

ИЗЛУЧЕНИЕ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИДА ТАНТАЛА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. Д. В. Бортко^{а, *}, П. В. Борисюк^а, В. А. Шилов^а,
О. С. Васильев^а, Ю. Ю. Лебединский^{а, b}, К. М. Балахнев^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*E-mail: DVBortko@mephi.ru

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 05.07.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

Представлены результаты формирования, аттестации морфологии поверхности и химического состава, а также итоги исследования излучения при нагреве до высоких температур (600–800°C) нанокластерных пленок Ta₂O₅, полученных путем распыления Ta мишени в атмосфере газов Ag и O₂ с последующей фильтрацией образующихся кластеров по выбранным размерам и осаждением их на металлическую подложку (Ta). Методом атомно-силовой микроскопии (*in situ*) получены изображения поверхности и показано, что пленки Ta обладают рыхлой структурой, состоящей из плотноупакованных наночастиц сферической формы. Анализ химического состава методом РФЭС показал, что полученные пленки обладают высокой чистотой и близки к соединению Ta₂O₅. При помощи спектрометра, имеющего рабочий диапазон на 600–1700 нм, были получены спектры излучения пленок и подложки с естественным оксидом тантала при нагреве до различных температур. Показано, что пленки с размерами кластеров 2–3 нм обладают более стабильной излучательной способностью при изменяющейся температуре, чем пленки с большими кластерами (4–5 нм). Показано, что при разогреве до одинаковой температуры кластеры оксида тантала размерами менее 3 нм излучают более эффективно, чем подложка с естественной пленкой оксида тантала. Обсуждаются перспективы применения полученных структур в составе селективных излучателей для повышения эффективности термофотовольтаических систем.

Ключевые слова: нанокластерные тонкие пленки, оксид тантала, Ta₂O₅, излучательная способность, ИК излучение

DOI: 10.56304/S2079562923010086

ВВЕДЕНИЕ

Одна из важнейших проблем альтернативных источников электроэнергии, таких как радиоизотопные источники питания, солнечные элементы и т.д., которые работают на принципе преобразования энергии электромагнитного излучения сильно нагретых тел в электрическую энергию с помощью фотоэлементов, связана с ограниченным диапазоном энергий, который может быть использован [1, 2]. Для обеспечения максимальной эффективности таких термофотовольтаических систем необходимо, чтобы спектр излучения, попадающего на фотоэлемент, содержал фотоны с энергиями больше ширины запрещенной зоны этой фотовольтаической ячейки [3]. Остальные фотоны в идеальном случае должны быть возвращены к нагретому телу — излучателю — для его повторного нагрева и повышения мощности излучения [4].

В связи с вышеизложенным очевидна потребность в дополнительных инструментах преобразования теплового излучения. Одним из подходов к настройке спектра является создание селективного поглотителя/излучателя, который излучает лишь в избранном диапазоне энергий. На данный момент активно ведутся исследования и разработка селективных излучателей на основе различных наноструктур, таких как фотонные кристаллы различной размерности [5–8], покрытия из наночастиц [9], а также тандемные покрытия, имеющие несколько слоев [10–12]. При этом, наиболее популярными материалами для исследования в последнее время являются тугоплавкие металлы и их оксиды [3, 9, 10, 13, 14]. В частности, особый интерес для исследования могут представлять покрытия из оксида тантала, которые обладают хорошей высокотемпературной устойчивостью

[15], необходимой для долгосрочной службы селективного излучателя.

В данной работе предлагаются к изучению тонкие покрытия из нанокластеров оксида тантала. Такие покрытия представляют из себя тонкие пленки толщиной порядка 1 мкм, структура которых образована плотноупакованными около сферическими наночастицами фиксированного размера. Нанокластерные пленки из оксида тантала предположительно должны обладать следующими преимуществами: во-первых, материал пленок устойчив к большим температурам; во-вторых, пленки могут быть получены относительно простым и недорогим методом магнетронного распыления [16]; в третьих, главный параметр пленки — размер ее кластеров — может быть варьирован, что, как ожидается, может привести к изменению оптических свойств пленки [17].

