

ЭФФЕКТ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУРЬМЫ ИЗ РАСПЛАВА

© 2016 Т. В. Куликова, Л. А. Битюцкая

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: kaimt@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2016 г.

Аннотация. При изучении кристаллизации сурьмы из расплава в неравновесных условиях обнаружен эффект спонтанной кристаллизации расплава с образованием сфероидальных не связанных друг с другом гранул сурьмы в интервале размеров 0.1—0.001 см, обладающих электростатическими свойствами. Методами рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии установлена определяющая роль гофрированных заряженных слоев сурьмы при формировании поверхности гранул. Предложена модель дискретной кристаллизации, для которой характерно отсутствие фронта кристаллизации и спонтанное образование самоподобно связанных по размерам гранул.

Ключевые слова: сурьма, кластер, гранула, кристаллизация, дискретность, самоорганизация, гипербола, автоволна, заряд, электростатика.

ВВЕДЕНИЕ

Элементарная сурьма традиционно используется в полупроводниковой технике и металлургии как легирующий компонент, так и компонент, образующий класс полупроводниковых соединений — антимонидов $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^V$ и твердых растворов на их основе. С развитием нанотехнологий возрос интерес к сурьме, как к материалу со слоистой гофрированной структурой и особенностями электронного и кристаллического строения. По существующей гипотезе любой слоистый материал может формировать фуллереноподобные структуры, подтверждением чего служат, полученные в работе [1] методом лазерной абляции фуллереноподобные кластеры и кластерные ионы фосфора.

Особенности кристаллического строения сурьмы были обнаружены и для переходных процессов при плавлении и кристаллизации. Еще А. Уббелюде отмечал наличие в сурьме неэквивалентных связей атомов, что явилось основанием для причисления материала к ряду полуметаллов с термодинамической точки зрения [2]. Полтавцевым Ю. Г. установлено, что в расплаве сурьмы происходит разрушение ковалентных межатомных связей в слоях кристаллической решетки [3]. Теоретически показано, что селективность химической связи, присущая сурьме, приводит к формированию метастабильных фаз [4].

В наших работах было показано, что при плавлении в различных кинетических режимах реализуются различные сценарии переходных процессов предплавления и постплавления, отражающие процессы структурирования в неравновесных и квазистатических условиях. Однако вопрос влияния тонкой структуры химической связи при кристаллизации из расплава в различных кинетических режимах мало изучен.

В настоящей работе рассмотрена возможность самоорганизации сурьмы из расплава с образованием фаз с новыми функциональными свойствами

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Неравновесная кристаллизация расплава сурьмы проводилась в эвакуированных до 10^{-6} мм рт. ст. кварцевых сосудах Степанова. В эксперименте использовалась сурьма высокой чистоты марки Су000. При резком охлаждении в резистивной печи происходила самопроизвольная грануляция расплава с образованием конгломерата несвязанных между собой гранул сурьмы. Процесс кристаллизации контролировался методом ДТА. Полученные термограммы принципиально отличаются от равновесных [5, 6]. Предкристаллизация характеризуется системой мелкомасштабных скачкообразных экзотермических импульсов, а процесс кристаллизации наличием волнообразной экзотермики с двумя пиками.

При фракционировании конгломерата гранул, обнаружено, что все гранулы имеют одинаковую сфероидальную форму, размер гранул лежит в ин-

тервале 0.1—0.001 см. Распределение гранул по размерам негауссово, имеет гиперболический характер (рис. 1).

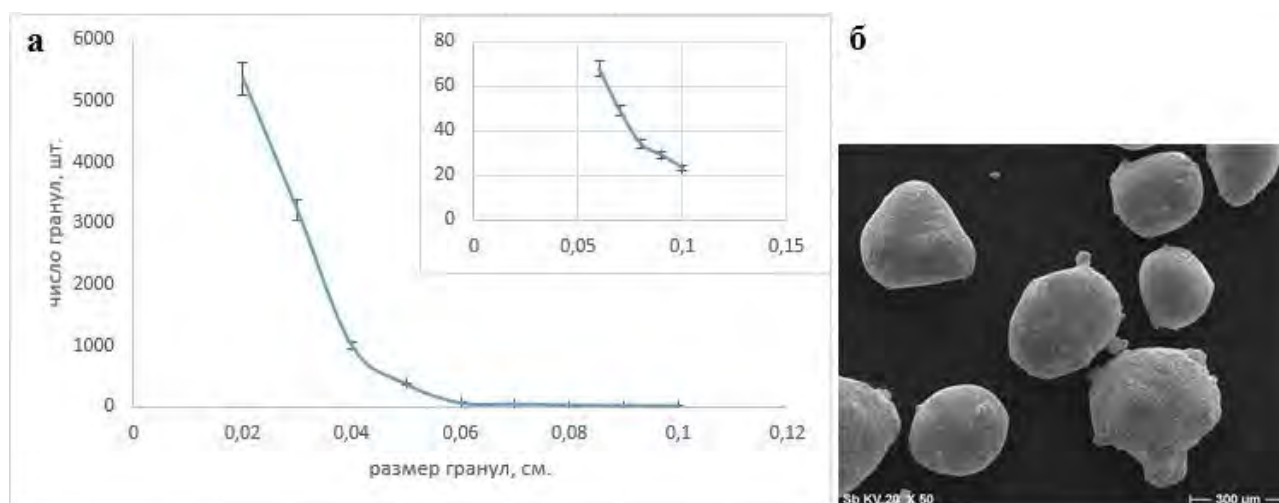


Рис. 1. Распределение гранул сурьмы, полученной спонтанной кристаллизацией, по размерам. На вставке распределение гранул в интервале размеров от 0.05 до 0.1 см (а); внешний вид гранул сурьмы: x50, 20 кВ (б)

Наибольшее число гранул имеют размеры менее 0.02 см. Такой вид распределения характерен для сложных самоорганизованных систем и свидетельствует о неклассическом поведении расплава при кристаллизации в изучаемых условиях [7].

Для анализа морфологии поверхности гранул использовалась оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ Hitachi S-3200N). С целью увеличения четкости изображения на исследуемый образец напылялся слой золота толщиной 2 нм (рис. 2).

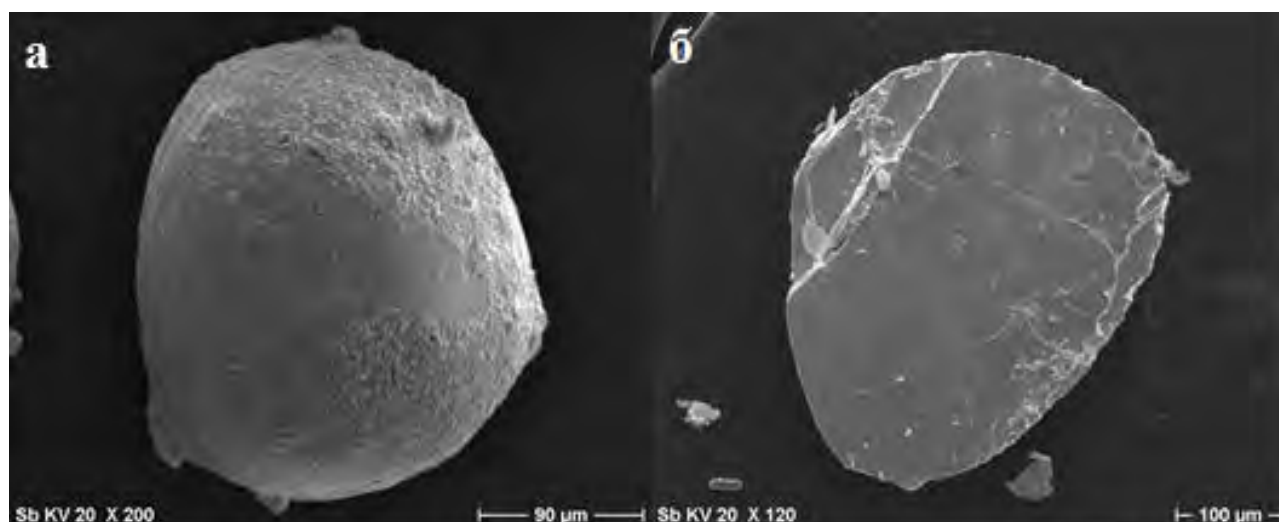


Рис. 2. Морфология поверхности (а) и скола (б) гранулы сурьмы, фракция 0.03 см: x200 (а), x120 (б), 20 кВ

На микроскопическом уровне обнаружено, что для поверхности гранул характерно наличие пор, а также локальных областей шероховатости, при этом морфология объема гранулы, наблюдаемая на сколе, соответствует кристаллическому материалу.

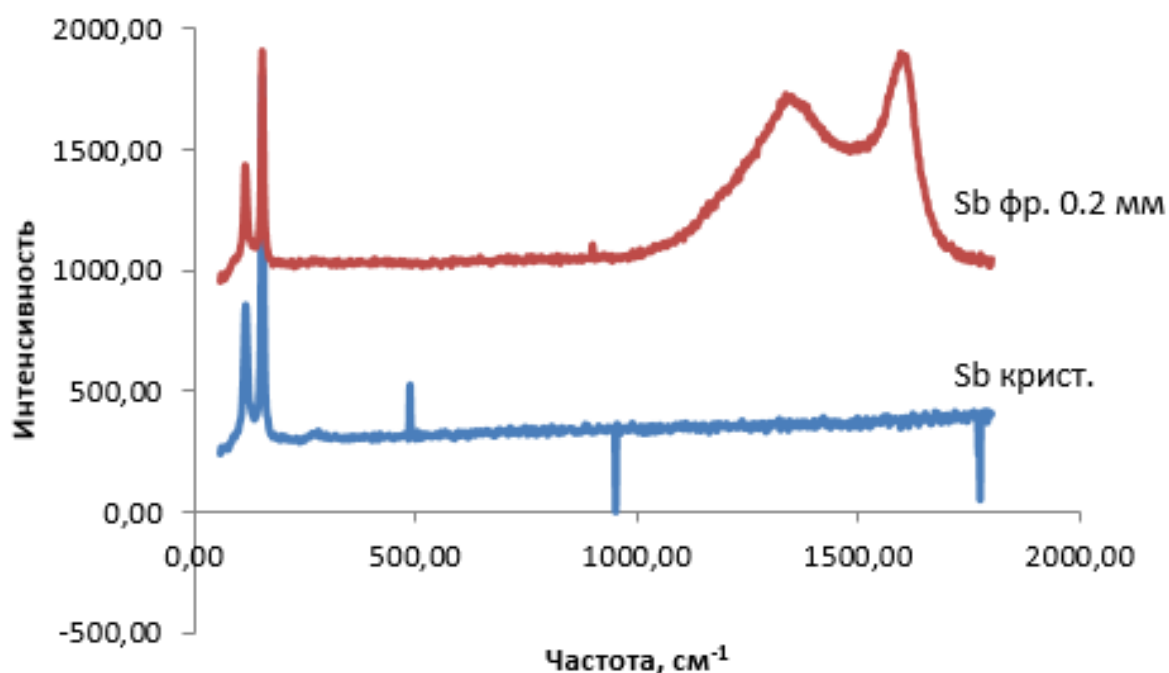
В результате рентгеновского фазового анализа полученных гранул сурьмы было зафиксировано изменение параметров кристаллической решетки материала по сравнению с исходной гексагональной фазой (табл. 1). Это связано со структурными особенностями поверхностного слоя гранулы сурьмы.

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток исходной и полученной в результате кристаллизации из расплава фаз сурьмы (фракция 0.03 см, рентгеновский дифрактометр Empyrean B. V. PANalytical)

Параметр кристаллической решетки	Sb крист.	Sb 0.03 см	Δ
a, Å	4.3062	4.3068	0.0006
b, Å	4.3062	4.3068	0.0006
c, Å	11.2699	11.273	0.0031
V, Å ³	180.9803	181.092	0.1117

Не смотря на незначительное изменение параметров кристаллической решетки, в спектрах комбинационного рассеяния наблюдается дублет значительной интенсивности в диапазоне значений рамановского сдвига 1400—1600 см^{-1} , не соответствующий исходной гексагональной модификации, имеющий значительную интенсивность, сравнимую

с основными пиками (рис. 3). Сходный характер изменения спектров комбинационного рассеяния (КР) — появление дублета наблюдается при легировании сурьмой наноструктур ZnO и тонких пленок CuSbS_2 в работах [8, 9]. Это может свидетельствовать об определяющей роли гофрированных слоев сурьмы при формировании поверхности гранул.

**Рис. 3.** Спектр комбинационного рассеяния Sb фракции 0.2 мм и кристаллической. Длина волны возбуждающего излучения 532 нм, мощность 0.2 мВт (рамановский спектрометр Senterra Bruker)

Сочетание обнаруженных особенностей структуры и формы гранул сурьмы объясняет возникновение визуально наблюдаемых электростатических свойств.

При движении гранулы отталкиваются друг от друга на расстояние, значительно превышающее собственный размер гранул. В пластиковом контейнере наблюдается прилипание гранул к его стенкам. При оценке заряда единичной гранулы

Sb с помощью конденсаторного метода обнаружено наличие заряда с поверхностной плотностью порядка 10^{-9} Кл/мм² в приближении сферической формы. При оценке заряда нескольких гранул, находящихся в контакте друг с другом, порядок плотности заряда не менялся, однако, обнаружено взаимное влияние гранул, проявляющиеся как флуктуации величины заряда с течением времени.

Наблюдаемые электростатические эффекты в гранулах сурьмы предположительно обусловлены формированием заряженных поверхностных слоев, при этом сферическая поверхность стабилизируется избыточным зарядом, который характерен для слоистых гофрированных материалов. По сумме наблюдаемых зарядовых свойств в гранулированной сурьме можно утверждать, что заряд на поверхности гранул сурьмы подвижный. Эта гипотеза подтверждается масс-спектрометрическими измерениями и моделью Булгакова А. В. подвижного заряда мелких кластеров элементов V группы на примере фосфора [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В результате кристаллизации расплава сурьмы в неравновесных условиях формируется конгломерат самоорганизованных электростатически заряженных сфероидальных гранул. Появление такого эффекта связано с особенностями нуклеации элементарных кластеров сурьмы в условиях резкого охлаждения.

На этапе предкристаллизации происходит формирование первичных заряженных кластеров, и при достижении критической концентрации кластеров начинается массовая кристаллизация, однако кулоновское отталкивание заряженных кластеров препятствует развитию кристаллизации по классическому сценарию. Под действием электростатических полей кластеров в расплаве возникает термодинамическая неустойчивость, которая развивается как автоколебательный бимодальный процесс [11], ограниченный во времени условиями опыта и особенностями процесса кристаллизации как такового. Таким образом, расплав сурьмы в сильно неравновесных условиях можно рассматривать как сложную самоорганизующуюся систему [12, 13], управляемую внутренними электростатическими взаимодействиями, процесс

кристаллизации представляет собой новый тип дискретной кристаллизации, для которой характерно отсутствие фронта кристаллизации и спонтанное образование самоподобно связанных по размерам гранул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bulgakov A. V., Bobrenok O. F., Kosyakov V. I. и др. // *Физика твердого тела*, 2002, т. 44, вып. 4, с. 594—598.
2. Уббелоде А. *Плавление и кристаллическая структура*. Москва, Мир, 1969, 420 с.
3. Полтавцев Ю. Г. *Структура полупроводниковых расплавов*. Москва, Metallurgia, 1984, 176 с.
4. Ащеулов А. А., Маник О. Н., Маник Т. О. и др. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, 2011, № 4, с. 39—42.
5. Битюцкая Л. А., Машкина Е. С. // *Письма в ЖТФ*, 1995, т. 21, вып. 18, с. 85—88.
6. Битюцкая Л. А., Машкина Е. С. // *Вестник ВГУ Серия физика, математика*, 2000, вып. 1, с. 5—12.
7. Делас Н. И., В. А. Касьянов // *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, 2012, вып. 3, № 4 (57), с. 27—32.
8. Escobedo-Morales A., Pal U. // *Current Applied Physics*, 2011, vol. 11, № 3, pp. 525—531.
9. Thiruvengadam S., Leo Rajesh A. // *International journal of scientific and technology research*, 2014, vol. 3, № 2, pp. 38—41.
10. Булгаков А. В., Булгакова Н. М., Бураков И. М. и др. *Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество*. Новосибирск, Институт теплофизики СО РАН, 2009, 462 с.
11. Куркина Е. С. *Автоколебания, структуры и волны в химических системах. Методы математического моделирования*. Москва, Издательский центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012, 220 с.
12. Николис Г., Пригожин И. *Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации*. Москва, Мир, 1979, 512 с.
13. Николис Г., Пригожин И. *Познание сложного*. Москва, Мир, 1990, 344 с.

EFFECT OF SELF-ORGANIZATION AT CRYSTALLIZATION OF ANTIMONY FROM THE MELT

© 2016 T. V. Kulikova, L. A. Bityutskaya

Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: kaim@mail.ru

Received 27.01.2016

Abstract. With advances in the nanotechnologies there increased an interest to antimony as a material with layered corrugated structure and certain features of the electron and crystal structure. Present work is concerned with the possibility of antimony self-organization while its release from the alloy along with the formation of the phases with the new functional properties. In non-equilibrium conditions under a high-speed cooling in the resistive furnace the effect of spontaneous crystallization of antimony alloy was observed resulting in the formation of non-interconnected spheroidal granules within the range of sizes of 0.1—0.001 cm. Distribution of the granules over sizes proved to be non-Gaussian but rather of hyperbolic character. It means non-classic behavior of the melt under crystallization in the given conditions.

At the microscopic level it was found that the presence of pores is typical for the surface of granules as well as the local roughness areas. At the same time morphology of the bulk in the granules observed at the cleavage zone corresponded to the crystalline material.

Results of the X-ray diffraction analysis demonstrated that parameters of the elementary crystal cell in the obtained material are slightly greater for all of the crystal axes as compared with the crystalline material but nevertheless, they corresponded to the primary hexagonal modification. This is connected with the structural features of the surface layer in antimony granule. It is confirmed by the Raman investigations which indicated a determinative role of the corrugated antimony layers in the process of the surface formation of the granules.

Combination of the determined peculiarities in the structure and shape of the antimony granules can explain the appearance of the visually observed electrostatic properties and measurable charge with the surface density of about 10^{-9} C/mm². The mutual influence of the granules being in contact between them was observed and it was revealed as fluctuations of the charge value with time. The observed electrostatic effects in the antimony granules are probably due to the formation of the charged surface layers. In this case their spherical surface is stabilized by the excess charge that is characteristic for the layered corrugated materials. According to the sum of the observed charged properties in the granulated antimony it is possible to affirm that the charge at the surface of the antimony granules is mobile one.

For the interpretation of the obtained results the model of discrete crystallization was proposed and its characteristic feature is the absence of crystallization front and spontaneous formation of self-similarly granules bound according to their sizes. Under the effect of the electrostatic fields of the clusters within the melt there appears thermodynamic instability which is evolving as self-oscillating bimodal process limited in time by the conditions of experiment and the features of crystallization process itself.

Keywords: antimony, cluster, granule, crystallization, discrete, self-organization, hyperbole, auto-wave, charge, electrostatic.

REFERENCES

1. Bulgakov A. V., Bobrenok O. F., Kosyakov V. I., et al. *Physics of the Solid State*, vol. 44, no. 4, pp. 617—622. DOI: 10.1134/1.1470540. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/39474>
2. Ubbelohde A. R. *Melting and crystal structure*. Oxford, Clarendon press, 1965, 325 p.
3. Poltavtsev Yu.G. *Struktura poluprovodnikovykh rasplavov* [The structure of the semiconductor melt]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984, 176 p.
4. Ashcheulov A. A., Manik O. N., Manik T. O., et al. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature*, 2011, no. 4, pp. 39—42.
5. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. *Technical Physics Letters*, 1995, vol. 21, no. 18, pp. 85—88. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/20174>
6. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. *Vestnik VGU Seriya fizika, matematika*, 2000, vol. 1, pp. 5—12. Available at: http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=physmath&year=2000&num=01&f_name=bituck
7. Delas N. I., Kas'yanov V. A. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2012, vol. 3, no. 4 (57), pp. 27—32. Available at: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/4010/3677>
8. Escobedo-Morales A., Pal U. *Current Applied Physics*, 2011, vol. 11, no. 3, pp. 525—531. DOI: 10.1016/j.cap.2010.09.007. Available at: <http://www.ifuap.buap.mx/~upal/assets/176.pdf>
9. Thiruvankadam S., Leo Rajesh A. *International journal of scientific and technology research*, 2014, vol. 3, no. 2, pp. 38—41. Available at: <http://www.ijstr.org/final-print/feb2014/Effect-Of-Antimony-Concentration-On-The-Properties-Of-Spray-Pyrolised-Cusbs2-Thin-Film-Absorbing-Layer-For-Photovoltaic-Application.pdf>
10. Bulgakov A. V., Bulgakova N. M., Burakov I. M., et al. *Nanosized Material Synthesis by Action of High-Power Energy Fluxes on Matter*. Novosibirsk, Kutateladze In-

stitute of Thermophysics Russian Academy of Sciences Siberian Branch, 2009, 462 p.

11. Kurkina E. S. *Avtokolebaniya, struktury i volny v khimicheskikh sistemakh. Metody matematicheskogo modelirovaniya* [Self-oscillations, waves and structure in chemical systems. Methods of mathematical modeling]. Moscow, Izdatel'skii tsentr RKhTU im. D. I. Mendeleeva Publ., 2012, 220 p.

12. Nicolis G., Prigogine I. *Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to order through fluctuations*. New York, A Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, 1977, 512 p.

13. Nicolis G., Prigogine I. *Poznanie slozhnogo*. Moscow, Mir Publ., 1990, 344 p.

Куликова Татьяна Валентиновна — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (908) 1445155, e-mail: kaimt@mail.ru;

Kulikova Tatyana V. — postgraduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (908) 1445155, e-mail: kaimt@mail.ru

Битюцкая Лариса Александровна — к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Bityutskaya Larisa A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru