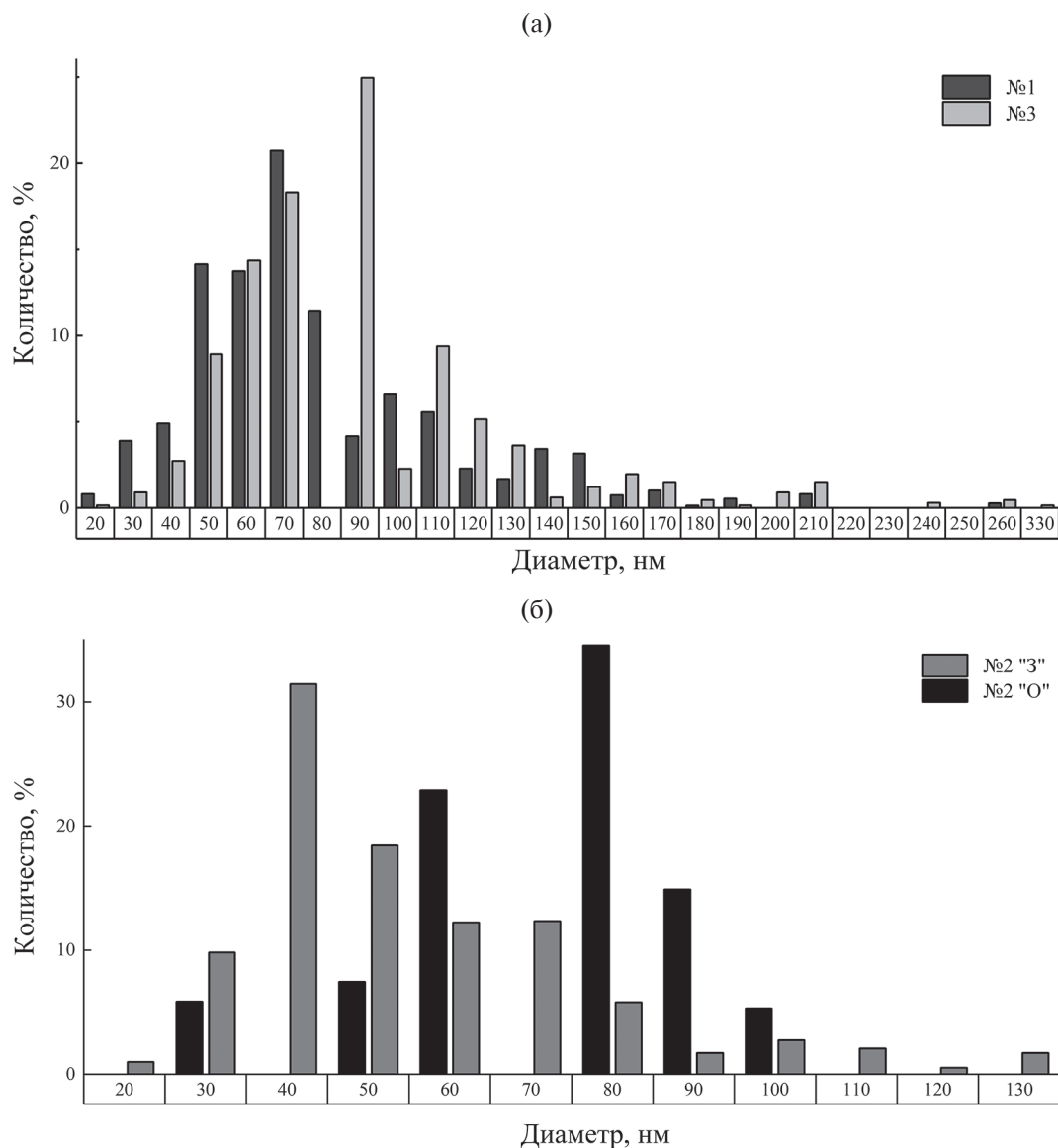


Рис. 3. Диаграммы распределения частиц висмута по размерам для образцов: а – № 1 и № 3; б – № 2 “З” и № 2 “О”.

сформированных на поверхности образца № 2 без пор, в два раза превышает диаметр частиц на поверхности с порами. Кристаллиты на образце № 2 “З” сконцентрированы в области трещины в слое анодированного оксида алюминия, в которой видны поры (рис. 1), а размеры кристаллитов выше в два–девять раз. Вероятно, наличие пор ограничивает миграцию частиц расплава по поверхности оксидного слоя. Наночастицы диаметром 90 нм характерны для образца № 3. Частицы размещены на стенке ячейки, а не над порой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированы наночастицы и кристаллиты висмута на нанопористых подложках со слоем анодированного оксида алюминия и проведен

анализ их формы, размеров и количества. Наличие пор на поверхности образца, полученного в результате одноэтапного анодирования и подвергнутого травлению, привело к уменьшению диаметра наиболее распространенных наночастиц от 80 до 40 нм и снижению размеров кристаллитов в два–девять раз. Наночастицы диаметром 90 нм преобладали в образце, изготовленном в результате двухэтапного анодирования. Наиболее равномерно частицы распределены на поверхности образца, полученного при одноэтапном анодировании, поверхность которого не подвергалась травлению.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использова-

