

УДК 543.427.2:544.076.32

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ НАНОПОКРЫТИЙ Fe_2O_3 НА ПОРИСТОМ Al_2O_3 , ПОЛУЧЕННЫХ ОКИСЛЕНИЕМ МАГНЕТРОННО-ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК Fe

© 2023 г. Р. Г. Валеев^а, *, А. Н. Бельтюков^б, А. И. Чукавин^а,
М. А. Еремина^а, В. В. Кривенцов^б

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
Ижевск, 426008 Россия

^бФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: rishatvaleev@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2022 г.

После доработки 17.12.2022 г.

Принята к публикации 17.12.2022 г.

Представлены результаты исследований морфологии, кристаллической и химической структуры покрытий оксида железа(III) на поверхности пористого оксида алюминия с различной морфологией методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также спектроскопии тонкой структуры ближней области края рентгеновского поглощения. Пленки пористого оксида алюминия были синтезированы методом двухстадийного анодного окисления алюминия в водных 0.3 М растворах серной и щавелевой кислот. Для изменения диаметра пор часть пленок травили в растворе фосфорной кислоты. Образцы нанопокровов оксида железа были получены окислением на воздухе пленок железа, осажденных на матрицы-подложки пористого оксида алюминия методом магнетронного напыления, при температуре 300°C в течение 3 ч. Показано, что окисление приводит к двукратному увеличению толщины покрытия контрольного образца и связано с увеличением плотности оксида железа по сравнению с чистым железом. С изменением нанопористой структуры на поверхности подложек происходит изменение морфологических особенностей покрытий, заключающееся в “зарастании” пор оксидом железа. Управление процессами, приводящими к такому “зарастанию”, позволит проводить направленное изменение структурно-чувствительных свойств композитных структур на основе оксида железа.

Ключевые слова: оксид железа, пористый оксид алюминия, покрытие, магнетронное осаждение, электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия тонкой структуры ближней области края рентгеновского поглощения.

DOI: 10.31857/S102809602306016X, EDN: DLSYKV

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на долгую историю, после открытия оксидов железа как функциональных материалов для различных применений, интерес к ним не уменьшается как с в фундаментальной, так и прикладной науке. Наночастицы активно исследуют для применений в медицине в качестве активных центров в магнитно-резонансной томографии [1], в адресной доставке лекарственных средств [2]; в катализе — для переработки органических соединений [3], в том числе нефти [4]. Пленки на основе оксида железа получили распространение в устройствах магнитной записи [5], газовых сенсорах [6], электродных материалах [7], оптике [8].

Тем не менее, продолжают поиски новых форм материалов, имеющих характерный размер структурных особенностей до 500 нм, например, полученных с использованием поверхностей с высокопористой структурой (с соотношением площади, занятой порами к площади оксидной пленки более 30%). Одним из таких материалов является пористый анодный оксид алюминия, обладающий структурой с высокоупорядоченным расположением вертикально ориентированных к поверхности пор [9, 10] и активно используемый в качестве шаблона для синтеза различных материалов [11–14].

Ранее нами были проведены исследования структуры и катодных свойств покрытий железа,

нанесенных на пористый оксид алюминия методом термического осаждения [15]. Магнетронные пленки материалов, в отличие от термически осажденных, обладают более стабильными свойствами из-за лучшего контроля за процессом напыления. Было отмечено [16], что при термической коррозии порошка, состоящего из сферических частиц железа диаметром 1–3 мкм, формируются материалы со структурой типа металл/оксидная оболочка, но при окислении более мелких частиц диаметром до 20 нм или состоящих из таких частиц покрытий толщиной не более 200 нм, они могут быть окислены полностью. Анализ литературных данных показал полное отсутствие исследований структуры и функциональных (катодных и магнитных) свойств наноструктурных пленок железа, что обусловило их новизну.