Целью настоящей работы является формирование образцов тонких нанокластерных пленок, состоящих из наночастиц оксида тантала фиксированного размера, которые наносятся на подложку из тугоплавкого металла тантала, аттестация морфологии поверхности и химического состава полученных образцов, исследование спектров излучения образцов, разогретых до высоких температур, и выявление эффектов наноструктуры пленок и размерных эффектов, а также заключение о перспективности дальнейшего рассмотрения нанокластерных покрытий из оксида тантала для применения в области альтернативной энергетики для термофотовольтаических систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данном исследовании создан набор образцов, представляющих из себя тонкие нанокластерные монодисперсные пленки оксида тантала, осажденные на подложки из танталовой фольги толщиной 0.2 мм с продольными размерами около 10×12 мм². Каждый образец характеризуется определенным диаметром кластеров, имеющим значение в диапазоне от 2 до 5 нм.

Оксид тантала выбран в качестве материала для нанокластерных пленок из-за его высокой термической устойчивости, которая выгодно отличает его от других материалов, и позволяет применять его в термофотовольтаических системах. Кроме того, использование этого материала позволяет предотвратить возникновение коагуляции кластеров, которая может произойти из-за понижения температуры плавления частиц при уменьшении их размеров.

Формирование тонких нанокластерных пленок осуществлялось методом кластерного осаждения из газовой фазы с помощью магнетронного распыления мишени тантала марки ТВЧ (чистотой 99.95%) в атмосфере буферного газа ар-

гона (Ar) и реакционного газа кислорода (O₂). Чистота использованных газов не хуже 99.995%. Формирование кластеров производилось с использованием кластерного источника Nanogen-50 с квадрупольным масс-фильтром MesoQ (Mantis Deposition Ltd., Великобритания) интегрированным в камеру препарирования сверхвысоковакуумной (СВВ) системы Multiprobe MXPS VT AFM-25 (Omicron NanoTechnology GmbH, Германия). Осаждение кластеров производилось на подложку из тантала (Ta), которая предварительно проходила процедуру травления ионами аргона для удаления поверхностного слоя естественного оксида. Во время осаждения подложка находилась под напряжением +900 В. Поскольку формируемые в результате магнетронного распыления кластеры имеют единичный отрицательный заряд, наличие положительного напряжения на подложке обеспечивает лучшую адгезию нанокластеров на поверхность. Размер осаждаемых кластеров контролировался посредством квадрупольного масс-фильтра MesoQ с погрешностью 2%. Толщина пленок контролировалась по известной методике [18]. Так как была поставлена цель исследовать эффекты излучения, связанные с размером кластеров, толщина напыления пленок была выбрана примерно одинаковой для всех образцов и составляла 1.1 ± 0.1 мкм.

С целью аттестации химического состава и морфологии поверхности полученных образцов они были *in situ* исследованы в камере анализа той же СВВ системы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) соответственно.

Для детектирования спектров излучения образцов при нагреве их до высоких температур был поставлен эксперимент, схема которого представлена на рис. 1.

Обозначения на рис. 1: (а) — образец с тонкой кластерной пленкой, (б) — вакуумная камера (~ 10^{-6} мбар), имеющая стеклянные стенки, (в) — спектрометр ASP-IR-1.7 (Avesta Project Ltd., Россия), детектирующий излучение в диапазоне длин волн 600–1700 нм, (г) — объектив, собирающий излучение образца с области диаметром около 5 мм, (д) — оптоволокно, (е) — инфракрасный пирометр RAYMA2SBCF (Raytek Corp., США), фиксирующий температуру по центру образца.

Нагрев образцов производился следующим образом. В начале эксперимента внутри вакуумной камеры был установлен держатель, состоящий из двух прижимов (Ta), имеющих электрические выводы на лабораторный источник питания MP3060D (Guangzhou Maisheng Energy Technology Co., Ltd, Китай). В держателе располагался нагреватель-кремниевая пластинка (КЭМ 0.001–0.003 Ом см) с продольными размерами 10×15 мм², через которую после откачки вакуумной камеры