нием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Авторы выражают особую благодарность д.т.н. Геннадию Николаевичу Кожемякину (ЛКМ ИК РАН–ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН) за помощь в эксперименте по термическому испарению висмута.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brandt N.B., Dolgolenko T.F., Stupochenko N.N.* // Sov. Phys. JETP. 1964. V. 18. № 4. P. 908.
2. *Sandomirskii V.B.* // Sov. Phys. JETP. 1967. V. 25. № 1. P. 101.
3. *Saikawa K.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 29. № 3. P. 570.
<https://www.doi.org/10.1143/JPSJ.29.562>
4. *Эдельман В.С.* // Успехи физических наук. 1977. Т. 123. № 10. С. 257.
<https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0123.197710d.0257>
5. *Toudert J., Serna R., Deeb C., Rebollar E.* // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. № 7. P. 2924.
<https://www.doi.org/10.1364/OME.9.002924>
6. *Romanov A.N., Haula E.V., Korchak V.N.* // Quantum Electronics. 2020. V. 50. № 10. P. 910.
<https://www.doi.org/10.1070/QEL17250>
7. *Liu S., Tian J., Zhang W.* // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 22. P. 222001.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/abe25f>
8. *Kim J., Shim W., Lee W.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 46. P. 11999.
<https://www.doi.org/10.1039/x0xx00000x>
9. *Goncharova A.S., Napolskii K.S., Skryabina O.V., Stolyarov V.S., Levin E.E., Egorov S.V., Eliseev A.A., Kasumov Yu.A., Ryzanov V.V., Tsirlinab G.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 26. P. 14953.
<https://www.doi.org/10.1039/D0CP01111H>
10. *Lee P.C., Wei P.C., Chen Y.Y.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 3. P. 819.
<https://www.doi.org/10.3390/nano11030819>
11. *Rehman A.Ur., Ashraf M.W., Tayyaba S., Bashir M., Wasim M.F., Imran M.* // Dig. J. Nanomater. Biostructures. 2021. V. 16. № 1. P. 231.
12. *Kozhemyakin G.N., Artemov V.V., Kiiko A.V., Kiiko S.A., Bryl O.E.* // Russ. Metallurgy (Metally). 2021. № 1. P. 68.
<https://www.doi.org/10.1134/S0036029521010079>
13. *Кожемякин Г.Н., Ковалев С.Ю., Сохлакова О.Н.* // Физика и химия обработки материалов. 2019. № 5. С. 68.
<https://www.doi.org/10.30791/0015-3214-2019-5-68-73>
14. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.* Физические величины: справочник / Ред. Григорьев И.С., Мелихов Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
15. *Кожемякин Г.Н., Брыль О.Е., Панич Е.А., Довгалоук А.И., Савицкий И.В., Ярмов А.А.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 1.
<https://www.doi.org/10.1134/S0023476119020188>
16. *Егоров В.М., Урюпин О.Н., Иванов Ю.В.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 9. С. 1798.
17. *Kellermann G., Craievich A.F.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 5. P. 054106.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.054106>
18. *Li Y., Zang L., Jacobs D.L., Zhao J., Yue X., Wang C.* // Nature Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1038/ncomms14462>
19. *Lee J., Kim Y., Jung U., Chung W.* // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 141. № 2–3. P. 680.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.058>
20. *Vera-Londono L., Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., Martín-González M.* // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. № 10. P. 4591.
<https://www.doi.org/10.1039/D0NA00578A>

Formation of Bismuth Nanoparticles on Nanoporous Substrates

S. I. Supelnyak^{1,*}, V. V. Artemov¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: supelnyak@gmail.com*

Substrates with a layer of anodized aluminum oxide are obtained by one-stage and two-stage anodization. The samples had different porosity in volume and on the surface. Bismuth nanoparticles were obtained by thermal evaporation in argon by condensation onto substrates with a layer of anodized aluminum oxide. The distribution of sizes, shapes, and numbers of nano- and microparticles was studied using images obtained with a scanning electron microscope. The largest number of nanoparticles (21%) on the sample with a surface layer of aluminum oxide without pores had a diameter of 70 nm. It was assumed that the presence of pores on the surface affected the migration of deposited atoms and particles of bismuth melt until stable condensation centers were formed. The presence of pores with a diameter of 20–100 nm led to a decrease in the diameter of the most common bismuth nanoparticles from 80 to 40 nm. Nanoparticles with a diameter of 90 nm were predominant (25%) in the sample with pores with a diameter of 60–220 nm. The largest number of spherical crystallites on all substrates had a diameter of 110 nm. It was established that a uniform distribution of particles was obtained on a sample, the surface of which was not subjected to chemical polishing.

Keywords: bismuth, nanoparticles, anodized aluminum oxide, nanopores, thermal evaporation, crystallites, microparticles.