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование морфологии, структурного и химического состояния и химического состава покрытий оксида железа на оксиде алюминия с различной морфологией пористой поверхности. В перспективе будет выявлено влияние указанных характеристик на функциональные (магнитные, оптические, мембранные, биосовместимость) свойства покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек для получения покрытий оксида железа с наноструктурированной поверхностью использовали пленки пористого анодного оксида алюминия, синтезированные при напряжении 25 В в 0.3 М растворе серной (H_2SO_4) кислоты и напряжении 40 В в 0.3 М растворе щавелевой ($C_2H_2O_4$) кислоты [9]. Всего было изготовлено три образца подложек при напряжении анодирования 40 В, два из которых подверглись травлению в течение 30 и 50 мин для увеличения диаметра пор, и один образец при напряжении анодирования 25 В. Следует отметить, что при травлении также незначительно уменьшается толщина пористой пленки, что не оказывает влияния на конечный результат исследования. В качестве источника напряжения использовали блок питания АКИП 1134-300-5. Синтез проводили в холодильной камере при температуре электролита 5°C, что позволило получить поверхность оксида алюминия с гексагонально-упорядоченными порами со средним диаметром 39 ± 2 и 50 ± 2 нм и расстояниями между центрами пор 64 ± 3 и 96 ± 3 нм для исходных пленок (до травления) пористого анодного оксида алюминия, полученных анодированием при напряжениях 25 и 40 В. После травления средние диаметры пор увеличились до 60 ± 3 и 73 ± 3 нм соответственно. В качестве образца для сравнения использовали пленку же-

леза, осажденную на гладкую подложку полико-
ра. Толщина покрытия на “гладкой” подложке, измеренная методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) по перепаду высот на специально сформированной “ступеньке”, составила 28 ± 3 нм.

Осаждение железа проводили методом магнетронного напыления с использованием модернизированного вакуумного универсального поста “ВУП-5”. Вакуумная камера установки была откачана до предельного вакуума не хуже 10^{-6} мБар, плазменный разряд зажигали при парциальном давлении аргона 5×10^{-3} мБар, поддерживали катодный ток 100 мА при напряжении около 220 В. В качестве испаряемого материала использовали мишень железа 99.9% (ООО “Гирмет”). Подложки закрепляли на расстоянии 100 мм от магнетрона. Для лучшей адгезии покрытий и удаления адсорбированных углеродных загрязнений подложки перед напылением отжигали при температуре 250°C в течение 2 ч, напыление проводили на нагретые подложки. Образцы извлекали из камеры напыления после напуска азота, что позволило исключить процесс резкого окисления поверхности железных покрытий.

Окисление в воздушной среде проводили в трубчатой печи SK2D-2-12TPA2 (Китай) с двумя контролируемыми зонами нагрева при температуре 300°C в течение 3 ч. Температура и время отжига были выбраны исходя из предположения [17], что в интервале температур от 250 до 300°C поверхность чистого железа гарантированно окисляется. Скорость нагрева составила 10°C/мин., время охлаждения до комнатной температуры после отжига – около 5 ч. После извлечения из печи покрытия изменили цвет с серого на желтый. Повторное измерение толщины покрытия после окисления показало ее увеличение до 60 ± 9 нм.

Исследование химического состояния железа в покрытиях до и после отжига проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеноэлектронном спектрометре Specs. Возбуждение электронной эмиссии проводили с использованием AlK_{α} -излучения ($E = 1486.6$ эВ).

Рентгенофазовый анализ покрытий проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием CoK_{α} -излучения в геометрии Брэгга–Брентано и конфигурации θ – 2θ . Шаг сканирования составил 0.02° , скорость сканирования – 3 град/мин.

Исследования морфологии поверхности проводили методами АСМ и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием программно-аппаратного комплекса на базе атомно-силового микроскопа NT-MDT Integra Solaris в полу-контактном режиме съемки и растрового элек-

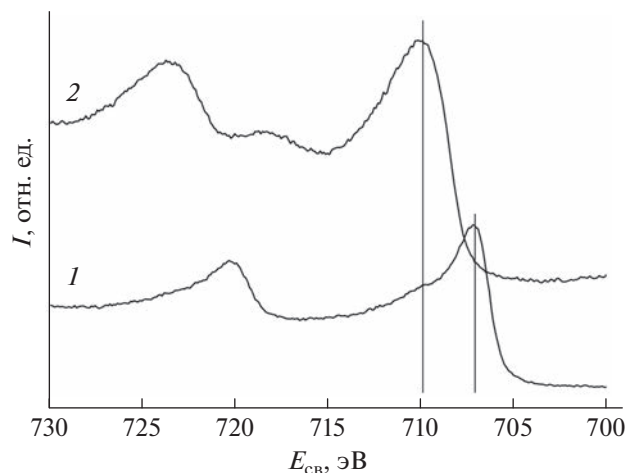


Рис. 1. РФЭС-спектр пленки Fe, осажденной на подложку поликора до (1) и после (2) отжига. Вертикальными линиями указано энергетическое положение линий Fe^0 ($E_{\text{св}} = 707$ эВ) и Fe^{3+} ($E_{\text{св}} = 710$ эВ).

тронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Quattro S с электронной пушкой с полевой эмиссией, оснащенного системой энергодисперсионного анализа на основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System.

