

УДК 621.039.531

© В. М. Халтанова, Н. Н. Смирнягина

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ МОЛИБДАТА СВИНЦА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Рассмотрены закономерности синтеза тонких пленок молибдата свинца, полученные распылением ионными пучками. Для синтеза пленок использовали распыление с двумя ионными пучками. Данная методика позволяет проводить независимое распыление двух мишеней реагирующих компонентов (оксида свинца PbO и триоксида молибдена MoO₃) с образованием газообразных потоков частиц, которые поступают на поверхность подложек, где происходит образование молибдата свинца. Выращенные пленки являются ориентированными, поликристаллическими и имеют структуру шеелита. Обсуждена модель формирования слоев PbMoO₄ на поверхности плавленого кварца SiO₂. Приводится анализ ростовых процессов. Был проведен рентгенофазовый анализ образцов с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа MultiMode 8. Формирование тонких пленок является сложным физико-химическим процессом, что подтверждается экспериментальными результатами при сопоставлении с теоретическими данными.

Ключевые слова: ионные пучки, лучевое распыление, формирование слоев пленок, тонкие пленки, подложка, молибдат свинца, поликристаллические пленки

V. M. Khaltanova, N. N. Smirnyagina

THIN FILMS OF LEAD MOLYBDATE: OBTAINING AND PROPERTIES

Regularities of lead molybdate thin films synthesis were considered, obtained by ion beam sputtering. The process of thin films synthesis by sputtering with two ion beams is considered. This technique allows independent targets sputtering of two reactive components (lead oxide PbO and molybdenum trioxide MoO₃) with formation of gaseous streams of particles that come to the surface of the substrate, where the synthesis of lead molybdate takes place. Grown PbMoO₄ thin films were oriented, polycrystalline and had the structure of scheelite. The model of PbMoO₄ layers formation on the surface of fused silica SiO₂ is discussed. The analysis of growth processes is provided. X-ray analysis of samples using scanning probe atomic force microscope MultiMode 8 was conducted. Research has shown that the formation of PbMoO₄ thin films is a complex physical-chemical process that is proved by the experimental data being compared with the theoretical ones.

Keywords: ion beam, sputtering layer, film target substrate, thin films, substrate, lead molybdate, polycrystalline films

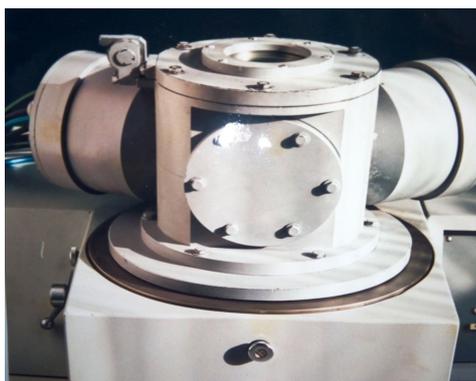
Тонкие пленки молибдата свинца PbMoO₄ обладают уникальными акустооптическими и акустоэлектрическими свойствами и широко применяются в акусто- и оптоэлектронике [1]. Среди существующих методов формирования пленок особое внимание привлекает метод распыления ионными пучками [2]. Однако, к настоящему времени недостаточно полно изучено строение пленок PbMoO₄, что требует продолжения исследований в

этой области. В связи с этим изучение строения тонких пленок молибдата свинца, полученных распылением ионными пучками, и исследование закономерностей их роста представляет научный и практический интерес.

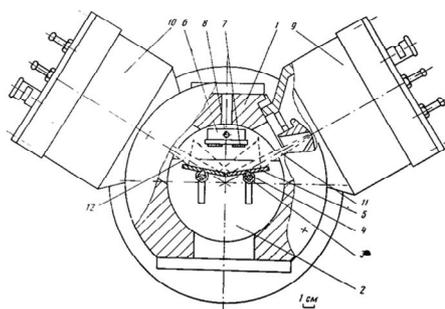
С использованием различных методик распыления были синтезированы тонкие пленки молибдата свинца [3]. Рассмотрены подробно процессы синтеза слоев $PbMoO_4$ с применением распыления с двумя ионными пучками (рис. 1). Данная методика позволяет проводить независимое распыление двух мишеней реагирующих компонентов (оксида свинца PbO и триоксида молибдена MoO_3) с образованием газообразных потоков частиц, которые поступают на поверхность подложек, где происходит синтез молибдата свинца. Выращенные тонкие пленки были ориентированные, поликристаллические, имели структуру шеелита.

Был проведен рентгенофазовый анализ образцов (дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker, CuK_{α} -излучение). Исследование с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа MultiMode 8 показало, что формирование тонких пленок является сложным физико-химическим процессом. Была детально изучена последовательность физико-химических превращений на подложке при синтезе молибдата свинца, который является продуктом реакции двух простых оксидов (оксида свинца и триоксида молибдена).

Согласно [4], распыленные частицы покидают поверхность мишени в состоянии свободных атомов. Можно предположить, что выращивание тонких пленок металлооксида происходит в следующей последовательности: вначале на поверхность подложки поступают нейтральные свободные атомы, затем происходит их превращение в оксиды, причем сначала в простые, а уже затем в сложные. Увеличение температуры подложки, послеростовая термообработка в кислородсодержащей среде свежеразращенных слоев способствуют образованию однофазных пленок и развитию их текстуры.



а



б

Рис. 1. Внешний вид вакуумной камеры с двумя ионными источниками (а) и конструктивная схема устройства (б): 1- корпус; 2 - сегмент; 3 - стойка; 4 - держатель; 5 - мишень; 6 - держатель подложек; 7 - подложки; 8 - валик; 9, 10 - источники ионов; 11, 12 - ионные пучки

С целью изучения закономерностей синтеза тонких пленок PbMoO_4 пленки наращивались на подложки из плавленного кварца при температуре 20°C . Энергии распыляющих ионов для мишеней MoO_3 и PbO составляли соответственно 4 кэВ и 5 кэВ. Затем осуществлялся стадийный отжиг пленок на воздухе.

Рентгенофазовый анализ пленок, полученных при различных температурах отжига, показал, что свежесинтезированные пленки содержат триоксид молибдена и низкотемпературную тетрагональную модификацию оксида свинца. Отжиг при температуре 450°C приводит к укрупнению зерен MoO_3 и постепенному переходу оксида свинца в высокотемпературную ромбическую модификацию. При температуре отжига 550°C наряду с рефлексами оксидов, наблюдаются рефлексы, соответствующие молибдату свинца. При данной температуре идет процесс интенсивного образования тонкой пленки PbMoO_4 . Однофазные тонкие пленки молибдата свинца формировались при температуре отжига 650°C . Увеличение температуры отжига до 700°C приводило к совершенствованию структуры слоев (рис. 2).

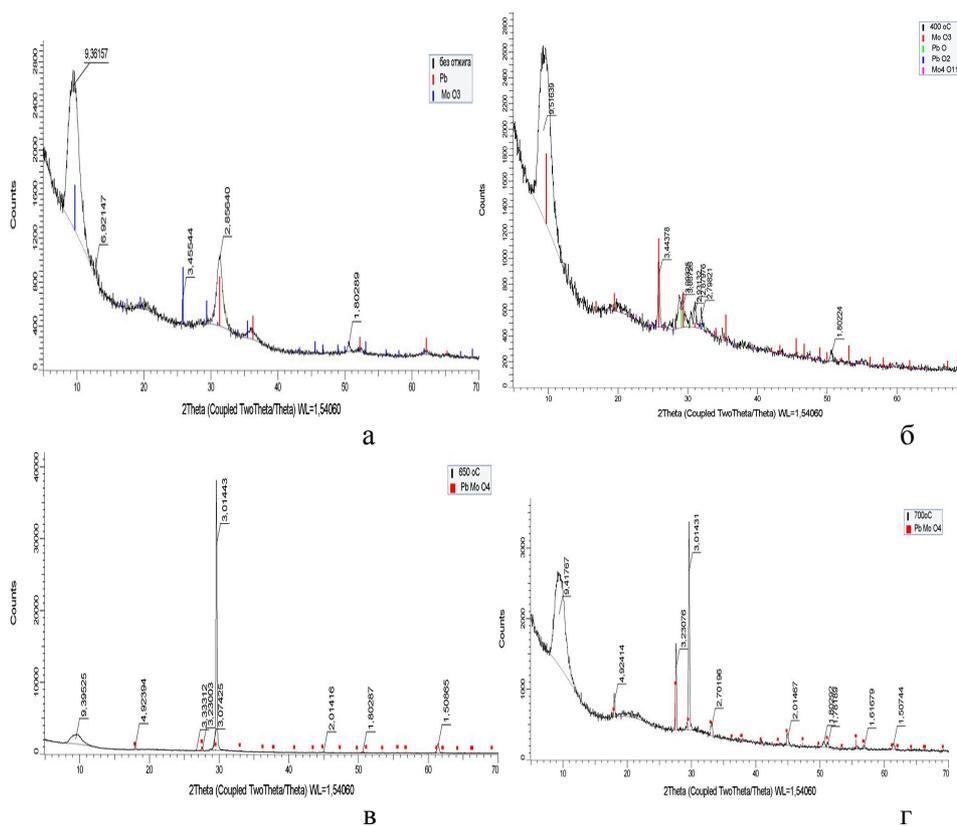


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы слоев PbMoO_4 , выращенных на подложках из плавленного кварца при различных температурах: а – 20°C ; б – 400°C ; в – 650°C ; г – 700°C

Наглядно изменение морфологии поверхности и строение слоев при изменении температуры отжига наблюдается на снимках сканирующего зондового атомно-силового микроскопа. С увеличением температуры поверхность слоев становилась все более гладкой и однородной (рис. 3).

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что синтез тонких пленок молибдата свинца подобен твердофазному синтезу порошка $PbMoO_4$ в системе $PbO - MoO_3$ [5]. На это указывает стадийный характер образования тонких пленок молибдата свинца: вначале образуются зерна оксидов, затем происходит реакция образования $PbMoO_4$. По-видимому, как и при твердофазном синтезе порошка молибдата свинца, в пленках образовавшиеся зерна оксида свинца и триоксида молибдена укрупняются, затем на границах зерен в результате одностороннего массопереноса MoO_3 образуется продукт реакции - $PbMoO_4$. Подтверждением данного механизма

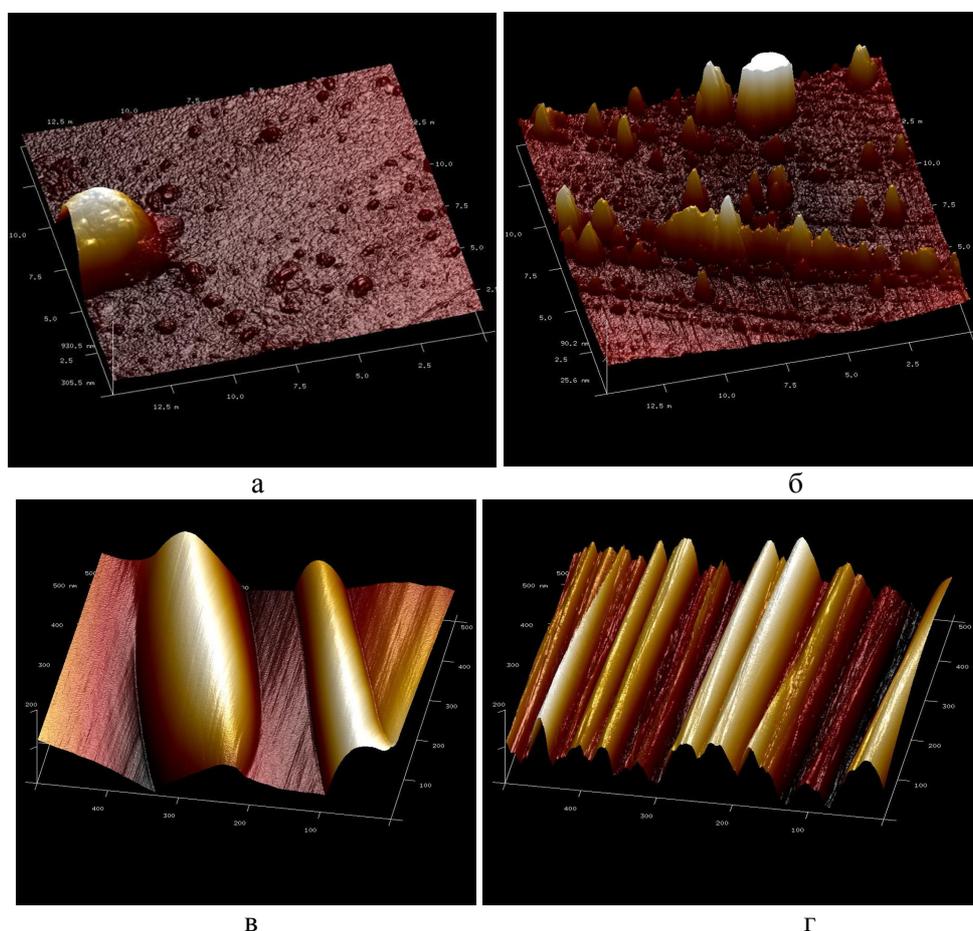


Рис. 3. Строение поверхности (атомно-силовой микроскоп MultiMode-8) слоев $PbMoO_4$, выращенных на подложках из плавленного кварца при различных температурах: а – $400^{\circ}C$; б – $500^{\circ}C$; в – $650^{\circ}C$; г – $700^{\circ}C$

синтеза является совпадением температур начала образования, интенсивного взаимодействия и образования конечного продукта.

Таким образом, в результате проведенных исследований были изучены процесс синтеза тонких пленок молибдата свинца, полученных ионно-лучевым методом. Обнаружено, что последовательность физико-химических превращений в процессе образования $PbMoO_4$ подобна твердофазному синтезу.

Литература

1. Акустические кристаллы. Справочник / под ред. М. П. Шаскольской. – М.: Наука, 1982. – 632 с.
2. Семенов А. П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. - Улан-Удэ: изд-во БНЦ СО РАН, 1999. – 207 с.
3. Семенов А. П., Смирнягина Н. Н., Халтанова В. М., Белянин А. Ф. О выращивании тонких пленок металлооксидов распылением ионным пучком // Физика и химия обработки материалов. – 1993. – № 4. – С. 99-104.
4. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Т. 2 / под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
5. Жуковский В. М. Статика и динамика процессов твердофазного синтеза молибдатов двухвалентных металлов: дис. ... д-ра хим. наук. – Свердловск, 1973. – 395 с.

Халтанова Валентина Михайловна, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: haltanovavm@mail.ru

Смирнягина Наталья Назаровна, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: ionbeam@ipms.bscnet.ru

Khaltanova Valentina Mikhailovna, candidate of physical and mathematical sciences, associate Professor, Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina, St., 24a, 8, e-mail: haltanovavm@mail.ru

Smirnyagina Natalya Nazarovna, Doctor of Engineering, associate Professor, chief researcher, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhianovoy, St., 8, e-mail: ionbeam@ipms.bscnet.ru