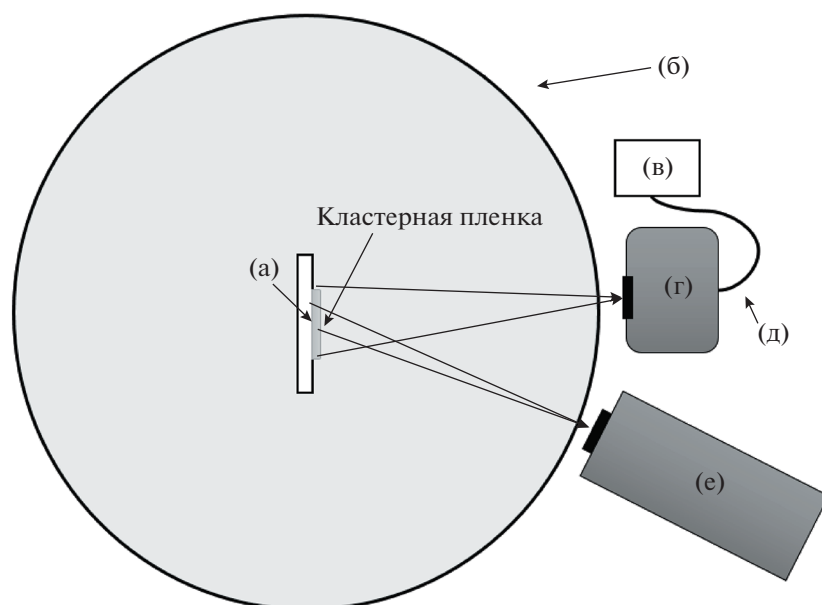


Рис. 1. Схема детектирования излучения нагретого образца (а), находящегося в вакуумной камере (б), с помощью спектрометра (в), сигнал в который поступает через объектив (г) и оптоволокно (д), а температура образца фиксируется пирометром (е).

до давления порядка 10^{-6} мбар пропускаться ток. Каждый образец по очереди устанавливался поверх кремниевой пластинки и доводился до нужной температуры посредством теплового излучения от нагревателя.

Для каждого образца с помощью спектрометра ASP-IR-1.7 (Avesta Project Ltd., Россия) был снят спектр излучения в диапазоне длин волн от 600 до 1700 нм при нескольких значениях температуры в пределах от 610 до 820°C. Также был снят спектр излучения подложки с естественной пленкой оксида тантала без нанокластерной пленки для того, чтобы иметь референсные данные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пример изображения поверхности образца, полученного методом АСМ с целью аттестации морфологии полученных пленок, представлен на рис. 2. По виду данного изображения можно заключить, что кластерные пленки имеют рыхлую структуру и представляют из себя систему из плотноупакованных наночастиц, имеющих форму, близкую к сферической. Также вероятно, что на изображении имеет место уширение размеров кластеров, которое может быть следствием большего радиуса кривизны зонда АСМ, что затрудняет получение более детализированного изображения частиц.

Анализ химического состава методом РФЭС непосредственно после напыления показал, что содержание тантала и кислорода в сформированных пленках находится в соотношении примерно

2 : 5, а положения линий $Ta4f$ и $O1s$ на спектрах высокого разрешения (рис. 3б, 3в) соответствуют энергиям связи в соединении Ta_2O_5 . Тантала в металлическом состоянии, а также других посторонних элементов на РФЭ спектрах до выноса на атмосферу обнаружено не было (рис. 3а).

Спектры теплового излучения в диапазоне длин волн от 600 до 1700 нм от образца с диаметром кла-

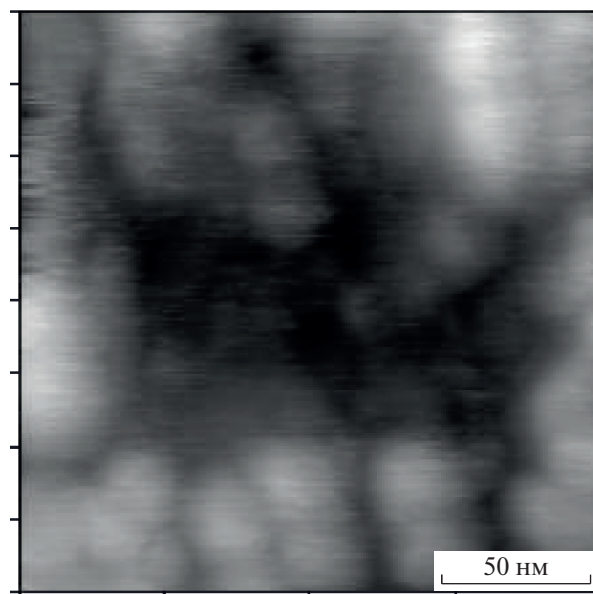


Рис. 2. Типичное изображение поверхности образца, полученное *in situ* с помощью АСМ.

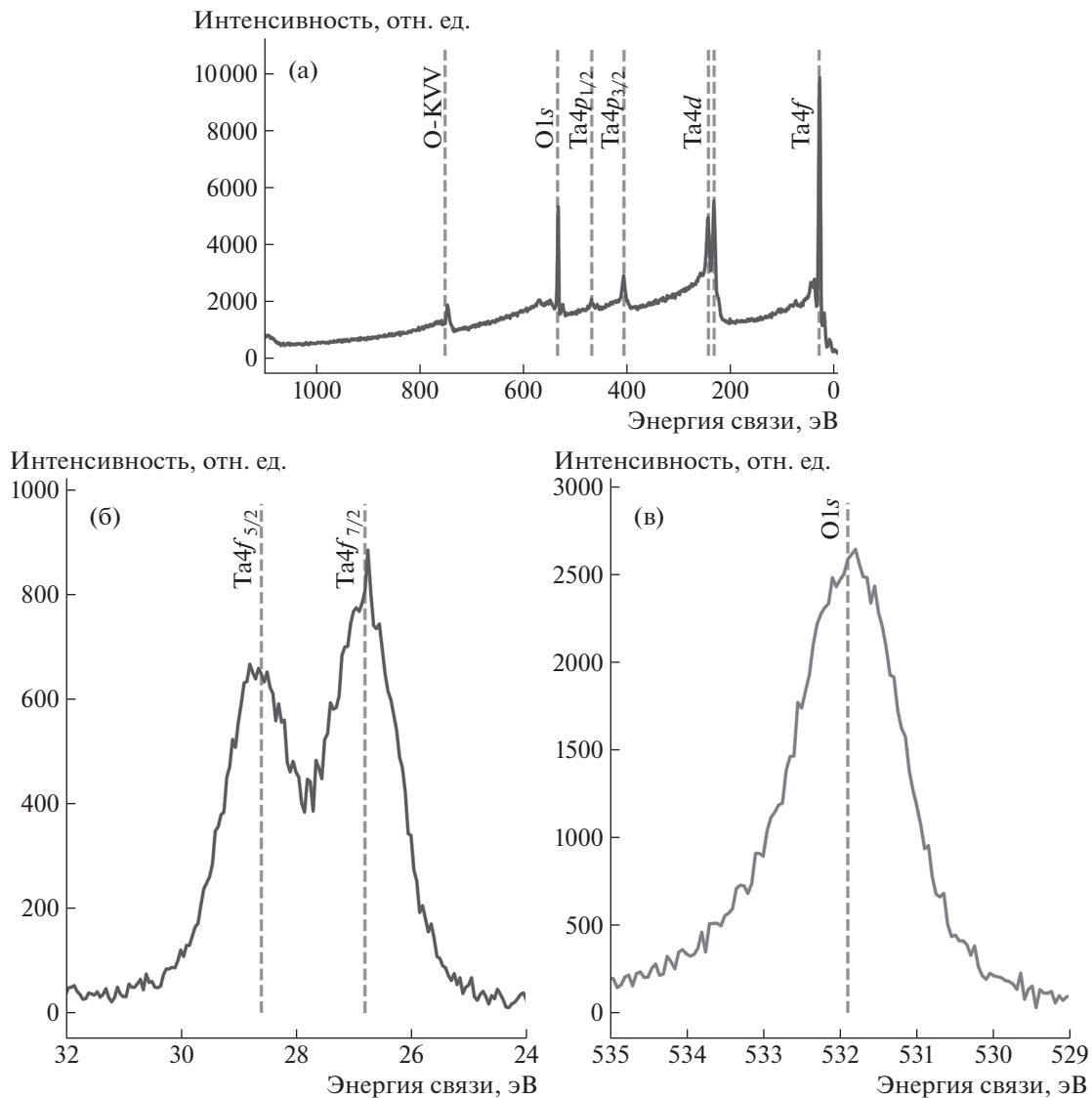


Рис. 3. Типичные РФЭ спектры образцов непосредственно после напыления кластеров до выноса на атмосферу: обзорный (а) и высокого разрешения для линий Ta4f(б) и O1s (в).

стеров 5 нм, нагретого до температур в диапазоне от 610 до 820°C представлен на рис. 4. Пунктиром нанесены линии, которыми спектры были аппроксимированы по закону Планка. Как можно видеть, качественных отличий от планковского закона в спектрах излучения образцов не наблюдается, или же в используемой оптической схеме их не удалось зафиксировать. Для образцов с другими размерами кластеров наблюдается похожая картина.

Для оценки количественных эффектов в излучении кластерных пленок была построена зависимость от длины волны излучательной способности образцов с кластерами относительно излучательной способности подложки без кластеров (рис. 5), рассчитанная по формуле:

$$\tilde{\epsilon}_\lambda(\lambda) = \frac{I_{\text{sample}}(\lambda)}{I_{\text{sub}}(\lambda)},$$

где $I_{\text{sample}}(\lambda)$ и $I_{\text{sub}}(\lambda)$ — зависимость интенсивности излучения от длины волны для образца и чистой подложки соответственно.

Исходя из данных на рис. 5, можно сказать, что наблюдается следующая тенденция: для пленок с маленькими размерами кластеров излучательная способность образцов на исследуемом диапазоне в целом выше, чем у подложки с естественным покрытием из оксида тантала. При этом примечательно, что у образца с кластерами 2 нм $\tilde{\epsilon}_\lambda$ примерно постоянна и практически не зависит от длины волны, а у образца с кластерами 3 нм заметно возрастание $\tilde{\epsilon}_\lambda$ с уменьшением длины волны.

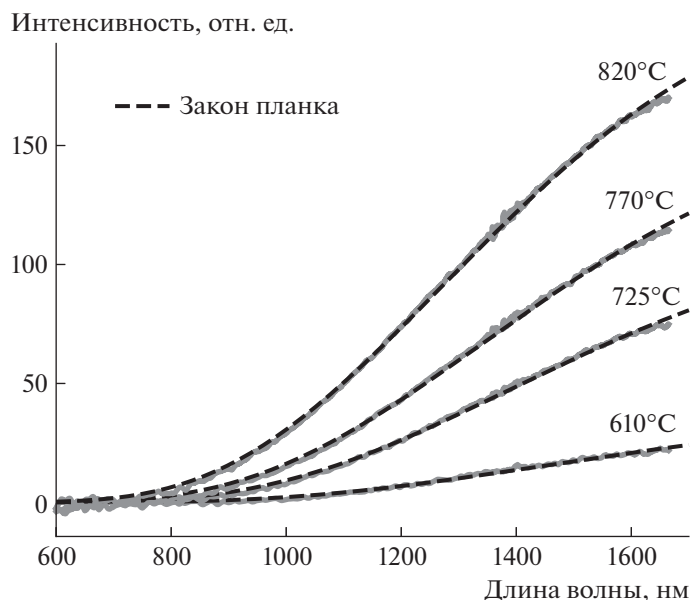


Рис. 4. Спектры излучения и их аппроксимация законом Планка (с различным постоянным множителем) в диапазоне длин волн от 600 до 1700 нм от образца с диаметром кластеров 5 нм, нагретого до температур в диапазоне от 610 до 820°C.

Принимая во внимание, что форма полученных спектров такова, что они с хорошей точностью аппроксимируются законом Планка, для каждого образца были подобраны значения температуры, соответствующие планковскому излучению. Затем, используя закон смещения Вина $\lambda_{\max} = b/T$, где $b \approx 2898$ мкм К — постоянная Вина, были найдены длины волн, соответствующие максимальной интенсивности излучения в предположении, что спектр сохраняет свою форму и в более длинноволновой области. Значения $\lambda_{\max}$ нанесены на график на рис. 6, где по горизонтальной оси отложены значения температуры образцов T_{pir} , измеренные пирометром. Как можно видеть, пленки с кластерами маленьких размеров показывают сдвиг максимума излучения в более коротковолновую область, в особенности кластеры с размером 3 нм, а пленки с кластерами больших размеров имеют более длинноволновый максимум излучения. Смещение предполагаемого максимума позволяет оценить, как меняется пропорция излучения в интересующем диапазоне длин волн или энергий для разных образцов покрытий при одной и той же температуре.

Также для нескольких температур была рассчитана интегральная излучательная способность образцов по отношению к интегральной излучательной способности танталовой подложки по следующей формуле:

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\int I_{\text{sample}}(\lambda) d\lambda}{\int I_{\text{sub}}(\lambda) d\lambda}.$$

Результаты представлены на рис. 7. Можно заключить, что пленки с кластерами больших размеров показывают ухудшение излучательных свойств с ростом температуры, при этом пленки с кластерами маленьких размеров более стабильны при изменении температуры. Более того, для кла-

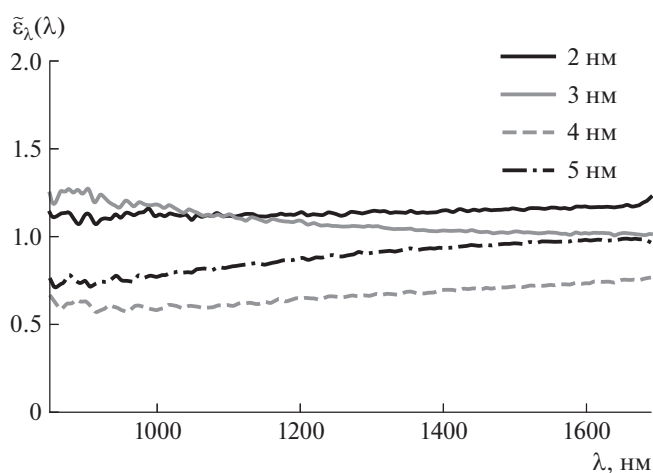


Рис. 5. Спектральная излучательная способность образцов, отнесенная к излучательной способности оксида тантала при 820°C, представленная для образцов с кластерами разных размеров — от 2 до 5 нм.

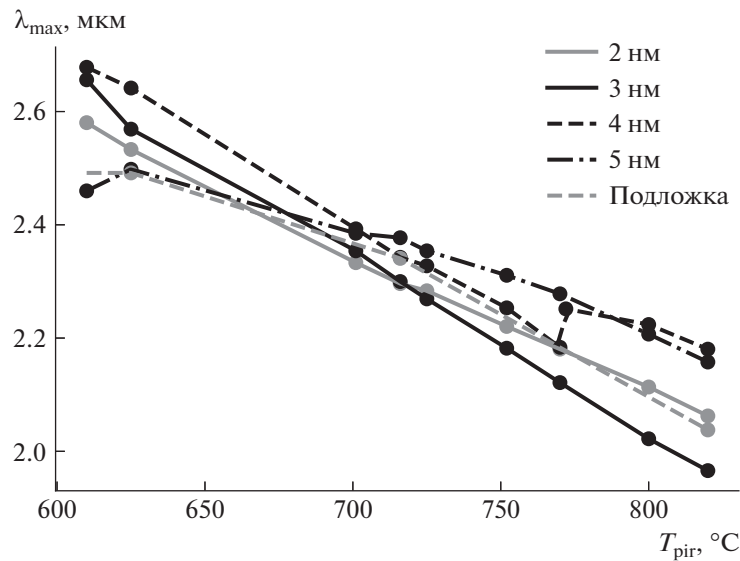


Рис. 6. Длина волны с максимальной интенсивностью излучения, полученная для образцов при разной температуре с помощью закона смещения Вина после аппроксимации спектров по закону Планка.

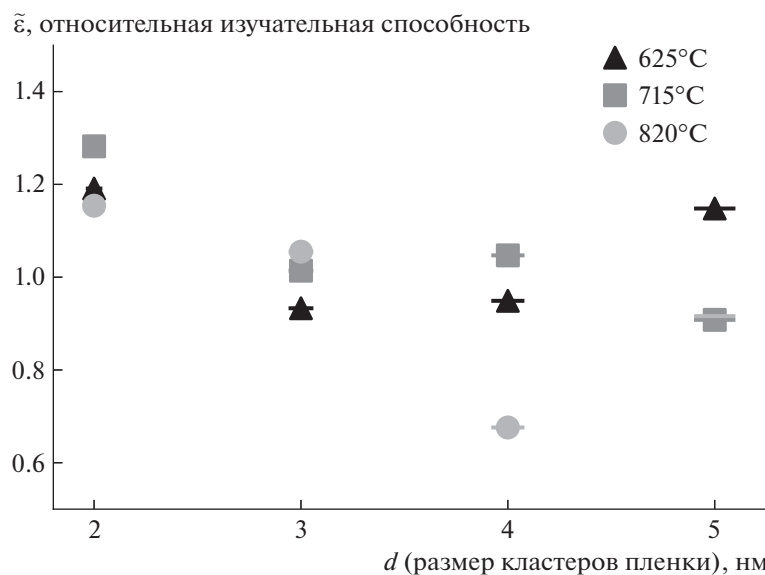


Рис. 7. Интегральная излучательная способность образцов по отношению к интегральной излучательной способности танталовой подложки, рассчитанная для нескольких температур.

стеров с размерами 2 и 3 нм наблюдается заметное повышение эффективности излучения по сравнению с подложкой.

Таким образом, по результатам данного исследования можно заключить, что присутствует отличие излучательной способности кластерных пленок от излучательной способности естественной пленки оксида тантала причем в сторону повышения эффективности излучения для малых размеров частиц (2–3 нм). Тем не менее, необхо-

димо принимать во внимание возможную ошибку при измерении температуры образца посредством пирометра и рассмотреть варианты оптических схем, позволяющих поставить более точный эксперимент. Также важно учесть возможное изменение структуры пленки при длительном нагреве, что может быть проверено посредством различных методов аттестации поверхности по окончании нагрева образцов. Более того, в связи с тем, что в вакуумной камере в некоторой степе-

ни присутствует углерод, следует проверить химический состав пленки после отжига, чтобы исключить или подтвердить образование соединений тантала с углеродом. Все вышеперечисленное является задачами для дальнейшей работы.

Тем не менее, анализируя результаты, полученные в данной работе, можно сделать вывод о возможности модификации излучательной способности тела как в большую, так и в меньшую сторону, за счет нанесения на него тонких (~1 мкм) пленок, состоящих из наночастиц оксида тантала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были созданы и исследованы образцы тонких кластерных пленок оксида тантала (Ta_2O_5) с точки зрения отличия их излучательных свойств от свойств естественного оксида тантала при нагреве до больших температур порядка 600–800°C. Кластерные пленки были получены методом магнетронного распыления мишени (Ta) в среде буферного (Ar) и реакционного (O_2) газов с дальнейшим образованием кластеров и осаждением их на металлическую подложку (Ta), находящуюся под высоким напряжением (+900 В). Кластеры в рамках одного образца во время напыления фильтровались по одному фиксированному размеру, а размеры кластеров в пленках в рамках всего набора образцов варьировались от 2 до 5 нм. Толщина пленок для всех образцов составляла 1.1 ± 0.1 мкм. Аттестация поверхности пленок методом АСМ подтвердила наличие плотноупакованной структуры, образованной около сферическими наночастицами. Анализ химического состава образцов методом РФЭС показал, что были получены пленки высокой чистоты с близкой к Ta_2O_5 стехиометрией.

По результатам спектromетрии нагретых образцов было обнаружено, что все спектры излучения в исследуемом диапазоне (600–1700 нм) довольно хорошо аппроксимируются законом Планка с точностью до постоянного множителя и абсолютной температуры, а их форма не имеет каких-либо явных особенностей. Однако при разогреве до одинаковой температуры пленки с маленькими кластерами (2–3 нм) обладают большей излучательной способностью по сравнению с естественным оксидом тантала. При этом, у образцов с кластерами 3 нм с ростом температуры наблюдается сдвиг максимума излучения в более коротковолновую область по сравнению со всеми остальными образцами и подложкой. Кроме того, сравнивая интегральную излучательную способность образцов и подложки на рассматриваемом диапазоне длин волн, можно заключить, что об-

разцы с маленькими частицами (2–3 нм) оказываются стабильнее при росте температуры нагрева в отличие от пленок с большими кластерами (4–5 нм), у которых излучательная способность резко уменьшается с увеличением температуры. Учитывая полученные данные и некоторые перечисленные ранее недостатки проведенного эксперимента, все же можно сказать, что нанесение кластерных пленок оксида тантала с маленькими частицами (2–3 нм) может заметно увеличить эффективность излучения нагретого тела, в частности тугоплавкого металла (Ta), что имеет перспективу практического применения в области термофотовольтаики при создании селективных излучателей, потому как подобное увеличение интенсивности излучения с возможным перераспределением спектра в более коротковолновую область отвечает запросам, предъявляемым к селективным покрытиям, которые могли бы внести вклад в увеличение эффективности работы термофотовольтаической системы. Более того, если изначально излучатель изготовлен из тугоплавкого металла, то такое покрытие из оксида может предотвратить его окисление при больших температурах в остаточной атмосфере и будет играть роль защитного слоя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Daneshvar H. et al.* // Appl. Energy. 2015. V. 159. P. 560.
2. *Wang Z. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2022. V. 238. P. 111554.
3. *Chirumamilla A. et al.* // Mater. Today Phys. 2021. V. 21. P. 100503.
4. *Shimizu M. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2022. V. 245. P. 111878.
5. *Garín M. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2015. V. 134. P. 22.
6. *Chirumamilla M. et al.* // Sci. Rep. 2019. V. 9 (1). P. 1.
7. *Blandre E. et al.* // Opt. Express. 2018. V. 26 (4). P. 4346.
8. *Chirumamilla M. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10 (1). P. 3605.
9. *Meng C. et al.* // Energy. 2022. V. 239. P. 121884.
10. *Kondaiah P. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 198. P. 26.
11. *Liu X.J. et al.* // Int. J. Heat Mass Transf. 2023. V. 200. P. 123504.
12. *Zhang W. et al.* // Infrared Phys. Technol. 2023. V. 131. P. 104643.
13. *Bhatt R. et al.* // Sol. Energy. 2020. V. 197. P. 538.
14. *Burger T. et al.* // ACS Photon. 2018. V. 5 (7). P. 2748.

15. Roy A. et al. // Surf. Coat. Technol. 2023. V. 452. P. 129097. 17. Borisyuk P.V. et al. // Mater. Lett. 2021. V. 286. P. 129204.
16. Vasilyev O.S. et al. // Phys. At. Nucl. 2020. V. 83 (10). P. 1484. 18. Bortko D.V. et al. // Phys. At. Nucl. 2022. V. 85 (12). P. 2115.

Emission of Tantalum Oxide Nanocluster Thin Films at High Temperatures

D. V. Bortko^{1, *}, P. V. Borisyuk¹, V. A. Shilov¹, O. S. Vasilyev¹,
Yu. Yu. Lebedinskii^{1, 2}, and K. M. Balakhnev¹

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Moscow oblast, 141701 Russia

*e-mail: DVBortko@mephi.ru

Received June 28, 2023; revised July 5, 2023; accepted July 10, 2023

Abstract—The results of the formation, certification of the surface morphology and chemical composition, as well as the results of the study of radiation upon heating to high temperatures (600–800°C) of Ta₂O₅ nanocluster films obtained by sputtering a Ta target in an atmosphere of Ar and O₂ gases with subsequent filtering of the formed clusters according to the selected sizes and their deposition on a metal substrate (Ta). Surface images were obtained by atomic force microscopy (in situ) and it was shown that Ta films have a loose structure consisting of close-packed spherical nanoparticles. XPS analysis of the chemical composition showed that the resulting films are of high purity and are close to the Ta₂O₅ compound. Using a spectrometer with a working range of 600–1700 nm, the emission spectra of films and substrates with natural tantalum oxide were obtained when heated to various temperatures. It is shown that films with small cluster sizes (2–3 nm) have a more stable emissivity at varying temperatures than films with large clusters (4–5 nm). In addition, when heated to the same temperature, small tantalum oxide clusters radiate more efficiently than a substrate with natural tantalum oxide film. The question is raised about the prospects of using the obtained structures as pP of selective emitters to improve the efficiency of thermophotovoltaic systems.

Keywords: nanocluster thin films, tantalum oxide, Ta₂O₅, emissivity, IR emission