XANES-исследования проводили в режиме выхода флуоресценции на экспериментальной станции “EXAFS-спектроскопия” канала 8 накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ, Новосибирск. Для монохроматизации излучения использовали кристалл Si(111). XANES-спектры для всех исследованных образцов были получены на K -крае поглощения Fe ($E_K = 7112$ эВ). Шаг при измерении спектров составлял ~ 0.5 эВ. Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ Viper (XANDA) [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения металлического состояния исходных покрытий железа и после окисления пленка на образце с “гладкой” подложкой была исследована методом РФЭС (рис. 1). Видно, что исходная пленка (кривая 1) представляет собой практически чистое железо ($\Delta E(\text{Fe}2p_{1/2} - \text{Fe}2p_{3/2}) = 13.2$ эВ), а после окисления (кривая 2) соответствует спектру оксида Fe_2O_3 ($\Delta E(\text{Fe}2p_{1/2} - \text{Fe}2p_{3/2}) = 13.6$ эВ) [19].

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов до и после отжига. Интенсивность линий отражений, соответствующих исследуемым материалам, довольно слабая из-за малой толщины покрытий, но отсутствие рефлексов оксида железа на пленках до отжига, как и отсутствие рефлексов железа на пленках после отжига, подтвержда-

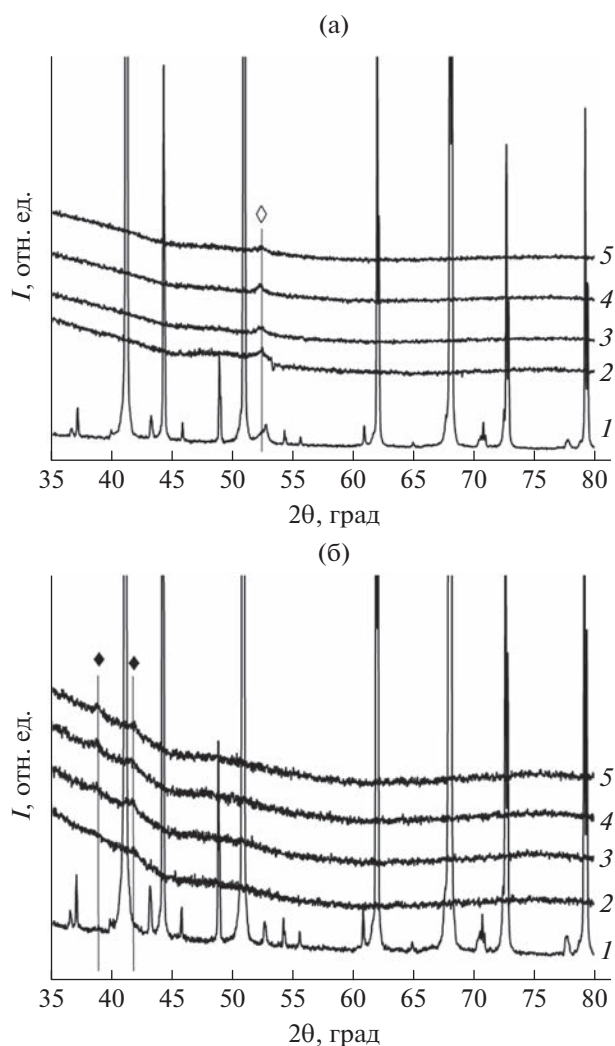


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы покрытий железа (а) и оксида железа (б) на подложках из поликора (1) и пористого оксида алюминия (2–5), полученных при 25 В (2); при 40 В (3); при 40 В с последующим травлением в течение 30 мин (4); при 40 В с последующим травлением в течение 50 мин (5). На дифрактограмме отмечены линии $\diamond$ – $\text{Fe}(110)$, $\square$ – Fe_2O_3 (104) и (110).

ет факт полного окисления железа на всех подложках.

Как видно по изображениям, полученных с помощью РЭМ (рис. 3, в центре), осаждение железа происходит преимущественно на пространстве пористых пленок оксида алюминия между порами. Как показывают изображения, полученные с использованием АСМ (рис. 4), покрытия состоят из кластеров размером до нескольких десятков нм. В целом это соответствует нашим ранее полученным данным [15]. Изображения поверхности исходных пленок оксида алюминия также представлены на рис. 3 (слева).

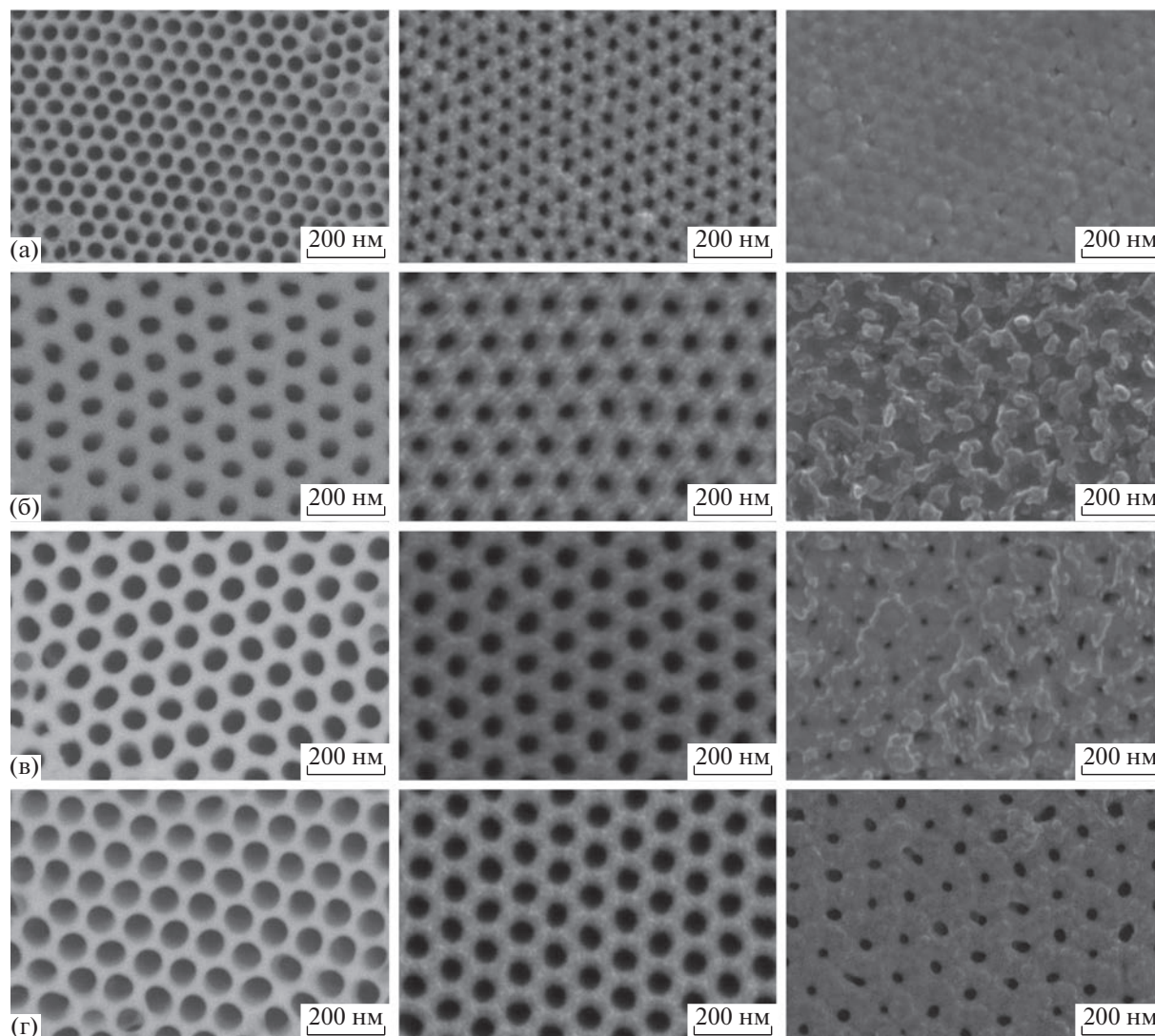


Рис. 3. РЭМ-изображения исходных пленок пористого оксида алюминия (слева), осажденных на них покрытий Fe (в центре) и Fe_2O_3 после окисления на воздухе (справа): пористый анодный оксид алюминия, полученный при 25 В (а); при 40 В (б); при 40 В с последующим травлением в течение 30 мин (в); при 40 В с последующим травлением в течение 50 мин (г).

После отжига при температуре 300°C в течение 3 ч наблюдается “заращение” пор оксидом железа (рис. 3, справа). Это связано с тем, что при образовании оксида происходит увеличение объема пленки, что подтверждается двукратным увеличением толщины пленки на поликоре, по сравнению с толщиной исходной пленки железа. Действительно, плотность железа равна 7.87 г/см^3 , а оксида Fe_2O_3 — 5.24 г/см^3 , чем может быть обосновано увеличение толщины максимум в 1.5 раза. Но, поскольку пленки не сплошные, а состоят из кластеров (рис. 5), при отжиге, наряду с увеличением размеров самих частиц вследствие окисления, происходит увеличение пустот между ними, что обосновывает двукратное (с 28 ± 3 до $60 \pm 9 \text{ нм}$)

увеличение толщины покрытия. Планируемые в дальнейшем исследования методом РФЭС с послойным травлением покрытий позволят определить примерную глубину, на которую в поры матрицы проникает оксид железа.

Для окончательного подтверждения факта образования после отжига именно Fe_2O_3 , образец покрытия, полученный окислением железа на матрице пористого анодного оксида алюминия при 40 В с последующим травлением в течение 30 мин, был исследован методом XANES спектроскопии (рис. 6). Спектр образца представлен в сравнении со спектрами эталонов — оксида железа(III) и железной фольги.

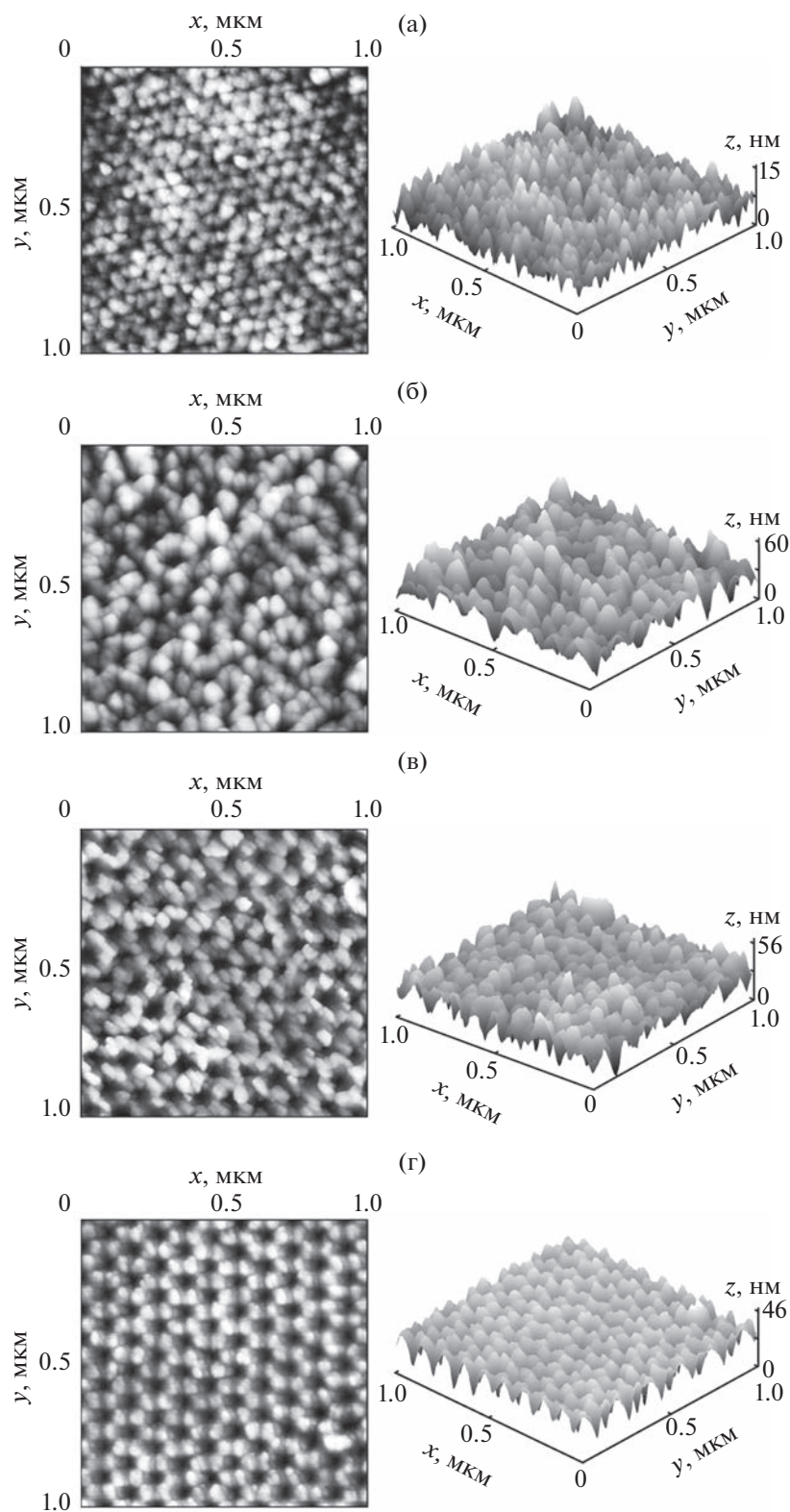


Рис. 4. 2D- и 3D- ACM-изображения покрытий Fe_2O_3 на подложке из пористого анодного оксида алюминия, полученной при 25 В (а); при 40 В (б); при 40 В с последующим травлением в течение 30 мин (в); при 40 В с последующим травлением в течение 50 мин (г).

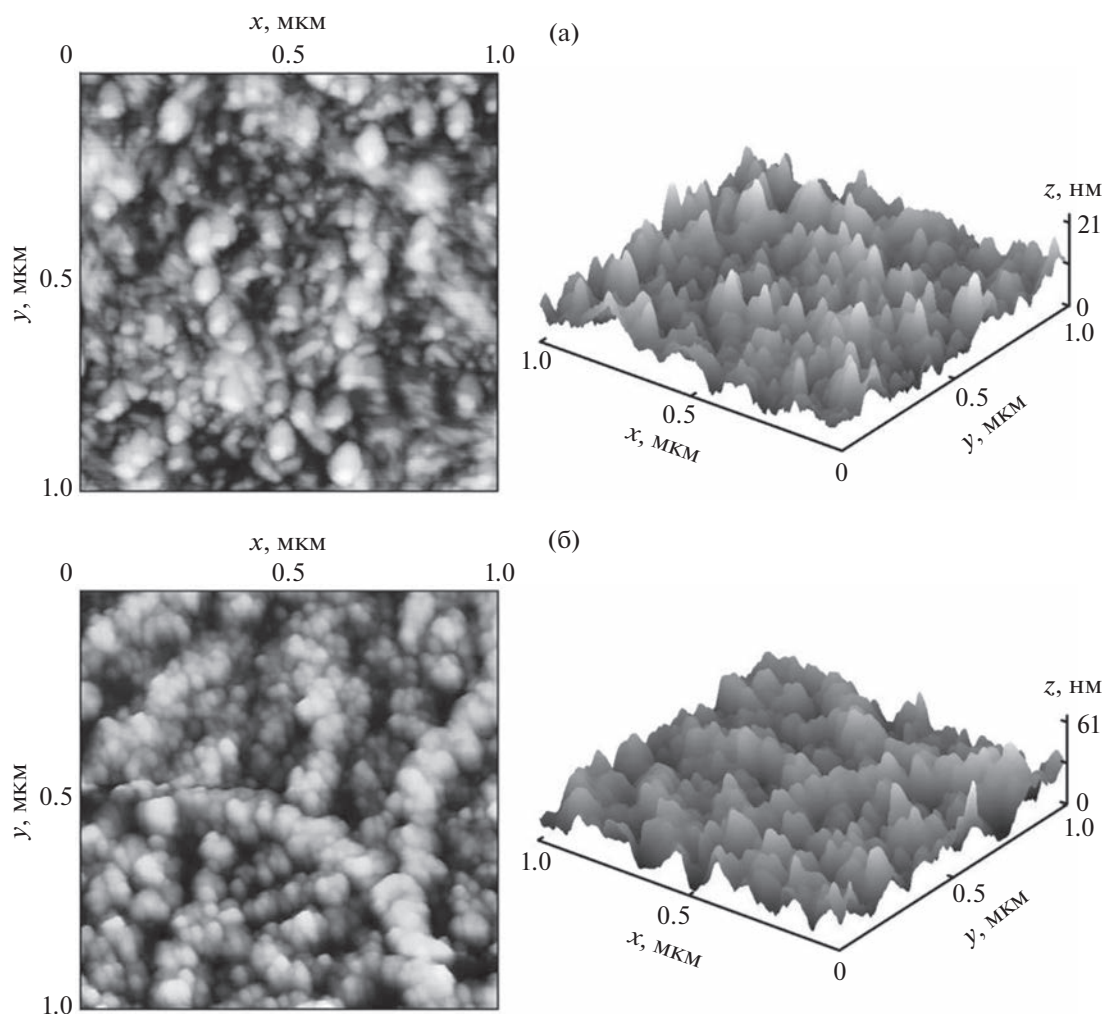


Рис. 5. 2D- и 3D- ACM-изображения покрытий Fe (а) и Fe_2O_3 (б) на подложке из поликора.

Из сравнительного анализа XANES-спектров установлено, что положение края поглощения (~ 7116 эВ) и характер основных особенностей спектра образца покрытия хорошо совпадают с таковыми для спектра эталона Fe_2O_3 . Поскольку образцы достаточно тонкие, то можно утверждать, что эмиссия фотонов в режиме съемки выхода флуоресценции происходит со всей толщины покрытия. Необходимо заметить, что вклады в спектр оксидных фаз FeO , Fe_3O_4 , а также металлического железа Fe^0 не обнаружены в пределах ошибки метода.

Следует отметить, что механизм низкотемпературного (от 150 до 300°C) окисления тонких пленок железа, нанесенных на подложки из другого материала, до сих пор подробно не описан. Известно [20], что при окислении железа при температурах 250–300°C непосредственно на поверхности металла образуется магнетит Fe_3O_4 , а

на нем гематит Fe_2O_3 . В случае окисления тонких пленок и наночастиц железа механизм может отличаться, как показали приведенные в настоящей работе результаты, имеет место образование оксида Fe_2O_3 во всем слое металла, что требует проведения отдельных как экспериментальных, так и теоретических исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведено исследование морфологии, структурного и химического состояния и химического состава покрытий оксида железа на оксиде алюминия с различной морфологией пористой поверхности. Показано, что осаждение железа происходит преимущественно на пространстве пористых пленок оксида алюминия между порами и покрытия состоят из кластеров размером до нескольких десятков нм. После отжига покрытий

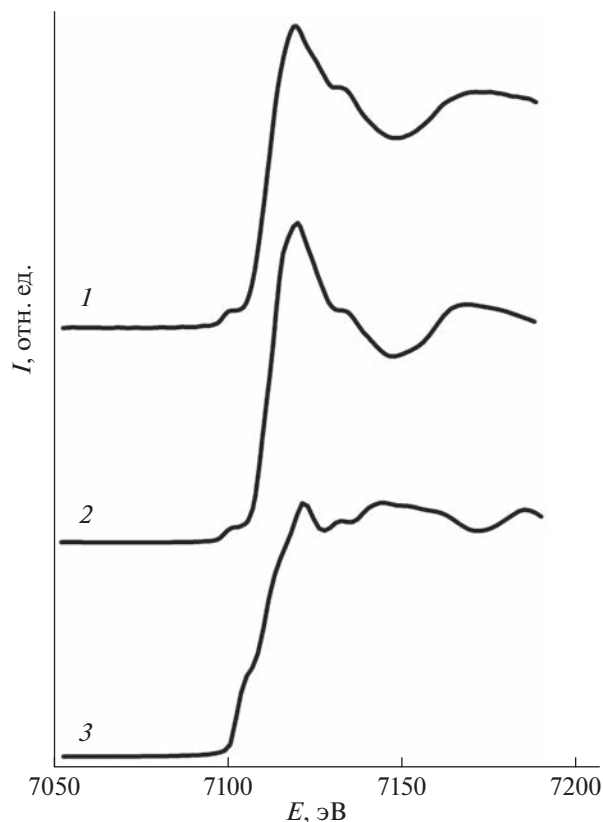


Рис. 6. XANES-спектры исследованных образцов покрытия Fe_2O_3 на пористом анодном оксиде алюминия, полученном при 40 В с последующим травлением в течение 30 мин с (1); эталона Fe_2O_3 (2); Fe-фольги (3).

железа при температуре 300°C в течение трех часов было обнаружено “зарастание” пор оксидом железа, связанное с увеличением объема пленок из-за изменения их плотности, что подтверждено двукратным увеличением толщины оксидной пленки на поверхности поликора по сравнению с толщиной исходной (до отжига) пленки железа, но установление точного механизма окисления требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований. Методами рентгенофазового анализа, РФЭС и XANES подтверждено, что в результате отжига образуется покрытие из оксида Fe_2O_3 , при этом с изменением морфологии поверхности подложек происходит изменение морфологических особенностей покрытий, в частности, уменьшение диаметра пор на поверхности и рост размеров оксидных частиц по сравнению с не окисленным железом, что позволит проводить направленное изменение структурно-чувствительных свойств композитных структур на основе оксида железа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351. Исследования выполняли с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

В.В. Кривенцов выражает благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Синхротронные исследования проводились с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen C., Ge J., Gao Y., Lei C., Cui J., Zeng J., Gao M. // Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. 2022. V. 14. P. 1740.
2. <https://www.doi.org/10.1002/wnan.1740>
3. Montiel Schneider M.G., Martín M.J., Otarola J., Varkarelska E., Simeonov V., Lassalle V., Nedyalkova M. // Pharmaceutics. 2022. V. 14. P. 204.
4. <https://www.doi.org/10.3390/pharmaceutics14010204>
5. Kumar P., Tomar V., Kumar D., Kumar Joshi R., Nemival M. // Tetrahedron. 2022. V. 106–107. P. 132641. <https://www.doi.org/10.1016/j.tet.2022.132641>
6. Yakasai F., Jaafar M.Z., Bandyopadhyay S., Agi A., Sidek M.A. // J. Petroleum Sci. Engineering. 2022. V. 208. P. 109438. <https://www.doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109438>
7. Powell C.D., Lounsbury A.W., Fishman Z.S., Coonrod C.L., Gallagher M.J., Villagran D., Zimmerman J.B., Pfefferle L.D., Wong M.S. // Nano Convergence. 2021. V. 8. P. 8. <https://www.doi.org/10.1186/s40580-021-00258-7>
8. Song N., Jiang H., Cui T., Chang L., Wang X. // Micro Nano Lett. 2012. V. 7. P. 943.
9. <https://www.doi.org/10.1049/mnl.2012.0631>
10. Sun B., Horvat J., Kim H.S., Kim W.-S., Ahn J., Wang G. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 18753.
11. <https://www.doi.org/10.1021/jp102286e>
12. Kumar A., Kamlesh Y. // Materials Res. Express 2017. V. 4. P. 075003.
13. <https://www.doi.org/10.1088/2053-1591/aa75e9>
14. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Y., Kapitanova O.O., Mankevich A.S., Lebedev V.A., Eliseev An.A. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 11922.
15. <https://www.doi.org/10.1039/C2JM31710A>
16. Roslyakov I.V., Chumakov A.P., Eliseev An.A., Leontiev A.P., Kononov O.V., Napolskii K.S. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 9287. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01482>
17. Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., Martín-González M. // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 2227.

18. <https://www.doi.org/10.1039/D0NR07582E>
19. Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Гильмутдинов Ф.З., Елькин И.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 103.
20. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352817080145>
21. Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Бельтюков А.Н. // Журн. структурной химии. 2017. Т. 58. № 6. С. 1284. <https://www.doi.org/10.15372/JSC2017062>.
22. Elmekawy A.H.A., Iashina E.G., Dubitskiy I.S., Sotnichuk S.V., Bozhev I.V., Kozlov D.A., Napolskii K.S., Menzel D., Mistonov A.A. // J. Magnetism Magnetic Mater. 2021. V. 532. P. 167951. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167951>
23. Валеев Р.Г., Аляшкин А.С. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. С. 58. <https://www.doi.org/10.21517/1992-7223-2019-7-8-58-64>
24. Котенев В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 510. <https://www.doi.org/10.7868/S0044185616050156>
25. Отс А.А. Коррозия и износ поверхностей нагрева котлов. Москва: Энергоатомиздат, 1987. 272 с.
26. Klementev K.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 448. P. 299. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00710-X](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00710-X)
27. Wagner C.D., Rigs W.M., Davis L.E., Moulder J.F. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. Muilenberg G.E. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1979.
28. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. Москва: Металлургия, 1965. 430 с.

Synthesis and Investigations of Morphology and Structure of Fe₂O₃ Nanocoatings on Porous Al₂O₃, Obtained by Oxidation of Magnetron Deposited Fe Films

R. G. Valeev^{1, *}, A. N. Beltiukov¹, A. I. Chukavin¹, M. A. Eremina¹, V. V. Kriventsov²

¹Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the RAS, Izhevsk, 426008 Russia

²Boreskov's Catalysis Institute of Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: rishatvaleev@mail.ru

The results of studies of the morphology, crystal, local atomic and chemical structure of iron(III) oxide coatings on the surface of porous alumina with different morphology by scanning electron and atomic force microscopy, X-ray phase analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, as well as fine structure spectroscopy of the near edge region are presented. X-ray absorption. Films of porous alumina were synthesized by the method of two-stage anodic oxidation of aluminum in aqueous 0.3 M solutions of sulfuric and oxalic acids. To change the pore diameter, some of the films were etched in a phosphoric acid solution. Samples of iron oxide nanocoatings were obtained by air oxidation of iron films deposited on porous alumina substrate matrices by magnetron sputtering at a temperature of 300°C for 3 hours. It is shown that oxidation leads to a twofold increase in the coating thickness of the control sample and is associated with an increase in the density of iron oxide compared to pure iron. With a change in the nanoporous structure on the surface of the substrates, the morphological features of the coatings change, which consists in the “overgrowth” of pores with iron oxide. That the control of the processes leading to such “overgrowth” will make it possible to carry out a directed change in the structure-sensitive properties of composite structures based on iron oxide.

Keywords: iron oxide, porous alumina, coating, magnetron deposition, electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray Photoelectron Spectrometry (XPS), X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES).