

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ HETERO-JUNCTION BEADED NANOWIRES

© 2010 S. V. Ryabtsev¹, N. M. A. Hadia^{1,2}, S. B. Kushev³, S. A. Soldatenko³, E. P. Domashevskaya¹

¹ Voronezh State University, Universitetskaya sq. 1, 394006 Voronezh, Russia

² Department of physics, Faculty of Science, Sohag University, 82524-Sohag, Egypt

³ Voronezh State Technical University, Moskovskij pr. 14, 394026 Voronezh, Russia

Received to editors: 09.11.2009

Abstract. Hetero-junction beaded nanowires were synthesized from the mixture of Sn and In metals by the gas-transport. These nanowires were characterized with XRD, SEM, TEM. Many single-crystal In_2O_3 beads epitaxially grown along the axis of the single-crystal core SnO_2 nanowires form the beaded nanowires. The In_2O_3 beads have definite orientations along the [200] direction of the core SnO_2 nanowires and show regular rhombohedral morphology. A possible growth mechanism for the beaded nanowires is proposed.

Keywords: $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ nanostructures, nanofabrications, transmission electron microscopy.

INTRODUCTION

One-dimensional (1D) nanoscale semiconducting materials have attracted significant research interest due to their importance in understanding the fundamental roles of dimensionality and their potential applications in electronic/optical nanodevices. During the past few years, considerable efforts have been made to fabricate some important semiconducting materials with 1D nanostructures, e.g., ZnO, SnO_2 , In_2O_3 , ZnS and GaN [1—4]. Many nanostructures with different morphologies such as nanotubes, nanobelts, nanocombs and beaded nanowires have been synthesized successfully using different methods [5—8]. Among these structures, beaded nanowires have attracted much attention due to their technological potential as unique types of nanoscale building blocks for future optical and electronic devices.

Recently, synthesis of nanowire building blocks composed of different functional materials has become a target of researchers because it is crucial to the realization of nanodevices. Although the approaches for fabricating simple binary semiconducting nanostructures have progressed greatly in recent years, the fabrication of hetero-structures in nanoscale is still a challenge [6, 8—12]. Only a few investigations of complex structures such as superlattice nanowires and hetero-nanostructures have been reported [13, 14]. Two key wide-band semiconducting oxides, SnO_2 and In_2O_3 , have distinctive properties and are now widely used as electronic devices and gas sensors. Nanostructures

of SnO_2 and In_2O_3 are studied widely in recent years [8, 15].

In the present study, we report a simple method to synthesize composite beaded nanowires, in which the bead and the core are made of single-crystal In_2O_3 and SnO_2 , respectively. The beads and the core nanowires have a definite crystallographic orientation and thus form a series of hetero-junctions along the axis of the nanowires. These beaded nanowires may have important applications for nanowire-based devices including diodes, gas sensors and optical devices.

EXPERIMENTAL TECHNIQUES

In our materials synthesis, a 100 cm long horizontal quartz tube with an inner diameter of 50 mm open on one side was mounted inside a high-temperature quartz tube furnace. The nanostructures of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ were prepared from the mixture of In and Sn metals together in the alumina boat. The alumina boat was put in the middle of quartz tube inserted in a horizontal tube furnace. The temperature in the furnace was rapidly ramped up to 1050—1100°C and kept for 60 min. During the process, the tube was then purged with 0.01 % oxygen diluted in argon. After that the furnace was cooled down, the sample was removed from the furnace. The morphology and crystal structure of the synthesized nanostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a DRON 4 utilizing $\text{Cu } K_\alpha$ radiation, scanning electron microscopy (SEM) employing and transmission electron microscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

The SEM image shown in Fig. 1 gives an overview of the morphology of the synthesized products. In Fig. 1, many straight beaded nanowires are observed in the products. The diameters of the core nanowires are estimated to be about 50–100 nm, and the sizes of the beads vary from 60 to 200 nm. The beads are distributed irregularly on the core nanowires with a distance of about several nanometers to several hundred nanometers.

The crystal structure and phase purity of the as-prepared nanowires were examined by XRD. A typical XRD pattern of the as-grown beaded nanowires is shown in Fig. 2. The sharp diffraction peaks can be

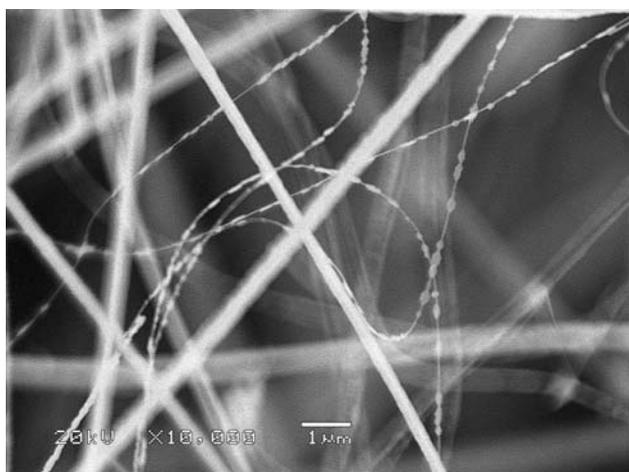


Fig. 1. SEM image of the beaded nanowires

indexed to rutile-structured SnO_2 (JSPCD, No. 88-0287) and cubic In_2O_3 (JSPCD, No. 76-0152), respectively. The diffraction peaks of In_2O_3 were indicated by the empty circle and diffraction peaks of SnO_2 were indicated by the shaded circle. No other intermediated phase was detected in the XRD pattern, which indicates that the beaded nanowires consist only of SnO_2 and In_2O_3 .

TEM is used to further characterize the beaded nanowires. Fig. 3 displays a bright-field TEM image of a typical beaded nanowire. The faceted In_2O_3 beads grown along the axis of straight SnO_2 nanowires with consistent orientation can be observed clearly in the image.

In our experiment, it is possible that the core SnO_2 nanowires form first in the substrate. At the reaction temperature, Sn vapors are transported to the substrate by the carried gas because the Sn metal in the reactants is metastable and it can decompose to the Sn and SnO_2 at the reaction temperature. These SnO_2 nanoparticles will be the nuclei of the SnO_2 nanowires. Subsequently, the growths continue and the SnO_2 nanowires form in the substrate. This process is similar to the oxide-assisted growth of semiconducting nanowires [16]. The reaction of In metal will take place when the temperature rises to about 1000°C and tiny Indium droplets will form. Then, these tiny Indium droplets are transported to the substrate by the carrier gas, and attach on the surface of the existing SnO_2 nanowires. Since the Indium droplet is in a liquid state at the

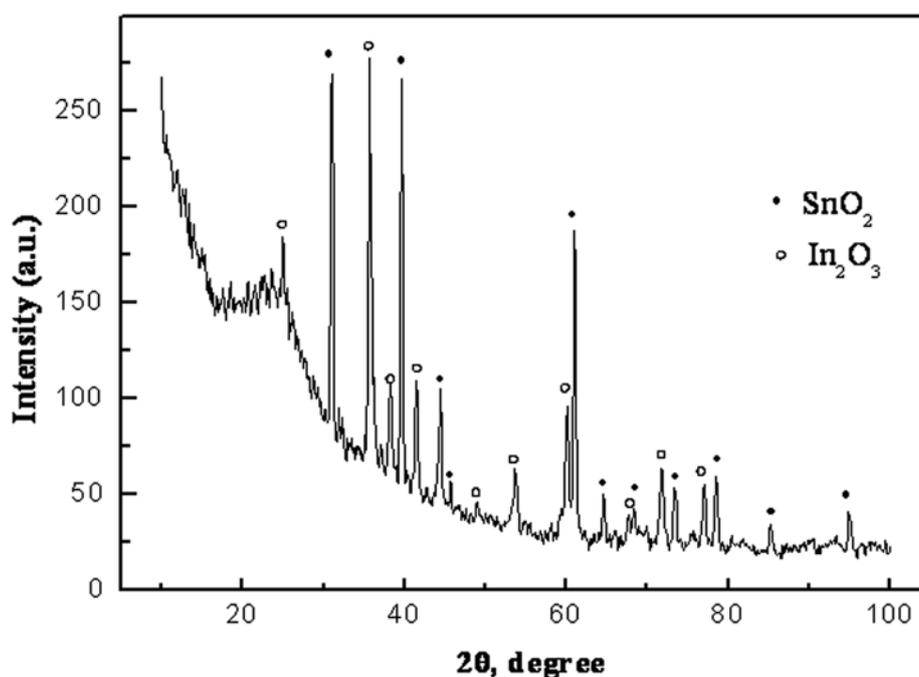


Fig. 2. XRD pattern of the beaded nanowires. The rutile-structured SnO_2 and cubic-structured In_2O_3 can be indexed

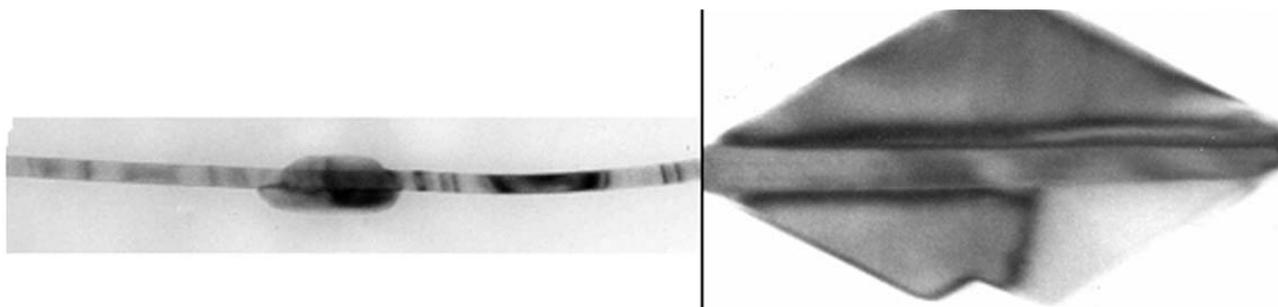


Fig. 3. TEM image of beaded nanowires

growth temperature, it tends to adsorb the newly arriving Indium and O species and then grows into larger In_2O_3 beads. Here, we present a schematic diagram to illustrate the formation process and structural models of the beaded nanowires (Figs. 4(a)—(c)).

SUMMARY

In summary, composite In_2O_3 — SnO_2 beaded nanowires were successfully synthesized by the gas-transport method. The faceted single-crystal In_2O_3 beads and the single-crystal SnO_2 nanowire form hetero-junctions along a consistent orientation. Successful growth of composite beaded nanowires is important both for understanding of the novel nanostructures and fabrication of novel functional nanodevices. Moreover, the synthesis method is simple and cost effective. By alteration of the different oxide reactants, the present method may be used to grow different oxide hetero-structures in nanoscale.

REFERENCES

1. Pan Z. W., Dai Z. R., Wang Z. L. et al. // Science. 2001. V. 291. P. 1947—1949.
2. Chen Y. X., Campbell L. J., Zhou W. L. et al. // J. Crystal Growth. 2004. V. 270. P. 205—210.
3. Jeong J.S., Lee J.Y., Lee C.J. et al. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 384. P. 246—250.
4. Jiang Y., Meng X. M., Liu J. et al. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1195—1198.
5. Ma C., Ding Y., Moore D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 708—709.
6. Walter E. C., Murray B. J., Favier F. et al. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 396—399.
7. Li Y. B., Bando Y., Golberg D. et al. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 581—585.
8. Lao J. Y., Huang J. Y., Wang D. Z. et al. // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 65—69.
9. Kohno H., Takeda S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 1202—1203.
10. Zhou Y. C., Bando Y., Yin L. W. et al. // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 331—335.
11. Wang X. D., Gao R. X., Li J. et al. // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1732—1736.

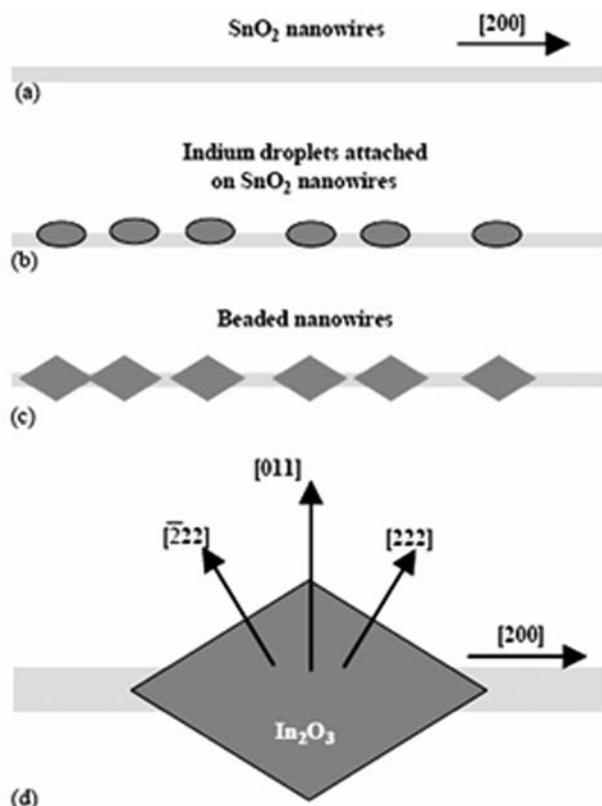


Fig. 4. The formation process and structural models of the beaded nanowires. (a) First, SnO_2 nanowires form. (b) In droplets attach on SnO_2 nanowires. (c) Beaded nanowires form. (d) Schematic diagram of the structural relationships of the faceted beaded nanowires [17]

12. Hu J. Q., Meng X. M., Jiang Y. et al. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 70—73.
13. Gudiksen M. S., Lauhon L. J., Wang J. F. et al. // Nature. 2002. V. 415. P. 617—620.
14. Lauhon L. J., Gudiksen M. S., Wang D. L. et al. // Nature. 2002. V. 420. P. 57—61.
15. Liu Y., Dong J., Liu M. L. et al. // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 353—357.
16. Zhang R. Q., Lifshitz Y., Lee S. T. et al. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 635—640.
17. Wang J. X., Chen H. Y., Gao Y. et al. // J. Crystal Growth. 2005. V. 284. P. 73—79.

Хадиа Н. М. А. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

Рябцев Станислав Викторович — к.х.н., Воронежский государственный университет; e-mail: Ryabtsev@niif.vsu.ru

Куцев Сергей Борисович — профессор Воронежского государственного технического университета; тел.: (4732) 467633, e-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

Солдатенко Сергей Анатольевич — сотрудник Воронежского государственного технического университета; тел.: (920) 2351239, e-mail: cossack408@mail.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. ФТТ и НС, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208-363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Hadia N. M. A. — post graduate student of Department of Physics, Faculty of Science, Sohag University; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

Ryabtsev S. V. — PhD Chem. Sci., Voronezh State University; e-mail: Ryabtsev@niif.vsu.ru

Kushev S. B. — professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467633, e-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

Soldatenko S. A. — researcher, Voronezh State Technical University; tel.: (920) 2351239, e-mail: cossack408@mail.ru

Domashevskaya E. P. — grand PhD, professor, chief of Solid state physic and nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

STRUCTURAL AND ESR ANALYSIS OF THE PREPARED $Zn_{1-x}Mn_xSe$ COMPOUNDS

© 2010 I. K. El Zawawi¹, K. Sedeek², A. Adam², Manal A. Mahdy¹

¹ Solid State Physics Department, National Research Center, 12622 Dokki, Cairo, Egypt

² Physics Department, Faculty of science (Girls), El-Azhar University, 11884, Nasr City, Cairo, Egypt

Received to editors: 09.11.2009

Abstract. $Zn_{1-x}Mn_xSe$ compound semiconductors with different Mn content have been successfully synthesized via solid solution method. The energy dispersive X-ray analysis (EDX) of as-prepared $Zn_{1-x}Mn_xSe$ compounds were carried out and showed that Mn contents are 0.0, 0.07, 0.14 and 0.23. The X-ray powder diffraction (XRD) patterns showed polycrystalline single phase cubic (Zinc blende) structures for all examined samples. The lattice parameter and cell volume were determined and reveal that both are increasing by raising Mn^{2+} content (x). XRD analysis showed that Mn incorporated as interstitial sites inside the lattice. The expected interstitial site to be occupied with Mn^{2+} cations are that of Wyckoff's notation (b) with coordinates of equivalent positions 1/2, 1/2, 1/2. The $Zn_{1-x}Mn_xSe$ powder compounds were examined by electron spin resonance (ESR) technique and reveal a broadening signal increases by raising Mn contents $x = 0.07, 0.14$ and 0.23 . The Lande-factor was determined for the examined samples.

Keywords: $Zn_{1-x}Mn_xSe$, EDX, XRD, ESR.

INTRODUCTION

Zn-containing chalcogenide semiconductors are important materials with large band gaps and relatively high refractive indices. Doped ZnSe have considerable technological promise for various industrial applications as fabrication of light emitting diodes or blue-green laser diodes [1—3] mid-infrared lasers, laser windows and other optoelectronic devices [4—9]. ZnSe and its alloys are used for n-type window layer for window layer for thin film heterojunction solar cells and rear-window layer of thin film Si-based solar cells [10, 11]. ZnMnSe is one of the most widely studied diluted magnetic semiconductors. Recently, this material system has attracted large attention as a suitable candidate for the use in optoelectronic devices as a spin aligner [12]. The aim of present work is the preparation and structure characterization of $Zn_{1-x}Mn_xSe$ compounds. The effect of increasing Mn incorporated as magnetic element in ZnSe compound semiconductor on structure and spectral analysis of electron spin resonance technique were studied.

EXPERIMENTAL

$Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0, 0.07, 0.14, 0.23$) semiconductor compounds have been prepared by solid solution technique using high purity 99.999 % for zinc and sele-

mium, and purity 99.99 % for manganese. Each compound was weighed from pure elements then mixed in an evacuated silica ampoule under vacuum up to 10^{-6} Torr. The ampoules containing compound were shaken several times to insure the homogeneity during the process of syntheses at $1000 \pm 20^\circ$ C. The quantitative chemical composition analysis of the prepared compound was examined using Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX) type (Oxford INCA x-sight). The internal structure of all prepared powder samples were examined by X-ray diffraction technique using Philips X'Pert Graphics diffractometer equipment with $CuK\alpha$ radiation source. The scan mode in the 2θ range was from 5° to 85° with step size 0.03° and time 2 sec. per step. Electron spin resonance (ESR) measurements were performed for undoped and doped ZnSe powder compound, using X-band ESR spectrometer (Bruker, EMX) at room temperature. A stander rectangular cavity (4102 ST) operating at 9.7 GHz with a 100 kHz modulation frequency was used.

RESULT AND DISCUSSION

The quantitative chemical composition analysis of the prepared powder was determined using energy dispersive X-ray analysis (EDX) technique. The measurements were determined at different five positions

in every compound and its results reveal no stoichiometry deviation in all the representative bulk compositions samples. The resulted data of $Zn_{1-x}Mn_xSe$ show that $x = 0, 0.07, 0.14, 0.23$. The EDX spectra are shown in Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 and Fig. 4 respectively.

The EDX data for $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0$) powder sample gives the average atomic percentage of Zn : Se is 50.89 : 49.11. The additive of Mn as magnetic element to the other three compounds $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.07, 0.14, 0.23$) illustrates that the ratio of zinc to selenium decreases than ZnSe sample because of the incorporation of Mn^{2+} ions. The increase in dopant Mn in the last three samples is depicted as the increase in area under Mn peaks as shown in Fig. 2, Fig. 3 and in Fig. 4.

X-ray diffractograms of the four powder semiconductor compounds are represented in Fig. 5. From

this figure it is clear, that all compounds crystallized in single phase (zinc blende) structure. It was reported that $Zn_{1-x}Mn_xSe$ compounds have zinc blende structure for manganese content range $0 \leq x \leq 0.3$ [13]. This result matched with the ICDD card No. (37-1463) and agrees with the results reported by Lv et al. (2004) [14], Robinson (2000) [15] and Shi et al. (2008) [16].

Fig. 5 illustrates that, the addition of Mn leads to peak shift towards the lower angle [17], this shift increases slightly as Mn concentration increases as indicated by d -values in Table 1. This means that, the addition of Mn leads to slightly change in unit cell volume. In order to elucidate the effect of Mn additives more clearly, Crysfire program has been used to determine the unit cell parameters. The calculated values

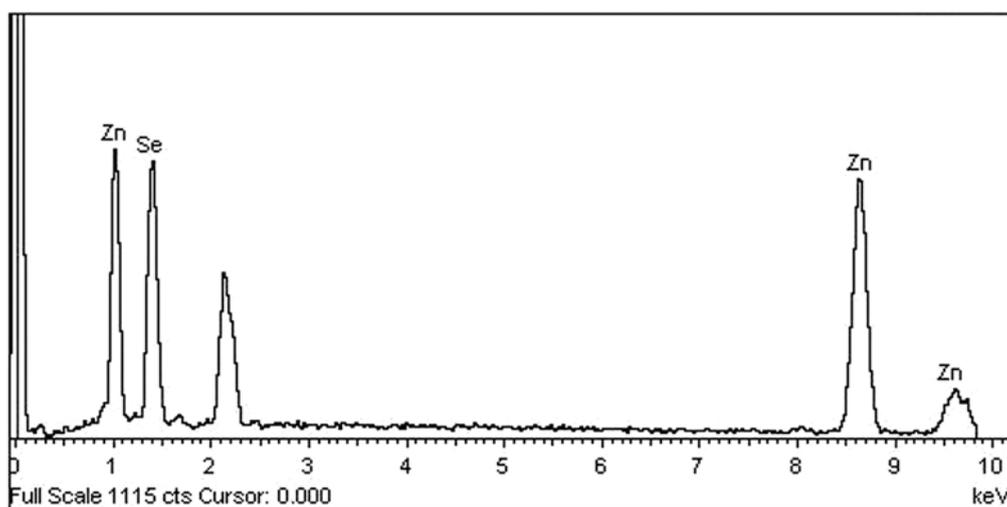


Fig. 1. EDAX spectrum for as-prepared $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0$) powder compound

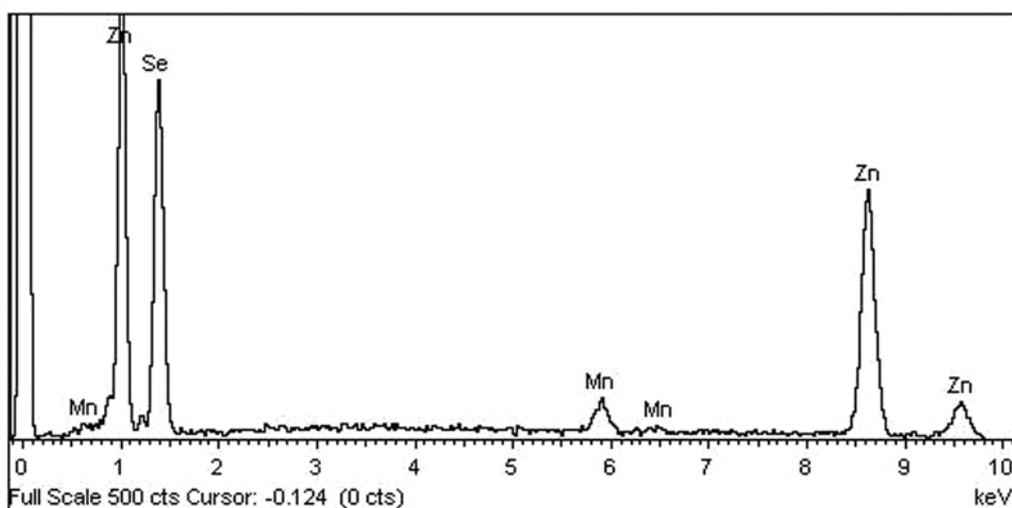


Fig. 2. EDAX spectrum for as-prepared $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.07$) powder compound

obtained are tabulated in Table 2 and depicted in Fig. 6. Table 2 shows the obtained lattice parameter (a) as a function of Mn content and as shown from Fig. 6 the obtained values of the lattice parameter (a Å) exhibits linear content dependence.

Such remarkable change in the lattice parameter of the investigated samples and consequently the unit cell volume, may be attributed to the fact that the Goldsmith ionic radius of Mn^{2+} (0.66 Å) for coordination number 4 [18] is higher than that of Zn^{2+} (0.60 Å) for coordination number 4.

Now, it is worth mentioning, that the small difference between the ionic radii of Mn^{2+} and Zn^{2+} as not matching the increase in the unit cell volume of the investigated sampled as clearly shown in the Fig. 6. Hence, this may attract the attention to another reason,

in addition to the difference in ionic radii, responsible for this increment.

The second reason may be explained if we take into consideration the molecular structure of ZnSe. It has been reported in literature, that ZnSe (Zinc blende or sphalerite) [19] crystallizes in face centered cubic (FCC) structure with space group $F\bar{4}3m$ (No. 216) and four molecules per unit cell. This means that four Zn cations are distributed among the sites of Wyckoff notation (a) with coordinates of equivalent positions 0, 0, 0 [20], while four Se anions are distributed among the sites of Wyckoff notation (c) with coordinates of equivalent positions $1/4, 1/4, 1/4$. This configuration leads to interstitial sites of Wyckoff notation (b) and (d) with coordination of equivalent positions $1/2, 1/2, 1/2$, $3/4, 3/4, 3/4$ respectively. It is worth mentioning also,

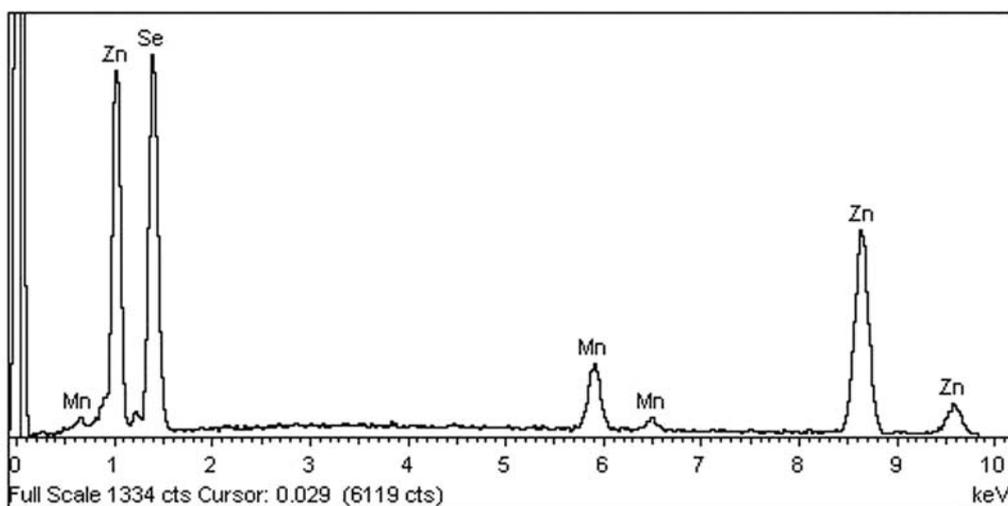


Fig. 3. EDAX spectrum for as-prepared $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.14$) powder compound

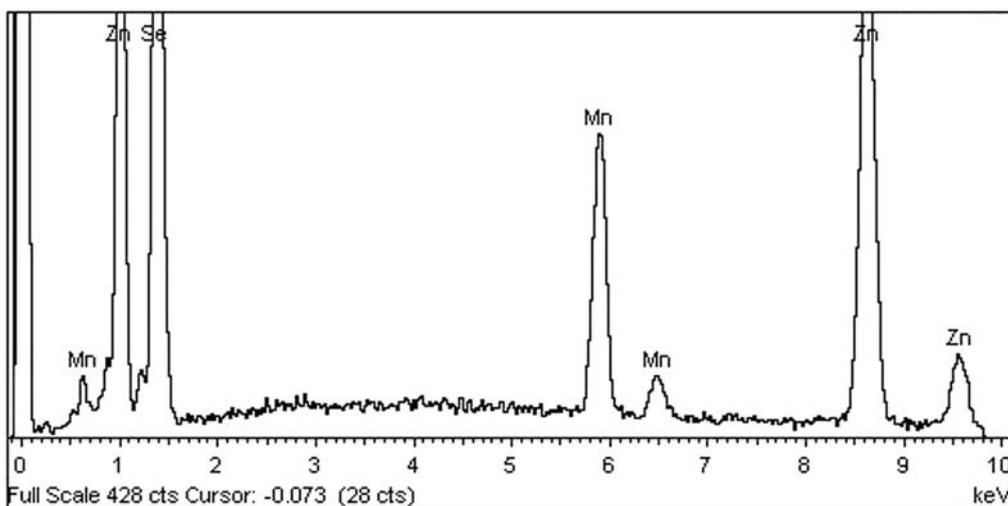


Fig. 4. EDAX spectrum for as-prepared $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.23$) powder compound

that the X-ray diffraction patterns Fig. 5 showed that the nominal composition structure with different Mn concentration are single phase with no additional lines corresponding to any other phases of elements or binary compound along the whole measured 2θ ranges, which provide clear evidence of formation of a series of solid solutions of the investigated series. This may

be clear evidence that Mn^{2+} dissolves completely in ZnSe structure without any change in the molecular structure. In this case Mn^{2+} is introduced into the ZnSe structure to replace Zn^{2+} or to be introduced interstitially. Since Mn^{2+} cations were applied to the ZnSe as additives, so one can expect that Mn^{2+} cation incorporates into the ZnSe lattice interstitially. In this case, the

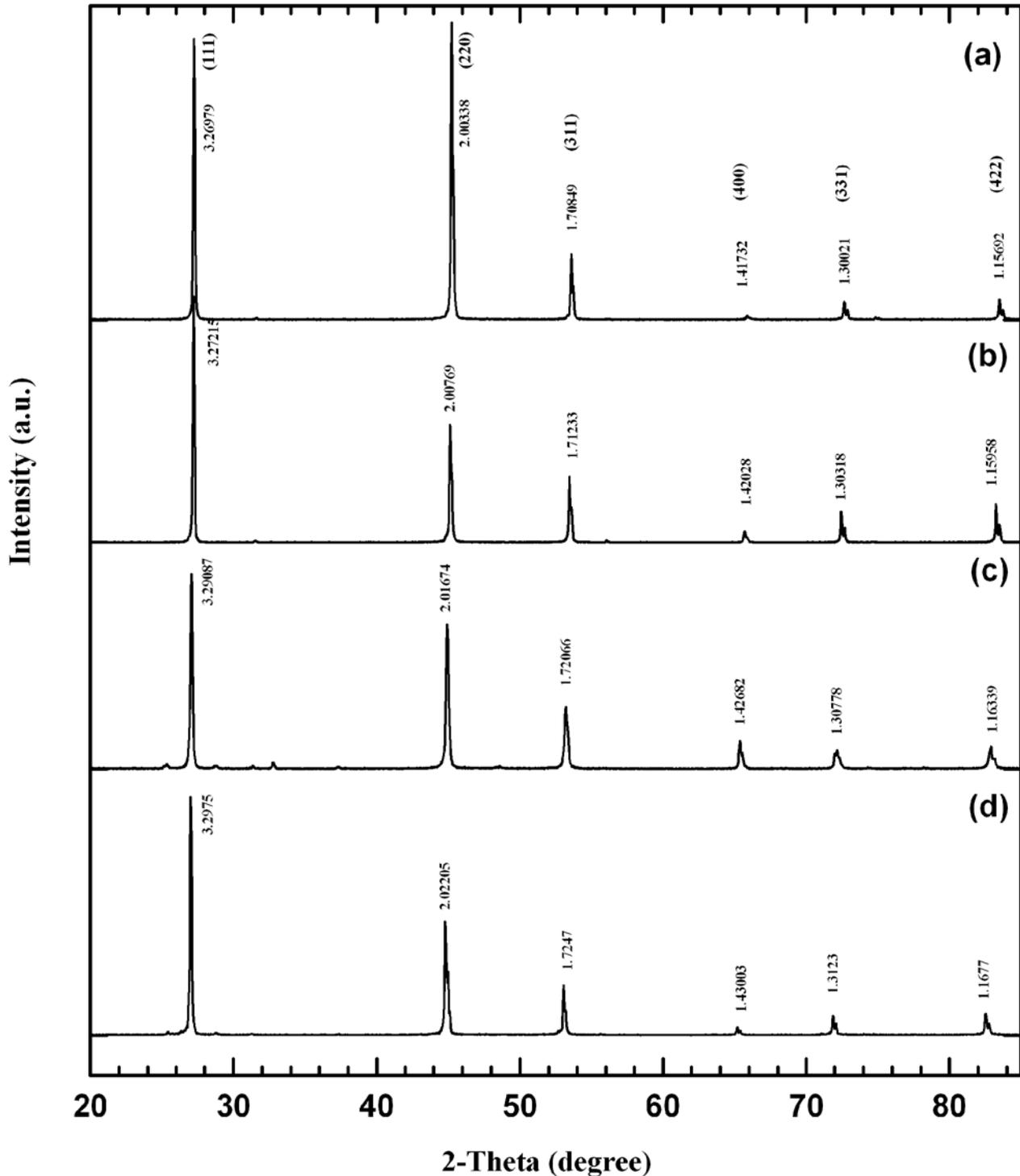


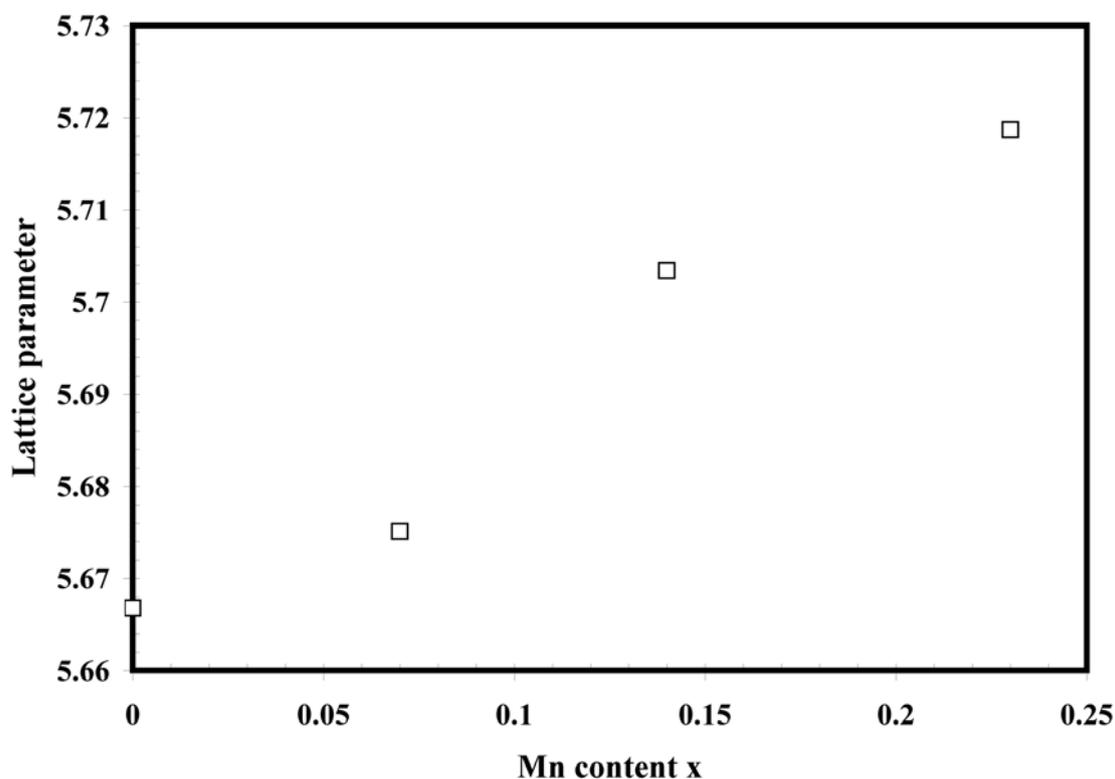
Fig. 5. X-ray diffraction patterns for $Zn_{1-x}Mn_xSe$ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.07$, (c) $x = 0.14$ and (d) $x = 0.23$ powder compounds

Table 1. The d -values corresponding to (hkl) for all prepared sample due to increasing Mn content

hkl	$Zn_{1-x}Mn_xSe$			
	$x = 0$	$x = 0.07$	$x = 0.14$	$x = 0.23$
	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
111	3.26979	3.27215	3.29087	3.2975
220	2.00338	2.00769	2.01674	2.02205
311	1.70849	1.71233	1.72066	1.72470
400	1.41732	1.42028	1.42682	1.43003
331	1.30021	1.30318	1.30778	1.31230
422	1.15692	1.15958	1.16339	1.16770

Table 2. Calculated lattice parameter (a) and unit cell volume for all samples corresponding to increase of Mn content

Sample	Mn concentration	Lattice parameter (a) Å	Cell volume (Å) ³
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	$x = 0$	5.6668	181.975
	$x = 0.07$	5.6751	182.776
	$x = 0.14$	5.7034	185.527
	$x = 0.23$	5.7187	187.022

**Fig. 6.** The relation between Lattice parameter (a) Å against Mn content

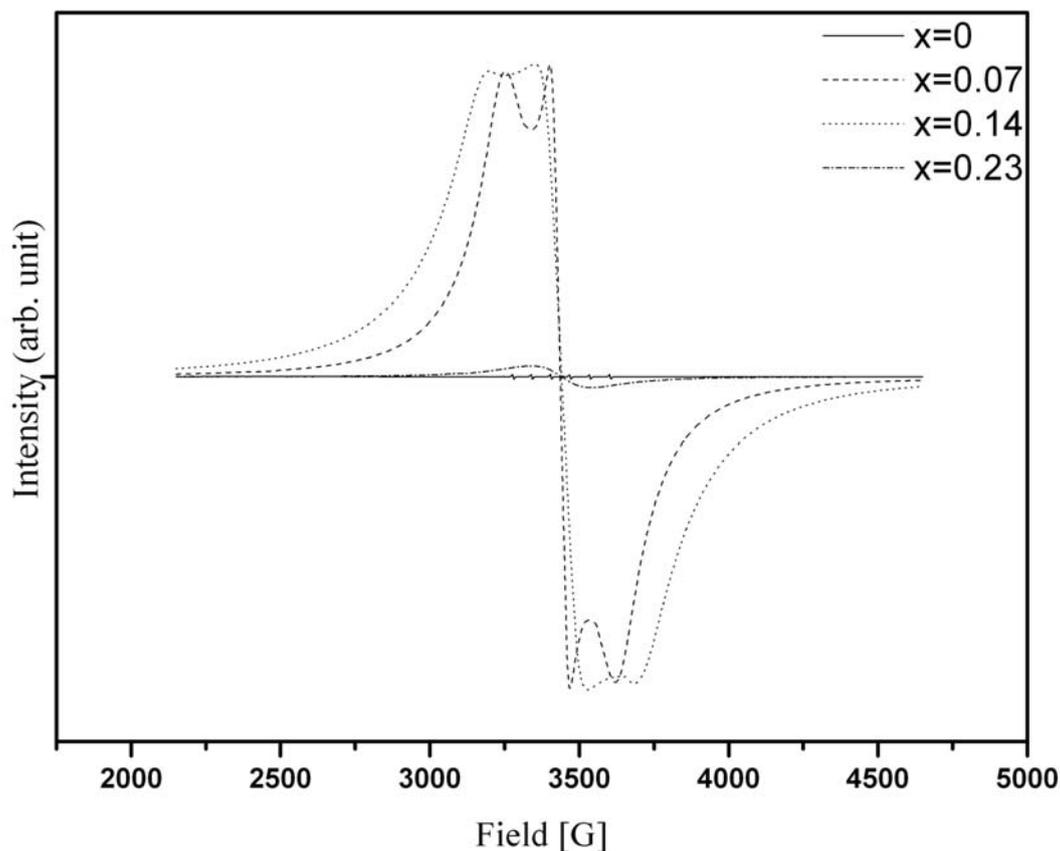


Fig. 7. Room-temperature ESR spectra of $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0, 0.07, 0.14$ and 0.23) powder compounds

expected interstitial site to be occupied with Mn^{2+} cations is that of Wykoff notation (*b*) with coordinates of equivalent positions $1/2, 1/2, 1/2$. This situation has been proposed because Se^{2-} anion occupies the sites midway along the cube diagonal between Zn and Mn which can be shared to form the cation coordination polyhedron. Also, it may be thought, that this configuration leads to stable atoms with strong covalent bonding.

Electron spin resonance (ESR) is a physical method of observing resonance absorption of microwave power by unpaired electron spins in a magnetic field. The fact that there is slight change in the XRD pattern of $Zn_{1-x}Mn_xSe$ compounds of different x suggests that ESR could give sensitive information and revealing technique to probe the changes in a crystal lattice structure [21]. When spinning electrons are placed in an external static magnetic field, the direction of spin electrons is in the same or opposite to that of the external magnetic field. The spectroscopic splitting Lande-g factor of an ESR signal is an important parameter, since unpaired electrons in different environments have slightly different g factors, resulting in the appearance of signals for different centers at different

magnetic field strengths. The g-factors for free electron are $g_e = 2.0023$ [22], the shift from this value is caused by the spin-orbit interaction of the electron in the atomic orbital.

Fig. 7 represents the electron spin resonance (ESR) spectra for $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0, 0.07, 0.14, 0.23$) powder compound semiconductor. It is clear from Fig. 7 that, there are some noise may be the six known lines hyperfine interaction appears in ZnSe powder, this could be attributed to the presence of very small impurities $\leq 0.001\%$ in the Zn or Se elements which was not detected by EDX or X-ray diffraction techniques. It was reported [23] that, ZnSe without Mn^{2+} dopant have no ESR signal. It was observed that, the $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.07$) spectra reveals that the appearance of the two overlapped signals at different magnetic fields. This two signals have the same spectroscopic splitting Lande-g factor ($g = 2.0086$) measured at the center of the signal, which due to free spin. The presence of two ESR signals may be created by the absorption of the microwave power by two electrons in two different valance states of Mn.

Similarly in $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.14$) compound, the appearance of the two overlapped signals at different

magnetic fields still present, and also the value of Lande-g factor equal to 2.00571 due to free electron interaction. But in $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.23$) compound, there is one ESR signal of the Lande-g factor equal to 2.00547 which attributed to free electron interaction. As Mn content increases to 0.23 we deduce that, the signal tends to broad line without any overlapped signals at different magnetic field and the intensity of the signal decreased as shown in Fig. 7. When a high concentration of Mn^{2+} was doped in ZnSe, small clusters of Mn^{2+} formed during the nucleation-doping process, which results in strong dipolar interactions between Mn^{2+} ions, thus influence the hyperfine splitting of the ESR signal of Mn^{2+} ions to show the broadening of the peaks. This results are a good agreement with that detected at higher doping concentration of Mn by Beermann et al. (2004) [21] Yeom et al. (1996) [24] and Lakshmi et al. (2009) [25]. The broadening line also observed in magnetic semiconductors (Zn, Cd) (S, Se, Te): Mn [25]. The deviation of all g-factor values for $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.07, 0.14$ and 0.23) from free electron g-factor value $g_e = 2.0023$ is attributed to spin-orbit interaction [22].

Mn^{2+} magnetic element have spin $S = 5/2$ and causes hyperfine splitting six lines interaction (hfs) [21, 22, 24, 26, 27]. These hyperfine splitting (hfs) interactions have been observed at low concentration of 0.003 and 0.008 % Mn^{2+} [21] because the Mn^{2+} hydration shell was not completely destroyed. At higher Mn^{2+} concentration these hyperfine splitting interaction disappear and cause a broad line spectrum due to Mn^{2+} - Mn^{2+} interactions [21, 25, 28]. This broadening attributed to the exchange interaction between Mn^{2+} ions becomes strong than the hyperfine interaction as observed by Yeom et al. (1996) [24].

The ESR signal on the Mn^{2+} -doped ZnSe, as other compounds of Mn^{2+} -doped II-VI group elements, indicates the presence of two different Mn^{2+} sites in the lattice. One is the Mn^{2+} substituting into the tetrahedral Zn^{2+} lattice site. The other is the anomalous surface/interior defect site [29]. In our semiconductor compounds the Mn^{2+} introduced interstitially inside the ZnSe host lattice as confirmed by X-ray diffraction.

CONCLUSION

The prepared $Zn_{1-x}Mn_xSe$ compound by solid solution technique have good stoichiometric material with $x = 0, 0.07, 0.14$ and 0.23 as examined by EDX technique. The X-ray diffraction patterns of the prepared powder samples show single phase zinc blende cubic structure. X-ray diffraction patterns reveal that, the additive of Mn leads to corresponding peak shift to-

wards the lower angle, this shift slight increase with increasing Mn content from $x = 0$ to $x = 0.23$. The cell parameters (lattice parameter) and consequently unit cell volume have an increase with increasing Mn content in the sample. The additives of Mn to ZnSe lattice affect the electron spin resonance (ESR) spectra, where the broad line becomes dominant by increasing Mn concentration from $x = 0.07$ to 0.23 and hyperfine splitting interaction was not observed. The $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.07, 0.14$) and 0.23 compound have the Lande-g factors 2.0086, 2.00571 and 2.00547 respectively due to free electron interaction.

REFERENCES

1. Hoase M. A., Que J., De Puvdt J. M., Cheng H. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 1272.
2. Jean H., Ding J., Patterson W., et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 59. P. 3619.
3. Katayama K., Yao H., Nakanishi F., et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 102.
4. Bhahada K. C., Tripathi B., Acharya N. K., et al. // Chalcogenide Lett. 2008. V. 5. P. 137.
5. Klik M. A. J., Gregorkiewicz T., Yassievich I. N., et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 125205.
6. Oh D. C., Chang J. H., Takai T., et al. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 251. P. 607.
7. Ebe H., Sakurai F., Chen Z. Q., et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237—239. P. 1566.
8. Li H., Jie W., Yang L., et al. // Mater. Sci. in Semicond. Proc. 2006. V. 9. P. 151.
9. Li H., Jie W. // J. Cryst. Growth 2003. V. 257. P. 110.
10. Winz K., Fortmann C. M., Eickhoff Th., et al. // Sol. Energy Mater. Solar cells. 1997. V. 49. P. 195.
11. Dona J. M., Herrero J. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 764.
12. Jonker B. T., Park Y. D., Bennelt B. R., et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 8180.
13. Yoder-Short D. R., Debska U., Furdyna J. K. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. P. 4056.
14. Lv R., Cao C., Zhai H., et al. // Solid State Commun. 2004. V. 130. P. 241.
15. Robinson L. M., PhD thesis in physics, University of Cincinnati, college of Arts and Science, Physics Department, 2000. P. 16.
16. Shi L., Xu Y., Li Q. // Solid State Commun. 2008. Vol. 146. P. 384.
17. Hwang S., Lee J., Lee H., et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2007. V. 963.
18. Shannon R. D. // Acta. Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751.
19. Razeghi M. Fundamentals of Solid State Engineering, Springer 2006. P. 30.
20. Press K. International Table for Crystallography, Birmingham England 1969. 1.
21. Beermann P. A. G., McGarvey B. R., Muralidharan S., Sung R. C. W. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 915.

22. *Ikeya M.* New Applications of Electron Spin Resonance, M. R. Zimmerman and N. Whitehead, New Jersey, London Hong Kong. 1993. P. 36.
23. *Wang C., Gao X., Ma Q., Su X.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 7016.
24. *Yeom T. H., Lee Y. H., Hahn T. S., et al.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 1004.
25. *Lakshmi P. V. B., Raj K. S., Ramachandran K.* // Cryst. Res. Technol. 2009. V. 44. P. 153.
26. *Ozawa M., Suzuki S.* // J. Mater. Sci. Lett. 1994. V. 13. P. 435.
27. *Norris D. J., Yao N., Charnock F. T., Kennedy T. A.* // Nano Letters. 2001. V. 1. P. 3.
28. *Axmann Y.* PhD thesis, École Polytechnique Fédérale De Lausanne 2004. P. 33.
29. *Norman T. J., Magana D., Wilson T., et al.* // J. Phys. Chem. 2003. V. B 107. P. 6309.

I. K. El Zawawi — professor, head of Physics Division, National Research Center, Dokki, Cairo, Egypt; tel.: +20102337514; e-mail: enaselza1@yahoo.com

Manal A. Mahdy — researcher assistant (PHD student), Department of Solid State Physics, National Research Center, Dokki, Cairo, Egypt; tel.: +20121271138; e-mail: mams411@gmail.com

K. Sedeek — head of Physics Department, Faculty of Science (Girls), El-Azhar University, 11884, Nasr City, Cairo, Egypt

A. Adam — grand PhD, professor, Physics Department, Faculty of Science (Girls), El-Azhar University, 11884, Nasr City, Cairo, Egypt

STUDY OF ZnO, SnO₂ AND ZnO/SnO₂ NANOSTRUCTURES SYNTHESIZED BY THE GAS-TRANSPORT

© 2010 S. V. Ryabtsev¹, N. M. A. Hadia^{1,2}, E. P. Domashevskaya¹

¹ Voronezh State University, Universitetskaya sq. 1, 394006 Voronezh, Russia

² Department of physics, Faculty of Science, Sohag University, 82524-Sohag, Egypt

Received to editors: 09.11.2009

Abstract. Zinc oxide (ZnO), tin dioxide (SnO₂) and compounds ZnO/SnO₂ (ZTO) nanostructures have been synthesized successfully from the vapor phase. XRD analyses showed that ZnO hexagonal wurtzite crystal structure, SnO₂ with a rutile crystal structure and zinc stannate (ZnSnO₃) and/or dizinc stannate (Zn₂SnO₄) were condensed from the vapor phase when Zn and/or Sn metal or their oxides individually or mixed were used as the starting materials. The formation of either zinc or dizinc stannate was controlled by the Zn/Sn ratio and growth technique. SEM investigations showed that ZnO grew mainly in the form of nanostructures. These are believed to be originated from the common tetrapod structure of ZnO. While SnO₂ grows in the form of tetragonal nanowires with rectangle-like cross section and nanoparticles, ZTO grows in the form of nanostructures.

Keywords: ZnO, SnO₂, ZnO/SnO₂, tetrapods, nanorods, nanowires, nanobelts, vapor phase growth.

INTRODUCTION

Research in the area of nanoscale materials is motivated by the possibility of processing and designing nanostructured materials with unique properties and important applications. Due to their finite small size and the high surface-to volume ratio, nanostructured materials often exhibit novel, and sometimes unusual properties [1—6]. The optical, electrical, magnetic, thermal, and chemical properties

depend to a large extent on the particle size and shape of these materials [4—6]. Meanwhile the large number of surface and edge atoms provides active sites for catalyzing surface reactions. In the areas of optoelectronic devices such as transparent semiconductor electrodes in liquid crystal displays, light emitting transport conductors and solar-electrical energy converters and chemical and gas sensitive semiconductor devices and nanoelectronics, ZnO, SnO₂ and their composites are finding great interest and attention in recent years [4—10].

Zinc oxide (ZnO) is an *n*-type wide band gap (3.20—3.43 eV at 298 K) semiconductor with a large exciton energy of 60 meV and a wurtzite structure [10, 11]. Tin dioxide (SnO₂) is an *n*-type semiconductor of rutile crystal structure with a wide band gap (3.6—3.97 eV) and high power gas detecting/sensing capabilities at low operating temperatures [12, 13]. Zinc and tin oxides have recently attracted consider-

able attention because they exhibit interesting technological properties. Transparent conducting oxides such as zinc stannate (ZTO) in the phase space SnO₂—ZnO, such as *n*-Zn₂SnO₄ or ZnSnO₃ are promising candidates as new *n*-TCOs. Zn₂SnO₄ is a ternary spinel-type oxide material having a cubic spinel structure, whereas ZnSnO₃ is a perovskite-type oxide material. The reported band gap energy of this compound oxide is 3.4—3.6 eV. The band gap values depend on the type of material, single crystal or bulk, method of preparation, size and shape. They are interesting semiconductors and have promising applications in photovoltaic devices and functional coatings in addition to the above-mentioned applications. Zn₂SnO₄ has high electron mobility, high electrical conductivity, sufficient thermodynamic stability, high temperature durability and low visible absorption and might show better properties than ZnO and SnO₂ alone [13]. While the data on the synthesis of ZnSnO₃ are ambiguous and contradictory [14], Zn₂SnO₄ is still less studied. Furthermore, among the large studies of materials with belt-like structures, the details on ternary oxide systems with spinel or perovskite structure have been rarely published [13, 14]. On the basis of the promising features of these materials (ZnO, SnO₂ and ZTO) it is expected that their nanostructure forms may represent building blocks for special nanodevices and may offer exciting opportu-

nities for fundamental research and technological applications. It has been shown that some ternary oxides have even better properties than the binary oxides in applications for gas sensing and nanoelectronic devices [5, 6, 14].

The ability to systematically manipulate the shapes of inorganic nanocrystals remains an important goal of modern materials chemistry. The shape and size of inorganic nanocrystals control their widely varying electrical, electronic, magnetic and optical properties. One means of achieving shape control is by the use of a static template to enhance the growth rate of one crystallographic face over another [15]. Organizing nanoscale materials building blocks into complex nanostructures especially periodic ones is always a target for researchers. Self-organized growth provides an effective approach for fabrication of these structures [9, 15–17]. Various morphological nanostructures, including wires, belts, rods, tubes, cables, ribbons, nails, sheets, diskettes, tetrapodes, cones, flowers, dendrites, cages and others have been fabricated using various methods and techniques [9, 10, 15, 18–22].

In this paper we report on the growth and characterization of single ZnO and SnO₂ systems and also on multi oxide systems (ZTO) from the vapor phase using the vapor-liquid-solid mechanism. In addition we also show how and to what extent we could control the size and/or the shape of these nanostructures by these different approaches.

EXPERIMENTAL TECHNIQUES

In our materials synthesis, a 100 cm long horizontal quartz tube with an inner diameter of 50 mm open on one side was mounted inside a high-temperature quartz tube furnace. First, the 1D nanostructures of

SnO₂ were prepared by using Sn metal. Sn metal was placed in an alumina boat positioned at the centre of the quartz tube. The temperature in the furnace was rapidly ramped up to 1050–1100 °C and kept for 90 min. During the process, the tube was then purged with 0.01 % oxygen diluted in argon. After that the furnace was cooled down, the sample was removed from the furnace. Subsequently, the nanostructures of ZnO were prepared by the same way of SnO₂ with the replacement of Sn by Zn metal. Finally, the nanostructures of ZnO/SnO₂ were prepared by same way with the mixture of Sn and Zn metals together in the alumina boat. The alumina boat was put in the middle of quartz tube inserted in a horizontal tube furnace. Our synthesis follows the well-known vapor-liquid-solid (VLS). The morphology and crystal structure of the synthesized nanostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a DRON 4 utilizing Cu K_α radiation, scanning electron microscopy (SEM) employing a JSM-6380LV.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Tin dioxide (SnO₂). The XRD pattern (Fig. 1) of SnO₂ nanowires revealed that there were eight peaks with 2θ values of 26.48°, 33.87°, 37.91°, 38.98°, 51.72°, 54.85°, and 57.97°, corresponding to SnO₂ crystal planes of (110), (101), (200), (111), (211), (220), and (002), respectively. All the diffraction peaks can be indexed to the tetragonal rutile structure of SnO₂ with lattice constants $a = b = 4.734$ Å and $c = 3.185$ Å, which are consistent with the standard values of bulk SnO₂ (JCPDS 88-0287). Fig. 2 shows typical scanning electron microscopy images of the synthesized product. They indicated that the SnO₂ nanowires are long and straight, and the surface is pure enough. The cross-section size crystallite is ~100

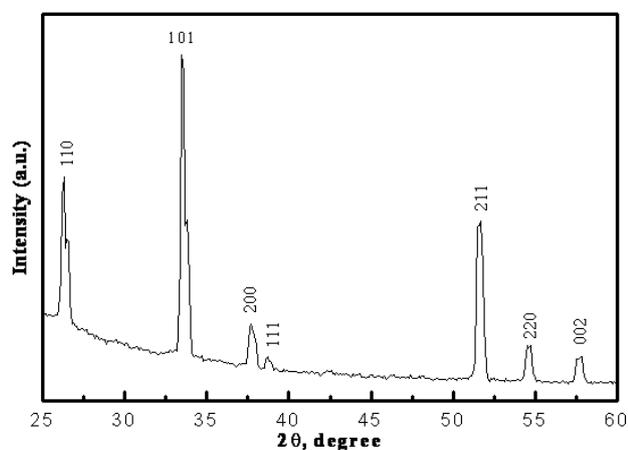


Fig. 1. A typical XRD pattern of the SnO₂ nanowires obtained from Cu K_α radiation

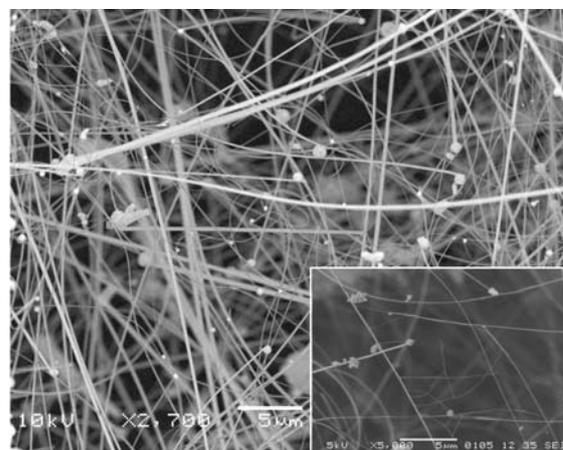


Fig. 2. SEM images of the SnO₂ nanowires prepared by the gas-transport

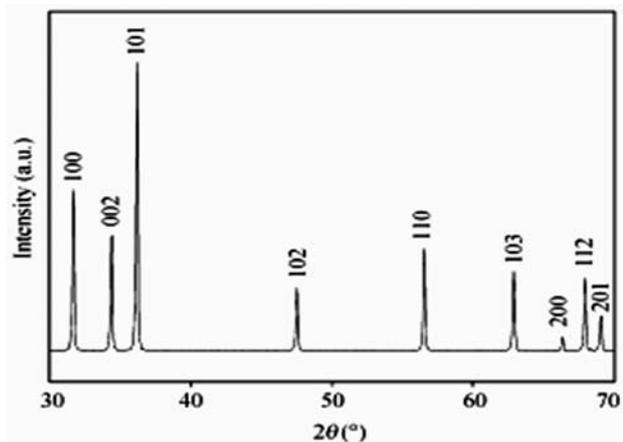


Fig. 3. XRD patterns of the as-synthesized ZnO nanorods with a wurtzite (hexagonal) structure prepared by the gas-transport

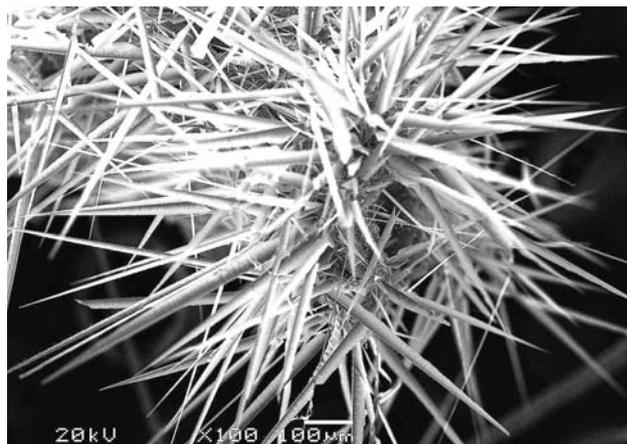


Fig. 5. SEM micrograph of whiskers of ZnO, prepared by the gas-transport

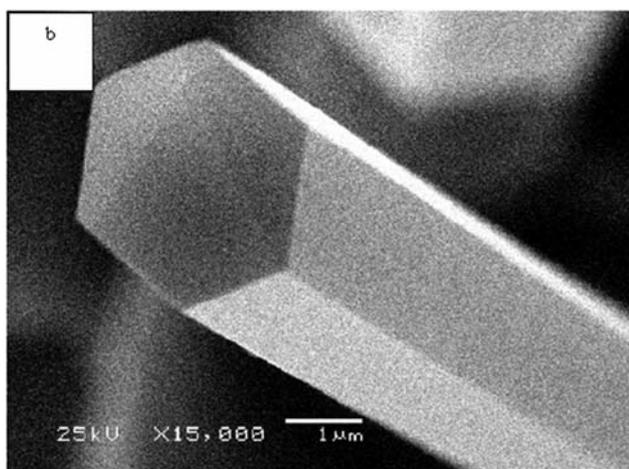
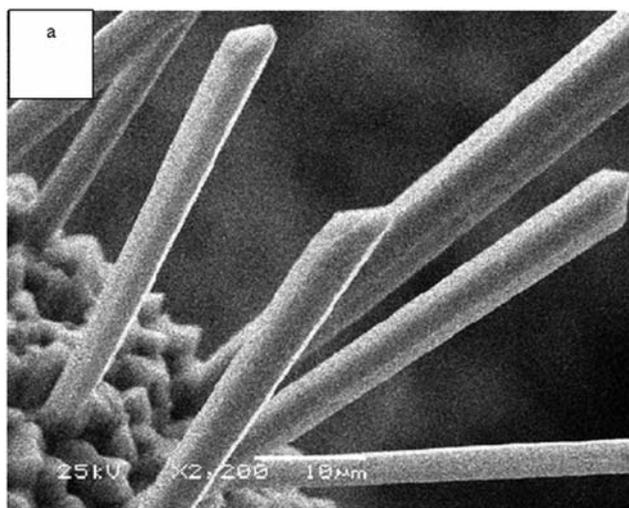


Fig. 4. ZnO nanorods having regular hexagonal surfaces with hexagonal faceted prepared by the gas-transport: *a* — low-magnification images, *b* — high-magnification images

nm, and the attitude cross-section to the longitudinal size is ~ 1000 nm. Micro drops of tin on the ends crystallite testify to the mechanism of their growth of vapor-liquid-solid.

Zinc oxide (ZnO). The XRD pattern of the as-synthesized product is shown in Fig. 3, where all Miller indices of peaks are presented. The whole diffractogram can be indexed in peak positions to a crystalline ZnO phase and a typical hexagonal (hexagonal wurtzite with lattice parameters of $a = 3.2 \text{ \AA}$ and $c = 5.2 \text{ \AA}$) is indicated, which is consistent with that of a bulk ZnO crystal (JCPDS Card File, No. 89-511). Moreover, no diffraction peaks from other impurities have been found. Fig. 4*a–b* shows the SEM image of ZnO nanostructures grown on ZnO buffer layer coated on Si substrate by gas-transport. It is noticeable that, ZnO nanostructures grew in [0001] direction with hexagonal cross-section. Fig. 5 shows SEM micrograph of whiskers of ZnO nanostructures, obtained by the method of synthesis gas-transport.

Zinc oxide — Tin dioxide (ZTO). SEM images of zinc stannate (ZTO) are shown in Fig. 6*a* and *b* by mixing Zn metal with Sn in a weight ratio of 12:1. The general view gives cotton-like structures with stick-like deposits, Fig. 6*a* Focusing on these sticks shows that they are mainly a group of nanowires. Its diameter is less than 1μ whereas its length in the range of tens of microns. The flexibility of these nanowires can be clearly seen from the bending structures shown in Fig. 6*b*.

A belt-like structure of the ZTO was observed when the tin dioxide weight ratio increased to 2 as can be seen in Fig. 6*c*. The inset in Fig. 6*c* shows two crossing belts, the scale bar is 1μ m.

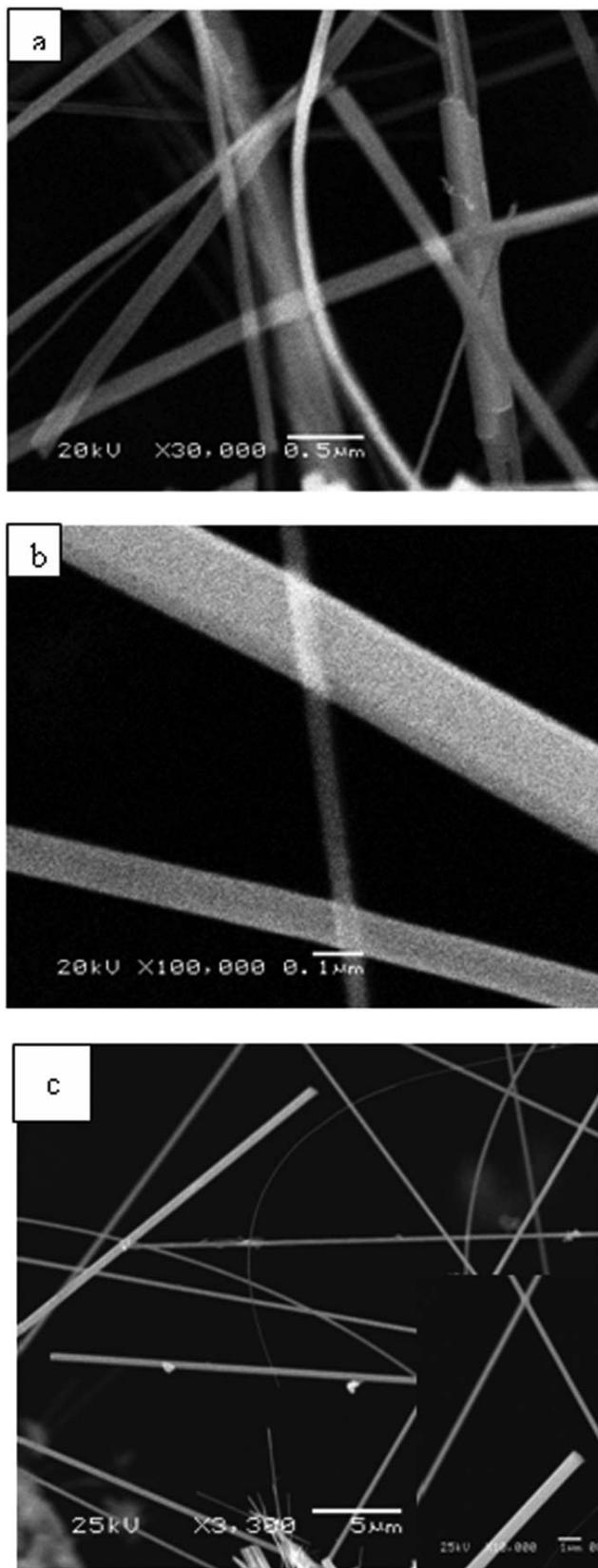


Fig. 6. SEM images of the ZTO nanowires prepared by the gas-transport: *a, b* — high-magnification images, *c* — low-magnification images

SUMMARY

Nanometer-sized functional semiconductor oxides of ZnO, SnO₂ and mixed ZnO/SnO₂ have been grown successfully from the vapor phase using three different approaches. The structure, composition and morphology could be controlled by controlling the reaction parameters. The formation of different nanostructures is believed to be a self-catalyzed process since no foreign metallic catalysts have been detected within the entire structures. The formation of different nanostructures is believed to be a self-catalyzed process since no foreign metallic catalysts have been detected within the entire structures. The driving forces for the growth of nanowires, nanorods, nanobelts, and nanoparticles were found to be vapor density or supersaturation, temperature, pressure and place of deposition from the source materials.

REFERENCES

1. *Liz-Marzarn L. M., Kamat P. V.* Nanoscale Materials: Kluwer Academic Publishers, Boston, 2003. P. 423.
2. *Edelstein A. S., Cammarata R. C.* Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications, Institute of Physics, Bristol, 1996. P. 323.
3. *Chow G. M., Gonsalves K. E.* Nanotechnology: Molecularly Designed Materials, ACS Symposium Series 622, ACS, Washington, DC, 1996. P. 250.
4. *Hadijipanyis G. C., Siegel R. W.* Nanophase materials: synthesis, properties, applications, Kluwer Academic Publications, London, 1994. P. 121.
5. *Wang Z. L.*, Nanowires and nanobelts — materials, properties and devices, metal and semiconductor nanowires, Kluwer Academic Publisher, New York, 2003. V. I. P. 397.
6. *Wang Z. L.*, Nanowires and nanobelts — materials, properties and devices, metal and semiconductor nanowires, Kluwer Academic Publisher, New York, 2003. V. II. P. 257.
7. *Sung J. H., Lee Y. S., Lim J. W., et. al.* // Sens. Actuators. B. 2000. V. 66. P. 149—152.
8. *Giefers H., Porsch F., Wortmann G., et. al.* // Solid State Ionics. 2005. V. 167. P. 199—207.
9. *Fouad O. A.* // J. Nanosci Nanotechnol. 2006. V. 6. P. 2090—2094.
10. *Jie J., Wang G., Han X., et. al.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 17027—17031.
11. *Sangaletti L., Depro L.E., Dieguez A., et. al.* // Sens. Actuator. B. 1997. V. 44. P. 268—272.
12. *Ristoscu C., Cultera L., Dima A., et. al.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 147. P. 95—100.
13. *Zhu H., Yang D., Yu G., et. al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 7631—7635.
14. *Xu J., Jia X., Lou X., et. al.* // Soild-State Electron. 2006. V. 50. P. 504—507.
15. *Manna L., Scher E. C., Alivisatos A. P., et. al.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 12700—12706.

16. *Fouad O. A.* // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. P. 880—884.
17. *Yang P., Wu Y., Fan R., et. al.* // Int. J. Nanosci. 2002. V. 1. P. 1—39.
18. *El-Shall M. S., Graiver D., Pernisz U., et. al.* // Nanostruct Mater. 1995. V. 6. P. 297—300.
19. *El-Shall M. S., Abdelsayed V., Pithawalla Y. B., et. al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 2882—2886.
20. *Chen Z. G., Li F., Liu G., et. al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. P. 704—707.
21. *Kumar N., Dorfman A., Hahn J., et. al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2005. V. 5. P. 19165—19169.
22. *Glaspell G., Fuco L., El-Shall M. S., et. al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 17350—17356.

Ryabtsev S. V. — PhD Chem. Sci., Voronezh State University; e-mail: Ryabtsev@niif.vsu.ru

Рябцев Станислав Викторович — к.х.н., Воронежский государственный университет; e-mail: Ryabtsev@niif.vsu.ru

Hadia N. M. A. — post graduate student of Department of Physics, Faculty of Science, Sohag University; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

Хадиа Н. М. А. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

Domashevskaya E. P. — grand PhD, professor, chief of Solid state physic and nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. ФТТ и НС, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208-363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ НАНОПОРОШКОВ ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2010 С. М. Баринов¹, В. М. Иевлев², В. С. Комлев¹, С. Б. Кушев³, Ю. А. Пономарев³,
А. А. Синельников², С. А. Солдатенко³

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т 49, 119991 Москва, Россия

² Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

³ Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 01.03 2010 г.

Аннотация. Методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы фазовый состав, морфология и субструктура исходных порошков гидроксиапатита (ГА), синтезированных ацетатным методом при температуре 40° С и отожженных в атмосфере воздуха при температурах 500, 600, 700 и 900° С в течение 15 или 60 мин. на поверхности фторфлогопита. Как при структурировании в процессе синтеза, так и в процессе отжига преобладающее направление роста нанокристаллов ГА [0001]. Повышение температуры при сохранении длительности уменьшает степень анизотропии формы и приводит к выходу нанопор из объема нанокристаллов. В пределах нанокристаллов и микрокристаллов ГА не обнаружены одномерные и двумерные дефекты; на границах сростков (границах зерен) не выявлен дислокационный контраст. Увеличение времени отжига приводит к уменьшению дисперсности порошка ГА и сопровождается формированием кристаллографической огранки наночастиц.

Ключевые слова: гидроксиапатит, термический отжиг, просвечивающая электронная микроскопия, морфология, субструктура.

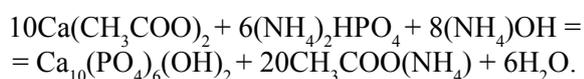
ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе гидроксиапатита (ГА) — один из основных материалов имплантатов для замещения костной ткани [1]. Субструктура и свойства керамик во многом предопределяются размерами морфологий исходных порошков ГА. Последние зависят от метода и условий синтеза [2—5] и могут управляться термообработкой в силу высокой дисперсности и сильно выраженной анизотропии формы синтезируемых структур.

Цель данной работы — выявление методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) морфологических и субструктурных превращений при термообработке порошков из наночастиц анизотропной формы.

МЕТОДИКА

Исходные порошки ГА получали ацетатным методом при температуре 40° С в соответствии с реакцией:



Подготовку образцов для отжига проводили ультразвуковым диспергированием в дистиллированной воде с последующим осаждением на подготовленную расщеплением поверхность фторфлогопита.

Отжиг проводили в воздушной среде при температурах 500, 600, 700 и 900° С в течение 15 или 60 минут. Для исследования методом ПЭМ частицы порошка на поверхности фторфлогопита закрепляли нанесением прозрачной для электронного пучка тонкой аморфной пленки углерода. Углеродную пленку с частицами порошка отделяли от поверхности фторфлогопита с помощью желатина, который, впоследствии, удаляли растворением в горячей дистиллированной воде.

Исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100 БР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены фрагмент электронограммы и ПЭМ изображения исходного порошка ГА.

Все отражения картины дифракции соответствуют кристаллической решетке ГА [6]. Агломе-

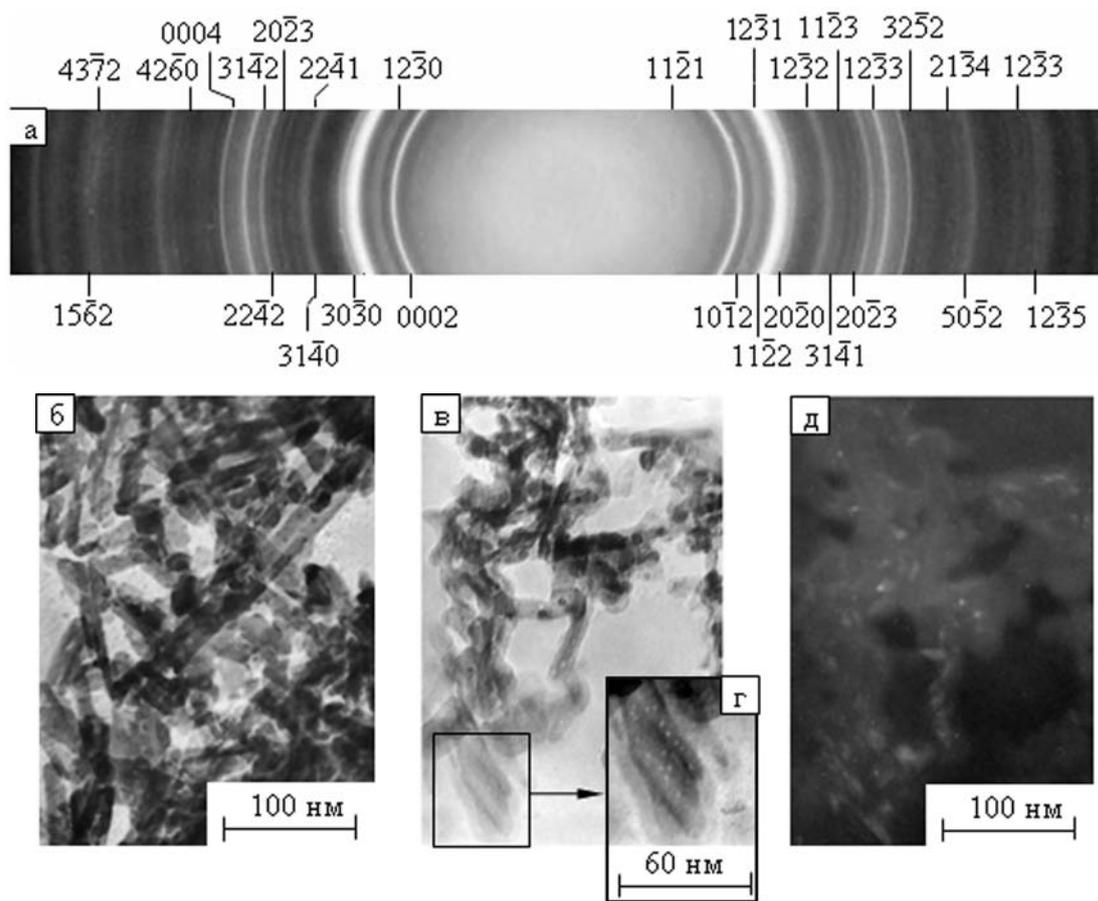


Рис. 1. Фрагмент электронограммы (а), светлопольные ПЭМ изображения (б, в), увеличенный фрагмент (з) и темнопольное ПЭМ изображение (д) исходного порошка

раты образованы сильно анизотропными наночастицами (нанолентами) шириной около 10 нм и длиной до 120 нм. Дифракционный контраст в пределах наночастиц и характер темнопольных изображений в совокупности микропучков $11\bar{2}2$, $12\bar{3}1$ и $30\bar{3}0$ свидетельствуют об их фрагментарной субструктуре. На увеличенном фрагменте видно, что частицы содержат нанопоры размером около 2 нм.

Исследования методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) фазовых превращений при отжиге (рис. 1а, 2а, 3з, 4а и 5а) показали, что фазовый состав не изменяется в исследуемом интервале температур отжига. С увеличением температуры отжига уменьшается ширина дифракционных колец, что связано с уменьшением степени дисперсности ГА.

Отжиг при 500°C в течение 15 мин. приводит к понижению степени анизотропии формы, что может быть связано с процессом автокоалесценции анизотропных наночастиц, для которых характер-

на большая величина удельной поверхностной энергии. Автокоалесценция, проявляющаяся в превращении анизотропных частиц в одну частицу или несколько частиц изотропных форм, свойственна очень тонким эпитаксиальным островковым структурам [7]. Как следует из сопоставления светлопольного и темнопольного ПЭМ-изображений (рис. 2б и з) наночастицы размером около 20 нм по ширине и 60 нм по длине состоят из фрагментов (мозаики) размером от 10 до 20 нм. Таким образом, морфологические изменения при данной температуре не сопровождаются изменением фрагментарной субструктуры наночастиц. При большом увеличении в пределах частиц выявляются нанопоры размером до 5 нм (рис. 2в).

Рис. 3 иллюстрирует влияние отжига при 600°C на морфологические превращения нанокристаллов порошка. В результате отжига в течение 15 мин. (рис. 3а) в местах скопления частиц порошка вследствие коалесценции сформировались разветвленные агломераты с лабиринтной морфологией, состоящие из нанокристаллов ГА размером

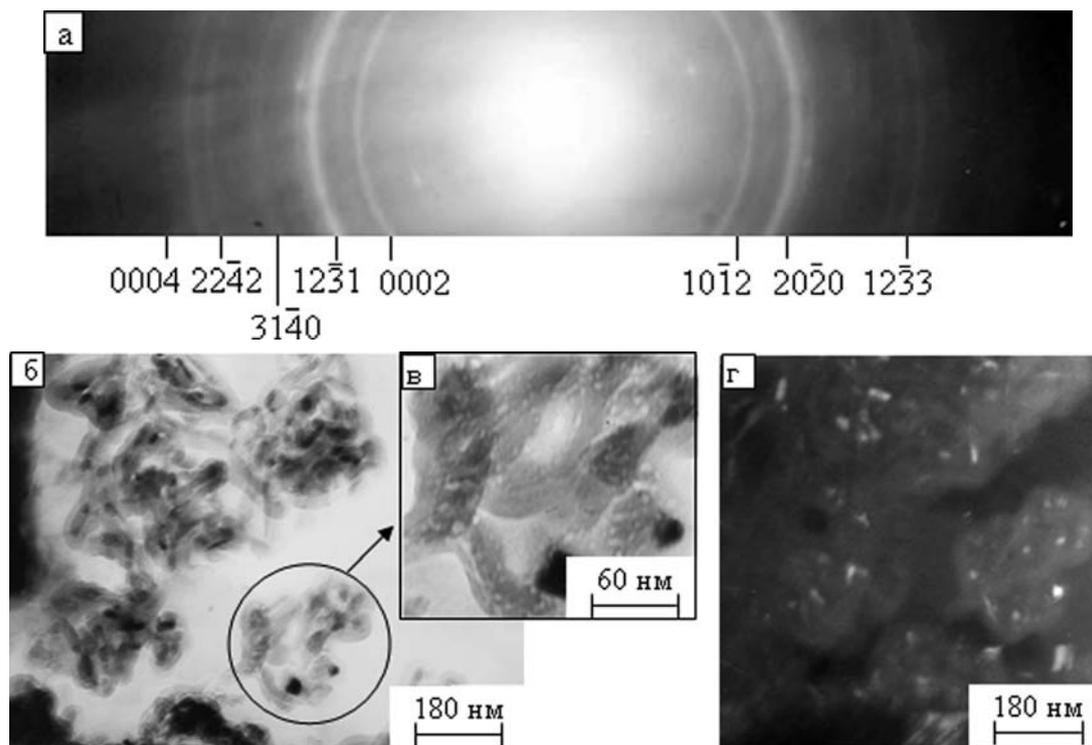


Рис. 2. Фрагмент электронограммы (а), светлопольное ПЭМ изображение (б), увеличенный его фрагмент (в), темнопольное ПЭМ изображение (г) после отжига при температуре 500° С в течение 15 мин.

от 10 до 100 нм (судя по темнопольным изображениям рис. 3б). Отдельные нанокристаллы имеют анизотропную форму 30—40 нм по ширине и 80—100 нм по длине. Однокристалльные наночастицы имеют совершенную субструктуру. По сравнению с отжигом при 500° С плотность нанопор снижена (отмечены стрелками на рис. 3в).

Увеличение времени отжига до 60 мин. приводит к формированию спеченных агрегатов из нескольких зерен и дискретных ограненных нанокристаллов. Агрегаты содержат межзеренные границы и тройные стыки границ зерен. Отдельные частицы, в основном, имеют прямоугольную форму в плоскости изображения с характерными размерами до 60 нм по ширине и 150 нм по длине.

В пределах нанокристаллов, микрокристаллов ГА и на границах зерен не выявлен дислокационный контраст (рис. 3е, ж), что свидетельствует об отсутствии одномерных дефектов (дислокаций) и двумерных дефектов упаковки в пределах зерен и дислокаций на границах зерен.

Из картины микродифракции нанокристаллов участка (рис. 3з) следует, что длинная и короткая стороны кристаллитов соответствуют кристаллографическим направлениям $[0001]$ и $[11\bar{2}0]$ кристаллической решетки ГА.

Таким образом, увеличение времени отжига приводит к уменьшению дисперсности порошка ГА при 600° С и сопровождается формированием кристаллографической огранки кристаллитов. Анизотропная форма с преобладающим направлением вдоль оси $[0001]$ свойственна и микрокристаллам ГА [8].

На рис. 4 приведены фрагмент электронограммы и типичное светлопольное ПЭМ изображение образца, отожженного при температуре 700° С в течение 15 мин. В этом случае большая часть светлопольных изображений представляла собой области, состоящие из спеченных зерен (от нескольких до десятков кристаллов), и иногда встречаются отдельные кристаллиты. На участках с наибольшим скоплением исходного порошка образуются агрегаты с лабиринтной морфологией. Размер зерен ГА составляет от 30 до 100 нм. Зерна практически не содержат дефектов. Характерные для структуры частиц исходного порошка ГА и отожженного при температурах до 600° С нанопоры выявлены только на периферии наночастиц (отмечены стрелками (рис. 4в)). Активация процессов коалесценции и рекристаллизации с увеличением температуры ускоряет рост зерен ГА, но кристаллы не успевают приобрести равновесные формы.

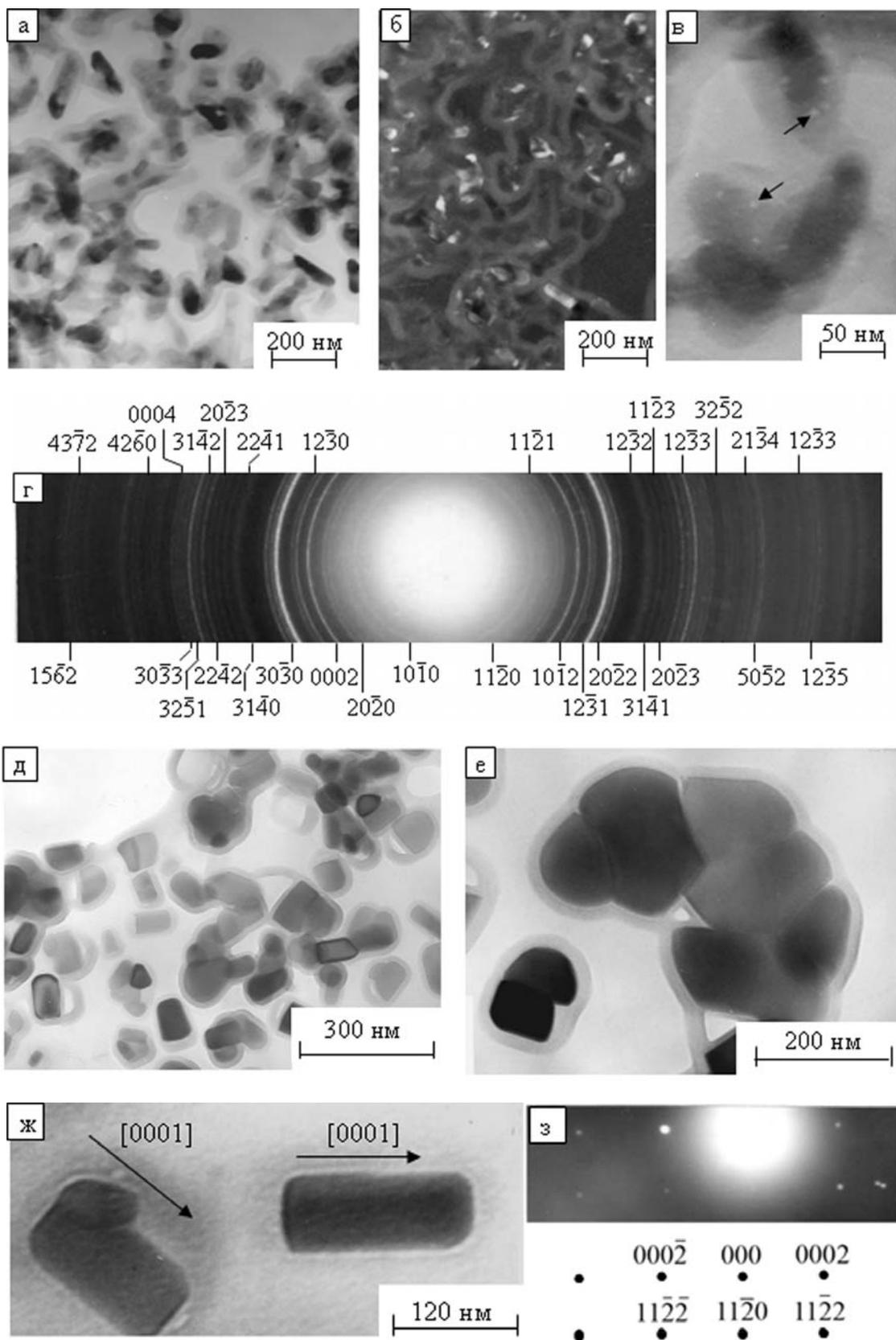


Рис. 3. Светлопольные (*a*, *в*, *д*, *е*) и темнопольное (*б*) ПЭМ изображения; фрагмент электронограммы (*г*), увеличенные фрагменты (*е*, *ж*), картина микродифракции участка (*з*) после отжига при 600° С в течение 15 (*a—в*) и 60 мин. (*г—з*)

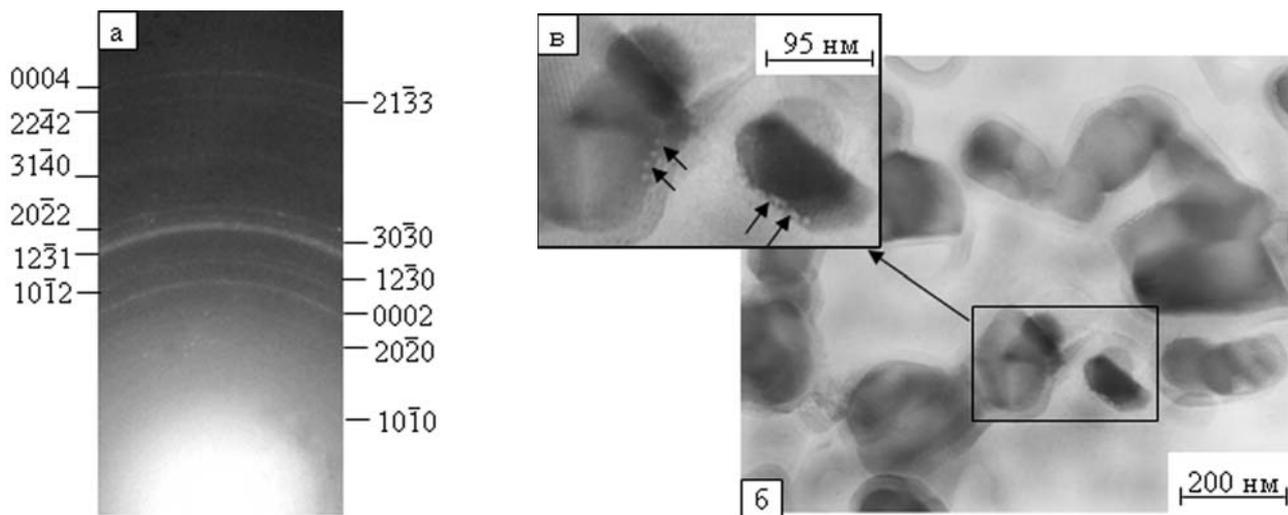


Рис. 4. Фрагмент электронограммы (а), светлопольное ПЭМ изображение (б), его увеличенный фрагмент (в) ГА после отжига при температуре 700° С в течение 15 мин.

Отжиг при температуре 900° С, как и в предыдущем случае, приводит к образованию агрегатов, состоящих из спеченных зерен ГА и отдельных однокристалльных частиц (рис. 5). Большинство зерен и однокристалльных частиц сохраняют тенденцию к анизотропии формы. Размеры кристаллов достигают 200 нм по ширине и 1 мкм по длине.

В областях с наибольшей плотностью исходного порошка образуются агрегаты с лабиринтной морфологией. В некоторых участках процесс спекания приводит формированию сплошной пленки ГА. Темнопольное изображение (рис. 5в) показывает совершенно бездефектную субструктуру в пределах микрокристаллов. Отжиг при 900° С приводит к выходу нанопор.

Проведенное исследование показывает, что фазовая стабильность нанопорошков гидроксиапа-

тита сохраняется в исследованном интервале температур отжига.

ВЫВОДЫ

1. Как при структурировании в процессе синтеза, так и в процессе отжига преобладающее направление роста нанокристаллов ГА [0001].
2. Повышение температуры при сохранении длительности уменьшают степень анизотропии формы и приводит к выходу нанопор из объема нанокристаллов.
3. В пределах нанокристаллов и микрокристаллов ГА не обнаружены одномерные и двумерные дефекты; на границах сростков (границах зерен) не выявлен дислокационный контраст.
4. Увеличение времени отжига приводит к уменьшению дисперсности порошка ГА и сопро-

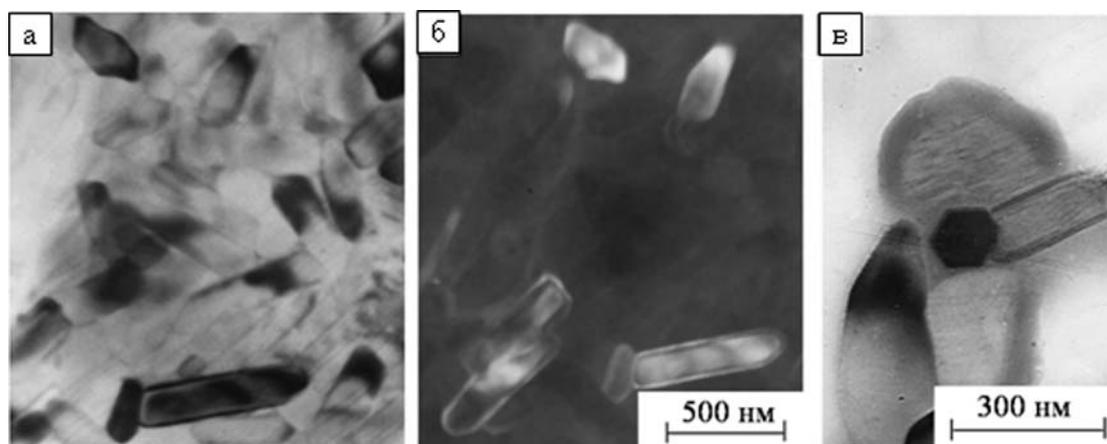


Рис. 5. Светлопольные (а, в) и темнопольное (б) ПЭМ изображения порошка ГА, прошедшего отжиг при температуре 900° С в течение 15 мин.

вождается формированием кристаллографической огранки наночастиц.

5. Кристаллическая структура нанопорошка сохраняется в интервале температур отжига 500—900° С.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы и грантом РФФИ 09-08-12097-офи_м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов С. М., Комлев В. С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 1974.

2. *Sivorova E. I., Buffat P. A.* // Journal of Microscopy 2008. V. 196. Pt. 1. P. 46—58.

3. *Fomin A. S., Barinov S. M., Ievlev V. M. et al.* // Doklady Chemistry. 2008. V. 418. Pt. 1. P. 22—25.

4. *Fomin A. S., Barinov S. M., Ievlev V. M. et al.* // Inorganic Materials. 2009. V. 45. №10. P. 1193—1196.

5. *Баринов С. М., Иевлев В. М., Пономарев Ю. А. и др.* // Материалы конф. «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы). Воронеж, ВГУ, 2009. С. 40—43.

6. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. — Pensilvania: ICPDS, 1997.

7. *Палатник Л. С., Косевич В. М., Фукс М. Я.* Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.

8. *Viswanath B., Raghovan R., Ramamurty U., Ravishankar N.* // Scripte Mater. 2007. V. 57. P. 361—364.

Баринов Сергей Миронович — профессор, чл. корр. РАН, заместитель директора по научной работе ИМЕТ РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; тел.: (499) 135-2060; e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

Иевлев Валентин Михайлович — профессор, академик РАН, заведующий кафедрой материаловедения и индустрии наносистем ВГУ, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208-735; e-mail: rnilme@mail.ru

Комлев Владимир Сергеевич — ведущий научный сотрудник ИМЕТ РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; тел.: (495) 437-9740; e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

Куцев Сергей Борисович — профессор, зав. лабораторией электронной микроскопии и электронографии ВГТУ, Воронежский государственный технический университет; тел.: (4732) 467-633; e-mail: rnilme@mail.ru

Пonomarev Юрий Александрович — аспирант кафедры общей физики технологического профиля ВГТУ, Воронежский государственный технический университет; тел.: (4732) 467 633; e-mail: rnilme@mail.ru

Синельников Александр Алексеевич — зав. лабораторией электронной микроскопии ВГУ, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208-735; e-mail: rnilme@mail.ru

Солдатенко Сергей Анатольевич — старший научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и электронографии ВГТУ, Воронежский государственный технический университет; тел.: (4732) 467-633; e-mail: rnilme@mail.ru

Barinov S. M. — Corresponding Member of RAS, professor, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMET), Russian Academy of Sciences (RAS); tel.: (499) 135-2060; e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

Ievlev V. M. — Academician of RAS, professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-735; e-mail: rnilme@mail.ru

Komlev V. S. — leading scientific employee, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMET), Russian Academy of Sciences (RAS); tel.: (495) 437-9740; e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

Kushev S. B. — professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467-633; e-mail: rnilme@mail.ru

Ponomarev Y. A. — post graduate student, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467-633; e-mail: rnilme@mail.ru

Sinelnikov A. A. — researcher, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-735; e-mail: rnilme@mail.ru, aa_sinelnikov@mail.ru

Soldatenko S. A. — researcher, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467-633; e-mail: cossack408@mail.ru

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР СЕЛЕНИДОВ $A_2^{III}B_3^{VI}$ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ GaAs И InAs

© 2010 Н. Н. Безрядин, Г. И. Котов, С. В. Кузубов, Б. Л. Агапов, Т. А. Кузьменко

Воронежская государственная технологическая академия, пр-т Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 04.09.2009 г.

Аннотация. Методом рентгеноспектрального микроанализа исследован элементный состав и кинетика формирования тонких (менее 15 нм) слоев селенида галлия на GaAs(100) и селенида индия на InAs(100) и (111), полученных термической обработкой в парах селена. Методом атомносиловой микроскопии исследована топология поверхности InAs(100) до и после таких обработок. Предложен механизм образования наноструктур селенидов $A_2^{III}B_3^{VI}$ на поверхности полупроводников GaAs и InAs.

Ключевые слова: кинетика, механизм формирования, гетероструктуры, наноструктуры, арсенид галлия, арсенид индия, гетеровалентное замещение, селенид галлия, селенид индия.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие микро- и наноэлектроники предъявляют все новые требования к совершенству поверхности полупроводников с точки зрения химического состава, кристаллической структуры и микрорельефа (атомной гладкости) [1—3]. Реальная поверхность полупроводников $A^{III}B^V$, в частности GaAs, InAs, имеет высокую плотность поверхностных электронных состояний (ПЭС), связанную с образованием собственных оксидов или иных адсорбатов [4]. Поскольку электронные состояния обусловлены наличием в полупроводниках точечных дефектов, которые в свою очередь имеют химическую природу, применение химических методов модифицирования электронной, кристаллической структуры и атомной гладкости поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ оказалось достаточно эффективным, в частности обработка в газообразных и жидких халькогенсодержащих (сера, селен и теллур) средах [5]. Установлено, что сульфидная пассивация поверхности GaAs в растворах сульфида натрия (Na_2S) или сульфида аммония ($(NH_4)_2S$) приводит к формированию хемосорбированного слоя атомов серы вместо собственных оксидов As_2O_3 и Ga_2O_3 [6, 7]. В работе [8] предложен способ пассивации поверхности GaAs методом гетеровалентного замещения (ГВЗ) в процессе термической обработки подложки в парах селена в квазизамкнутом реакторе в

условиях высокого вакуума. Кроме того, в работах [9—13] показано, что такая термическая обработка подложек GaAs, InAs и InP в парах халькогенов приводит к снижению плотности ПЭС и откреплению уровня Ферми [8—10], к изменению кристаллографической структуры поверхности [11], к изменению микрорельефа поверхности (в зависимости от условий обработки, к образованию островковых наноструктур или атомногладкой поверхности) [12, 13], к усилению ориентирующего действия подложки на последующий эпитаксиальный рост тонких пленок полупроводников [14]. Все эти эффекты обусловлены тем, что в процессе ГВЗ в парах халькогенов на поверхности подложек $A^{III}B^V$ в зависимости от технологических режимов вместо аморфного слоя собственных оксидов образуется тонкий (3—10 нм) монокристаллический псевдоаморфный слой халькогенида $A_2^{III}B_3^{VI}$. Технологический режим формирования слоя халькогенида оказывает существенное влияние на химический состав, кристаллическую структуру и, следовательно, на электронные свойства границы раздела слой-подложка. Поэтому необходимо исследование кинетики и механизма химических реакций на поверхности GaAs и InAs, протекающих в халькогенсодержащей среде.

В данной работе представлены результаты исследований химического состава, рельефа поверхности и кинетических закономерностей формирования тонких туннельно-прозрачных для электро-

нов слоев селенидов галлия или индия на подложках арсенидов GaAs(100), InAs(100), InAs(111) методом гетеровалентного замещения в процессе термического отжига в парах селена.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Подложки InAs(100) и InAs(111) подготавливались методом химико-динамического полирования (ХДП) в смеси азотной, плавиковой и серной кислот $2,5HNO_3 : 20HF : 10H_2SO_4$. Подложки GaAs(100) подготавливались методом ХДП в смеси серной кислоты, перекиси водорода и воды $5H_2SO_4 : 1H_2O_2 : 1H_2O$. Непосредственно перед помещением в квазизамкнутый реактор вакуумной установки образцы промывались в растворе соляной кислоты $1HCl : 10H_2O$ для удаления собственных оксидов, которые могли образоваться в процессе ХДП.

Подготовленные образцы GaAs(100) подвергались термообработке в парах селена в следующих технологических режимах: температура подложки 600 К, длительность процесса от 1 до 15 мин., парциальное давление паров селена в реакторе 1,5 Па; для образцов InAs(100) и InAs(111): температура подложки выбиралась из диапазона 500—570 К, длительность процесса от 1 до 15 мин., парциальное давление паров селена в реакторе от 0,15 до 1,5 Па. Более низкая по сравнению с GaAs температура подложки для InAs выбиралась по причине более высокой склонности последнего соединения к термической диссоциации (инконгруэнтной сублимации мышьяка).

Химический состав поверхности подложек GaAs(100), InAs(100), InAs(111) после ХДП и обработки в парах селена исследовался методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Рельеф поверхности подложек контролировался с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver-Pro (НТ-МДТ) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6380LV.

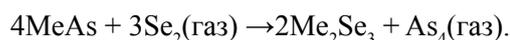
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что на поверхности металлов и полупроводников в результате реакции кислород — твердое тело возможно образование двух типов слоев, отличающихся по структуре — пористые и плотные [15]. Это различие является определяющим дальнейшее проникновение атомов кислорода в твердое тело, а от этого зависит и кинетика роста слоя оксида. Образование пористого или плотного слоя определяется соотношением объемов образовавшегося слоя и вступившего в реакцию твердого тела V_O/V_T . Если это отношение > 1 ,

то слой будет плотным, если < 1 , слой будет пористым. Количественно это отношение равно:

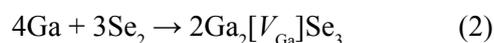
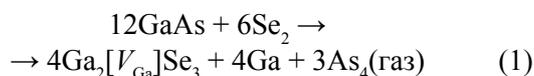
$$V_O/V_T = M_O \cdot \rho_O / M_T \cdot \rho_T \cdot n,$$

где M_O и M_T — молекулярная масса слоя оксида и твердого тела, соответственно, ρ_O и ρ_T — плотность слоя оксида и твердого тела, соответственно, n — число атомов (катионов) в оксиде. Процесс ГВЗ по аналогии можно рассматривать, как реакцию селен — полупроводник, в результате которой происходит образование селенида галлия (или индия) по следующей общей схеме химической реакции:



Тогда численные значения отношений объемов $V_{Ga_2Se_3}/V_{GaAs} = 1,23$ и $V_{In_2Se_3}/V_{InAs} = 1,19$, хотя не на много, но превышают единицу. Незначительное превышение единицы можно объяснить тем, что селениды галлия и индия имеют кристаллическую решетку сфалерита (также как и GaAs и InAs), но 1/3 узлов катионной подрешетки вакантна в соответствии со стехиометрией. Образующийся достаточно плотный слой селенида галлия (или индия) в дальнейшем и играет роль барьера между газовой средой и полупроводником. Тогда механизм роста будет определяться двумя стадиями: 1) реакциями на поверхностях газ-селенид и селенид-полупроводник; 2) диффузией атомов сквозь селенид; а скорость всего процесса будет контролироваться наиболее медленной из них.

В работе [12] на основе совокупного анализа результатов исследования кинетики начальных стадий ГВЗ мышьяка селеном в GaAs(100) методами эллипсометрии и атомно-силовой микроскопии была предложена общая схема химической реакции образования селенида галлия двумя последовательными реакциями:



В процессе протекания реакции (1) происходит образование селенида галлия с освобождением 1/3 узлов катионной подрешетки и выделение сверхстехиометричного галлия на поверхность подложки, где он и взаимодействует с селеном по реакции (2). Факт образования слоя халькогенида галлия на подложках GaAs подтверждается анализом результатов исследования в просвечивающем электронном микроскопе (в режиме микродифракции) [11]. Несмотря на то, что на электронограммах наблюдаются экстрем-рефлексы, обусловленные реконструкцией и релаксацией границы раздела, процесс

образования халькогида галлия можно считать эпитаксиальным. Вследствие того, что между GaAs и Ga₂Se₃ существует непрерывный ряд твердых растворов, данные результаты не исключают возможности образования таковых на начальных стадиях реакции ГВЗ. Кроме того, в предложенной схеме процесса ГВЗ предварительно следует учитывать реакцию диссоциации арсенида галлия:

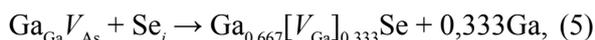


Тогда образование селенида галлия на поверхности GaAs можно свести к четырем последовательным процессам и соответствующим простым квазихимическим реакциям:

1) образование вакансий мышьяка по реакции:



2) взаимодействие вакансий мышьяка с атомами селена с образованием селенида галлия и выделением сверхстехиометричного галлия по реакции:



3) диффузия атомов галлия, мышьяка и селена через слой селенида;

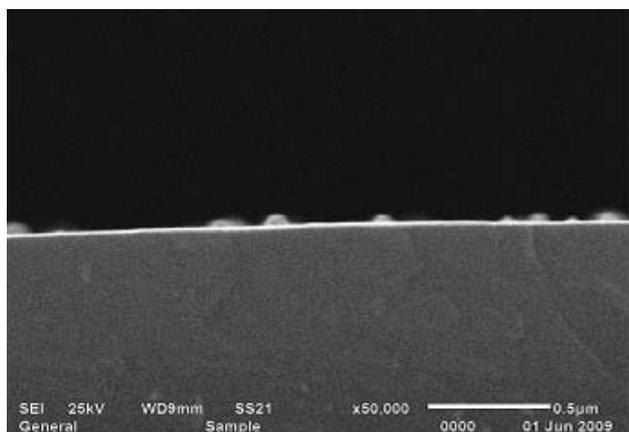
4) взаимодействие атомов галлия с селеном на поверхности GaAs по реакции:



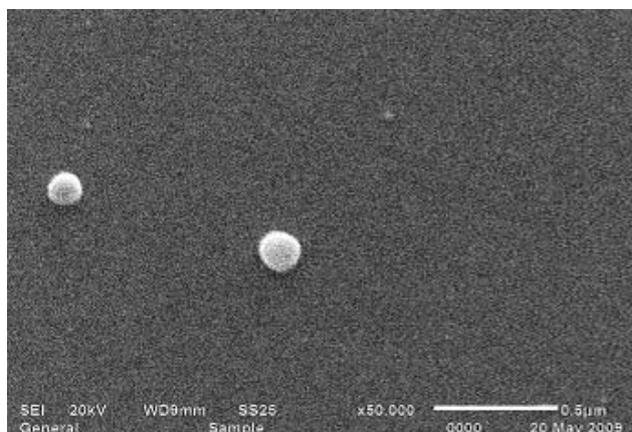
Образованием нейтральных комплексов $(\text{Se}_{\text{As}}V_{\text{Ga}})^x$, которые являются, очевидно, структурными элементами халькогида галлия $\text{Ga}_{0,667}[V_{\text{Ga}}]_{0,333}\text{Se}$, при достижении пороговой концентрации донорной примеси около 0,1 ат. % в работе [16] объясняют систематическое расхождение между химической концентрацией легирующей примеси (S, Se, Te) и концентрацией электро-

нов. Это представляется вероятным, так как электрофизическими методами (вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик) не обнаружено увеличение концентрации электронов в области пространственного заряда полупроводника после обработки в парах халькогенов [17]. Предложенные для GaAs возможные процессы и соответствующие квазихимические реакции могут быть справедливы и для InAs. Исследование в сканирующем электронном микроскопе поверхности и поперечного скола гетероструктуры In₂Se₃/InAs(100), полученной при температуре подложки 570 К и продолжительности процесса ГВЗ 15 минут, свидетельствует об этом (рис. 1). С учетом разрешения электронного микроскопа толщина образовавшегося слоя селенида индия менее 15 нм. Образование тонкого слоя селенида индия на InAs(100) происходит, как и на поверхности GaAs(100), по реакции (1), а наноструктур — по реакции (2).

Линейно-параболический вид кинетических зависимостей концентрации селена на поверхности подложки GaAs(100) (рис. 2), InAs(100) (рис. 3а), InAs(111) (рис. 3б) свидетельствует о существовании нескольких механизмов, ограничивающих скорость образования слоя селенида галлия или индия, соответственно. При продолжительности процесса до 5 минут скорость образования селенида может ограничивать квазихимическая реакция (4) или (5), а при продолжительности процесса более 5 минут — диффузия селена, мышьяка или галлия (индия) через слой. Скорость роста наноструктур по квазихимической реакции (6) протекает уже на поверхности растущего по реакции (5) слоя и ограничена диффузией галлия на поверх-



а



б

Рис. 1. СЭМ изображение гетероструктуры In₂Se₃/InAs(100), полученной методом ГВЗ: а — скол, б — поверхность. Увеличение ×50 000

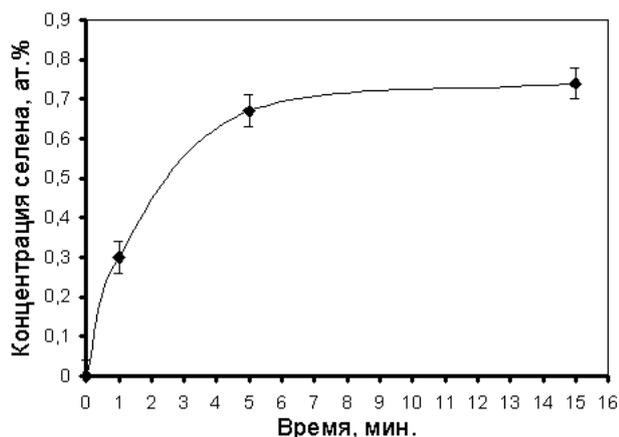


Рис. 2. Зависимость концентрации селена (ат. %) от продолжительности обработки (мин.) GaAs(100) при температуре подложки 600 К

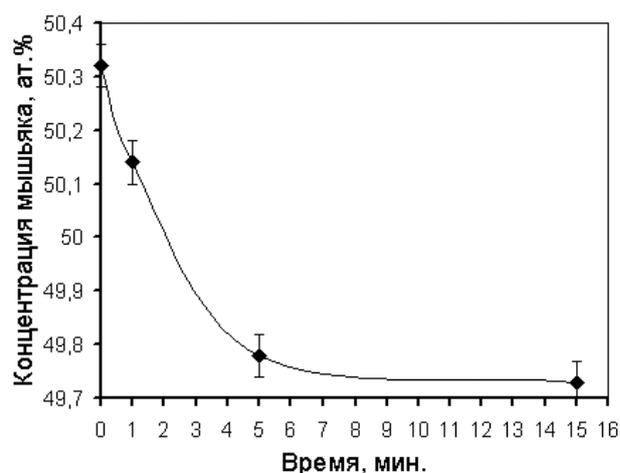
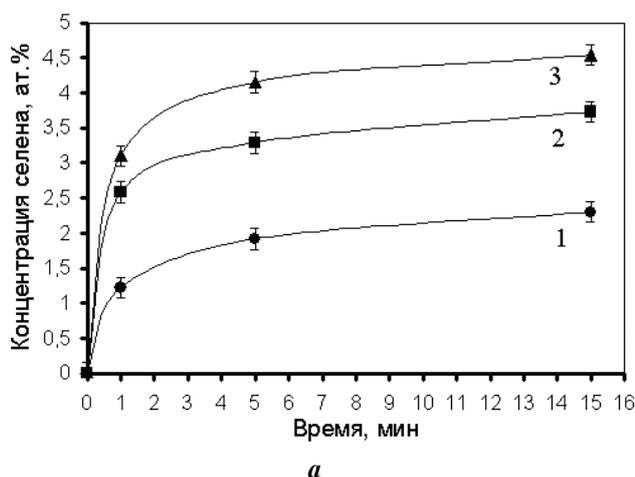
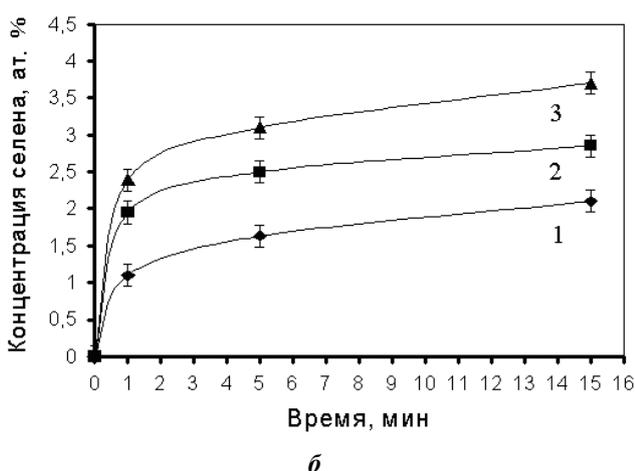


Рис. 4. Зависимость концентрации мышьяка (ат. %) от продолжительности обработки (мин.) GaAs(100) при температуре подложки 600 К



а



б

Рис. 3. Зависимость концентрации селена (ат. %) от продолжительности обработки (мин.) а — InAs(100) и б — InAs(111) при различных температурах подложки: 1 — 530 К, 2 — 550 К, 3 — 570 К

ность через этот слой, так как концентрация селена на поверхности, определяемая парциальным давлением, поддерживается в избытке по отношению к галлию.

Образование халькогенидов галлия (или индия) можно считать сложным многостадийным процессом, протекающим в квазистационарном режиме. Это следует, в частности, из экспериментально установленного соответствия скорости изменения концентрации на поверхности GaAs исходных веществ (As_{As}) (рис. 4) и продуктов реакции (Se_{As}) (рис. 2). Тогда, изучаемую сложную реакцию ГВЗ в квазистационарном режиме можно рассматривать в рамках формальной кинетики простых реакций (в данном случае простых квазихимических реакций). Поэтому для решения обратной кинетической задачи и аппроксимации экспериментальных данных были использованы общеизвестные [18] уравнения, как результаты решения кинетического уравнения для двухстадийной последовательной реакции вида:

$$C_{As} = C_{0,As}[\exp(-k_1 t)] \quad (7)$$

$$C_V = C_{0,As}(k_1/(k_2 - k_1))[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (8)$$

$$C_{Se} = C_{0,As}(1 - (k_2/(k_2 - k_1)) \times [\exp(-k_1 t)] + (k_1/(k_2 - k_1))[\exp(-k_2 t)]) \quad (9)$$

где C_{As} — концентрация мышьяка, $C_{0,As}$ — концентрация мышьяка при $t = 0$, C_{Se} — концентрация селена, C_V — концентрация вакансий мышьяка, k_1 — константа скорости реакции (4), k_2 — константа скорости реакции (5), причем $k_1 \neq k_2$. Особый интерес представляют случаи, когда эти константы различаются значительно — на несколько поряд-

ков. Если $k_1 \gg k_2$, то уравнения (7)—(9) вырождаются с систему для одностадийной реакции вида:

$$\begin{aligned} C_{As} &= 0, \\ C_V &= C_{0,As} [\exp(-k_2 t)], \\ C_{Se} &= C_{0,As} (1 - [\exp(-k_2 t)]). \end{aligned}$$

Физически это означает, что при данных температурных режимах GaAs (InAs) достаточно быстро диссоциирует, а образовавшиеся вакансии мышьяка, реагируя с селеном, образуют селенид галлия (или индия). Если $k_2 \gg k_1$, то приближенное решение принимает вид:

$$\begin{aligned} C_{As} &= C_{0,As} [\exp(-k_1 t)], \\ C_V &= 0, \\ C_{Se} &= C_{0,As} (1 - [\exp(-k_1 t)]). \end{aligned} \quad (10)$$

Данное решение соответствует тому, что образовавшиеся вакансии мышьяка практически мгновенно взаимодействуют с селеном, образуя селенид галлия (или индия) и могут присутствовать в очень малой концентрации, то есть наблюдается прямое одностадийное замещение мышьяка селеном. Для изучаемых температурных режимов наиболее вероятным представляется именно это условие ($k_2 \gg k_1$), поскольку заметная по данным работ [19, 20] диссоциация GaAs и InAs происходит при более высоких температурах. Кроме этого присутствие вакансий мышьяка в значительной концентрации обязательно повлияло бы на увеличение плотности ПЭС в GaAs (InAs), которая, напротив, после обработки в парах селена уменьшается [17]. Учитывая дополнительное увеличение концентрации селена за счет реакции (6) и возникающие диффузионные ограничения через образующийся слой селенида, уравнение (10) можно представить в виде:

$$C_{Se} = C_{0,As} (1 - [\exp(-k_1 t)]) + 0,333 C_{0,As} (k_3 (t - \tau))^{1/2}, \quad (11)$$

где диффузионная константа $k_3 = (D_{Ga})/d^2$, τ — время необходимое для образования слоя селенида, который сможет стать диффузионным барьером для атомов галлия. Коэффициент k_3 зависит от коэффициента самодиффузии галлия D_{Ga} в селениде, и толщины d , образовавшегося слоя селенида.

При проведении количественных расчетов предполагалось, что на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ в тонком (менее 15 нм) слое все атомы мышьяка As_{As} полностью замещаются атомами селена Se_{As} , тогда в уравнении (11) исходная концентрация прореагировавшего мышьяка $C_{0,As}$ принимается равной максимальной концентрации селена $C_{Se,max}$ для данного эксперимента. Тогда эксперименталь-

ные данные для GaAs(100) зависимости относительной концентрации селена $C_{Se}/C_{0,As}$ от времени обработки, аппроксимированные уравнением (11), представлены на рис. 5. Достаточно хорошее совпадение расчета по уравнению (11) и экспериментальных точек (рис. 5) позволяет сделать вывод о том, что скорость процесса ГВЗ ограничена скоростью реакции диссоциации GaAs. Аналогичные экспериментальные данные для InAs(100) и InAs(111) зависимости относительной концентрации селена $C_{Se}/C_{0,As}$ от времени обработки, аппроксимированные уравнением (11), представлены на рис. 6 и рис. 7, соответственно. Хорошее совпадение расчетов по уравнению (11) и экспериментальных значений для InAs(100) (рис. 6) и InAs(111) (рис. 7),

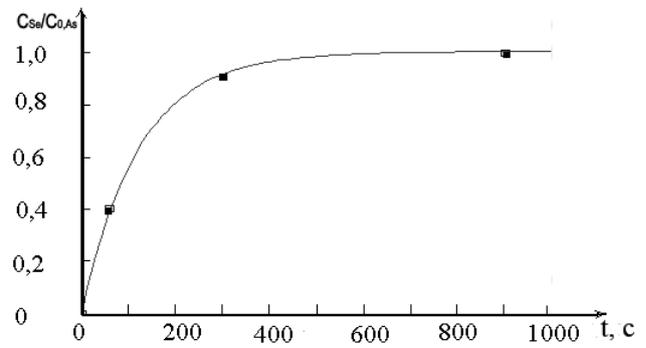


Рис. 5. Зависимость относительной концентрации $C_{Se}/C_{0,As}$ от продолжительности обработки (t) GaAs (100) при температуре подложки 600 К, аппроксимированная уравнением (11), где $k_1 = 0,0082 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 10^{-7} \text{ c}^{-1}$, $\tau = 100 \text{ c}$; точки — экспериментальные данные

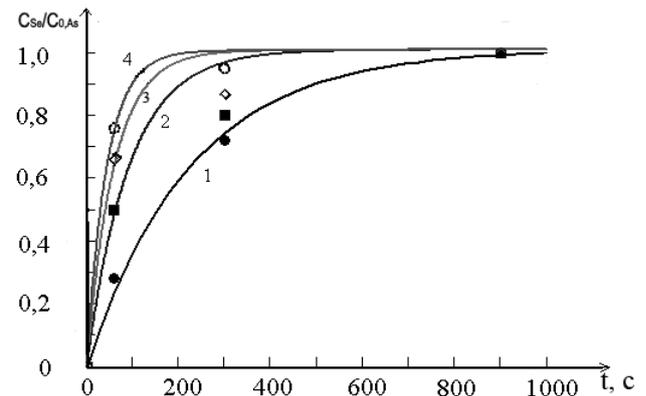


Рис. 6. Зависимость относительной концентрации $C_{Se}/C_{0,As}$ от продолжительности обработки (t) InAs (100) при различной температуре подложки, аппроксимированная уравнением (11): 1 — 500 К ($k_1 = 0,0045 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 2 — 530 К ($k_1 = 0,011 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 3 — 550 К ($k_1 = 0,017 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 4 — 570 К ($k_1 = 0,023 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$); для всех температур $\tau = 100 \text{ c}$, точками отмечены экспериментальные данные

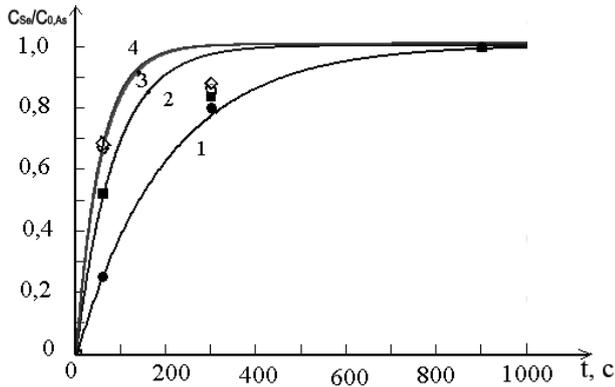


Рис. 7. Зависимость относительной концентрации $C_{Se}/C_{0,As}$ от продолжительности обработки (с) InAs (111) при различной температуре подложки, аппроксимированная уравнением (11): 1 — 500 К ($k_1 = 0,005 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 2 — 530 К ($k_1 = 0,012 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 3 — 550 К ($k_1 = 0,018 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 4 — 570 К ($k_1 = 0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$); для всех температур $\tau = 100 \text{ с}$, точками отмечены экспериментальные данные

наблюдается только при температуре подложки 500 К. Это позволяет сделать вывод о том, что скорость процесса ГВЗ ограничена скоростью реакции диссоциации InAs. А расхождение расчетов и эксперимента при более высоких температурах (530—570 К) и длительности обработки 5 минут может быть связано с началом влияния диффузионных процессов в слое селенида индия и, как следствие этого, нарушение режима квазистационарности процесса ГВЗ. Таким образом, температура проведения процесса ГВЗ для GaAs около 600 К и для InAs около 500 К является необходимой и достаточной для соблюдения квазистационарного режима, то есть когда потоки селена в подложку и мышьяка наружу равны, а процесс ограничен только скоростью химической реакции.

О лимитирующей стадии процесса ГВЗ можно судить и по температурной зависимости константы скорости k_1 . Построив график зависимости $\ln k_1$ от $1/T$ и применяя уравнение Аррениуса: $d(\ln k_1)/dT = E_a/kT^2$ (k_1 — константа скорости реакции, k — константа Больцмана, E_a — энергия активации, T — температура), можно определить энергию активации лимитирующей стадии процесса образования In_2Se_3 . На рис. 8а представлена зависимость $\ln k_1 - 1/T$ для InAs(100), и значения энергии активации на участках 1, 2 и 3 равны 0,41 эВ, 0,54 эВ, 0,68 эВ, соответственно. На рис. 8б представлена зависимость $\ln k_1 - 1/T$ для InAs(111), и значения энергии активации на участках 1, 2 и 3 равны 0,073 эВ, 0,51 эВ, 0,67 эВ, соответственно. Значения

энергии активации при температурах 500—550 К практически не зависят от кристаллографической ориентации подложки и соответствуют кинетическому ограничению скоростью квазихимической реакции (4) диссоциации арсенида индия. Для сравнения энтальпия реакции диссоциации арсенида индия 57,82 кДж/моль, что условно соответствует значению 0,60 эВ на «молекулу» InAs. При температурах 550—570 К значения энергии активации значительно различаются, так как диффузионное ограничение процесса ГВЗ более существенно в кристаллографическом направлении (111), чем (100). Это можно объяснить тем, что возможными путями диффузии мышьяка, селена или индия являются каналы октаэдрических пустот, которые ориентированы под углом 45° к плоскости (100) и параллельны плоскости (111). Этим же можно объяснить и более высокие значения концентрации селена в InAs(100), чем в InAs(111) (рис. 3а и рис. 3б, соответственно). При этом скорость роста слоев In_2Se_3 в дальнейшем ограничивается диффу-

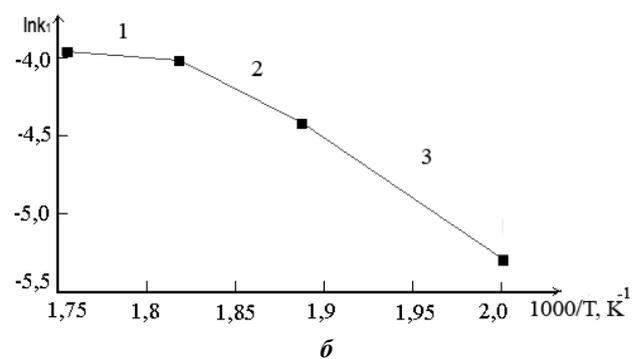
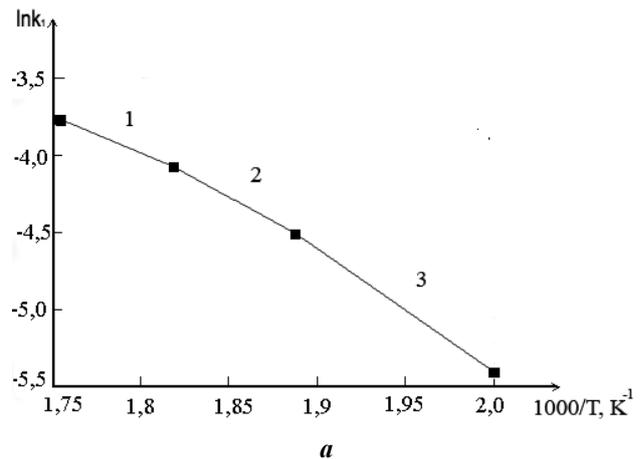
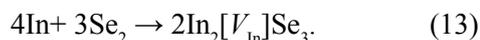
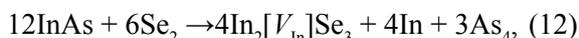


Рис. 8. Зависимость логарифма константы скорости k_1 от обратной температуры ($1/T, \text{K}^{-1}$): а — InAs(100), значения энергии активации: 1 — 0,41 эВ, 2 — 0,54 эВ, 3 — 0,68 эВ; б — InAs(111), значения энергии активации: 1 — 0,073 эВ, 2 — 0,51 эВ, 3 — 0,67 эВ

зией атомов селена через слой селенида, так как изменение парциального давления паров селена от 0,15 Па до 1,5 Па не изменяет скорости роста слоев селенида индия.

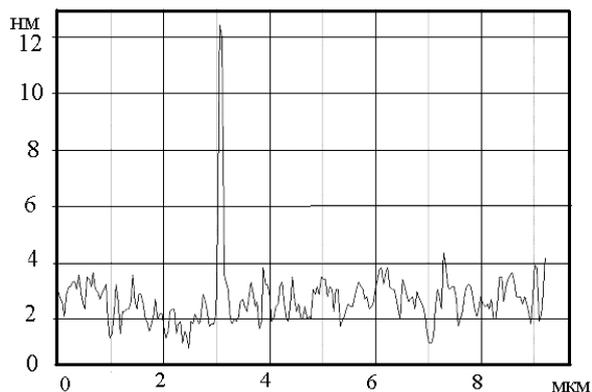
Методом атомно-силовой микроскопии были проведены исследования топологии поверхности InAs(100) до и после обработок в различных технологических режимах. Сканирование поверхности в атомно-силовом микроскопе производилось в масштабе 10×10 мкм. На поверхности InAs(100) после обработки в парах селена в течение 15 минут при температуре подложки 530 К наблюдается образование nanoостровков (средняя плотность $6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$) с латеральными размерами (100—200) нм и высотой (10—15) нм (рис. 9а); при температуре подложки 550 К образуются nanoостровки (средняя плотность $2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$) с латеральными размерами (200—250) нм и высотой (15—20) нм (рис. 9б); при температуре подложки 570 К nanoостровки не наблюдаются (рис. 9в), а общий микрорельеф поверхности подложки InAs(100) составляет 2—3 нм, как и на поверхности после ХДП (рис. 10).

Образование островков фазы In_2Se_3 на поверхности InAs (по аналогии с GaAs [12]) можно объяснить, если процесс ГВЗ описывать двумя последовательными взаимосвязанными химическими реакциями:

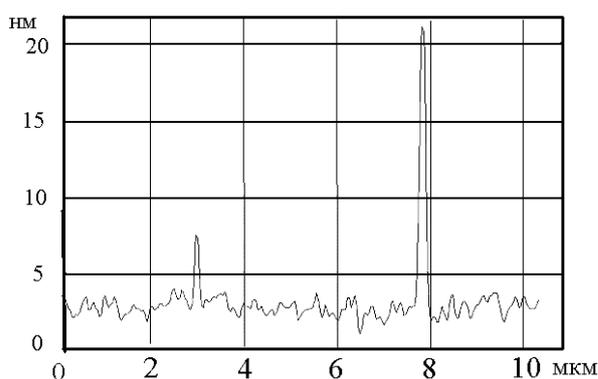


В результате реакции замещения (12), которая, как и в случае GaAs [12], протекает на всей поверхности арсенида индия, выделяется сверхстехиометричный для In_2Se_3 индий и мышьяк. Молекулы мышьяка, очевидно, десорбируются с поверхности арсенида индия при данной температуре, а атомы индия в результате диффузии по поверхности локализуются вблизи скоплений термодфектов, где и реагируют с селеном по реакции (13) с образованием островков. Из анализа рис. 9а и рис. 9б следует, что увеличение латеральных размеров и высоты островков с возрастанием температуры подложки обусловлено возрастанием скорости химических реакций (12) и (13). При дальнейшем увеличении температуры подложки островки успевают коалесцировать (рис. 9в), образуя сплошную пленку с микрорельефом практически соответствующим исходной поверхности (рис. 10).

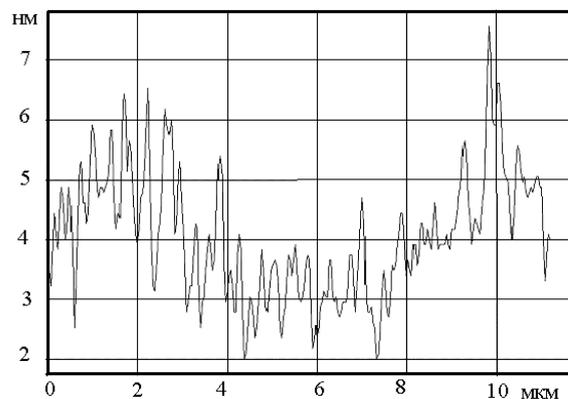
Исследования методами АСМ и РСМА проведены в Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.



а



б



в

Рис. 9. Профиль сечения поверхности InAs(100) после обработки в парах селена в течение 15 минут при различной температуре: а — 530 К, б — 550 К, в — 570 К

ВЫВОДЫ

В исследованном диапазоне температур скорость образования селенидов вначале ограничена диссоциацией полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, а затем диффузией селена через слой селенида и, как следствие этого, наблюдается нарушение режима квазистационарности процесса ГВЗ. Предложен механизм образования тонкого (менее 15 нм) слоя

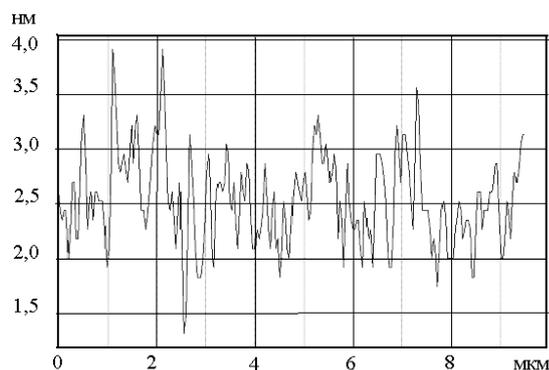


Рис. 10. Профиль сечения поверхности InAs(100) после ХДП

селенида индия и наноструктур In_2Se_3 , обусловленный двумя последовательными химическими реакциями. С учетом предложенного механизма можно утверждать, что смена лимитирующей стадии реакции гетеровалентного замещения происходит при условии достижения критической толщины образовавшегося слоя фазы In_2Se_3 на поверхности InAs(100) и InAs(111) при соответствующей температуре подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomkiewicz P., Arabasz S., Adamovicz B. et al. // Surface Science. 2009. V. 603. № 3. P. 498—502.
2. Tereshchenko O. E., Paget D., Rowe A. C. H. et al. // Surface Science. 2009. V. 603. № 3. P. 518—522.
3. Львова Т. В., Седова И. В., Дунаевский М. С. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 6. С. 1055—1061.
4. Брудный В. Н., Гриняев С. Н., Колин Н. Г. // Изв. Выс. Уч. зав. сер. (Физика). 2003. № 6. С. 59—65.

5. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281—1299.
6. Nannichi Y., Fan J., Oigawa H., Koma A. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. № 12. P. L2367—L2369.
7. Sandroff C. J., Heyde M. S., Farrow L. A. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. № 4. P. 362—364.
8. Сысоев Б. И., Стрыгин В. Д., Котов Г. И. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 9. С. 22—26.
9. Сысоев Б. И., Котов Г. И., Титов С. А., Линник В. Д. // Тонкие пленки и нитевидные кристаллы (междуз. сб. науч. тр.). Воронеж. ВПИ, 1993. С. 59—66.
10. Безрядин Н. Н., Татохин Е. А., Арсентьев И. Н. и др. // ФТП. 1999. Т. 33. № 12. С. 1447—1449.
11. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Котов Г. И. и др. // ФТП. 1995. Т. 29. № 1. С. 24—32.
12. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Арсентьев И. Н., Стародубцев А. А. // ФТП. 2005. Т. 39. № 9. С. 1025—1028.
13. Пат. 2319798 (2008) // опубл. 20.03.2008. Бюл. № 8.
14. Агапов Б. Л., Безрядин Н. Н., Сыноров Ю. В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 12. С. 62—65.
15. Фистуль В. И. Физика и химия твердого тела в 2 томах. М.: Металлургия, 1995. Т. 2. С.320.
16. Фистуль В. И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. М.: Физматлит, 2004. С.431.
17. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Стрыгин В. Д. // ФТП. 1993. Т. 27. № 1. С. 131—135.
18. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006. С. 415.
19. Shen J. Y., Chatillon C. // J. of Crystal Growth. 1990. V. 106. P. 543—552.
20. Штабнова В. Л., Кировская В. А. // Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 2. С.207—211.

Безрядин Н. Н. — профессор, зав. кафедрой физики ВГТА; тел.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Bezryadin N. N. — professor, chief of the Department of physics VSTA; tel.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Котов Г. И. — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Kotov G. I. — assistant professor, Department of physics VSTA; tel.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Кузубов С. В. — аспирант, кафедра физики ВГТА; тел.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Kuzubov S. V. — PhD student, Department of physics VSTA; tel.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Агапов Б. Л. — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Agapov B. L. — assistant professor, Department of physics VSTA; tel.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Кузьменко Т. А. — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Kuzmenko T. A. — assistant professor, Department of physics VSTA; tel.: (4732) 55-07-62; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

ФАКТОРЫ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОЗОЛЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2010 В. Н. Вережников, И. В. Останкова, М. Н. Левин, А. С. Шестаков, Д. И. Линева

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 10.11.2009 г.

Аннотация. Методами нефелометрии и динамического светорассеяния изучена кинетика коагуляции хлоридами натрия, кальция, лантана коллоидной дисперсии нанокристаллической целлюлозы (НКЦ), полученной кислотным гидролизом товарного образца микрокристаллической целлюлозы. Показано, что начальный этап коагуляции контролируется силами электростатического отталкивания и может быть описан в рамках теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). В ходе последующего течения процесса образуются непрочные агрегаты, разрушающиеся при механическом воздействии на коагулирующую дисперсию. Предполагается, что это связано с действием адсорбционно-сольватного фактора устойчивости (гидратацией поверхности кристаллитов целлюлозы) и образованием непрочных коагуляционных контактов по механизму взаимодействия частиц через прослойку среды.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, кинетика коагуляции, динамическое светорассеяние, устойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается значительный интерес к процессам модифицирования свойств полимерных материалов препаратами наноразмерной целлюлозы, в частности, в виде водных дисперсий (гидрозолей) нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) [1—4]. Такие гидрозоли, получаемые обычно путем кислотного гидролиза микрокристаллической целлюлозы или других исходных материалов [5—7], содержат в качестве дисперсной фазы кристаллиты игольчатой (стержнеобразной) формы (обозначаемые в англоязычной литературе термином «whiskers»). Эти кристаллиты в зависимости от происхождения (природы исходного материала, метода и условия получения) имеют размеры $\approx 2 \dots 50$ нм в диаметре и длину до нескольких мкм [5]. Водные дисперсии НКЦ перспективны для получения композитов на основе водорастворимых полимеров [1] или нерастворимых в воде (гидрофобных) полимеров в коллоидно-дисперсном состоянии (латексов). В любом случае использование нанодисперсных гидрозолей целлюлозы обеспечивает возможность наиболее равномерного распределения частиц наполнителя (модификатора) в матрице основного полимера после удаления водной фазы, большую площадь межфазного контакта разнородных фаз и оптимальные условия для их

адгезионного взаимодействия, определяющего свойства нанокомпозита.

Имеющиеся данные [2, 5, 8—10] указывают на возможность существенного повышения прочностных и других показателей получаемых композитных пленок и перспективность данного направления модифицирования полимерных материалов. Развитие этого направления требует обстоятельного систематического изучения коллоидно-химических свойств водных дисперсий НКЦ как коллоидных систем. Это должно включать, помимо исследования дисперсных и структурных характеристик дисперсий НКЦ, также выяснение факторов агрегативной устойчивости этих систем (при характерном для них отсутствии специально вводимого стабилизатора), влияние электролитов на агрегативную устойчивость гидрозолей с учетом химической природы частиц и их электроповерхностных свойств. Необходимо также обратить внимание на возможность гетерокоагуляционных явлений в условиях получения композитов, когда в процессе удаления дисперсионной среды происходит постепенное повышение концентрации содержащихся в ней электролитов (всегда присутствующих в латексе) и усиление роли коллективного взаимодействия частиц.

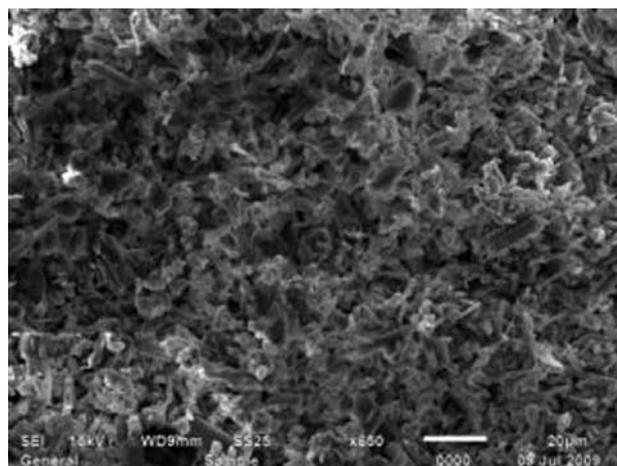
Следует отметить, что до настоящего времени подобные вопросы в приложении к водным дис-

персиям НКЦ практически не рассматривались. В отдельных работах [11] указывается на ионно-электростатическую природу сил, обеспечивающих агрегативную устойчивость таких систем. Электрический заряд (отрицательный) на поверхности кристаллитов обусловлен этерификацией гидроксилсодержащей поверхности частиц при кислотной обработке в процессе получения НКЦ и возможной адсорбцией анионов из водной фазы. Между тем в таких системах можно ожидать также и действия между частицами сил отталкивания адсорбционно-сольватной природы, учитывая гидрофильный характер межфазной поверхности и возможность гидратационного взаимодействия ее с молекулами дисперсионной среды. Наличие вклада адсорбционно-гидратного фактора в агрегативную устойчивость коллоидных дисперсий гидрофобных полимеров (латексов) ранее выявлено и обосновано при анализе результатов изучения кинетики коагуляции латексов, стабилизированных ионогенными ПАВ (а также измерениями количества сольватно-связанной дисперсионной среды на поверхности частиц [12]).

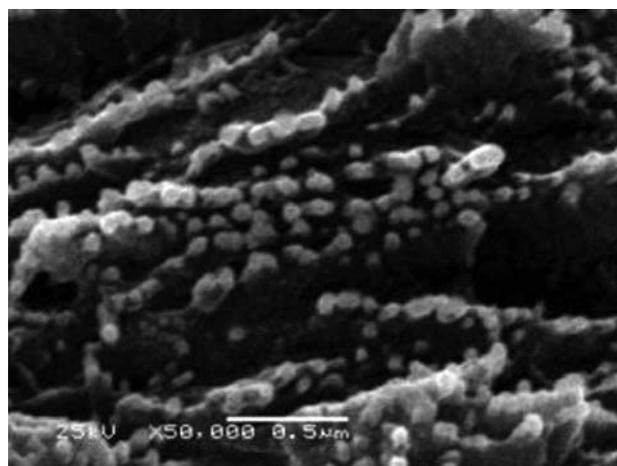
В данной работе нефелометрическим методом и методом динамического рассеяния света (ДРС) изучена кинетика коагуляции гидрозоля НКЦ электролитами с различной валентностью коагулирующего иона (катиона) с целью получения информации для суждения о природе факторов агрегативной устойчивости и их относительной роли в процессе коагуляции.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

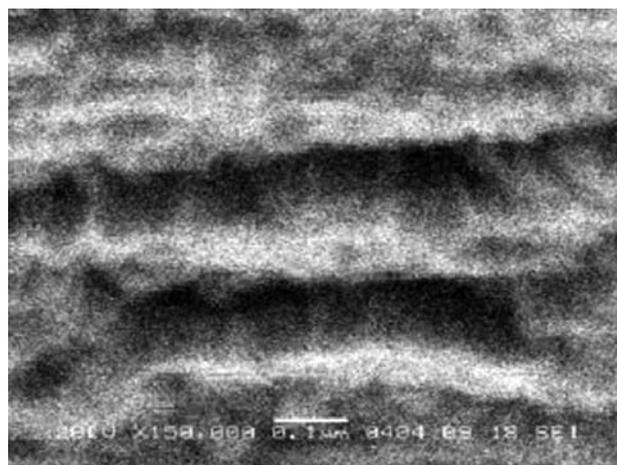
В работе использовали образцы водной дисперсии НКЦ, полученные в работе [13] по методике, описанной в [14], из исходной коммерческой микрокристаллической целлюлозы (древесная МКЦ марки Avicell) путем ее жесткого селективного кислотного гидролиза (в 65 %-ной серной кислоте) с последующим отделением избытка кислоты 5-кратным центрифугированием (10 мин при 12000 об/мин) и длительным диализом проточной дистиллированной водой. Диспергирование частиц в водной суспензии проводилось воздействием ультразвука. Концентрацию дисперсной фазы гидрозолей НКЦ определяли методом сухого остатка, величину pH — с помощью прибора марки pH — 150 М. По данным работы [13] частицы полученного гидрозоля представляют собой наностержни с диаметром ~20 нм и длиной ≥100 нм. НКЦ распределена в аморфной целлюлозной матрице слоями параллельных наностержней, с упорядочением



a



б



в

Рис. 1. Изображение в СЭМ волокон исходной МКЦ (*a*) и вид скола целлюлозной пленки, полученной высушиванием НКЦ — в торцевом (*б*) и боковом (*в*) направлениях. Светлые пятна — торцы «стержней» НКЦ (*б*); видны чередующиеся слои упорядоченных наночастиц (кристаллитов) (*в*)

по типу смектического жидкого кристалла. На рис. 1 представлены изображение волокон исходной МКЦ (а) и вид бокового скола целлюлозной пленки, полученной высушиванием НКЦ (б, в) (сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6380LV JEOL, Япония). На рис. 1б, в видны чередующиеся слои упорядоченных наночастиц (кристаллитов), светлые пятна — торцы «стержней» НКЦ.

В опытах по коагуляции гидрозоля НКЦ в качестве электролитов-коагулянтов использовали хлориды натрия, кальция и лантана (х.ч.). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Измерения мутности проводили с помощью нефелометра марки НФМ, который калибровали с помощью стандартной призмы мутности, прилагаемой к прибору. Эксперименты с использованием метода ДСР производили с помощью с помощью прибора Photocor Complex.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования кинетики коагуляции гидрозоля НКЦ использовали нефелометрическую методику, применявшуюся ранее при изучении кинетики коагуляции разбавленных синтетических латексов [15]. В мерную колбу (25 мл) вносили рассчитанный объем электролита-коагулянта, добавляли воды до метки, после чего вводили 0,5 мл гидрозоля НКЦ, предварительно разбавленного с таким расчетом, чтобы получить требуемую конечную концентрацию ($6 \cdot 10^{-2}$ или $1 \cdot 10^{-2}$ г/дл). За ходом коагуляции во времени наблюдали, периодически измеряя во времени мутность τ коагулирующей системы с помощью нефелометра.

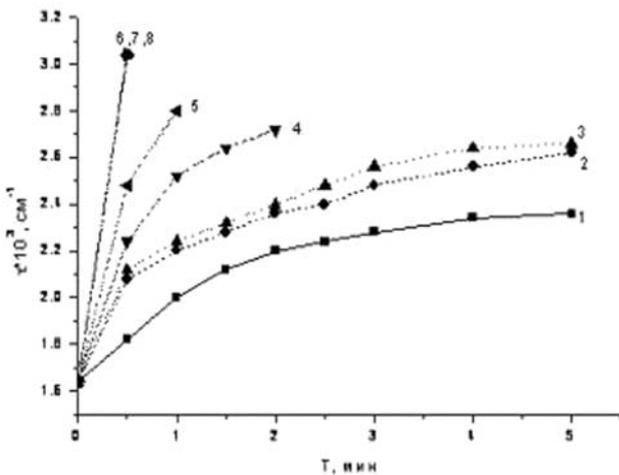


Рис. 2. Нефелометрические кривые кинетики коагуляции гидрозоля НКЦ электролитом NaCl (ммоль/л): 1 — 40; 2 — 60; 3 — 100; 4 — 140; 5 — 180; 6 — 200; 7 — 240; 8 — 300

На рис. 2 представлено типичное семейство нефелометрических кривых кинетики коагуляции при различных значениях концентрации электролита (NaCl). Можно видеть, что гидрозоль НКЦ весьма чувствителен к действию электролита: агрегация частиц происходит уже при весьма малых концентрациях, как это характерно для ионно-стабилизированных золей. При этом мутность резко возрастает в начале процесса (в первые несколько минут), а затем рост мутности затормаживается. Начальная скорость коагуляции (судя по наклону начального участка кривых τ - t) возрастает с увеличением $c_{эл}$, достигая наибольшего и постоянного значения при некоторой критической концентрации c_k , которая отвечает переходу от режима «медленной» к «быстрой» (диффузионной) коагуляции. Константа скорости агрегации k может быть оценена из данных по изменению мутности во времени. В рэлеевской области светорассеяния (где зависимость τ - t линейна) изменение мутности на начальной стадии процесса удовлетворяет уравнению [12]:

$$\tau_t = AN_0V_0^2(1 + 2kN_0t)$$

или

$$\tau_t = \tau_0 + \text{const}kt = \tau_0 + k^*t, \quad (1)$$

где A — оптическая константа, N_0 — начальное число частиц, V_0 — объем частицы, величина $\tau_0 = AN_0V_0^2$ — начальная мутность золя, а $k^* = 2kAN_0^2V_0^2$ — некая эффективная величина, пропорциональная истинной константе скорости коагуляции. В соответствии с уравнением (1), величину k^* определяли как наклон начального линейного участка кривых τ - t :

$$k^* = \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} \right)_{t \rightarrow 0}$$

Из отношения констант быстрой ($k_б$) и медленной ($k_м$) коагуляции рассчитывали коэффициент устойчивости золя W (фактор замедления коагуляции):

$$W = \frac{k_б}{k_м} = \frac{k_б^*}{k_м^*}$$

Как известно [16], фактор замедления снижается с увеличением концентрации коагулирующего электролита (c_i) по мере снижения потенциального барьера отталкивания в соответствии с уравнением, которое в обобщенном виде может быть представлено следующим образом:

$$\lg W = \text{const} - K \lg c_i, \quad (2)$$

где K — константа, включающая в себя ряд параметров системы (диэлектрическую проницаемость

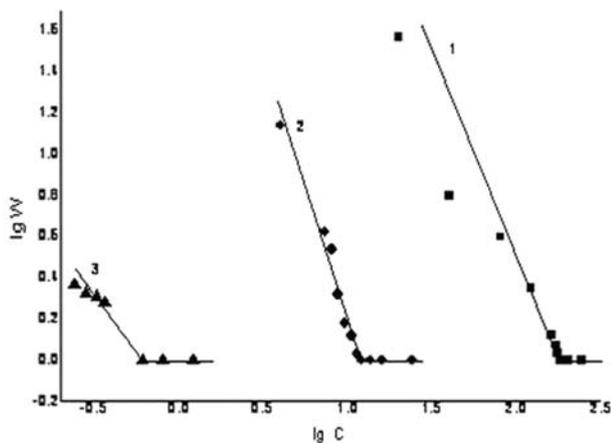


Рис. 3. Зависимость коэффициента замедления W от концентрации электролита при коагуляции НКЦ: 1 — NaCl ; 2 — CaCl_2 ; 3 — LaCl_3

среды, температуру, поверхностный потенциал частиц и др.). Рассчитанная по данным рис. 2 зависимость W от c_i в двойных логарифмических координатах в соответствии с уравнением (2) представлена на рис. 3. Излом на этой кривой, отвечающий полному снятию электростатического потенциального барьера, дает значение порога быстрой коагуляции c_k (ПБК). Аналогичные данные получены при коагуляции солями CaCl_2 и LaCl_3 (см. рис. 1, кривые 2, 3). Для ионов Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+} значения c_k составляют 170, 12 и 0,44 ммоль/л соответственно. Как и следовало ожидать, найденные величины ПБК очень резко снижаются с увеличением заряда иона (z) в соответствии с известным эмпирическим правилом Шульце-Гарди. Одним из следствий теории ДЛФО является обоснование этого эмпирического правила (для случая концентрационной коагуляции) в виде зависимости:

$$c_k \cdot z^n = \text{const.} \quad (3)$$

Для полученных значений порогов быстрой коагуляции гидрозоля НКЦ ионами различной валентности зависимость $\lg c_k$ — $\lg z$ удовлетворительно выражается прямой линией (рис. 4), по наклону которой найдено значение n , равное 5,5. Полученное значение n близко к теоретическому $n = 6$ [16]. Это показывает, что начальный этап коагуляции водных дисперсий НКЦ контролируется электростатическими силами отталкивания и может быть описан в рамках теории ДЛФО. Кроме того можно заключить, что на этом этапе коагуляции происходит в ближнем минимуме потенциальной кривой взаимодействия частиц, т.к. для процессов взаимной фиксации частиц на дальнем расстоянии (во вторичном минимуме) при сохра-

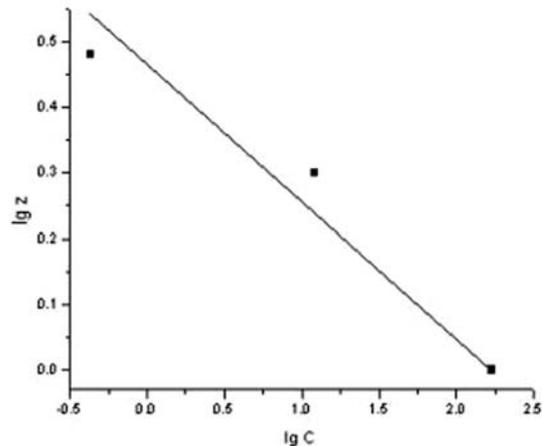


Рис. 4. Зависимость пороговой концентрации электролитов (ПБК) от заряда коагулирующего иона

нении между ними ионно-электростатического барьера отталкивания и прослойки дисперсионной среды, как известно [17], характерно существенно меньшее значение n (2,5...3,5).

Однако приведенные данные относятся лишь к начальному этапу коагуляции (первые несколько минут), не затрагивают всего процесса в целом и оставляют открытым вопрос о закономерностях его дальнейшего развития. Между тем их исследование представляет интерес для углубления представлений о природе факторов агрегативной устойчивости и механизме коагуляции гидрозолей НКЦ. В связи с этим поставлены эксперименты по кинетике коагуляции в широком интервале времени (до нескольких часов). При этом использование нефелометрического метода становится нецелесообразным и может привести к ложным выводам в связи с изменением характера рассеяния света при образовании крупных агрегатов, когда рассеяние уже не носит релеевского характера [18]. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали метод ДРС, который дает возможность определять в широких пределах эффективный гидродинамический радиус частиц (R_h) и регистрировать его изменение в процессе коагуляции.

На рис. 5 представлена типичная кривая зависимости эффективного гидродинамического радиуса агрегатов от времени при коагуляции дисперсии НКЦ под действием электролита (CaCl_2 , $c_i = 6$ ммоль/л < ПБК). Кривая 1 показывает монотонное возрастание R_h , постепенно затухающее во времени по мере снижения численной концентрации дисперсии в ходе коагуляции. Совершенно нетривиальный результат дает проведение опыта

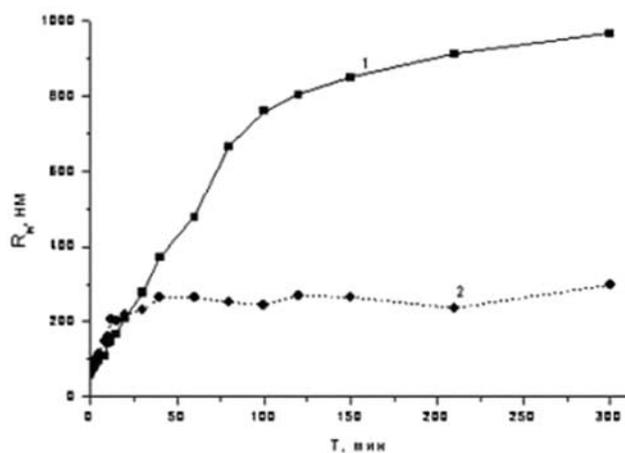


Рис. 5. Зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц НКЦ от времени при коагуляции электролитом CaCl_2 (5 ммоль/л): 1 — в статических условиях; 2 — при механическом воздействии перед измерениями

в идентичных условиях, но при механическом воздействии на реагирующую систему. Последнее достигалось путем интенсивного встряхивания образцов в течение 1 мин перед измерением (см. рис. 5, кривая 2). Можно видеть, что начальные участки кривых 1 и 2 практически совпадают (в течение первых 15—20 мин.), а затем рост агрегатов в опыте 2 практически прекращается. Если в «статических» условиях размер агрегатов возрастает за 5 часов более чем в 20 раз (до ~1000 нм), то при механическом воздействии измеряемое значение R_h достигает значения лишь ~250—300 нм за время менее 1 часа и далее практически не меняется в течение длительного времени.

Обнаруженное явление, по-видимому, связано с действием адсорбционно-сольватного фактора устойчивости, который может быть связан с гидратацией поверхности кристаллитов целлюлозы. Согласно концепции, выдвинутой Б. В. Дерягиным [19—21], при сближении гидрофильных поверхностей и перекрытии связанных с ними граничных слоев жидкой среды (гидратных оболочек) возникают силы взаимодействия (структурные силы отталкивания), образующие структурную с оставляющую расклинивающего давления. Структурные силы отталкивания вносят существенный вклад в энергию взаимодействия поверхностей или коллоидных частиц [22].

В рассматриваемом случае совпадение начальных участков кривых агрегации «в покое» и при механическом воздействии можно объяснить тем, что на начальной стадии коагуляции контакты между кристаллитами возникают преимущественно

по тем участкам, где структурный фактор ослаблен (ребра, изломы, вершины и т.д.), что приводит к возникновению прочных фазовых контактов и агрегатов, не разрушающихся при механическом воздействии. Это отвечает коагуляции в первом минимуме потенциальной кривой взаимодействия частиц с характерным для этого случая значением $n \approx 6$ в выражении (3), как это было показано выше. При исчерпании таких «дефектных» участков дальнейшая агрегация протекает, по-видимому, по механизму взаимодействия частиц «через прослойки среды», т.е. через остаточные гидратные слои, частично разрушенные за счет дегидратирующего действия введенного электролита-коагулянта. Возникающие при этом контакты должны обладать малой прочностью и способностью обратимо тиксотропно разрушаться при механическом воздействии, что и наблюдается при встряхивании образцов. Подобное явление механической непрочности коагуляционных контактов через прослойку среды наблюдалось ранее в работе [23] при коагуляции бутадиен-стирольного латекса.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о совокупном действии ионно-электростатического и адсорбционно-сольватного факторов, обеспечивающих агрегативную устойчивость водных дисперсий нанокристаллической целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gardner D. J., Aporto G. S., Mills R. et al. // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2008. V. 22. P. 545—567.
2. Cavaille' J. Y., Favier V., Chanza H. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 6365—6367.
3. Gindl W., Keckes J. // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 10221—10225.
4. Oksman K., Petersson L. // *Composites Sci. Technol.* 2006. V. 66. P. 2187—2196.
5. Dufresne A. // *J. Nanosci. Technol.* 2006. V. 6. P. 322—330.
6. Shazeau L., Terech P., Cavaille' J.Y. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 1872—1875.
7. Gray D. G., Beck-Candanedo S., Roman M. // *Biomacromolecules.* 2005. V. 6. P. 1048—1054.
8. Pu Y., Zhang J., Elder T. et al. // *Composites: Part B.* 2007. V. 38. P. 360—366.
9. Favier V., Canova G.R., Cavaille' J.Y. et al. // *Polym. Advan. Technol.* 2003. V. 6. P. 351—355.
10. Dufresne A., Azizi Samir M.A.S., Alloin F. et al. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. P. 1386—1393.
11. Azizi Samir M. A. S., Dufresne A., Alloin F. // *Biomacromolecules.* 2005. V. 6. P. 612—626.
12. Нейман П. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1980. 236 с.

13. Левин М. Н., Бартенева И. М., Драпалюк М. В. и др. // Труды XII Международной конф. «Кибернетика и технологии XI века». Воронеж: Изд-во ВГУ, 2009. С. 389—401.
14. Bondeson D., Mathew A., Oksman // Cellulose. 2006. V. 13. P. 171—180.
15. Коллоидная химия синтетических латексов. Учебное пособие / Под. ред. Р. Э. Неймана. Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. 196 с.
16. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. Т. 1. М.: ИЛ, 1955. 416 с.
17. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 192 с.
18. Клубин В. В., Круглова Л. А., Соколов В. Н. // Коллоид. Журн. 1988. Т. 50. № 5. С. 864—872.
19. Дерягин Б. В., Кусаков М. М. // Изв. АН СССР, Сер. Хим. 1937. № 5. С. 1119—1122.
20. Дерягин Б. В., Москвитин Н. И., Фурман М. В. // Труды третьей Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 285—300.
21. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. С. 572—574.
22. Чураев Н. В. // Коллоид. ж. 1984. Т. 46. № 2. С. 302—313.
23. Ляшенко О. А., Нейман Р. Э. // Мономеры. Химия и технология СК. Тр. лаборатории химии высокомолекулярных соединений. Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1963. С. 150—152.

Вережников Виктор Николаевич — д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208956; e-mail: vvn@chem.vsu.ru

Verezhnikov V. N. — grant PhD, professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208956; e-mail: vvn@chem.vsu.ru

Левин Марк Николаевич — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208821; e-mail: levin@lev.vsu.ru

Levin M. N. — grant PhD, professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208821; e-mail: levin@lev.vsu.ru

Останкова Ирина Валерьевна — аспирант химического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208 956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Ostankova I. V. — post graduate student of Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Шестаков Александр Станиславович — к.х.н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Shestakov A. S. — PhD, assistant professor; Voronezh State University; tel.: (4732) 208956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Линева Дарья Ивановна — аспирант физического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208821

Lineva D. I. — post graduate student of Physical Faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208821

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДОВ Cu(I) И Cu(II) НА МЕДИ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ. ЧАСТЬ II. ФОТОПОТЕНЦИАЛ

© 2010 С. В. Ганжа, Н. В. Кухарева, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 05.11.2009 г.

Аннотация. Анодное формирование оксидов Cu(I) и Cu(II) на поликристаллической меди в деаэрированном щелочном растворе изучено методом синхронного получения транзиев фотопотенциала и потенциала коррозии (после отключения тока поляризации). Обнаружено, что медь склонна к коррозионному окислению следами растворенного кислорода с образованием оксида Cu(I). Предварительное формирование подслоя анодного оксида Cu(I) на меди затрудняет ее дальнейшее коррозионное доокисление. Оксиды меди Cu₂O и CuO, возникающие на меди как при анодной поляризации, так и при коррозии, являются полупроводниками р-типа. Толщина пленки оксида Cu(I) не превышает области пространственного заряда полупроводника, тогда как анодная поляризация в области потенциалов формирования CuO приводит к образованию более толстой оксидной пленки.

Ключевые слова: медь, анодное окисление, коррозия, фотопотенциал.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее показано [1], что анодное формирование и катодное восстановление оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди в деаэрированном щелочном растворе характеризуются сложными кинетическими закономерностями. Это связано с многостадийностью самих этих процессов и наличием параллельно протекающих реакций. Так, анодное формирование оксидной пленки может сопровождаться растворением металла с открытых участков электрода и сквозь поры пленки, а также химическим растворением оксидной фазы в щелочной среде. Определение парциальных скоростей этих процессов представляется крайне непростой экспериментальной задачей [2—4], которая в случае меди еще более усложняется, если учесть возможность химического взаимодействия меди с молекулярным кислородом, растворенным в воде:



С термодинамической точки зрения реакция (1) вполне вероятна, $\Delta G^\circ = -72,52$ кДж/моль. Рост пленки Cu₂O происходит по параболическому закону в глубоко обессоленной воде, содержащей следы кислорода (< 0,4 мг/л), и по логарифмическому — при более высоких концентрациях кислорода (> 4 мг/л)

[5]. Хемосорбция молекулярного кислорода на меди в водной среде протекает гораздо быстрее, чем в воздухе. Отмечено [6], что если в сухом воздухе при 40° С за 66 часов образуется пленка Cu₂O толщиной 15 нм, то в аналогичных условиях в дистиллированной воде толщина пленки увеличивается до 50 нм.

Весьма показательны, в этом плане, и данные [7] по т.н. «аномальному» растворению меди в водных растворах в области весьма отрицательных потенциалов. Установлено, что появление ионов меди в растворе связано с образованием и последующим растворением оксида (гидроксида) меди под влиянием именно молекулярного кислорода. Таким образом, не исключено протекание коррозионного окисления меди по (1) наряду с ее анодным окислением.

Наконец, свойства анодных нанопленок (фазовый и химический состав, структура, нестехиометрия, характер проводимости, пористость и т.д.), во многом определяющие кинетику как анодного, так и катодного процессов, обычно заметно меняются с потенциалом E формирования пленки, а некоторые и с ее толщиной L . Последняя, в свою очередь, является сложной функцией потенциала, влияющего на соотношение скоростей одновременно протекающих процессов.

Перечень структурно-чувствительных *in situ* методов изучения свойств анодных оксидных пленок весьма ограничен, среди них доминируют фотоэлектрохимические методы [8—10]. Комбинация фотоэлектрохимических и электрохимических методов позволяет установить взаимосвязь между условиями анодного формирования нанопленки оксида (прежде всего потенциалом), ее толщиной и основными полупроводниковыми свойствами. Так, сочетанием нестационарных электрохимических методов со спектроскопией фототока i_{ph} и фотопотенциала E_{ph} был изучен начальный этап образования оксида Ag(I) [2—4]. Установлено, что Ag₂O обладает *n*-типом проводимости и возникает непосредственно в ходе анодной реакции, а не путем осаждения из пересыщенного приэлектродного слоя; обнаружен эффект заметного снижения E_{ph} во времени после прекращения поляризации из-за растворения оксидной пленки, поскольку $E_{ph} \sim L^2$ [2—4].

Оксид Cu(I) также является полупроводником, почти всегда он имеет *p*-тип проводимости [11, 12], однако в условиях электрохимической коррозии в присутствии ионов Cu²⁺ отмечено формирование оксида Cu(I) с электронной проводимостью [13, 14]. Ширина запрещенной зоны для электрохимически сформированного оксида, как правило, имеет значение 2,1—2,3 эВ [12, 15]. Однако в тонких пленках, а также при формировании оксида в присутствии посторонних анионов, это значение может достигать 2,9—3,2 эВ [11]. Потенциал плоских зон для пленок оксида Cu(I) равен –0,28 В (с.в.э.) [15].

Полупроводниковый оксид Cu(II) может проявлять как *p*-тип [16, 17], так и *n*-тип [12] проводимости. Однако результатом электрохимического формирования CuO является полупроводник *p*-типа. Ширина запрещенной зоны в этом случае равна 0,6 эВ [16, 17]. Потенциал плоских зон по данным [18, 19] равен –0,05 В (с.в.э.). Следует отметить, что оксид Cu(II) значительно реже становится объектом фотоэлектрохимического исследования по сравнению с Cu₂O. Это связано, во-первых, со значительно меньшей шириной запрещенной зоны, что приводит к меньшей фоточувствительности [16, 18], а также с тем, что Cu₂O является более характерным продуктом коррозии в большинстве сред [13, 15].

Цель данной работы: выявить особенности начального этапа образования оксидов Cu(I) и Cu(II) в водном щелочном растворе, используя методику синхронного получения транзиентов фотопотенциала и потенциала коррозии после отключения поляризующего тока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Конструкция электродов, приготовление раствора гидроксида калия, а также процедура подготовки поверхности рабочего электрода описаны в [1]. Особенностью используемой электрохимической ячейки является наличие дополнительного вспомогательного Pt(Pt) — электрода, предназначенного для фиксации фотопотенциала, а также кварцевого окошка, через которое осуществлялось освещение поверхности рабочего электрода. Источником прямоугольных световых импульсов (длительность 2 мс, частота повторений 5 Гц) служил сверх яркий светодиод LDUV3333 с $\lambda = 400$ нм. За счет регулировки напряжения питания светодиода плотность светового потока на электроде поддерживалась постоянной и равной $7,12 \cdot 10^{15}$ фотон/см²·с. Чувствительность регистрации фотопотенциала с помощью специальной установки [20] составляла 2—3 мкВ.

На анодной ветви вольтамперограммы Cu-электрода, снятой в 0,1 М КОН (рис. 1), выявлены три характерных области (электродные процессы, протекающие в этих областях потенциалов, детально обсуждены в [1]): I — при $E < E_{Cu_2O/Cu}^{eq}$; II — при $E_{Cu_2O/Cu}^{eq} < E < E_{CuO/Cu_2O}^{eq}$; III — при $E > E_{CuO/Cu_2O}^{eq}$; катодное восстановление всех оксидных фаз меди происходит при потенциалах, отрицательнее –0,9 В. Поэтому перед началом фотоэлектрохимических измерений электрод в течение 10 минут подвергали активирующей катодной предполяризации при $E^{act} = -0,9$ В, цель которой — устранение воздушноокисной пленки неопределенного состава. Затем потенциал переключали на значение E из области –0,7÷0,4 В; длительность поляризации в этих опытах менялась от 10 до 30 минут.

Интегрированием тока определяли величину пропущенного анодного заряда Q , по которой находили среднюю толщину оксидной пленки, сформированной за время τ :

$$L(\tau) = \psi_E \cdot \frac{A}{2FS\rho} Q_a(\tau). \quad (2)$$

Здесь ψ_E — выход по току процесса оксидообразования при потенциале E ; A и ρ — молярная масса и плотность оксида Cu(I) или Cu(II), S — площадь поверхности электрода, а $F = 96485$ Кл/моль.

Для определения ψ_E в специальной серии экспериментов сразу по завершении поляризации меняли (в атмосфере аргона) раствор в ячейке, чтобы удалить растворенные продукты окисления меди. Задавая потенциал E^{act} , катодно восстанавливали оксидную пленку, фиксируя пропущенный заряд Q_c , а выход по току рассчитывали по формуле:

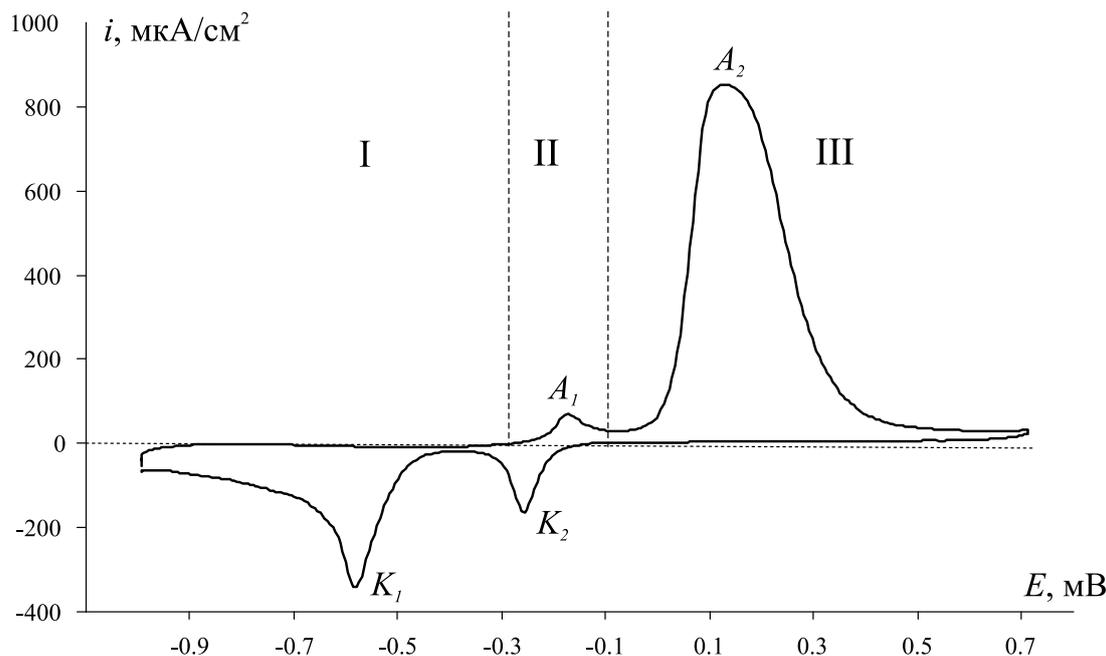


Рис. 1. Вольтамперограмма меди в деаэрированном 0,1 М КОН; $dE/d\tau = 1$ мВ/с

$$\psi_E = \frac{Q_c(\tau) - Q_c(0)}{Q_a(\tau)}. \quad (3)$$

Здесь $Q_c(0)$ — фоновый заряд, полученный в аналогичных условиях, но при $\tau = 0$.

В случае, когда выбранный потенциал отвечал области I, т.е. оксид Cu(I) не мог возникать в анодной реакции в принципе, хотя его образование по (1) было возможным, более удобной является оценка толщины пленки по соотношению:

$$L(\tau) = \frac{A}{2FS\rho} [Q_c(\tau) - Q_c(0)], \quad (4)$$

полученной сочетанием (2) и (3).

Специфика измерения фотопотенциала E_{ph} , представляющего собой разницу в значениях потенциала электрода в темноте и при освещении, не позволяет использовать режим потенциостатической поляризации. Из-за этого синхронную регистрацию фотопотенциала и потенциала коррозии E_{corr} начинали сразу после отключения поляризации Cu -электрода (рис. 2). Завершив измерение E_{ph} и E_{corr} в момент времени τ_{corr} , меняли раствор в ячейке, катодно восстанавливали оксидную пленку и по величине пропущенного заряда $Q_c(\tau + \tau_{corr})$ определяли, по (4), ее итоговую толщину $L(\tau + \tau_{corr})$.

Потенциалы в работе приведены по шкале стандартного водородного электрода, плотности тока i рассчитаны на единицу видимой поверхности электрода. Ее состояние до и после опыта контро-

лировали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6380LV в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выход по току процесса оксидообразования.

При потенциалах окисления меди, лежащих ниже 0,06 В и отвечающих образованию Cu_2O , выход по току близок к 100 % (табл. 1). Однако по мере смещения потенциала в область формирования CuO значения ψ_E начинают снижаться, устанавливаясь на уровне 63—73 %.

Росту потенциала оксидообразования отвечает закономерное увеличение пропущенного анодного заряда $Q_a(\tau)$ и, соответственно, толщины пленки $L(\tau)$, наиболее заметное после начала образования CuO . Тем не менее, общая толщина оксидной пленки не превышает 20—25 нм, что существенно меньше по сравнению с толщиной оксидной пленки Ag_2O , которая может достигать 200 нм [2—4]. Меняется и микроструктурное состояние оксидного слоя. Если на серебре образуется достаточно компактный кристаллический оксид, состоящий из относительно крупных гранул, то на меди возникает выраженная островковая структура, сквозь которую отчетливо просматривается исходная поверхность (рис. 3).

Оксидообразование на неполяризуемом Cu -электроде. В данных экспериментах исходная катодная активация поверхности и какая-либо после-

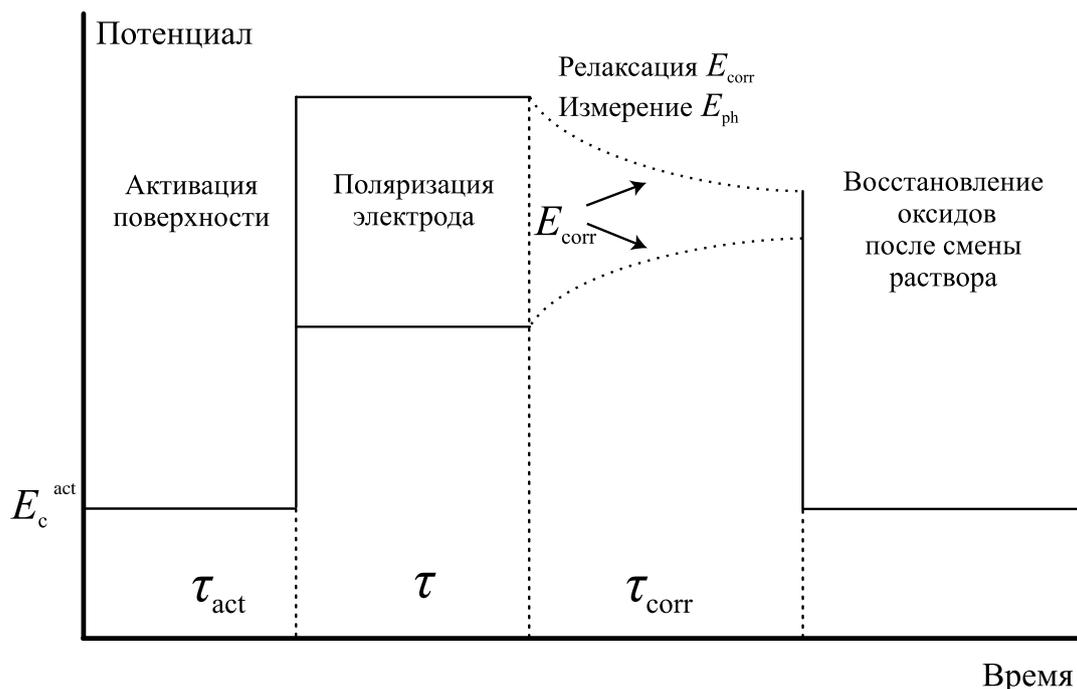
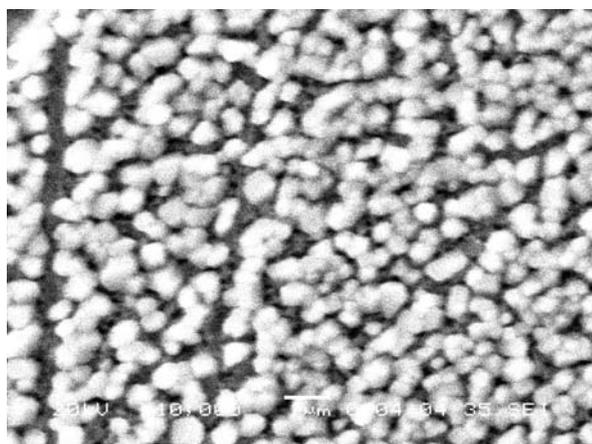


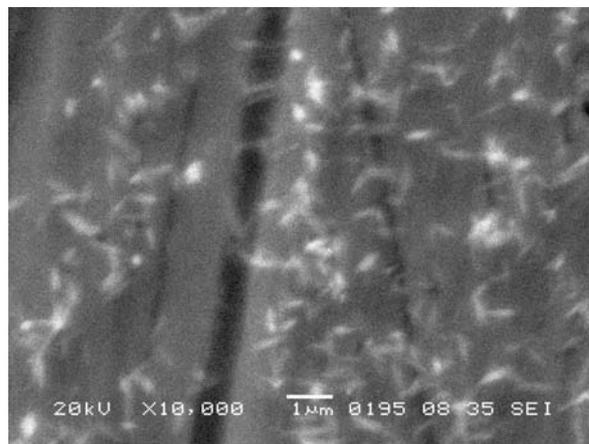
Рис. 2. Схема изменения электродного потенциала на разных этапах фотоэлектрохимических измерений

Таблица 1. Зависимость выхода по току процесса анодного оксидообразования и толщины оксидной пленки от потенциала формирования и пропущенного заряда

Продукт окисления	E , В	Q_a , мКл	ψ_E , %	$L(\tau)$, нм
Cu ₂ O	-0,22÷-0,14	1,0	99,5	1,9
	-0,10÷0,06	2,5	92,7	4,4
CuO	0,08÷0,21	5,0	72,6	3,9
	0,11÷0,21	10,0	62,7	6,5
	0,11÷0,21	30,0	68,4	21,5



а



б

Рис. 3. СЭМ-фотографии ($\times 10^4$) поверхности Ag-электрода (а) и Cu-электродов (б) после анодной поляризации при потенциалах образования Ag₂O и Cu₂O

Таблица 2. Влияние времени выдержки Cu-электрода в обесцоченном состоянии в деаэрированном растворе 0,1 М КОН на катодный заряд восстановления и среднюю толщину пленки Cu₂O

τ_{corr} , мин	1	2	5	10	20
Q_c , мКл	0,08	0,13	0,15	0,18	0,25
$L(\tau_{corr})$, нм	0,16	0,25	0,29	0,35	0,49

дующая поляризация электрода не проводилась. После стандартной механической обработки, полировки и обезжиривания поверхности электрод погружали в деаэрированный раствор, тем не менее содержащий следы растворенного молекулярного кислорода (оценка молярной концентрации кислорода, проведенная по величине катодного тока его восстановления на вращающемся дисковом электроде, приводит к значениям $C(O_2) < 10^{-8}$ моль/дм³), где и выдерживали определенное время τ_{corr} , непрерывно фиксируя фотопотенциал. Оказалось, что бестоковый потенциал электрода E_{corr} очень быстро устанавливается в области потенциалов I, а значит образование Cu₂O в условиях опыта является термодинамически возможным. Действительно, в ходе последующего катодного восстановления в свежем растворе четко фиксируется заряд Q_c (табл. 2), что позволяет рассчитать по (4) среднюю толщину $L(\tau_{corr})$ пленки Cu₂O, поскольку по условиям опыта $\tau = 0$.

Характерно, что, несмотря на увеличение средней толщины пленки Cu₂O в ходе коррозии, она не превышает 0,5 нм, а с учетом шероховатости поверхности даже хорошо полированного твердого электрода фактически в 1,5—2 раза меньше. Казалось бы, в пленке оксида с толщиной, близкой к монослойной ($d(Cu_2O) = 0,427$ нм [21]), фотопотенциал не должен

возникать, ибо отсутствует сама область пространственного электрического заряда. Тем не менее, оказалось, что уже через минуту после погружения Cu-электрода в раствор надежно фиксируется положительный фотопотенциал, практически линейно нарастающий во времени (рис. 4а), что согласно [2—4, 9, 10, 22] свидетельствует о росте толщины пленки. Полученные данные объяснимы, если принять во внимание морфологические особенности начального этапа и роста фазы Cu₂O. По всей видимости, в условиях множественной нуклеации фотототклик формируется в отдельных гранулах оксидной пленки, высота которых существенно превышает ее среднюю толщину, особенно если учесть относительно небольшое количество островков Cu₂O на единице поверхности электрода (рис. 2б).

Положительный знак фотопотенциала свидетельствует, в соответствии с [8—10], о *p*-типе проводимости оксидной фазы. Такой тип проводимости обусловлен преобладанием акцепторных дефектов, роль которых могут выполнять избыточные атомы кислорода в решетке Cu₂O или имеющиеся в ней вакансии в позициях атомов меди.

Рост оксида Cu₂O, образующегося в условиях коррозии меди, подчиняется законам диффузионной кинетики, на что указывает выполнение формально-кинетического параболического закона утолщения оксидного слоя (рис. 4б). Не касаясь крайне сложного вопроса о локализации реакционной зоны и природе диффузанта, отметим наличие оксидной пленки на поверхности меди уже при $\tau_{corr} = 0$, причем в ней также фиксируется фотопотенциал $E_{ph}(0)$. Резонно полагать, что подобным образом проявляется наличие воздушно-окисной пленки на поверхности меди, не восстановленной к началу коррозионных испытаний.

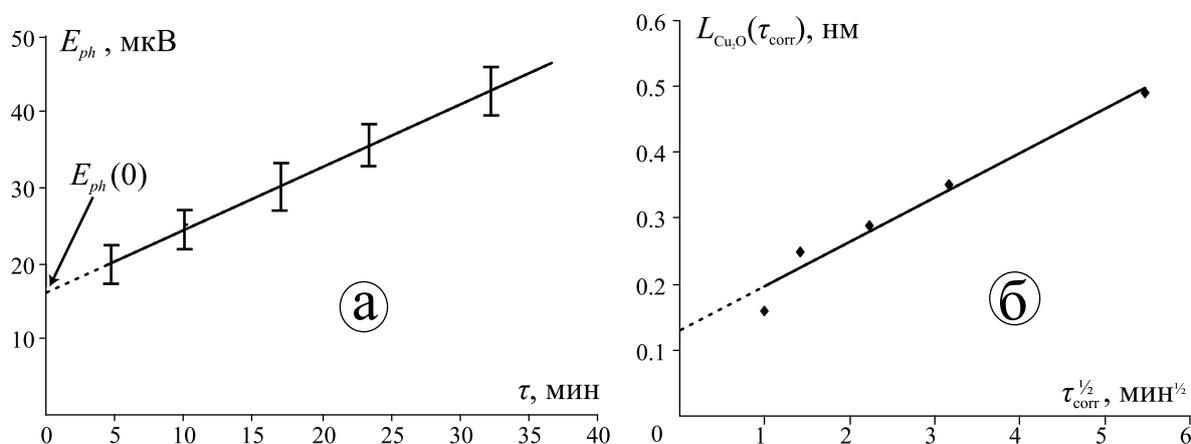


Рис. 4. Фотопотенциал (а) и средняя толщина пленки Cu₂O (б), полученные в коррозионных испытаниях Cu-электрода в деаэрированном 0,1 М КОН без предварительной катодной активации поверхности

Механизм достаточно интенсивного коррозионного взаимодействия меди с деаэрированным щелочным раствором в настоящее время неясен. Поскольку в водной среде электрохимическая коррозия может осуществляться лишь с кислородной деполаризацией, следует признать, что для ее реализации достаточно даже следов молекулярного кислорода. Тем не менее не исключена возможность и прямого химического окисления меди растворенным кислородом по (1).

Транзиенты фотопотенциала и потенциала коррозии после поляризации Cu-электрода. В отличие от предыдущих экспериментов, все опыты выполнены с катодной предполяризацией электрода и его последующей потенциостатической по-

ляризацией в широком интервале потенциалов в соответствии со схемой, приведенной на рис. 2.

а) Область потенциалов I. Поскольку анодное образование оксида Cu(I) в этой области потенциалов невозможно, а воздушно-окисная пленка восстановлена в ходе предполяризации, то достаточно длительное время после отключения тока фотопотенциал отсутствует (рис. 5а, б). Однако спустя 15—20 мин. после пребывания Cu-электрода в обесточенном состоянии начинает фиксироваться положительный фотопотенциал, величина которого увеличивается во времени. Продолжительность поляризации τ при этих потенциалах, как и значение E , не влияют на амплитуду и знак фотопотенциала, само появление которого однозначно

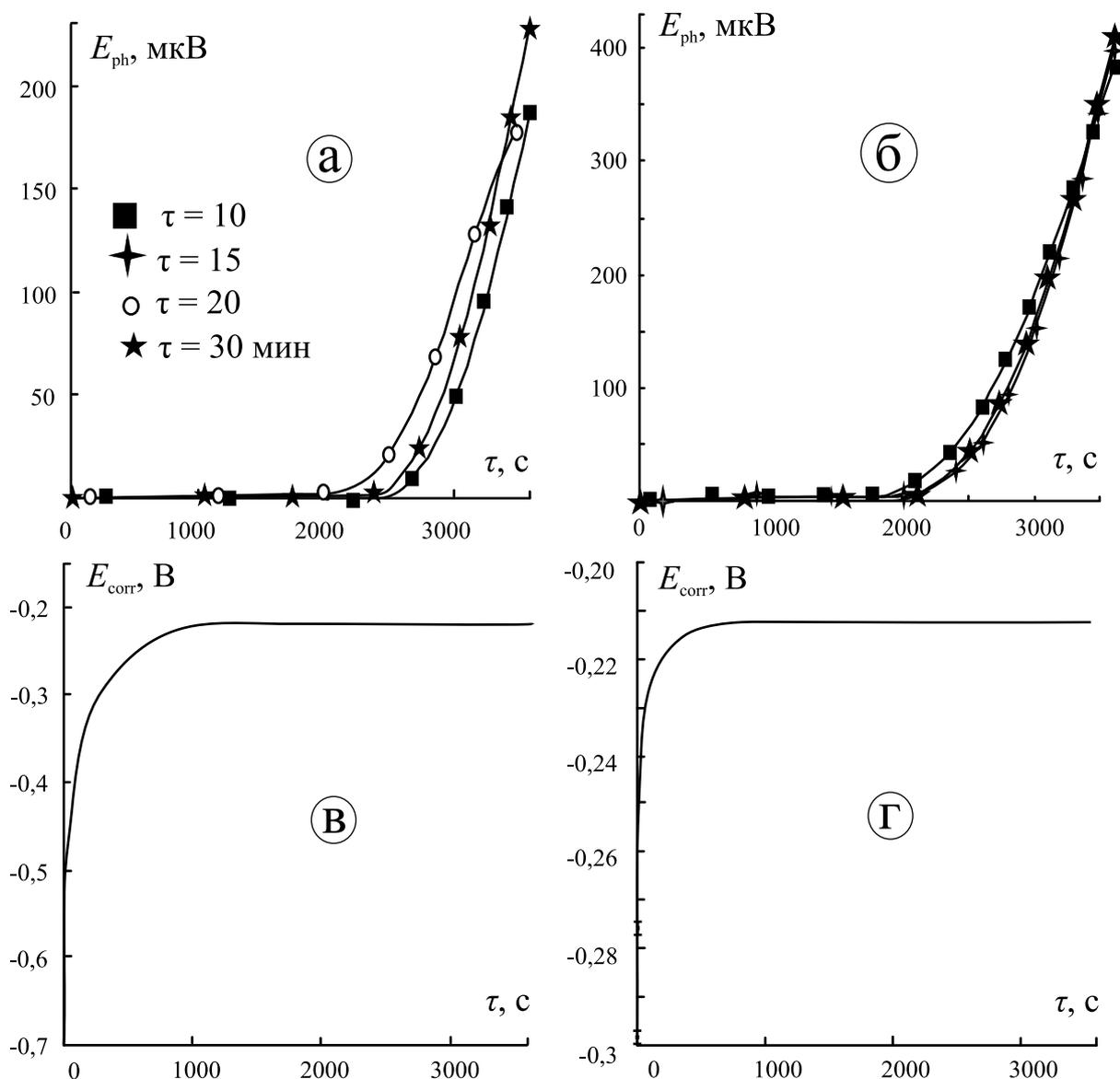


Рис. 5. Фотопотенциал (а, б) и потенциал коррозии (в, г) после завершения поляризации Cu-электрода в 0,1 М КОН при $E = -0,7$ (а, в) и $-0,3$ В (б, г); $\lambda = 400$ нм

указывает на формирование в системе полупроводникового оксида с *p*-типом проводимости. Заметим, что в аналогичных опытах с Ag-электродом фотопотенциал отсутствовал в течение нескольких часов пребывания электрода в деаэрированном растворе без поляризации [2—4]. Кроме того, полученный результат свидетельствует о том, что фоточувствительность Cu-электрода в щелочной среде связана именно с наличием оксидной фазы, а не фотостимулируемым Ox,Red-процессом на границе электрод/раствор; в противном случае фотоотклик возник бы сразу же в момент контакта электрода с раствором.

Причины возникновения оксида на поверхности медного электрода в определенной мере становятся понятны, если обратиться к данным по изменению бестокового (коррозионного) потенциала (рис. 5*б*, *г*). Видно, что вне зависимости от величины потенциала поляризации ($-0,7 \div -0,3$ В), значения E_{cor} резко смещаются в положительную область и устанавливаются на уровне около $-0,2$ В, что соответствует области потенциалов формирования Cu_2O .

Таким образом, измерение фотопотенциала может служить простым, экспрессным, неразрушающим и достаточно чувствительным *in situ* методом контроля за наличием на поверхности электрода тонкой воздушно-окисной пленки. Полученные данные показывают, что восстановление такой пленки в ходе катодной предполяризации дает определенную гарантию отсутствия оксидной фазы на поверхности меди в деаэрированной щелочной среде в течение примерно 2000 с.

Обращает внимание практически линейный рост фотопотенциала во времени, который имеет место при $E_{\text{ph}} > 15\text{—}20$ мкВ (рис. 4*а*, 5*а*). Если принять, что на катодно восстановленной поверхности меди, как и на поверхности, изначально покрытой воздушно-окисной пленкой, выполняется параболический закон роста коррозионного оксида меди, то толщина пленки должна меняться следующим образом: $L(\text{Cu}_2\text{O}) \sim \tau^{1/2}$. С другой стороны, из теории фотопотенциала в тонких полупроводниковых пленках известно [2—4], что $E_{\text{ph}} \sim L^2$. В итоге фотопотенциал, возникающий на Cu-электроде после катодной поляризации, должен быть пропорционален времени, что и наблюдается. Помимо прочего, этот факт, по-сути отражающий проявление т.н. «размерного» эффекта, позволяет считать, что ширина области пространственного заряда в оксиде Cu(I), возникающем в процессе коррозии, превышает физическую толщину оксида, в противном случае зависимости E_{ph} от τ , а значит и от $L(\text{Cu}_2\text{O})$ не было бы в принци-

пе; то же характерно и для нанопленок оксида Ag(I) [2—4]. Тем не менее, следует отметить, что результаты аналогичных измерений в системе $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}|\text{OH}^-$ качественно иные. После завершения анодного формирования оксида Ag(I) фотопотенциал, причем отрицательный, снижается со временем, отражая уменьшение толщины оксида из-за его саморастворения в щелочной среде [2—4].

Дополнительным подтверждением появления оксидной фазы на поверхности Cu-электрода в деаэрированной щелочной среде служат данные кулонометрии. В ходе поляризации при заданном потенциале фиксируется заряд $Q_a(\tau)$, отвечающий электрохимическому маршруту формирования слоя оксида Cu(I) со средней толщиной $L(\tau)$. Катодный заряд $Q_c(\tau + \tau_{\text{corr}})$, полученный после завершения регистрации фотопотенциала и смены раствора, отвечает восстановлению оксида, сформированного не только в ходе анодного окисления меди, но и при ее последующей коррозии; его средняя толщина $L(\tau + \tau_{\text{corr}})$. Полагали, что величина $L(\tau_{\text{corr}}) = L(\tau + \tau_{\text{corr}}) - L(\tau)$ характеризует среднюю толщину пленки оксида Cu(I), возникающего при коррозии меди.

Поскольку при потенциалах области I не может протекать анодное окисление меди с образованием Cu_2O , то значение $Q_a = 0$, тем не менее фиксируемый катодный заряд значителен (табл. 3). Толщина коррозионной оксидной пленки, сформированной к моменту окончания регистрации фотопотенциала, достигает 20 нм, причем не зависит от потенциала предшествующей поляризации.

б) Область потенциалов II. Поляризация меди при этих потенциалах радикально меняет ситуацию. Значения положительного фотопотенциала, фиксируемые после отключения поляризации, теперь заметно снижены (рис. 5*а*, *б*). Вместе с тем удается наблюдать влияние продолжительности анодной поляризации меди в щелочном растворе на время появления фотоотклика: чем больше τ , тем раньше возникает фотопотенциал, зачастую сразу после начала регистрации. Таким образом, уже в ходе анодной поляризации меди формируется определенное количество оксида Cu(I), также характеризуемого *p*-типом проводимости.

Потенциал коррозии меди расположен теперь гораздо положительней потенциала первого анодного максимума и отвечает области малых токов окисления меди (рис. 6*в*, *г*). Можно предполагать, что анодное образование подслоя оксида Cu(I) препятствует дальнейшему коррозионному доокислению меди (аналогичным, по сути, является действие воздушно-окисной оксидной пленки, замедляющей

Таблица 3. Результаты кулонометрического определения толщины оксидного слоя на меди

Область потенциалов	I			II				III		
	-0,7	-0,5	-0,3	-0,2	-0,17	-0,15	-0,12	0	0,1	0,2
$E, В$	-0,7	-0,5	-0,3	-0,2	-0,17	-0,15	-0,12	0	0,1	0,2
$Q_a(\tau), мКл$	0	0	0,4	1,0	1,8	1,7	2,6	5,4	67,8	16,9
$Q_c(\tau + \tau_{corr}), мКл$	9,3	9,0	9,6	6,6	3,3	5,4	8,1	9,8	36,6	23,0
$L(\tau), нм$	0	0	0,9	2,3	4,2	3,9	6,1	12,6	49,4	12,3
$L(\tau + \tau_{corr}), нм$	21,4	20,7	22,3	15,2	7,7	12,6	18,8	22,7	26,7	26,3
$L(\tau_{corr}), нм$	21,4	20,7	21,2	12,9	3,5	8,5	12,7	10,1	—	14,0

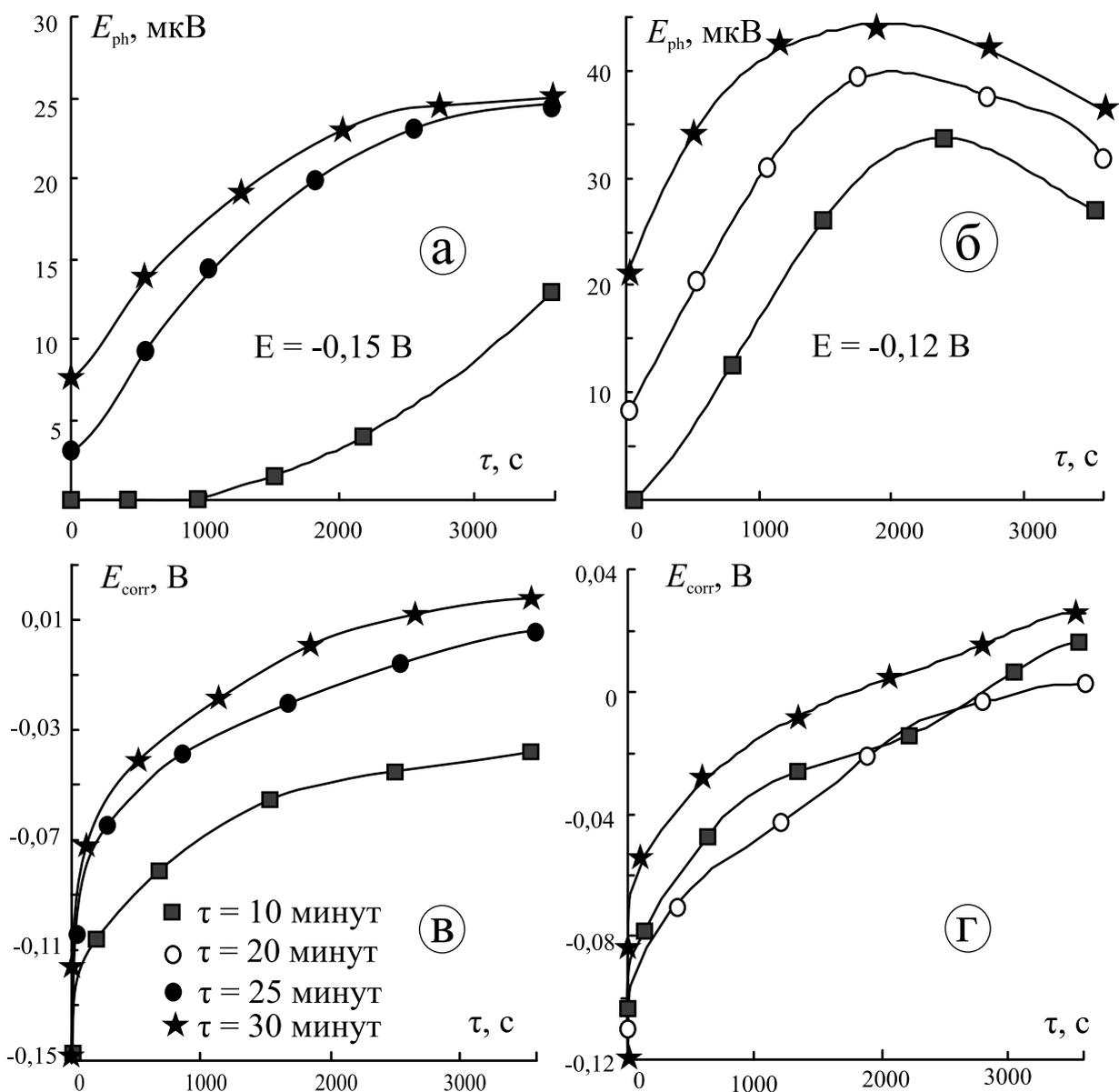


Рис. 6. Фотопотенциал (а, б) и потенциал коррозии (в, г) после завершения поляризации Cu-электрода в 0,1 М КОН при $E = -0,15$ (а, в) и $-0,12$ В (б, г); $\lambda = 400$ нм

дальнейший рост оксида Cu_2O в процессе коррозии меди), что вполне согласуется с данными кулонометрии (табл. 3), согласно которым толщина коррозионного оксида $L(\tau_{\text{corr}})$ теперь не превышает 13 нм.

Меняется и характер зависимости фотопотенциала от времени, причем проявляется интересная закономерность: с ростом E и τ наблюдается выход фотопотенциала на стационарное значение, а иногда его начальный рост даже сменяется спадом. Можно предположить, что наряду с образованием пленки определенную роль начинает играть ее химическое растворение в щелочном растворе, приводящее к снижению $L(\tau_{\text{corr}})$. Естественно, что данный процесс характерен и для экспериментов, проводимых в области потенциалов I, но на фоне гораздо более вы-

сокой амплитуды фотопотенциала он не был замечен. Теперь же, по-видимому, скорости процессов коррозионного формирования и химического растворения оксида сопоставимы, причем со временем последний начинает доминировать.

в) Область потенциалов III. Повышение потенциала поляризации до значения, отвечающего началу формирования CuO , приводит к резкому увеличению значений фотопотенциала (рис. 7а), который остается положительным.

Даже при минимальной длительности анодной поляризации 10 мин фотопотенциал надежно фиксируется уже в момент размыкания цепи, а потенциал коррозии быстро устанавливается и остается весьма положительным (рис. 7в). В этом интервале

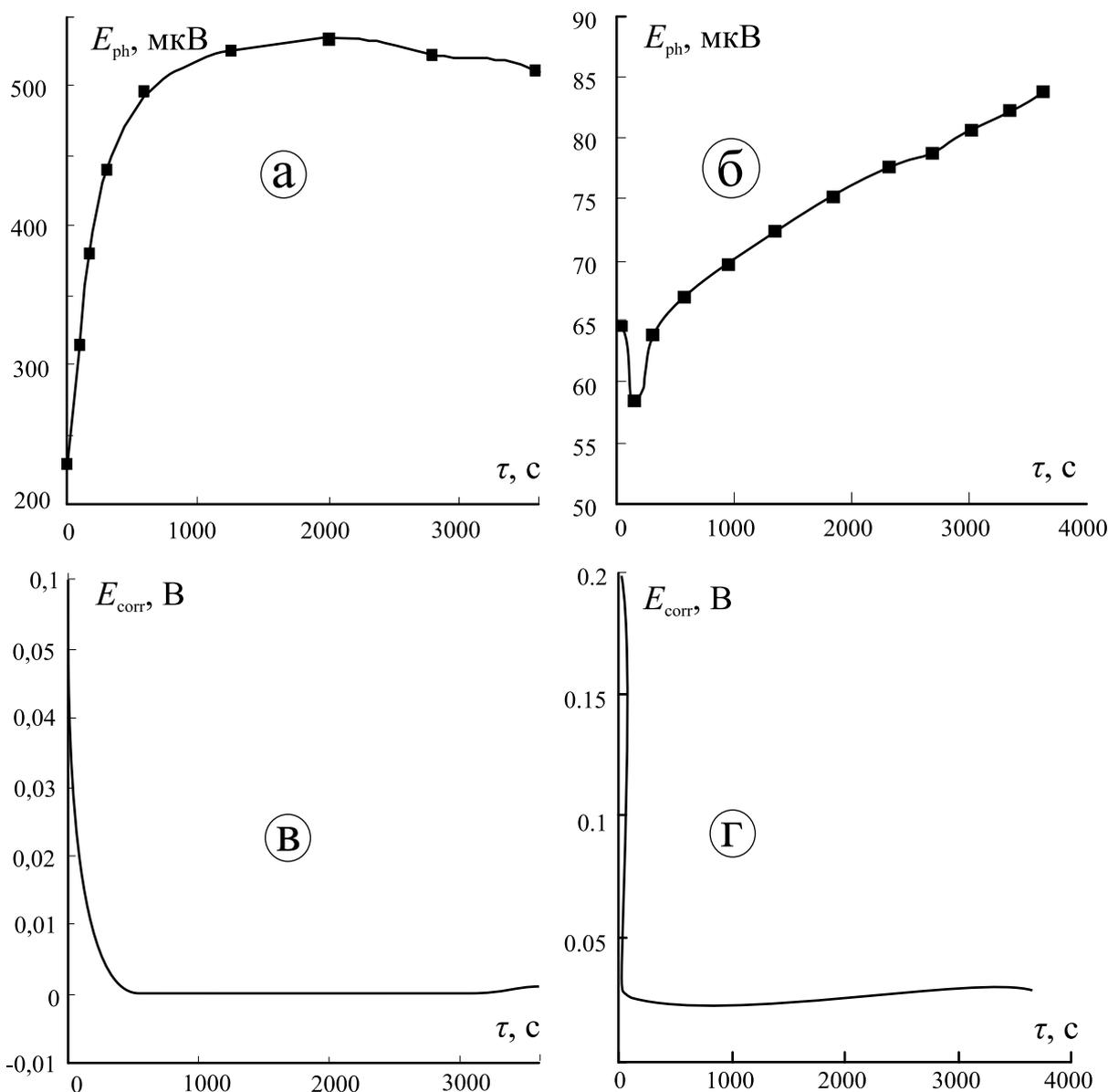


Рис. 7. Фотопотенциал (а, б) и потенциал коррозии (в, г) после завершения 10-минутной поляризации Cu-электрода в 0,1 М КОН при $E = 0,1$ (а, в) и 0,2 В (б, г); $\lambda = 400$ нм

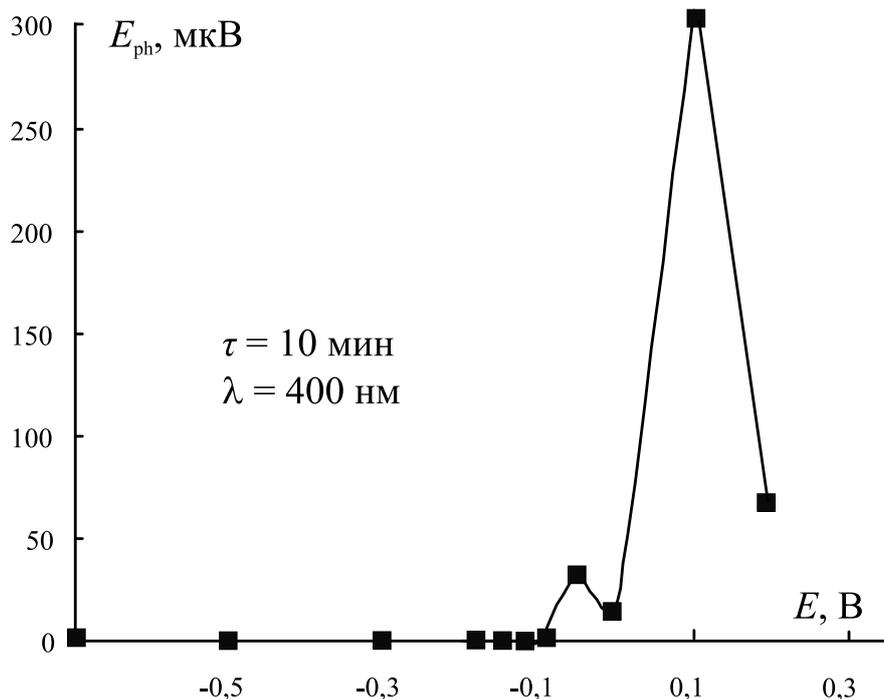


Рис. 8. Начальные значения фотопотенциала в анодной оксидной пленке, сформированной при различных потенциалах на Cu-электроде

потенциалов выход по току процесса оксидообразования уже меньше 100 % (табл. 1), из-за чего $Q_a(\tau) > Q_c(\tau + \tau_{corr})$, соответственно $L(\tau) > L(\tau + \tau_{corr})$. По всей видимости, растворение слоя оксида Cu(II) теперь доминирует над его коррозионным формированием.

Иная ситуация наблюдается при $E = 0,2$ В. Значение анодных токов, а значит и анодных зарядов теперь заметно меньше; закономерно снижается и величина фотопотенциала (рис. 7б). Поскольку в данных условиях поляризации $L(\tau + \tau_{corr})$ уже больше $L(\tau)$, то можно оценить и толщину оксида, образовавшегося в результате коррозии меди.

В этом плане особенно интересны зависимости начальных значений фотопотенциала $E_{ph}(0)$, полученных в момент размыкания цепи поляризации, от анодного потенциала (рис. 8), поскольку в данном случае фиксируется фотоотклик только от анодно выращенных оксидов меди.

Сопоставление этих результатов с рис. 2 показывает наличие четкой корреляции в ходе $i-E$ и $E_{ph}(0)-E$ зависимостей. Это свидетельствует о существовании тесной взаимосвязи между кинетикой формирования оксидных фаз меди и особенностями их структурного состояния, определяющими, в конечном итоге, величину фотопотенциала при УФ-освещении пленки.

ВЫВОДЫ

1. Медь в деаэрированном водном растворе гидроксида калия подвергается коррозионному окислению следами растворенного молекулярного кислорода с образованием Cu_2O . Предшествующее восстановление воздушно-оксидной пленки в ходе катодной поляризации ускоряет этот процесс, а предшествующее образование тонкого слоя анодного оксида Cu(I) затрудняет его.

2. Оксиды меди Cu_2O и CuO являются полупроводниками р-типа. Вне зависимости от маршрута образования (коррозия или анодное окисление) пленка оксида Cu(I) является тонкой, т.е. ее толщина не превышает ширины области пространственного заряда полупроводника.

3. Анодная поляризация в области потенциалов формирования CuO приводит к образованию достаточно толстой оксидной пленки, скорее всего представляющей смесь оксидов Cu(I) и Cu(II).

4. Между кинетикой процесса анодного окисления меди в щелочной среде и уровнем фоточувствительности возникающей оксидной фазы существует тесная взаимосвязь, проявляющаяся в синбатности $i-E$ и $E_{ph}(0)-E$ зависимостей.

Исследования поддержаны грантом РФФИ №09-03-00554а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганжа С. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. С. 298—308.
2. Кудряшов Д. А. Анодное формирование и свойства нанопленки оксида Ag(I) на поли-, монокристаллах серебра и Ag,Au-сплавах. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2008. 193 с.
3. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 6. С. 652—661.
4. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Ganzha S. // Surface and Interface Analysis. 2008. V. 40. P. 636—640.
5. Введенский А. В. Механизм и кинетика взаимодействия меди с разбавленными хлоридными растворами и обессоленной водой. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 1979. 168 с.
6. North R. F., Pryor M. J. // Corrosion science. 1970. V. 10. № 5. P. 297—311.
7. Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М., Зарцын И. Д. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 1. С. 35—39.
8. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников, М. Наука, 1983. 312 с.
9. Bard A. J., Stratmann M., Licht S. (eds) Encyclopedia of electrochemistry. V.6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry. 2002. Wiley-VCH, Weinheim. P. 51.
10. Finklea H. O. (ed) Semiconductor electrodes. 1988. Elsevier, New York. 519 p.
11. Collisi U., Strehblow H.-H. // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 284. № 4. P. 385—401.
12. Chaudhary Y. S., Argaval A., Shrivastav R. et. al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. № 29. P. 131—134.
13. Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 3. P. 315—324.
14. Pointu B., Brizaz M., Poucet P. et. al. // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 122. P.111
15. Collisi U., Strehblow H.-H. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 210. № 2. P. 213—227.
16. Камкин А. Н., Гуо Динг-Цу, Давыдов А. Д. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 1. С. 72—78.
17. Wilhelm S. M., Tanizawa Y., Chang-Yi Liu et. al. // Cog. Sci. 1982. V. 22. № 8. P. 791—805.
18. Kublanovsky V. S., Kolbasov G. Ya., Belinskii V. N. // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 415. P. 161—163
19. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 3755—3766.
20. Лукьянчиков А. Н., Грушевская С. Н., Кудряшов Д. А., Введенский А. В. Устройство для измерения фотоэлектрического потенциала. Патент на полезную модель № 55988 РФ, Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». 2006. № 24. С. 3.
21. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 2: Даффа-Меди Х46 / Редкол.: Кнунянц (гл. ред.) и др.: М.: Сов. энцикл., 1990. 671 с.
22. Kapusta S., Hackerman N. // Electrochimica Acta. 1980. V. 25. № 8. P. 1001—1006.

Ганжа Сергей Владимирович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-546; e-mail: serganzha@gmail.ru

Кухарева Наталья Владимировна — магистрант 2 курса кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546, e-mail: natalykuh@mail.ru

Грушевская Светлана Николаевна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-546; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — д.х.н., профессор, зав. кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-546; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Ganzha S. V. — post graduate student, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-546; e-mail: serganzha@gmail.ru

Kukhareva N. V. — student of the magistrates of the Department of physical chemistry, Chemical faculty, Voronezh State University, tel.: (4732) 208546, e-mail: natalykuh@mail.ru;

Grushevskaya S. N. — PhD Chem. Sci., assistant of the Department of physical chemistry, Chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Vvedenskii A. V. — grand PhD, professor, chief of the Department of physical chemistry, Chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

ТЕМПЕРАТУРА ОБРАЗОВАНИЯ НАНО-ФАЗ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

© 2010 Б. И. Кидяров

Институт физики полупроводников СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию: 01.10.2009 г.

Аннотация. Построено множество значений (K_n) относительных температур образования нано- фаз элементарных, и простых неорганических веществ из стеклообразных и аморфных фаз в широком интервале их температур плавления (T_m): $K_n = T_n/T_m = f(T_m)$. Показано, что множество K_n ограничено выпуклым четырехугольником, разделенным прямыми линиями по кристаллизационной способности этих веществ на 4 характерные треугольную, и пирамидальные подобласти.

Ключевые слова: температуры плавления, образование нано-фаз, кристаллизация аморфных неорганических веществ.

ВВЕДЕНИЕ

Нано-фазная кристаллизация элементарных и простых неорганических веществ обычно протекает в стеклообразных или аморфных материалах, как в объемных, так и в микроскопических осадках, и в пленках [1—2]. Большинство стеклообразных веществ образуется при быстром охлаждении, или закалке из расплава, в то время как часть из них можно получить только при конденсации паров на холодную подложку [2—5]. Однако многие аморфные вещества образуются при быстром химическом осаждении из растворов в определенной области температур, либо при дегидратации (химическом разложении) аморфных, или кристаллических осадков гидроокисей, карбонатов, оксалатов и других солей [6]. Отогревание (прокалка) любой аморфной или стеклообразной фазы сопровождается нано-фазной кристаллизацией в узком интервале температур, либо ударным режимом кристаллизацией при нагреве до более высоких температур [2—5]. Хотя температура нано-фазной кристаллизации (T_n) для элементарных и простых веществ в некоторой степени зависит от способа получения, состава, размерности исходной фазы и от ее реальной структуры, тем не менее согласно методам термодинамического подобия первым основным параметром, с которым необходимо сравнить T_n той, или иной конкретной фазы, является температура плавления вещества T_m [7]. Поэтому в данной работе мы построили обобщенный сопоставительный график, включающий множество относитель-

ных температур реальной нано-фазной кристаллизации в функции температур плавления разнообразных веществ ($T_n/T_m = K_n = f(T_m)$), где K_n температурный критерий нано-фазной кристаллизации).

АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

Известно, что обычно T_n несколько выше температуры стеклования или аморфизации веществ ($T_n = T_g + 10 \div 100^\circ \text{C}$) [1—6]. Исходные данные для T_n и T_m собраны из разнообразных источников [1—11]. На их основе на рис. 1 представлено обобщенное множество $\{K_n = f(T_m)\}$. Видно, что эта зависимость является нечеткой функцией от T_m , и разброс возможных значений $K_n = T_n/T_m$ для совокупности легкоплавких веществ очень велик, и составляет от 0.05 до 0.9. Тем не менее, анализ этого множества позволяет надежно выявить несколько фактов:

1) Множество точек K_n ограничено слева и сверху линиями 1—3, а снизу — линией 4, так что все множество $\{T_n/T_m - T_m\}$ образует выпуклый четырехугольник, разделенный в первом приближении по уровню K_n внутренними линиями 5—7 на 4-е подобласти: треугольную А и три пирамидальных В, С, D. С повышением температуры плавления разброс совокупности значений K_n вначале быстро возрастает до 0.9, а затем уменьшается до нижней границы, оцениваемой линией 4 — ~ 0.05 . При этом для наиболее легкоплавких инертных газов $K_n \approx 0.23$, а для наиболее тугоплавкого углерода — $K_n \approx 0.08$.

2) Эти таксоны содержат: А — легко-стеклюющиеся полимеры и неорганические вещества, образующие стекла уже при средней скорости охлаждения расплавов менее 1 °/сек; В — другие средне стеклюющиеся полимеры, неорганические вещества и элементы с ковалентной (ионно-ковалентной) связью, также образующие стекла при охлаждении расплавов; С — отдельные аморфные и стеклообразные неорганические вещества, в которых при отогреве протекает нано-фазная кристаллизация, полуметаллы, образующие аморфные пленки при конденсации на холодную подложку, отдельные металлы, образующие метглассы при большой скорости охлаждения ($>10^6$ °/сек) [4, 10—11], инертные газы, образующие стекла при конденсации на охлаждаемые жидким гелием подложки [5]; D — устойчивые аморфные металлические пленки (толщиной более 600 Å), образующиеся при напылении их на подложки при гелиевых и комнатных температурах [2—3]. В этой же области образуются квази-кристаллические металлы при электролизе из растворов, то есть при температурах вблизи комнатной [12].

3) Наиболее низкая температура нано-фазной кристаллизации полимеров T_n/T_m находится на границе областей В-С, линия 6, $K_n = 0.46$, точка из серии 1, рис. 1. Несколько ниже расположены точки K_n для полуметаллов: ~ 0.4 — 0.42 (Zn, Te), ниж-

ние точки из серии 2, рис. 1) [5]. Температурный критерий нано-фазной кристаллизации T_n/T_m для ковалентных элементов Si, Se, Ge, S₈ несколько выше 0.55, 0.62, 0.63, 0.64 соответственно (область В, верхние точки серии 2, рис. 1).

4) Значения для поливинилхлорида $K_n \approx 0.9$ T_n/T_m являются наибольшими среди полимеров (область А, верхняя точка серии 1, рис. 1) [8]. Высокое K_n наблюдается и для ряда неорганических веществ: As₂S₃ ($K_n = 0.686 \div 0.846$, верхняя точка серии 4). Узловое пересечение прямых линий 2—3 соответствует $T_n/T_m = 0.74$ для SiO₂, рис. 1.

5) Наибольшее значение K_n для объемных образцов металлов $T_n/T_m = 0.445$ наблюдается для свинца, точка серии 3 на границе областей В-С, в то время как наиболее низкая — для никеля, и железа $T_n/T_m = 0.25$, нижняя точка серии 3 в области С, рис. 1 [4, 11]. То есть, только отдельные чистые металлы способны образовывать стекла, аморфные фазы и проявлять нано-фазную кристаллизацию в области «С».

6) Значительная часть аморфных неорганических оксидов, образующихся при дегидратации гидроокисей, или при химическом разложении аморфных, или кристаллических осадков претерпевает нано-фазную кристаллизацию в области С при нагреве этих фаз до начала температуры их рекристаллизации, точки серии 4, рис. 1 [6].

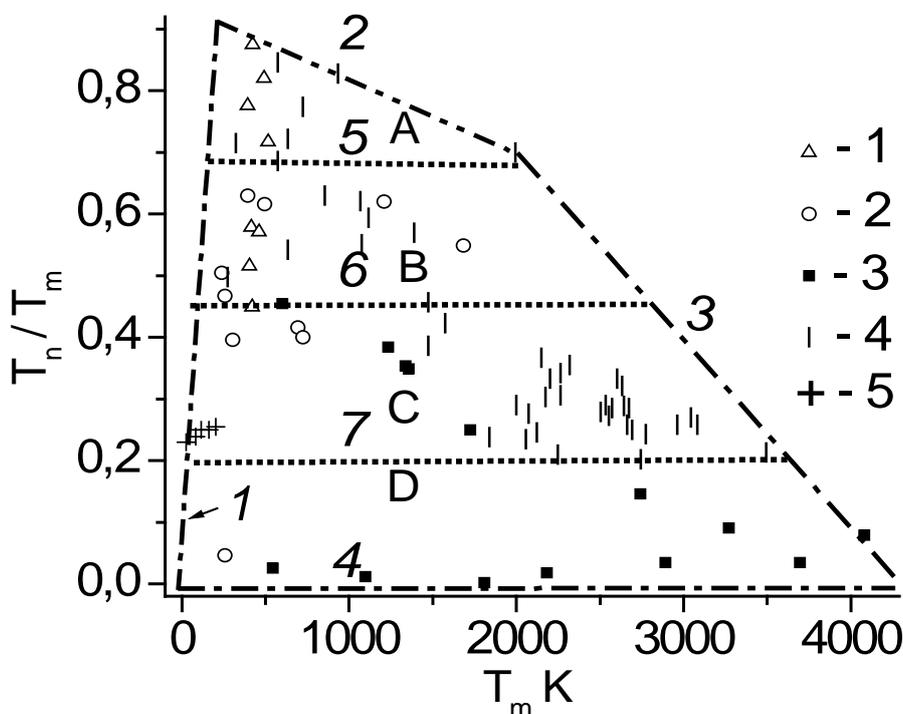


Рис. 1. Относительная температура нано-фазной кристаллизации ($K_n = T_n/T_m$) при различных температурах плавления веществ (T_m). 1 — полимеры, 2 — элементы с ковалентной связью, полупроводники, полуметаллы, 3 — металлы, 4 — бинарные неорганические соединения, 5 — сжиженные инертные газы

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как и температурный критерий стеклообразования $K_g = T_g/T_m$, критерий $K_n = F(T_m)$ принадлежит к классу нечетких, недоопределенных функций, имеющих в области определения аргумента T_m некоторый интервал допустимых значений, рис. 1. Это обусловлено зависимостью кинетики нано-фазной кристаллизации от большого числа различных факторов, из которых температура плавления является лишь одними из существенных факторов. Тем не менее множество $K_n = F(T_m)$ имеет вполне определенные границы, а выявление его реальной такономии полезно для установления специфики механизмов нано-фазной кристаллизации различных неорганических и органических веществ.

Таким образом, впервые дана обобщенная такономия различных веществ по температурному критерию нано-фазной кристаллизации из аморфной и стеклообразно-жидкой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 230 с.
2. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
3. Gutzow I., Avramov I. // Thin Solid Films. 1981. V. 85. № 2. P. 203—221.
4. Дэвис Г.А. // Быстро-закаленные металлы. Сб. науч. тр. Ред. Б. Кантор. М.: Металлургия. 1983. С. 11—30.
5. Kouchi A., Kuroda T. // Japan J. Appl. Phys. 1990. V. 29. P. L807—L808.
6. Чальй В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова Думка, 1972. 158 с.
7. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. с.
8. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова Думка, 1971. 536 с.
9. Кузьменко В.М., Мельников В.И. Кинетика изотермической кристаллизации аморфных пленок чистых металлов // Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации: Сб. научн. Трудов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С. 111—116.
10. Байков А.П., Иванченко В.А., Моторин В.И. и др. Условия формирования, получения и некоторые свойства однокомпонентных металлических стекол // Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации: Сб. научн. Трудов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С. 139—142.
11. Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М.: Металлургия, 1991. 158 с.

Кидяров Борис Иванович — к.ф.-м.н., с.н.с., Институт физики полупроводников СО РАН; тел.: (383) 3333266; e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Kidjarov B. I. — PhD in Physics and Mathematics, scientific worker, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS; tel.: (383) 3333266; e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.3$) ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2010 Нгуен Ань Тьен¹, В. О. Миттова², И. Я. Миттова³, Динь Ван Так³

¹ Хошиминский государственный педагогический университет, Хошимин, Вьетнам

² Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко, Воронеж, Россия

³ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Аннотация. Методом соосаждения катионов La^{3+} , $\text{Sr}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$ и Fe^{3+} водным раствором аммиака и карбоната натрия осуществлен синтез нанопорошков ферритов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3$). Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального микроанализа. Размер частиц полученных порошков после отжига при 950°C в течение 1 ч не превышает 70 нм.

Ключевые слова: золь-гель метод, нанопорошки, ферриты, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3$).

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время одним из ведущих направлений в современном материаловедении стал синтез нанокристаллов с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе. Замещая в LaFeO_3 ионы La^{3+} на Sr^{2+} и Ca^{2+} можно менять магнитные и другие свойства LaFeO_3 и получать материалы с заданными параметрами [1]. Твердые растворы на основе ортоферрита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам. Материалы на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ при высоких температурах обладают кислородной проницаемостью и высокой электрической проводимостью [2, 3]. Они также могут использоваться в качестве катализаторов для процессов газоочистки [4]. Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ благодаря своим магнитным свойствам широко используются в различных областях: для хранения информации, в вычислительной, высокочастотной и импульсной технике, нанoeлектронике, постоянных магнитах и. т. д. [5].

Наиболее распространенным способом синтеза ортоферритов является твердофазный. Однако для реализации этого метода требуются высокие температуры синтеза, при этом получаются частицы с большими размерами и ограниченной степенью однородности [6].

В последние годы золь-гель метод синтеза нанокристаллов привлек к себе внимание благодаря низкой температуре синтеза и высокой однородности частиц по размерам. Этот метод довольно прост и не требует никакой сложной дорогостоя-

щей аппаратуры. Согласно литературным данным, золь-гель метод не использовался для получения нанокристаллов этого соединения [7—8].

Цель настоящей работы — синтез и исследование фазового состава, размера и морфологии нанокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1; 0.2; 0.3$), полученных золь-гель методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошки получали методом совместного осаждения катионов La^{3+} , $\text{Sr}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$ и Fe^{3+} водным раствором аммиака и карбоната натрия в кипящей воде, описанным в работе [9]. В качестве исходных веществ использовали разбавленные водные растворы хлоридов лантана и кальция, нитратов стронция и железа (III) (все «х.ч»). Растворы с массовым соотношением $\text{La} : \text{Sr}(\text{Ca}) : \text{Fe} = (1-x) : x : 1$; $x = 0.1; 0.2; 0.3$ смешивали непосредственно перед осаждением. В качестве осадителей применяли водные растворы аммиака и карбоната натрия (все «ч.д.а»).

Конечный продукт (порошок) получали путем термообработки обезвоженного осадка на воздухе от комнатной температуры до 950°C в течение 1 ч.

Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр ДРОН-4, CoK_α -излучение) с точностью 1% от межплоскостных расстояний.

Элементный состав контролировали методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА — INCA Energy — 250).

Размер и морфология частиц исследованы по данным высоковольтной просвечивающей элек-

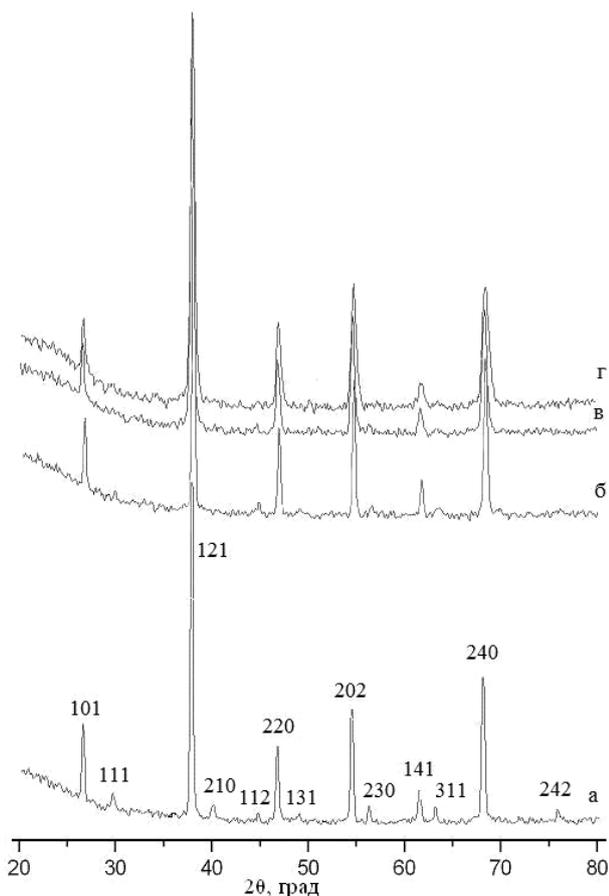


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч: LaFeO_3 (а); $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ (б); $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ (в); $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ (г)

тронной микроскопии на электронном микроскопе ЭМВ-100 БР. Для этого исследуемый материал подвергали УЗ-диспергированию в воде, а диспергированный порошок наносили на углеродную подложку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 1 и 2), образцы ферритов предполагаемых составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3$), отожженных при 950°C в течение 1 ч, являются однофазными продуктами и имеют орторомбическую структуру, межплоскостные расстояния которых отличаются лишь незначительно от эталонных значений дифрактограммы для ортоферрита лантана — LaFeO_3 . Кроме того, в соответствии с данными дифрактограмм, фазы La_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Sr}(\text{Ca})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Ca})\text{O}$, LaOCl , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ в образцах отсутствуют, хотя исследуемые образцы ортоферрита лантана легировались стронцием (кальцием). Результаты локального рентгеноспек-

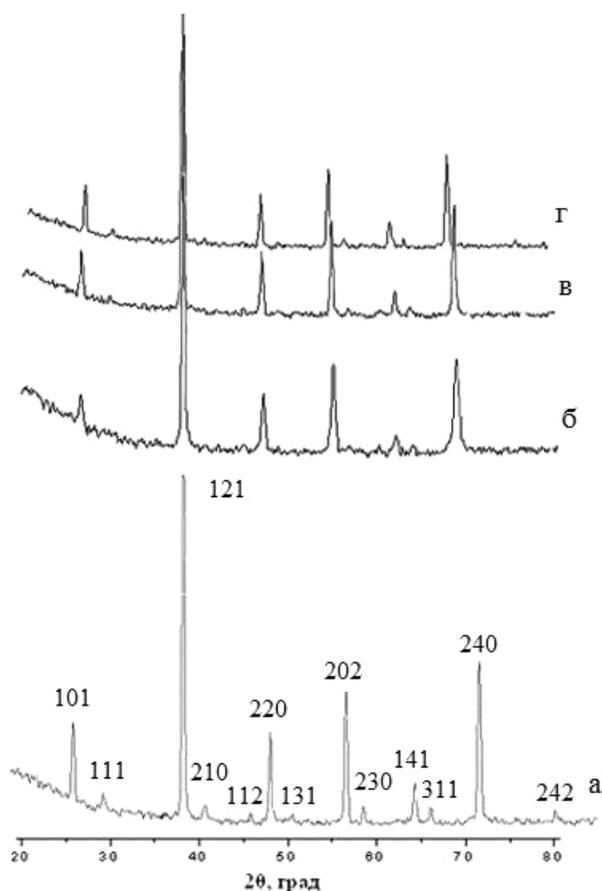


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч: LaFeO_3 (а); $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ (б); $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ (в); $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$ (г)

трального микроанализа, представленные в табл. 1 и 2, подтверждают присутствие стронция и кальция в этих образцах.

Основные пики (101), (111), (121), (210), (112), (220), (131), (202), (230), (141), (240) и (242) соответствуют значениям межплоскостных расстояний 3.917, 3.506, 2.771, 2.601, 2.368, 2.265, 2.176, 1.965, 1.906, 1.755, 1.604 и 1.389 для орторомбической структуры LaFeO_3 (номер карты 37-1493).

Из табл. 1 и 2 следует, что реальные значения x для каждого элемента практически соответствуют его составу в стехиометрической формуле. Некоторое отклонение состава от стехиометрии объясняется тем, что загрязнения по углероду и хлору могут быть завышены в методе ЛРСМА от адсорбированных газообразных примесей из воздуха.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии обнаружено (рис. 3), что, независимо от значений x , размер частиц $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ после отжига при 950°C в течение 1 ч не превышает 70 нм.

Таблица 1. Результаты ЛРСМА образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч.

Предполагаемый состав образцов	Элементный состав (%) (весовой %)									Реальный состав образцов
	La		Sr		Fe		O		Прочие (Cl, C)	
	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп		
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$	52.61	52.09 ± 0.55	3.68	3.31 ± 0.50	23.50	22.86 ± 0.83	20.21	21.18 ± 1.05	0.96 ± 0.05	$\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,09}\text{Fe}_{0,98}\text{O}_3$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$	47.79	46.89 ± 0.93	7.53	7.11 ± 0.53	24.02	23.81 ± 0.43	20.66	21.06 ± 0.63	1.13 ± 0.08	$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,19}\text{Fe}_{0,98}\text{O}_3$
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$	42.76	42.68 ± 0.37	11.56	10.92 ± 0.71	24.56	23.65 ± 0.95	21.12	21.60 ± 0.53	1.15 ± 0.06	$\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,28}\text{Fe}_{0,95}\text{O}_3$

Таблица 2. Результаты ЛРСМА образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч.

Предполагаемый состав образцов	Элементный состав (%) (весовой %)									Реальный состав образцов
	La		Ca		Fe		O		Прочие (Cl, C)	
	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп		
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$	53.68	53.49 ± 0.46	1.72	1.57 ± 0.23	23.98	23.38 ± 0.75	20.61	21.08 ± 0.64	0.48 ± 0.02	$\text{La}_{0,89}\text{Ca}_{0,09}\text{Fe}_{0,99}\text{O}_3$
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_3$	49.83	48.36 ± 1.52	3.59	3.25 ± 0.45	25.04	24.77 ± 0.50	21.54	22.56 ± 1.35	1.06 ± 0.06	$\text{La}_{0,79}\text{Ca}_{0,18}\text{Fe}_{0,97}\text{O}_3$
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{FeO}_3$	45.63	45.60 ± 0.34	5.64	5.14 ± 0.65	26.21	25.40 ± 0.95	22.52	23.03 ± 0.67	0.93 ± 0.04	$\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,29}\text{Fe}_{0,96}\text{O}_3$

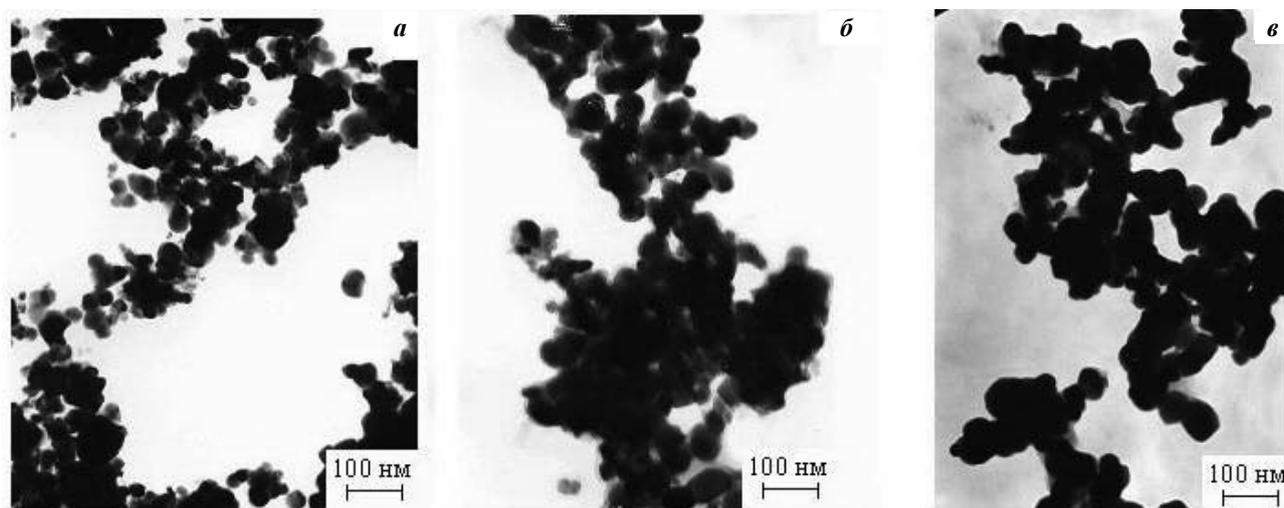


Рис. 3. Микрофотографии (ЭМВ-100 БР) порошков $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч: $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$ (а); $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (б); $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ (в)

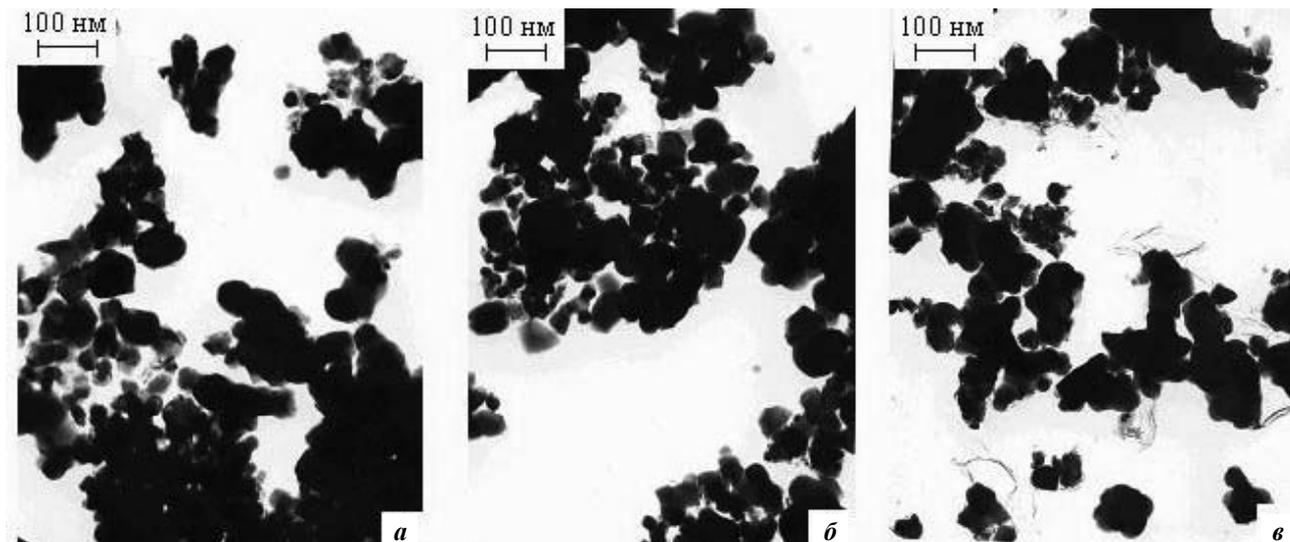


Рис. 4. Микрофотографии (ЭМВ-100 БР) порошков $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч: $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ (а); $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ (б); $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$ (в)

Наночастицы кристаллов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ попадают в диапазон размеров 20—60 нм, с увеличением значений размеров частиц распределение частиц по размерам медленно уменьшается, при этом частицы имеют разные формы: приблизительно сферическую, сферическую со слабо выраженной огранкой, вытянутую. Большая однородность частиц кристаллов (около 60 %) при размере от 40 до 50 нм наблюдается для феррита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$; для меньших и больших значений размеров наблюдается относительно равномерное распределение частиц по размерам, в этом случае частицы также имеют сферическую форму со слабо выраженной огранкой. Более 30 % числа частиц порошков $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ имеют размер 40—50 нм; для меньших и крупных кристаллов гистограмма распределения частиц спадает, порошки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ содержат частицы сферической и вытянутой формы. Независимо от значений x , некоторые частицы образуют сростки по граням.

С ростом содержания стронция размер полученных нанопорошков увеличивается. Это может объясняться тем, что радиус иона стронция больше, чем радиус лантана ($r(\text{Sr}^{2+}) = 0.120$ нм; $r(\text{La}^{3+}) = 0.104$ нм) [10].

Методом просвечивающей электронной микроскопии «ЭМВ-100БР» показано, что, независимо от значений x , после отжига при 950°C в течение 1 ч. получают отдельные нанопорошки и агломераты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$, сильно отличающиеся по размерам (рис. 4); можно говорить о двух-трех видах агломератов: мелких, приблизительно сфе-

рической формы — порядка 20—30 нм, средних, размером 40—60 нм, и крупных, приблизительно сферической формы со слабо выраженной огранкой, и вытянутой формы — от 60 до 70 нм.

Во всех случаях около 40 % частиц имеют размер от 40 до 50 нм, для больших и меньших значений размеров частиц распределение частиц по размерам спадает, причем при $x = 0.1$ это уменьшение происходит резко.

Отметим, что, независимо от значений x и типа легирующей добавки (стронций или кальций), наночастицы кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ соединены между собой с образованием агломератов, характерных для порошков, полученных золь-гель методом.

Таким образом, дегидратацией и декарбонизацией совместно осажденных гидроксидов лантана, железа (III) и карбонатов лантана, стронция (кальция) получены нанопорошки $\text{La}(\text{Y})_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.3$). Полученные предложенным методом порошки ферритов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ после отжига при 950°C в течение 1 ч. имеют размер частиц не выше 70 нм. Для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ наблюдается более равномерное распределение частиц по размеру, и размер их меньше, чем у $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$. Независимо от значений x и типа легирующей добавки получают отдельные наночастицы и агломераты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$, сильно отличающиеся по своим формам от приблизительно сферической.

За помощь в проведении данного исследования авторы выражают благодарность кандидату физико-математических наук, старшему научно-

му сотруднику НИЛЭММиЭ Воронежского государственного технического университета Солдатенко Сергею Анатольевичу, сотрудникам центра коллективного пользования Воронежского государственного университета кандидату технических наук Агапову Борису Львовичу и ведущему инженеру Румянцевой Нине Анатольевне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белова К. П. Ферромагнетизм: [Сборник статей] / под ред. К. П. Белова и Ю. Д. Третьякова. М.: Изд-во МГУ, 1975. 206 с.
2. J. Mizuzaki, T. Sasamoto, W. R. Cannon, and H. K. Bowen // J. Am. Ceram. Soc. 1983. V. 66, №. 4. P. 247—252.
3. J. E. ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester, and H. Verweij // Solid State Ionics. 1995. V. 81. P. 97—109.
4. Исупова Л. А., Яковлева И. С., Аликина Г. М., Рогов В. А., Садыков В. А. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 773—779.

5. Белов К.П. Редкоземельные ферромагнетики и антиферромагнетики / К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин и др. М.: Наука, 1965. 318 с.

6. Gilleo M. A. Ferromagnetic materials: A handbook of the properties of magnetically ordered substances; wohlfarth, E. P., Ed.; North-Holland, Amsterdam, 1980; V. 2, Chapter 1.

7. Kakihana M. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1996.

8. Методы получения наноразмерных материалов: Курс лекций. Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2007. 77 с.

9. Нгуен Ань Тьен. Синтез, структура и свойства нанопорошков $\text{La}(\text{Y})_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3$) // Дисс. на соискание ученой степени к.х.н. — Воронеж. госуниверситет.: 2009. 153 с.

10. Г. Реми. Курс неорганической химии. Т.2. Перевод с немецкого XI издания канд. хим. наук. А.И. Григорьева, А.Г. Рыкова, Н.С. Смирновой / Под ред. Чл.-корр. АН СССР А.В. Новоселовой, изд-во «Мир». М.: 1966. 837 с.

Нгуен Ань Тьен — к.х.н., преподаватель кафедры физической химии химического факультета Хошиминского государственного педагогического университета, Хошимин, Вьетнам; e-mail: anhtien0601@rambler.ru

Миттова Валентина Олеговна — к.б.н., ассистент кафедры биохимии, Воронежская государственная медицинская академии им. Н. Н. Бурденко; e-mail: vmittova@mail.ru

Динь Ван Так — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета, Воронежский государственный университет; email: dinhvantac@yandex.ru

Миттова Ирина Яковлевна — д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета; тел./факс (4732) 208-459, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Nguyen Anh Tien — PhD, Physical Chemistry Department, Ho Chi Minh City University of Pedagogy, Ho Chi Minh City, Vietnam

Mittova V. O. — Ph.D., Biochemistry Department, Voronezh Medical Academy, Voronezh; email: vmittova@mail.ru

Dinh Van Tac — Ph.D. student of Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; email: dinhvantac@yandex.ru

Mittova I. Ya. — grand PhD, professor, doctor of chemical sciences, Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh City, Russia; email: inorg@chem.vsu.ru

ВЗАИМОПРОНИКНОВЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ И ИХ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ НАПЫЛЕНИИ

© 2010 С. Н. Салтыков, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 01.02.2010 г.

Аннотация. Изучен фазовый состав одно- и двухкомпонентных пленок системы «железо-медь» на кремниевой подложке. Получено и сопоставлено распределение концентраций элементов по глубине двухслойных пленок двух типов: тонкий слой меди на поверхности железной пленки и тонкий слой железа на поверхности медной. Выявлено развитие диффузии атомов железа из нижнего слоя в верхний с вытеснением атомов меди.

Ключевые слова: железо, медь, пленка, структура.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение металлических материалов в состоянии тонких пленок [1], глубокий фундаментальный аспект их физико-химических характеристик [2] и многообразие способов получения [3] диктуют необходимость изучения в каждом конкретном случае. Так, модификация поверхностного слоя стальных объектов путем введения легирующего металла позволяет получить покрытия, обладающие комплексом особых свойств [4]. Например, легирование низкоуглеродистой стали медью позволяет получить уникальное сочетание высокой прочности и ударной вязкости [5]. Исследованию особенностей строения железных и медных наноматериалов посвящено большое количество работ. Так, в [6, 7] рассматриваются особенности фазового состава системы Fe-C при добавлении меди. Авторы [8—11] исследовали структурные особенности тонких пленок меди и железа. В тонких покрытиях фактором, определяющим такие свойства, являются состав и структура переходной области между металлами подложки и покрытия. Именно поэтому изучение взаимодействия железа и меди в тонкопленочном состоянии представляет не только научный, но и практический интерес. Целью настоящей работы явилось исследование взаимопроникновения железа и меди в тонких двухслойных пленках при послойном напылении и отжиге, а также структурные особенности их строения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Двухслойные тонкие пленки получали магнетронным напылением железа и меди на плоскость

монокристаллического кремния (100) в вакууме, режимы нанесения и фотонного отжига которых описаны ранее [12]. Для эксперимента получали двухслойные пленки двух видов путем напыления на кремний: I — слоя железа (240 нм), а на него слоя меди (60 нм), II — слоя меди (240 нм), а на него слоя железа (40 нм), обозначенные в работе как: Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм) и Si/Cu (240 нм)/Fe (40 нм) соответственно. Изучали строение образцов до и после фотонного отжига. Структуру пленок исследовали методом рентгено-фазового анализа (РФА, дифрактометр ARL X'TRA, медное излучение, $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$) с анализом результатов на основе базы данных ICDD [13]. Скол пленки изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, прибор JSM-6380 LV), а распределение элементов по глубине пленки — неразрушающим методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) на пучках протонов и однозарядных ионов гелия — 4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ПЛЕНКИ Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм)

Результаты РФА свидетельствуют (рис. 1 кривая 1), что на дифрактограммах пленок без фотонного отжига рефлексы меди в собственной фазе не обнаруживаются, хотя на РЭМ-изображении скола (рис. 2а) граница тонкого слоя меди видна отчетливо. Это означает, что состояние меди на поверхности железа близко к аморфному. Имеется слабый рефлекс, отвечающий ОЦК-решетке α -железа, а

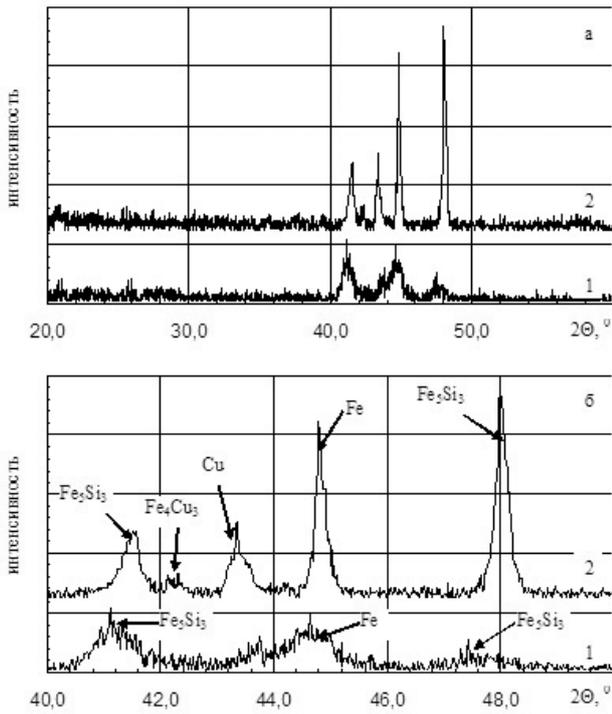


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ее фрагмент (б) пленки Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм) до (1) и после (2) фотонного отжига

также рефлекс, соответствующий силициду железа состава Fe_3Si_3 . Характерно, что в пленке чистого железа рефлексы силицида полностью отсутствуют [15], то есть его формирование развивается только в ходе напыления меди, что связано с разогревом железной подложки. Результаты распределения элементов по глубине пленки показали (рис. 3а), что на ее поверхности присутствует только медь, а железо отсутствует полностью. То есть при напылении меди на железо процесс «вбивания» атомов меди вглубь не происходит. На глубине порядка 60 нм количество меди становится равным нулю, а железа — максимальным. Характерно, что

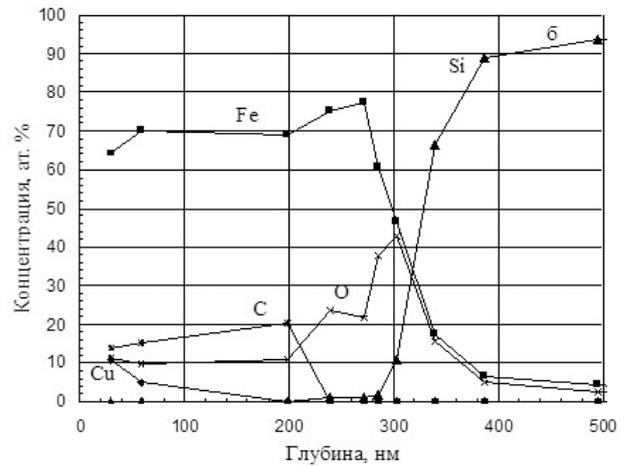
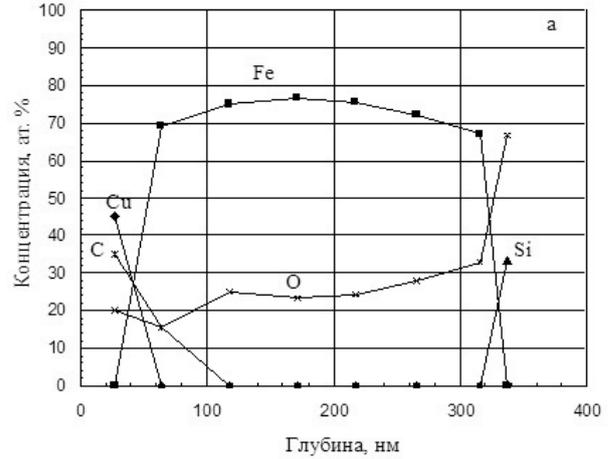
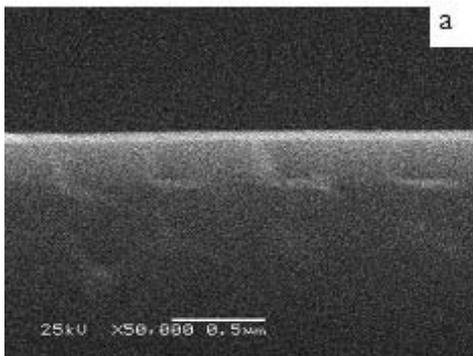


Рис. 3. Распределение элементов по глубине пленки Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

концентрации и железа, и меди изменяются скачкообразно (рис. 3а), что свидетельствует о резкой границе между слоями металлов и дополнительно подтверждено результатами РЭМ (рис. 2а). Другими словами, толщина «переходной» зоны между металлами в условиях нашего эксперимента неразличима.

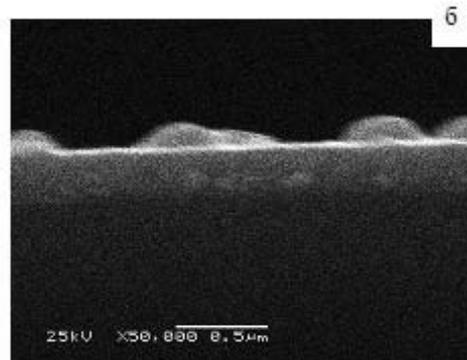


Рис. 2. Электронные микрофотографии скола пленки Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

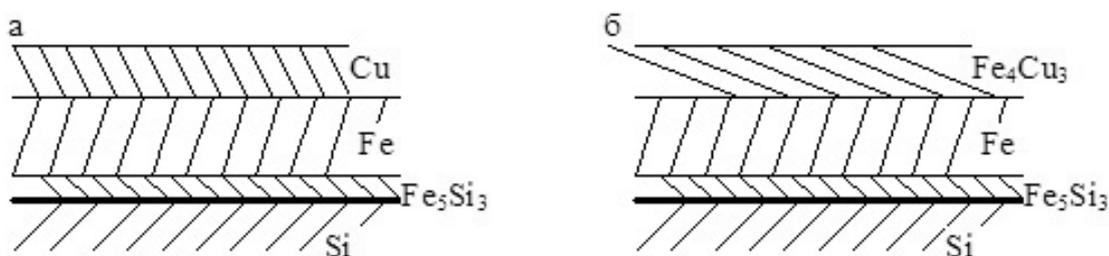


Рис. 4. Схема строения пленки Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

Фотонный отжиг пленки приводит к существенным изменениям распределения элементов по ее глубине. Видно (рис. 3б), что на поверхности пленки имеется железо, которое до отжига находилось под слоем меди. Присутствие меди отмечается до глубины 60 нм, что коррелирует с исходной толщиной медного слоя. Количество железа остается практически неизменным до глубины порядка 200 нм от поверхности. Дифрактограмма пленки после отжига (рис. 1 кривая 2) содержит те же рефлексы, что и до отжига, но их интенсивность существенно возрастает. По-прежнему сохраняется силицид железа и протекает кристаллизация железа в ОЦК-решетку. Однако дополнительно появляется слабый рефлекс, отвечающий химическому соединению Fe_4Cu_3 , и рефлекс меди. Таким образом, можно полагать, что в ходе отжига пленки происходит диффузия железа через тонкий слой меди, вытеснение ее атомами железа и образование новой фазы.

Известно [2], что рост металлической пленки на металлической поверхности можно отнести к механизму Франка и Ван дер Мерве, а на кремниевой — к механизму Странского-Крастанова. Расчет параметра несоответствия (f_0) [2], определяющего знак деформации на основе данных о параметрах решетки [13] и исходя из того, что слой железа является подложкой для меди, приводит к значению $f_0 \approx -0,26$. Отрицательное значение свидетельствует, что при напылении меди и последующем отжиге происходит деформационное растяжение пленки. С другой стороны, нижний слой железа формируется на кремниевой подложке и для такой пленки $f_0 \approx +0,47$, что свидетельствует, наоборот, о сжатии железной пленки при отжиге. Таким образом, в ходе отжига двухслойной пленки возможна ее деформация как в сторону сжатия (слой железа на кремнии), так и в сторону растяжения (слой меди на железе). Схематично процессы, протекающие в такой двухслойной пленке, можно представить следующим образом (рис. 4). Напыление меди на

исходный слой железа сопровождается появлением резкой границы между слоями без взаимной диффузии этих элементов друг в друга с формированием силицида железа в объеме пленки (рис. 4а). Фотонный отжиг пленки приводит к интенсификации силицидообразования, а также к вытеснению атомов меди атомами железа и формированию соединения Fe_4Cu_3 вместо слоя меди (рис. 4б).

ПЛЕНКИ Si/Cu (240 нм)/Fe (40 нм)

Результаты РФА пленок до отжига показывают (рис. 5 кривая 1), что рефлексы железа отсутствуют, а имеется слабый рефлекс меди и соединения $Cu_{0,8}Fe_{0,2}$. Соотнесение этих данных с результатами РОР (рис. 6а) свидетельствует, что на поверхности пленки имеется только железо, являющееся ее верхним слоем, а медь полностью отсутствует. Граница между слоями является четкой, как по данным РОР, так и по результатам РЭМ (рис. 7а),

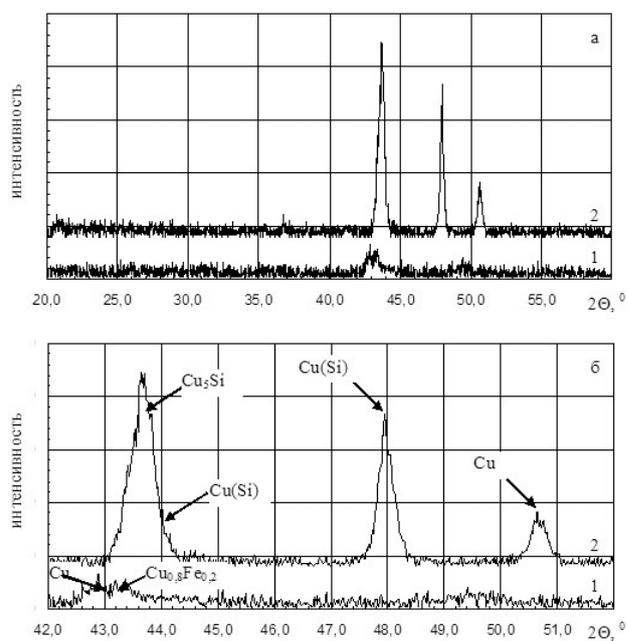


Рис. 5. Дифрактограммы (а) и ее фрагмент (б) пленки Si/Cu (240 нм)/Fe (40 нм) до (1) и после (2) фотонного отжига

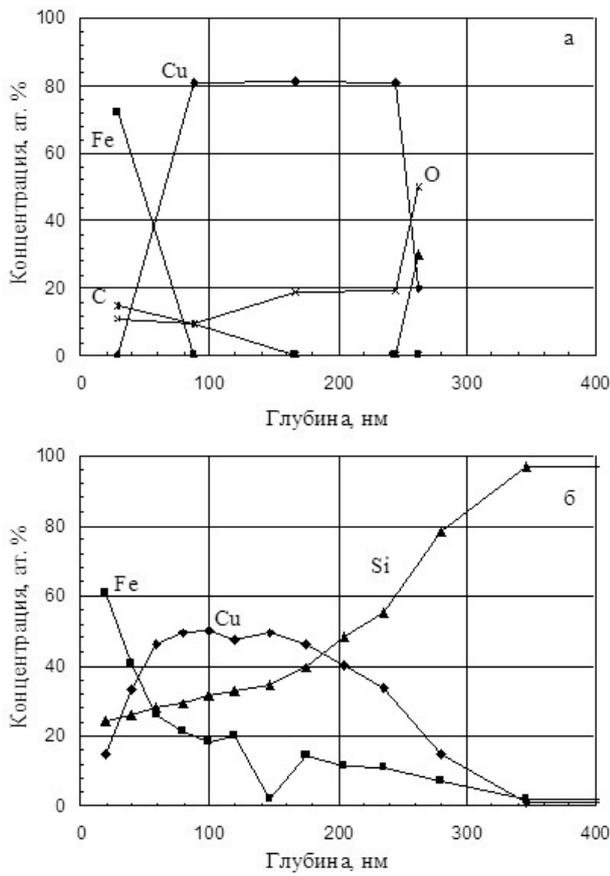


Рис. 6. Распределение элементов по глубине пленки Si/Cu (240 нм)/Fe (60 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

то есть в ходе напыления железа на медный слой химическое соединение $Cu_{0,8}Fe_{0,2}$ формируется в тонкой переходной области, что объясняет слабый рефлекс на дифрактограмме.

Фотонный отжиг пленки изменяет как дифракционную картину (рис. 5 кривая 2), так и результаты РОР (рис. 6б). В отожженной пленке кроме фазы меди обнаруживается рефлекс ее силицида Cu_3Si ,

а также твердого раствора кремния в меди. Какие-либо фазы железа не обнаружены. Следует отметить, что интенсивность рефлекса Cu_3Si значительно выше, чем Fe_5Si_3 в предыдущем случае (рис. 3б). Такой результат представляется вполне закономерным, если принять во внимание, что вероятность образования силицидов в системе Cu-Si выше, чем в системе Fe-Si, также как и образование твердого раствора кремния в меди, что следует из термодинамического описания этих систем [16]. Что касается распределения элементов по глубине пленки (рис. 6б), то в отличие от предыдущего случая на поверхности сохраняется преобладание железа, а также появляется некоторое количество меди. Параметр несоответствия f_0 , рассчитанный для меди на кремнии и для железа на меди, составляет +0,33 и +0,21 соответственно, поэтому в ходе отжига развивается только сжатие пленки. Характерно, что кремний обнаруживается практически по всей глубине пленки, начиная уже от поверхности, что также подтверждает процессы и силицидообразования, и растворения кремния в решетке меди. Отсутствие рефлексов железа свидетельствует о растворении железа в решетке меди, поскольку его содержание равномерно уменьшается по всей глубине пленки.

Схематично фазовые превращения в пленках можно представить следующим образом (рис. 8). Напыление железа на медную подложку приводит к образованию соединения $Cu_{0,8}Fe_{0,2}$ в тонкой переходной области. После отжига образуется силицид меди и протекает растворение кремния в меди, а также диффузия железа в медь с сохранением решетки последней.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в однослойной пленке железа процесс силицидообразования протекает только в ходе ее фотонного отжига, тогда как в однослойной

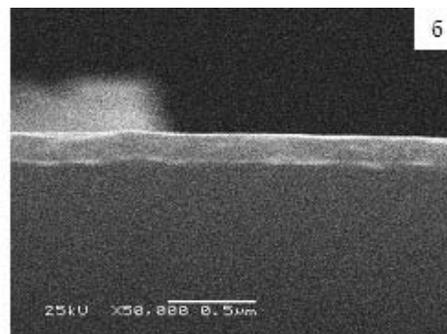
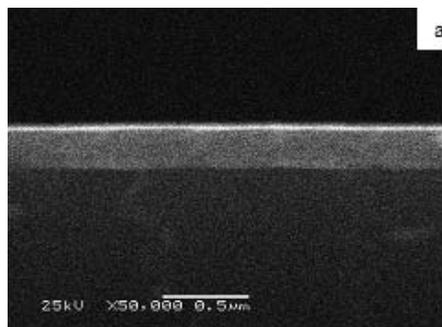


Рис. 7. Электронные микрофотографии скола пленки Si/Cu (240 нм)/Fe (40 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

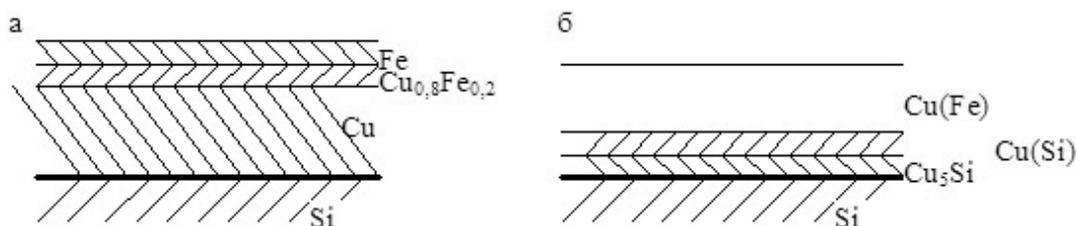


Рис. 8. Схема строения пленки Si/Cu(240 нм)/Fe (40 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

медной пленке силициды меди отмечены уже сразу после напыления.

Напыление тонкого медного слоя на железную пленку усиливает формирование силицида железа Fe_5Si_3 , а после отжига происходит диффузия атомов железа на поверхность с вытеснением атомов меди и образованием соединения Fe_4Cu_3 .

Напыление тонкого слоя железа на медную пленку приводит к образованию соединения состава $Cu_{0,8}Fe_{0,2}$. В ходе фотонного отжига протекает диффузия атомов меди через слой железа, а также усиливается образование силицида меди и твердого раствора кремния в решетке меди на границе «пленка-подложка».

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 414 с.
2. Иевлев В. М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. 496 с.

3. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М.: «Сов. радио», Т. 2. 1977. 329с.
4. Гольштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985. 408 с.
5. Рашиников В. Ф., Морозов А. А., Урцев В. Н., Горностырев Ю. Н. // Сталь. 2007. № 2. С 104—106.
6. Silman G. I., Katynin V. V., Tarasov A. A. // Metal Science and Heat Treatment. 2003. VI. 45. №7. P. 1062.
7. Урцев В.Н., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. // ФММ. 2007. № 5. С. 968—973.
8. Fujime S. // Japan J. Appl. Phys. 1966. V. 5 № 11. P. 1029.
9. Hori A. // Chem. And Eng. Rev. 1975. V. 7. № 6. P. 28.
10. Josell D., Cezairliyan A., Heerden D., Murray B. T. // International Journal Thermophysics. 1997. V. 18. № 3. P. 761.
11. Табалов А. В., Березин В. М. // Изв. Челябинского научного центра, 2002. Вып. 3 (16). С. 36—38.
12. Салтыков С. Н., Харин А. Н., Ховив А. М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 2. С. 147—151.
13. PDF-2/Release 2007 RDB 2.0704.
14. Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачева В. А. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.
15. Салтыков С. Н., Максименко А. А., Ховив А. М. // Вестник ВГУ: серия: Химия. Биология. Фармация. 2009. № 2. С. 54—58.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 томах / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996.

Салтыков Сергей Николаевич — к.х.н, докторант Воронежского государственного университета, доцент кафедры химии Липецкого государственного технического университета; тел.: (4732) 276303; e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Ховив Александр Михайлович — д.ф.-м.н., д.х.н., профессор, первый проректор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208869; e-mail: khoviv@vsu.ru

Saltykov Sergey N. — PhD, person working for doctor's degree of Voronezh State University, associate professor of Lipetsk State Technical University; tel.: (4732) 277303; e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Khoviv Alexander M. — grant PhD, professor, the first pro-rector, Voronezh State University; tel.: (4732) 208869; e-mail: khoviv@vsu.ru

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УПРУГИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОЛН В УСЛОВИЯХ БЛИЗКИХ К РЕЗОНАНСУ

© 2010 Ю. А. Фадеев, Е. В. Салтанова

Кузбасский государственный технический университет, ул. Весенняя 28, 650026 Кемерово, Россия

Поступила в редакцию: 24.09.2009 г.

Аннотация. В статье рассмотрено распространение упругих волн на поверхности кристалла с использованием мембранной модели. Изучалось взаимодействие между осцилляторами на поверхности мембраны с учетом их механических свойств. Показано, что при использовании метода сеток можно рассчитать условия передачи механической энергии от одного осциллятора к другому.

Ключевые слова: модель мембраны, поверхностные волны, гармонический осциллятор, метод сеток.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время внимание к изучению частично неупорядоченных систем обусловлено тем, что в реальных условиях нет идеальных кристаллических структур. Кристаллы обладают структурными дефектами, которые (даже в малой концентрации) оказывают существенное влияние на свойства кристаллов, такие как прочность, теплопроводность, пластическое деформирование и т.д. Дефекты структуры можно рассматривать как беспорядок, т.е. сложное, нерегулярное в пространстве распределение каких либо элементов (или структур). Такие виды беспорядка являются достаточно традиционным объектом исследования и анализируются методами статистической физики [1—3]. Не меньший интерес вызывает и изучение распространения акустических фононов в двумерной решетке, которые получили название волны Рэлея [4]. Примерами тому могут являться пленочные объекты или поверхности матриц инертных материалов с включенными атомами иных соединений или молекул. ИК- и КР- спектроскопические исследования показали, что между адсорбированными атомами и молекулами в низкотемпературных матрицах инертных газов возникают резонансные явления, которые приводят к расщеплению колебательных полос (матричные эффекты). Одной из причин снятия вырождения, на наш взгляд, являются взаимодействия адсорбированных атомов и молекул в условиях близких к резонансным [5]. Ранее было установлено [6], что в прямоугольной решетке для описания спектра

нормальных волн недостаточно учитывать взаимодействие только между ближайшими соседями, т.к. такое взаимодействие приводит к вырождению в спектре нормальных волн. Для снятия вырождения необходимо дополнительно учитывать «диагональные» взаимодействия. В результате учета такого вида взаимодействий при определенных параметрах потенциала взаимодействия атомов возможно возникновение сильной анизотропии спектров нормальных волн.

В качестве реальных объектов имеющих сетчатую структуру в виде правильных шестиугольников могут быть молекулярные кристаллы, такие как пирен, коронен и др. и кристаллы с водородными связями [7] или полимерные соединения, такие как салегенин [8]. Особенностью таких соединений является то, что его молекулы способны образовывать цепочные ассоциаты с водородными связями, и поверхностный слой кристаллической структуры таких соединений можно рассматривать как мембрану, которая не сопротивляется изгибу и сдвигу. Если под действием внешнего импульса возбудить колебания такой мембраны, то по поверхности кристалла распространяются фононные волны определенных амплитуд и частот. Атомы физически адсорбированного вещества также совершают колебания, но с другой амплитудой и частотой. При решении задачи колебаний мембраны в работах [9—11] были использованы модели мембраны для изучения распространения упругих волн по поверхности однородных пленок или по поверхности квазиоднородных сред. В работе рас-

сма тривались мембраны, образованные углеводородными соединениями. Каркас сетки мембраны в основном составлен из атомов углерода. В качестве адсорбированных веществ рассматривались простейшие молекулярные соединения, такие как O_2 , N_2 , при этом получали, что масса атомов и молекул в 2—2,5 раза больше массы атомов мембраны. Для решения задач использовался метод связанных гармонических осцилляторов [12].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Модель мембраны представляет собой упругую пленку, положение которой в пространстве задается координатами узлов сетки с их шестиугольным расположением (рис. 1). На модели узлы сетки моделируют положение атомов, а линии сетки — элементы связи атомов. Положение узлов по координатным осям принималось неизменным. Положения молекул на мембране задавалось таким образом, чтобы абсцисса и ордината его центра были равны соответствующим координатам выбранного узла сетки. Адсорбированные молекулы и узлы сетки, над которыми они располагаются, рассматриваются как связанные осцилляторы.

Для упрощения расчетов положения мембраны на шестиугольную сетку была наложена прямоугольная с разным шагом по обеим координатам (рис. 2).

Рассматриваем мембрану прямоугольной формы. Мембрана расположена на плоскости Oxy и занимает область: $0 \leq x \leq 0,01$ м, $0 \leq y \leq 0,01$ м и закреплена на границе этой области. Мембрана совершает малые поперечные колебания, т.е. если точка мембраны имеет в положении равновесия абсциссу x и ординату y , то она имеет те же абсциссу и ординату во всем процессе колебания, меня-

ется только аппликата u . Задача заключается в том, чтобы найти закон колебания мембраны, то есть найти функцию $u = u(x, y, t)$, которая описывает отклонение мембраны в любой точке (x, y) в любой момент времени.

Как известно уравнение свободных колебаний мембраны удовлетворяет уравнению [13]:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right), \quad (1)$$

где a — коэффициент жесткости мембраны. Решение уравнения (1) проводим при заданных начальных условиях:

$$\left. \begin{aligned} u(x, y, 0) &= 0 \\ \frac{\partial u}{\partial t}(x, y, 0) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

и граничных условиях:

$$\left. \begin{aligned} u(0, y, t) &= 0, & u(0, 0, 1, y, t) &= 0, \\ u(x, 0, t) &= 0, & u(x, 0, 0, 1, t) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Для решения уравнения (1) был выбран метод сеток, основанный на дискретизации, полученного решения. Если рассматривать функцию $u(x, y, t)$ только в узлах сетки, то частную производную можно записать в форме:

$$\frac{\partial u(x, y, t)}{\partial x} \approx \frac{U_{i,j,k} - U_{i-1,j,k}}{h},$$

где $U_{i,j,k}$ — дискретное выражение координат точек мембраны; узел (i, j, k) соответствует точке (x, y, t) ; h — шаг дискретизации, равный длине связи между атомами $1,5 \text{ \AA}$. Данное выражение называется левой конечной разностью. Частная производная второго порядка имеет вид:

$$\frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial x^2} \approx \frac{U_{i-1,j,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i+1,j,k}}{h^2}. \quad (4)$$

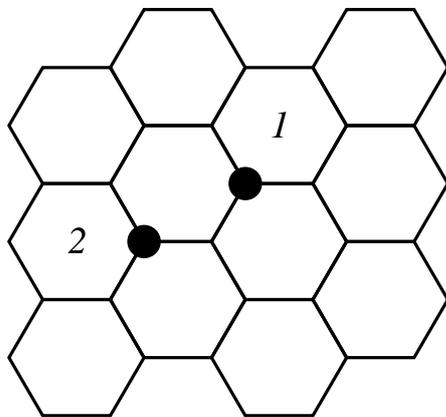


Рис. 1. Модель мембраны с адсорбированными молекулами 1 и 2

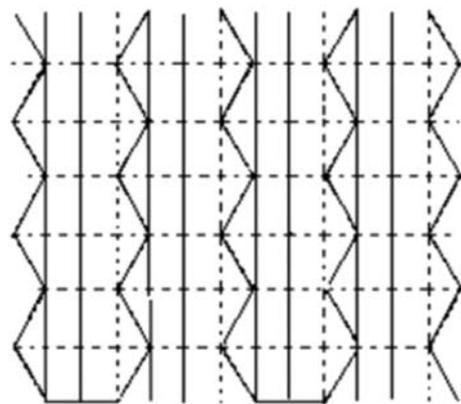


Рис. 2. Прямоугольная сетка, наложенная на шестиугольную

Аналогично можно записать производные по другим переменным. После подстановки (4) в (1) получается выражение:

$$\frac{U_{i-1,j,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i+1,j,k}}{t^2} = a^2 \left(\frac{U_{i-1,j,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i+1,j,k}}{h_1^2} + \frac{U_{i,j-1,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i,j+1,k}}{h_2^2} \right) \quad (5)$$

где t — шаг дискретизации по времени составляет 10^{-10} с; h_1, h_2 — шаг дискретизации по длине связи, 1,5 Å и 2,6 Å, соответственно; U — координаты точек мембраны в соответствующих позициях. Решая (5) относительно $U_{i,j,k+1}$, получаем:

$$U_{i,j,k+1} = t^2 \left(\left(\frac{U_{i-1,j,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i+1,j,k}}{h_1^2} + \frac{U_{i,j-1,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i,j+1,k}}{h_2^2} \right) a^2 \right) + 2U_{i,j,k} - U_{i,j,k-1}. \quad (6)$$

Выражение (6) является основой для моделирования положения мембраны в заданный момент времени.

Решение задачи взаимодействия мембраны и атомов проводится следующим образом. Потенциальную и кинетическую энергии системы записывают в виде:

$$\begin{cases} T = \frac{1}{2} m_1 \dot{u}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{u}_2^2 \\ V = \frac{1}{2} k_1 u_1^2 + \frac{1}{2} k_2 u_2^2 + \frac{1}{2} k_3 (u_1 - u_2)^2 \end{cases}$$

где u_1 — координата молекулы адсорбированного вещества, u_2 — координата атома узла мембраны, m_1 — масса молекулы адсорбированного вещества, m_2 — масса узла мембраны, k_1 — жесткость связи,

моделирующей упругость мембраны (0,1 мдин/Å); k_2 — жесткость связи, моделирующей колебания адсорбированной молекулы (9,4 мдин/Å); k_3 — жесткость связи, моделирующей взаимодействие молекулы и атома (9,9 мдин/Å) [14]. Так как рассматриваются только поперечные колебания мембраны с адсорбированными на ней молекулами, то уравнение движения системы (уравнения Лагранжа) имеет вид:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{u}_s} + \frac{\partial V}{\partial u_s} = 0, \quad s = 1; 2$$

или

$$\begin{cases} m_1 \ddot{u}_1 + k_1 u_1 + k_3 (u_1 - u_2) = 0 \\ m_2 \ddot{u}_2 + k_2 u_2 + k_3 (u_1 - u_2) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

Используя выражение левой конечной разности (7), можно записать:

$$\begin{cases} m_1 \frac{U_{i-1}^1 - 2U_i^1 + U_{i+1}^1}{h^2} + k_1 U_i^1 + k_3 (U_i^1 - U_i^2) = 0 \\ m_2 \frac{U_{i-1}^2 - 2U_i^2 + U_{i+1}^2}{h^2} + k_2 U_i^2 + k_3 (U_i^1 - U_i^2) = 0 \end{cases}, \quad (8)$$

где U^j — координаты соответствующих точек, записанных в дискретной форме. Решение системы (8) относительно U_{i+1}^1, U_{i+1}^2 имеет вид:

$$\begin{cases} U_{i+1}^1 = \frac{-m_1 U_{i-1}^1 + 2m_1 U_i^1 - k_1 U_i^1 h^2 - k_3 U_i^1 h^2 + k_3 U_i^2 h^2}{m_1} \\ U_{i+1}^2 = \frac{-m_2 U_{i-1}^2 - 2m_2 U_i^2 - k_2 U_i^2 h^2 - k_3 U_i^1 h^2 + k_3 U_i^2 h^2}{m_2} \end{cases}$$

Результаты моделирования представлены в графическом виде (рис. 3). Таким образом, передача энергии от одной адсорбированной молекулы к другой в условиях близким к резонансным, благодаря существованию поперечных поверхностных волн, зависит как от жесткости связей между ато-

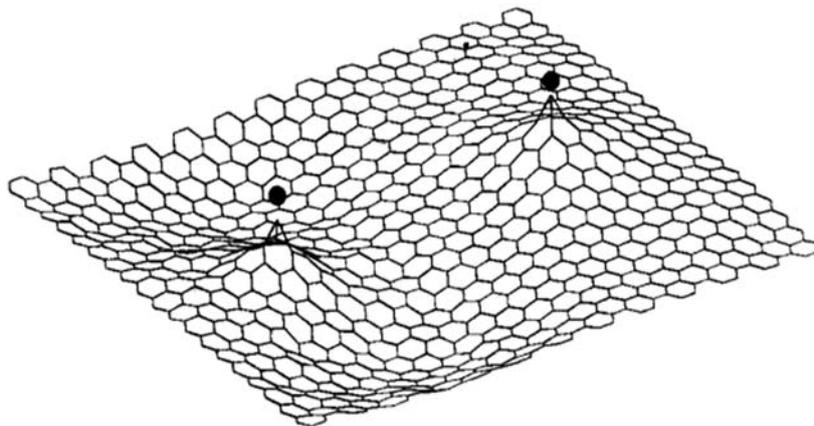


Рис. 3. Поверхностная волна, распространяющаяся на мембране

мами мембраны, так и от взаимодействия между молекулами примеси и атомами мембраны. Усиление взаимодействия в молекулярных кристаллах с понижением температуры может привести к более яркому выражению снятия вырождения частот в колебательных спектрах примесей, что наблюдается в эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 591 с.
2. *Витт Р., Гебалл Т.* Дальний порядок в твердых телах. М.: Мир, 1982. 324 с.
3. *Эфрос А. Л.* Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 175 с.
4. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. М.: Наука, 1965. 203 с.
5. *Фадеев Ю. А.* Автореф. дис. Колебательная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий и структурно-динамической микрогетерогенности конденсированных сред доктора ф.-м. наук. С.-Пб., 2001. 45 с.
6. *Окомельков А. В.* //Физика твердого тела. 2002. Т. 44. Вып. 10. С. 1888.
7. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
8. *Фадеев Ю. А.* Изучение внутри- и межмолекулярных водородных связей в высокомолекулярных соединениях методами ИК- и КР-спектроскопии. // Вестник Кузбасского технического университета. 2000. № 2. С. 25—27.
9. *Фадеев Ю. А., Салтанова Е. В., Сыркин И. С.* // Материалы Всероссийской научной конференции ВСНКФ-11. Екатеринбург, 2005. С. 146.
10. *Фадеев Ю. А., Салтанова Е. В., Сыркин И. С.* // Международная научно-практическая конференция «Химия 21 век: новые технологии, новые продукты». Кемерово, 2006. С. 157.
11. *Фадеев Ю. А., Салтанова Е. В., Сыркин И. С.* // Вестник Кузбасского технического университета. 2006. № 4. С. 6.
12. *Горелик В. С.* // Неупругое рассеяние света в кристаллах. Труды физического института им. П. Н. Лебедева. 1987. Т. 180. С. 87—127.
13. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 2004. 798 с.
14. Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров. Под ред. Б. Пюльман. М.: Мир, 1981. с. 592.

Фадеев Юрий Александрович — д.ф.-м.н, профессор, зав. кафедрой математики, Кузбасский государственный технический университет; тел.: (3842) 396-318

Fadeev Y. A. — grand PhD, professor, head of the mathematics Department, Kuzbass State Technical University; tel.: (3842) 396-318

Салтанова Елена Владимировна — ст. преподаватель кафедры высшей математики и медицинской и биологической физики, Кемеровская государственная медицинская академия; тел.: (3842) 549-130; e-mail: saltanovaelena09@rambler.ru

Saltanova E. V. — lecturer of the medical and biological physics department, Kemerovo State Medical Academy; tel.: (3842) 549-130; e-mail: saltanovaelena09@rambler.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ СЛОЕВ GaInNAs ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2010 О. П. Чикалова-Лузина¹, В. М. Вяткин²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет («ЛЭТИ»),
ул. Профессора Попова 5, 197376 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 14.10.2009 г.

Аннотация. Построена термодинамическая модель молекулярно-пучковой эпитаксии четверных твердых растворов III-III'-V-V' на решеточно-рассогласованных подложках на примере $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$. На основании развитой модели проанализировано встраивание атомарного азота в напряженные гетерослои $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/GaAs$ в зависимости от таких параметров роста как температура и скорость роста, внешний поток мышьяка, а так же от содержания индия в слое. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия молекулярно-лучевой эпитаксии напряженных гетерослоев GaInNAs/GaAs, используемых при создании длинноволновых излучателей.

Ключевые слова: гетероструктуры, МПЭ, термодинамический анализ, четверные нитриды, GaInNAs.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию процессов формирования гетероструктур GaInNAs/GaAs вызван возможностью создания излучателей в телекоммуникационной области длин волн 1,3—1,55 мкм с активной областью на базе GaInNAs/GaAs квантовых ям [1, 2]. Достижение высокого кристаллического качества нанослоев и заданной длины волны излучения требует оптимизации условий их формирования. Кинетическая модель роста GaInNAs при молекулярно-лучевой эпитаксии была построена в работе [3].

Однако кинетический подход не позволяет установить связь параметров роста и состава растущего слоя, определяющего длину волны излучения, в аналитическом виде. Аналитическое описание формирования эпитаксиальных слоев, обеспечивающее возможность прецизионного управления параметрами роста для достижения заданной длины волны излучения, требует термодинамического подхода. В этой работе построена термодинамическая модель молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) четверных твердых растворов со смешением на подрешетках элементов III и V групп (III-III'-V-V') на решеточно-рассогласованных подложках, представляющая обобщение развитой ранее [4] термодинамической

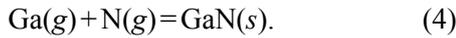
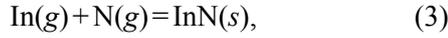
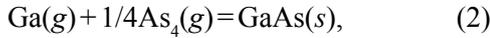
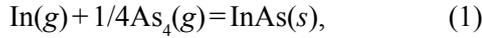
модели МПЭ роста напряженных слоев тройных III-V твердых растворов. На основании представленной здесь модели рассчитано содержание азота в напряженных слоях $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/GaAs$, выращенных методом МПЭ с использованием атомарного азота, в зависимости от таких внешних параметров, как температура роста, скорость роста, поток мышьяка к поверхности растущего слоя, а также от заданной концентрации индия в растущем слое. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия молекулярно-лучевой эпитаксии напряженных гетерослоев GaInNAs/GaAs для достижения требуемого оптического качества.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Базовыми параметрами термодинамических моделей молекулярно-пучковой эпитаксии являются температура подложки, рассматриваемая как температура системы, и равновесные парциальные давления, которые представляют потоки соответствующих атомов и молекул, покидающих поверхность растущего слоя.

Четверной твердый раствор $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ может рассматриваться как регулярная смесь четырех бинарных соединений GaN, GaAs, InN и InAs в соответствующих пропорциях.

Химические реакции, управляющие ростом слоя $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ и испарением главных элементов с его поверхности, в случае атомарного азота имеют вид:



Здесь g и s относятся к газовой и твердой фазе, соответственно. Соотношение между равновесными парциальными давлениями компонент газовой фазы P_i и активностями соответствующих бинаров в четверном твердом растворе α_i устанавливаются законом действующих масс. На начальной стадии гетероэпитаксиального роста $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ на решеточно-рассогласованной решетке, когда упругая релаксация еще не произошла, уравнения действующих масс может быть записано как:

$$P_{Ga}P_N = \gamma_{GaN}\alpha_{GaN}K_{GaN}, \quad (5)$$

$$P_{Ga}(P_{As_4})^{1/4} = \gamma_{GaAs}\alpha_{GaAs}K_{GaAs}, \quad (6)$$

$$P_{In}(P_{As_4})^{1/4} = \gamma_{InAs}\alpha_{InAs}K_{InAs}, \quad (7)$$

$$P_{In}P_N = \gamma_{InN}\alpha_{InN}K_{InN}, \quad (8)$$

где K_i — обратные константы равновесия реакций, γ_i происходят из определяемого напряжением дополнительного вклада в свободную энергию Гиббса и могут быть получены в виде [5]:

$$\gamma_i = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left[\frac{\sigma}{r_0^2} (r - r_0) (2r_i - r - r_0) \right] \right\}, \quad (9)$$

где $\sigma = 2C[(1+\nu)/(1-\nu)]V_m$, $C = 1/2 C_{44}$ — модуль сдвига, $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$ — отношение Пуассона, C_{44}, C_{11}, C_{12} — коэффициенты упругости четверного твердого раствора, V_m — молярный объем подложки; r, r_0, r_i — постоянные решетки ненапряженного слоя четверного раствора, подложки и соответствующего бинарного соединения. Постоянная решетки ненапряженного слоя четверного раствора и его коэффициенты упругости определяются законом Вегарда из постоянных решетки и коэффициентов упругости GaN, GaAs, InN и InAs.

В приближении регулярных растворов активности бинарных соединений в четверном твердом растворе со смешением как на подрешетке элементов III группы, так и на подрешетке элементов V группы могут быть выражены через параметры взаимодействия бинарных соединений в соответствующем тройном твердом растворе и молярные доли элементов в четверном растворе [6]. В случае

$Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ активности бинарных соединений α_i имеют вид:

$$kT \ln \alpha_{InAs} = kT \ln [(1-x)(1-y)] + [ya_1 + (1-y)a_2]x^2 + [xa_3 + (1-x)a_4]y^2 - [a_c - (1-x)(a_2 - a_1) - (1-y)(a_4 - a_3)]xy, \quad (10)$$

$$kT \ln \alpha_{GaN} = kT \ln xy + [ya_1 + (1-y)a_2](1-x)^2 + [xa_3 + (1-x)a_4](1-y)^2 - [a_c + x(a_2 - a_1) + y(a_4 - a_3)](1-x)(1-y), \quad (11)$$

$$kT \ln \alpha_{InN} = kT \ln [(1-x)y] + [ya_1 + (1-y)a_2]x^2 + [xa_3 + (1-x)a_4](1-y)^2 + [a_c - (1-x)(a_2 - a_1) + y(a_4 - a_3)]x(1-y), \quad (12)$$

$$kT \ln \alpha_{GaAs} = kT \ln [x(1-y)] + [ya_1 + (1-y)a_2](1-x)^2 + [xa_3 + (1-x)a_4]y^2 + [a_c + x(a_2 - a_1) - (1-y)(a_4 - a_3)](1-x)y, \quad (13)$$

где a_1 — параметр взаимодействия GaN и InN в тройном твердом растворе GaInN, a_2, a_3, a_4 — параметр взаимодействия GaAs и InAs в GaInAs, GaAs и GaN в GaAsN, InAs и InN в InAsN, соответственно.

Из закона сохранения массы следует уравнение:

$$F_{Ga}^0 - F_{Ga} + F_{In}^0 - F_{In} = F_N^0 - F_N + 4(F_{As_4}^0 - F_{As_4}). \quad (14)$$

Здесь F_i^0 — потоки веществ III и V групп, поступающие на поверхность растущего слоя, и F_i — переиспаренные потоки, потоки связаны с соответствующими равновесными парциальными давлениями соотношениями:

$$F_i^0 = P_i^0 (2\pi m_i kT)^{-1/2} \quad (15)$$

$$\text{и } F_i = P_i (2\pi m_i kT)^{-1/2}, \quad (16)$$

где m_i — масса атома или молекулы.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании построенной модели (уравнения (1—16)) проанализировано встраивания атомарного азота при молекулярно-пучковой эпитаксии $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ на подложке GaAs в зависимости от таких параметров роста, как температура роста, скорость роста, поток мышьяка к поверхности растущего слоя, а также от заданной концентрации индия в слое. Рост предполагается псевдоморфным.

Численные расчеты выполнены для используемых практически температур роста T и поступающих на поверхность растущего слоя потоков F_i^0 . Значения обратных констант равновесия для реакций (1) и (2) взяты из работы [7], для реакций (3) и (4) рассчитаны из свободных энергий реакций, приведенных в работе [8]. Используются следующие значения параметров взаимодействия бинарных соединений в соответствующем тройном твердом растворе: $a_1 = 2,93 \cdot 10^4$ Дж/моль [9], $a_2 = 1,26 \cdot 10^4$ Дж/моль [10] и $a_3 = 1,81 \cdot 10^5$ Дж/моль, $a_4 = 1,22 \cdot 10^5$ Дж/моль, рассчитанные на основании DLP модели [11]. Необходимые для расчетов значения коэффициентов упругости и постоянных решетки для бинарных соединений GaAs и InAs взяты из [12], для GaN и InN — из [13].

На рис. 1а представлена концентрация азота в слое $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$, рассчитанная для области температур роста $400 - 500^\circ\text{C}$. Видно, что в этой области концентрация встроенного азота не зависит от температуры роста, что совпадает с результатами расчета на основании кинетической модели и экспериментальными данными, представленными в работе [3]. Экспериментально было установлено, что оптимальные температуры роста находятся в интервале $440 - 470^\circ\text{C}$ [3, 14], так как увеличение температуры роста выше чем 470°C и ее уменьшение ниже чем 440°C приводит к уменьшению эффективности излучательной рекомбинации из-за деградации кристаллического качества.

Рис. 1б показывает рассчитанную зависимость концентрации азота в эпитаксиальном слое от обратной скорости роста. Так как в рассматриваемой области температур переиспарение (то есть равно-

весные парциальные давления) индия и галлия пренебрежимо малы, скорость роста определяется суммой их падающих потоков F_{In}^0 и F_{Ga}^0 . Обратно пропорциональная зависимость концентрации азота от скорости роста может быть объяснена равенством единице коэффициента прилипания азота.

Концентрация встроенного азота в зависимости от концентрации индия в эпитаксиальном слое была определена со следующими значениями параметров роста: $T = 450^\circ\text{C}$, постоянная скорость роста $V = 1 \text{ ML/c}$ постоянный падающий поток атомов азота $F_{\text{N}}^0 = 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, и падающий поток молекул мышьяка $F_{\text{As}_4}^0 = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. В рассмотренной области концентраций индия от 0.10 до 0.35 концентрация встроенного азота не изменяется при том, что изменение постоянной решетки из-за измерения концентраций индия и галлия ведет к изменению напряжения в слое. Следовательно, напряжение не оказывает заметного влияния на внедрение азота в исследованной области состава. Зависимость концентрации азота в слое $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ от эквивалентного давления падающего потока мышьяка рассчитана в области $(0.7 - 3.2) \cdot 10^{-5}$ мбар для $T = 450^\circ\text{C}$ постоянной скорости роста $V = 1 \text{ ML/c}$, и для постоянного падающего потока атомов азота $F_{\text{N}}^0 = 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Получено, что концентрация азота не зависит от эквивалентного давления. Независимость внедрения азота от концентрации индия в растущем слое и от эквивалентного давления падающего потока мышьяка свидетельствует о том, что атомы N имеют постоянный коэффициент прилипания при рассмотренных параметрах роста.

Таким образом, при параметрах роста, принятых в рассмотрении, содержание азота в напряжен-

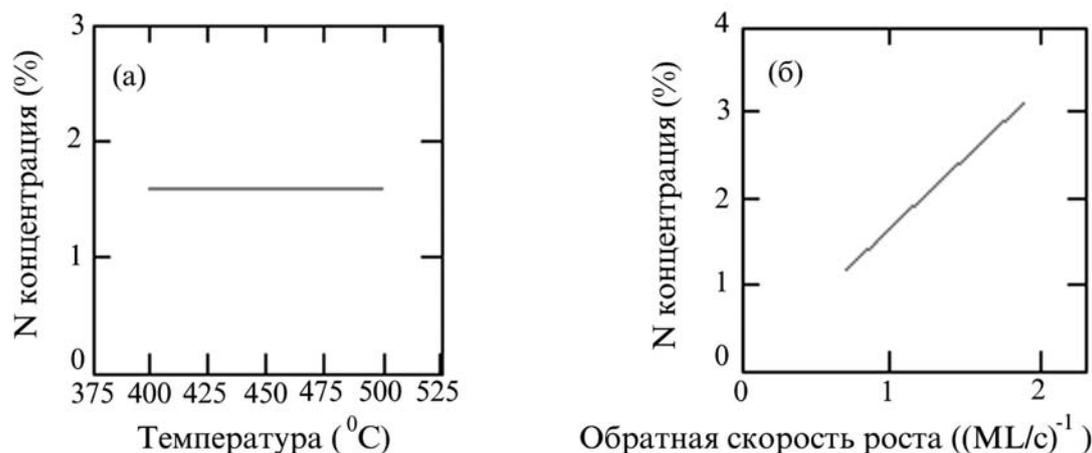


Рис 1. Температурная зависимость концентрации азота в слое $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ при скорости роста $V = 1 \text{ ML/c}$, $F_{\text{N}}^0 = 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $F_{\text{As}_4}^0 = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (а); зависимость концентрации азота в слое $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ от обратной скорости роста при температуре роста $T = 450^\circ\text{C}$, $F_{\text{N}}^0 = 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $F_{\text{As}_4}^0 = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (б)

ном слое $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ определяется потоком атомов N, поступающем на поверхность растущего слоя, и скоростью роста. Все полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [3].

Внедрение азота в отрелаксировавший ненапряженный слой GaInNAs при таких же параметрах молекулярно-лучевой эпитаксии рассмотрено в работе [15]. Сравнение результатов расчетов, выполненных в работе [15], с полученными здесь результатами подтверждает, что напряжение не влияет заметно на встраивание атомарного азота в гетерослой $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ с высоким содержанием индия и низким содержанием азота, используемых при изготовлении длинноволновых излучателей.

Известно, что длина волны излучения $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ сильно зависит от содержания N и In [16, 17]. Возможность прецизионного контроля состава напряженных слоев при молекулярно-лучевой эпитаксии, предоставляемая разработанной здесь моделью, важен для создания излучателей с активной областью на базе GaInNAs/GaAs квантовых ям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена термодинамическая модель молекулярно-пучковой эпитаксии четверных твердых растворов со смешением как на подрешетке элементов III группы, так и на подрешетке элементов V группы (III-III'-V-V') на решеточно-рассогласованных подложках на примере GaInNAs. На основании этой модели рассчитано содержание азота в напряженных слоях $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием атомарного азота, в зависимости от таких внешних параметров как температура роста, скорость роста, поток мышьяка к поверхности растущего слоя, а также от заданной концентрации индия в растущем слое. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия молекулярно-лучевой эпитаксии напряженных гетерослоев $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$, используемых при создании длинноволновых излучателей.

Развитая здесь модель может быть использована для анализа молекулярно-пучковой эпитаксии напряженных слоев других III-III'-V-V' соединений, таких как GaInPAs, GaInNP.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Леденцову за инициирование этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris J. S. // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. V. 17. № 8. P. 880.
2. Крыжановская Н. В., Егоров А. Ю., Мамутин В. В. и др. // *ФТП.* 2005. Т. 39. № 8. С. 735.
3. Pan Z., Li L. H., Zhang W. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 2. № 8. P. 214.
4. Chikalova-Luzina O. P., Ledentsov N. N. // *Surf. Sci. and Nanotech.* 2006. V. 4. № 1. P. 53.
5. Nagory R. E., Pollack M. A., Beebe E. D. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1978. V. 125. № 7. P. 1053.
6. Jordan A. S. and Ilegems M. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1975. V. 36. № 1. P. 329.
7. Tateno K., Amano C. // *J. Electronics Materials.* 1999. V. 28. № 1. P. 63.
8. Koukitu A. and Seki H. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. V. 36. Part 2. № 6B. P. L 750.
9. Koukitu A., Kumagai Y., and Seki H. // *J. Cryst. Growth.* 2000. V. 221. № 1. P. 743.
10. Panish M. B. and Ilegems M. // in *Progress in Solid State Chemistry.* Pergamon. Oxford. 1972. V. 7. P. 39.
11. Stringfellow G. B. // *J. Cryst. Growth.* 1974. V. 27. № 1. P. 21.
12. *Handbook Series of Semiconductors Parameters V. 1* / Edited by M. Levinstein, S. Rumyantsev, M. Shur. Singapore — New Jersey — London — Hong Kong. World Sci. Co. 1966. P. 77, 100, 147, 165.
13. *Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices. V. 7. GaN and Related Materials.* / Edited by S.J. Pearton. Gordon and Breach Science Publisher. Singapore. 2000. P. 147.
14. Egorov. F. Yu., Bernclau D., Borchert B. et al. // *J. Cryst. Growth.* 2001. V. 227—228. № 1. P. 545.
15. Chikalova-Luzina O. // подготовлено к публикации.
16. Zhukov A. E., Kovsh A. R., Semenova E. S. et al. // *Semiconductors.* 2002. V. 36. № 7. P. 899.
17. Cheah W. K., Fan W.J., Yoon S. F., et al. // *J. Cryst. Growth.* 2005. V. 275 № 1. P. 440.

Чикалова-Лузина О. П. — к.ф.-м.н., Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; e-mail: o_chikalova@mail.ru

Вяткин В. М. — к.ф.-м.н., доцент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет («ЛЭТИ»); e-mail: vadim.vyatkin@gmail.com

Chikalova-Luzina O. P. — PhD, Ioffe Physical Technical Institute RAS; e-mail: o_chikalova@mail.ru

Vyatkin V. M. — PhD, associate professor, Saint Petersburg State Electrotechnical University ("LETI"); e-mail: vadim.vyatkin@gmail.com

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАВНОВЕСИЯ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СО СВОИМ ПАРОМ

© 2010 Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого,
пр-т Октября 48, 246746 Гомель, Белоруссия

Поступила в редакцию: 25.11.2009 г.

Аннотация. Выявлены топологические особенности фазовой диаграммы равновесия «кристалл — пар». Предложено аналитическое выражение температурной зависимости давления насыщенного пара возгоняемого вещества. Найдена температурная зависимость молярного объема твердой фазы в области равновесия «кристалл — пар». Выявлены качественные и количественные закономерности влияния дисперсности поликристаллического вещества на его фазовые равновесия с учетом полиморфизма. Предложено аналитическое обобщение эмпирического «правила ступеней» Оствальда. Найдены размерные зависимости давления изотермических превращений и температуры изобарических превращений поликристаллического вещества.

Ключевые слова: равновесие «кристалл — пар», возгонка, давление насыщенного пара, диспергирование, размерный эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные экспериментальные исследования показали [1], что поведение паровой фазы при ФР «К—П» подчиняется законам идеальных газов, а зависимость давления p_λ насыщенного пара от температуры T описывается приближенным выражением:

$$\lg p_\lambda \approx A - \frac{B}{T}, \quad (1)$$

где A и B — константы. Такое выражение можно вывести из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, считая молярную теплоту сублимации Θ независимой от температуры ($\Theta = \Theta_0$). Последнее допущение находится в явном противоречии с опытом, поэтому при интегрировании уравнения Клапейрона-Клаузиуса принимают:

$$\Theta = \Theta_0 + C_p T,$$

где C_p — изобарическая теплоемкость, Θ_0 — молярная теплота сублимации в некоторой реперной температурной точке. Полагая в окрестности этой точки:

$$C_p = c + kT,$$

где c и k — константы, получают выражение [2]:

$$\lg p_\lambda = A - \frac{B}{T} + CT + K \lg T, \quad (2)$$

в котором постоянные множители C и K пропорциональны соответственно константам c и k . С физико-химической точки зрения уравнение (2) является еще менее корректным, нежели (1): при обработке результатов измерений в соответствии с уравнением (2) для многих веществ (в частности, для металлов) приходится принимать $C < 0$, $K < 0$, что соответствует заведомо бессмысленному случаю $c < 0$, $k < 0$, т.е. $C_p < 0$.

До недавнего времени фазовое равновесие «кристалл ↔ пар» (ФР «К—П») изучалось преимущественно с тензиметрической точки зрения [3—5]. В последние годы в связи с массовым внедрением тонкопленочных устройств различного функционального назначения сформировалось дополнительное направление исследований — экспериментальное изучение поведения прекурсоров в газофазных процессах получения тонкопленочных покрытий [6, 7]. Вместе с тем, термодинамическая теория ФР «К—П» пока остается на полуэмпирическом уровне [1, с. 5—17]. Цель настоящей работы — термодинамический анализ однокомпонентного равновесия пара с моно- и поликристаллами.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Считая, что изменение фазового состояния вещества определяется варьированием температу-

ры T и (или) давления p , сопоставим множеству возможных фазовых состояний вещества поверхность его термодинамического потенциала $G(T, p)$. Тогда линия ФР (λ -линия) будет представлять собой кривую пересечения поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ термодинамических потенциалов граничащих фаз, а проекция λ -линии на (T, p) -плоскость, далее называемая $\bar{\lambda}$ -линией, окажется линией фазовой диаграммы.

Ранее было показано [8], что при $T > 0$ состояния вещества изображаются на поверхности термодинамического потенциала эллиптическими точками. Последнее означает, что поверхность $G(T, p)$ целиком располагается по одну сторону от любой своей касательной плоскости (см. [9]). По этой причине λ -линия не может пересекаться своими касательными, т.е. не может иметь точек перегиба.

Обозначим $\Delta S = S'_\lambda - S''_\lambda$, $\Delta V = V'_\lambda - V''_\lambda$; здесь и далее одним и двумя штрихами различаем характеристики твердой и паровой фаз, а нижний индекс λ относит соответствующие величины к точке ФР. Так как наклон касательных плоскостей поверхности $G(T, p)$ определяют энтропия $S = -(\partial G / \partial T)_p$ и объем $V = -(\partial G / \partial p)_T$ моля фазы вещества, эллиптичность точек этой поверхности обуславливает отсутствие экстремумов и точек перегиба у функций $\Delta S(T_\lambda)$ и $\Delta V(T_\lambda)$. Последнее, в свою очередь, обеспечивает существование такого значения $T_\lambda = T_\lambda^0$, что $\lim_{T_\lambda \rightarrow T_\lambda^0} \Delta S = 0$ либо $\lim_{T_\lambda \rightarrow T_\lambda^0} \Delta V = 0$. Для ФР «К—П» точки $\bar{\lambda}$ -линии, соответствующие значениям $\Delta S = 0$ и $\Delta V = 0$ ($\lambda^{(0)}$ -точки), являются точками прекращения этого ФР. В самом деле, достигнув нуля, $\Delta S(T_\lambda)$ и $\Delta V(T_\lambda)$ не могут приобрести на отрезке кривой $T_\lambda(p_\lambda)$ за $\lambda^{(0)}$ -точкой противоположный знак или остаться равными нулю: такой отрезок $\bar{\lambda}$ -линии не имеет физико-химического смысла. Наряду с этим, на том же участке λ -линии ΔS {или ΔV } не может сохранить знак: это означало бы, что в $\lambda^{(0)}$ -точке зависимость $\Delta S(T_\lambda)$ {или $\Delta V(T_\lambda)$ } имеет минимум.

При ФР «К—П» во всей области существования твердой фазы $V' < V''$, поэтому линия возгонки заканчивается в тройной точке, не достигая изохорной точки прекращения. Так как кривая двухфазного равновесия, экстраполированная за тройную точку, располагается в области устойчивости фазы, не входящей в это равновесие [2], изохорная точка прекращения ФР «К—П» находится в области однофазного состояния жидкости. Оценка положения такой точки представляет интерес при исследовании веществ, легко поддающихся аморфизации

(адамантан, d -камфора, перфторциклогексан и т.п. [10]). Еще большее практическое значение имеет изоэнтропийная точка линии ФР «К—П». Обсудим положение этой точки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из теоремы Нернста:

$$S|_{T=0} = 0$$

следует, что изоэнтропийная точка $\bar{\lambda}$ -линии ФР «К—П» располагается на оси давлений (T, p) -плоскости, т.е. имеет координаты $(0, p_s)$. Обычно подразумевается, что начало кривой возгонки совпадает с началом координат этой плоскости, т.е. $p_s = 0$. Между тем, согласно основному уравнению термодинамики:

$$T\Delta S = \Delta U + p\Delta V$$

[где $\Delta U = U'_\lambda - U''_\lambda$, U — внутренняя энергия] при $T = 0$ равновесие «К—П» должно удовлетворять равенству:

$$\Delta U + p_s \Delta V = 0,$$

Если $p_s = 0$, то изоэнтропийная точка ФР «К—П» оказывается общей точкой поверхностей внутренней энергии граничащих фаз: $\Delta U = 0$. Однако поверхности внутренней энергии фаз, различающихся агрегатным состоянием, не могут иметь общих точек. Следовательно, $p_s \neq 0$. Поскольку вариант $p_s > 0$ лишен физико-химического смысла, заключаем:

$$p_s < 0, \tag{3}$$

т.е. изоэнтропийная точка $\bar{\lambda}$ -линии ФР «К—П» должна располагаться на оси давлений ниже начала координат (T, p) -плоскости фазовой диаграммы вещества. Это означает, что изоэнтропийная точка $(0, p_s)$ линии сублимации так же недостижима на опыте, как и ее изохорная точка, а началом линии сублимации является точка $(T_s, 0)$, причем:

$$T_s > 0 \tag{4}$$

(см. рис. 1).

Чтобы получить уравнение линии сублимации в аналитическом виде, рассмотрим термостатированный объем v , в котором находятся кристалл объемом v' , состоящий из N' молекул вещества, и пар из N'' молекул того же вещества, занимающий объем v'' :

$$N = N' + N'' = \text{const}, v = v' + v'' = \text{const}. \tag{5}$$

Основному энергетическому состоянию пара соответствуют обладающие нулевой кинетической энергией свободные молекулы, в то время как основному состоянию всей системы «К—П» соответствует кристалл, состоящий из N молекул

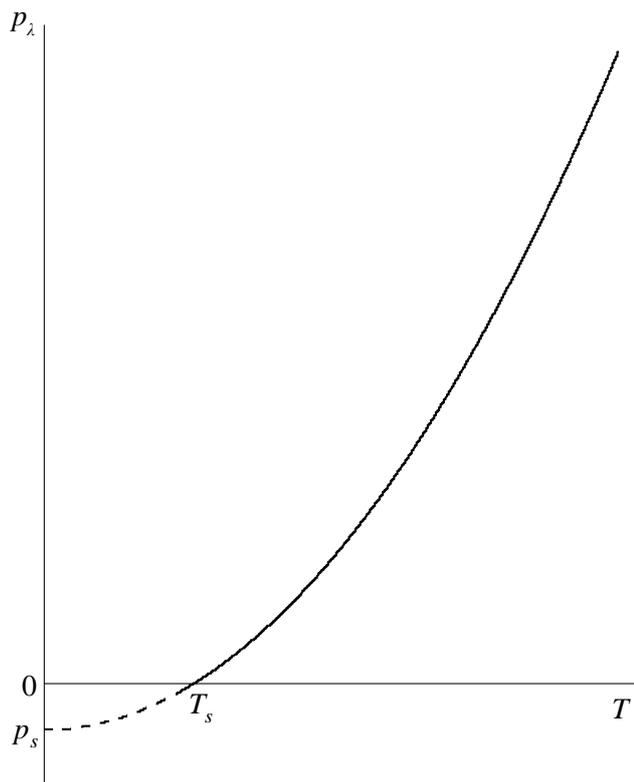


Рис. 1. Общий вид фазовой диаграммы однокомпонентного равновесия «кристалл — пар»

($N'' = 0$). Вследствие этого наборы энергетических уровней кристалла и пара вещества сдвинуты относительно друг друга на величину \hat{e} энергии связи молекулы.

Энергия системы «К—П» в состоянии, когда N' молекул вещества составляют кристалл, а остальные $N'' = N - N'$ молекул образуют пар, выразится в виде:

$$E_{(n,m)} = E'_n(N') + E''_m(N'') + N'' \hat{e}.$$

При заданном N для ФР безразлично, какие именно N'' молекул вещества образовали его пар. Поэтому кратность d вырождения значения $E_{(n,m)}$ равна:

$$d = N'! \frac{N!}{N'!N''!} = \frac{N!}{N''!}. \quad (6)$$

С учетом (6) статистическая сумма системы «К—П»:

$$Z = N! \sum_{N''=0}^N \sum_n \sum_m \frac{1}{N''!} \exp \left[-\frac{E_{(n,m)}(N'')}{\epsilon_B T} \right], \quad (7)$$

где κ_B — постоянная Больцмана.

Число N'' молекул вещества, находящегося при заданных значениях T , N и v в виде пара, определяется из (7) как наиболее вероятное и равно

$$N'' = \frac{z''}{z'} \exp \left[-\frac{\hat{e}}{\kappa_B T} \right], \quad (8)$$

где

$$z' = (Z')^{1/N'}, \quad z'' = (Z'')^{1/N''},$$

$$Z' = \sum_n \exp \left[-\frac{E_n(N')}{\kappa_B T} \right], \quad Z'' = \sum_m \exp \left[-\frac{E_m(N'')}{\kappa_B T} \right].$$

Вначале получим выражение для статистической суммы кристалла z' .

Рассматриваемый кристалл находится в равновесии с паром. Отрыву молекулы возгоняемого вещества предшествует «разрыхление» ее окружения в кристаллической решетке, сопровождающееся возникновением вращательных колебаний молекул. Исходя из этого, искомую статистическую сумму z' выразим в виде:

$$z' = z_{lat} z_{rot}, \quad (9)$$

где z_{lat} — статистическая сумма молекулярных состояний в регулярной решетке (вращательные степени свободы отсутствуют), z_{rot} — статистическая сумма состояний, связанных с вращательными колебаниями молекул в «разрыхленной» решетке.

Общее выражение статистической суммы ротатора, имеющего момент инерции J , хорошо известно:

$$z_{rot} = \frac{T}{\xi_J} + \frac{1}{3} + \frac{\xi_J}{15T}, \quad (10)$$

где $\xi_J = \frac{\hbar^2}{2\kappa_B J}$, \hbar — постоянная Планка. Применительно к нашей задаче необходимо дополнительно учесть два обстоятельства. Во-первых, имеет место ограничение (4), которое в контексте принятых модельных представлений означает, что возгонка связана с тепловыми колебаниями, возбуждающимися при $T > T_s$. Во-вторых, в обсуждаемом случае момент инерции заведомо велик: в противном случае при конденсации пара не могла бы образовываться кристаллическая структура. Поэтому даже при весьма низких температурах $T - T_s \gg \xi_J$. С учетом сказанного вместо (10) будем иметь:

$$z_{rot} \approx \frac{T}{\xi_J}, \quad T > T_s. \quad (11)$$

Составляющую z_{lat} найдем, сопоставив кристаллу из N' молекул совокупность $\eta N'$ гармонических осцилляторов, чьи собственные частоты f образуют непрерывный спектр:

$$0 < f \leq \bar{f},$$

где f — константа. Применяя известные приемы (см., например, [11]), находим:

$$z_{lat} = \exp \left[-\eta \left(\frac{3\xi}{8T} + \left(\frac{T}{\xi} \right)^3 \cdot F(\bar{g}) \right) \right],$$

где

$$F(\bar{g}) = \int_0^{\bar{g}} g^2 \ln(1 - e^{-g}) dg; \quad g = \frac{2\pi\hbar f}{\kappa_B T}, \quad \xi = \frac{2\pi\hbar \bar{f}}{\kappa_B},$$

$$\bar{g} = \frac{\xi}{T}; \quad T > T_s.$$

Поскольку в области ФР «К—П» кристаллическая структура предполагается «разрыхленной», параметр g в нашем случае является малым, так что $\ln(1 - e^{-g}) \approx \ln g$. Тогда:

$$F(\bar{g}) \approx \frac{\bar{g}^3}{3} \left(\ln \bar{g} - \frac{1}{3} \right),$$

откуда

$$z_{lat} \approx \left(\frac{T}{\xi} \right)^\eta \exp \left[-\eta \left(\frac{3\xi}{8T} - \frac{1}{3} \right) \right], \quad T > T_s. \quad (12)$$

Известное выражение статистической суммы идеального газа N'' частиц:

$$Z'' = (N''!)^{-1} (v'')^{N''} \left(\frac{M \kappa_B T}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3N''/2} \quad (13)$$

[где M — молярная масса, N_A — число Авогадро] содержит множитель $(N''!)^{-1}$, введенный для учета неразличимости частиц. В рассматриваемом случае предоставленный газу объем v'' ограничен не только «инертными» стенками сосуда [как это подразумевается при выводе равенства (13)], но и поверхностью твердой фазы возгоняемого вещества. Состояния молекул насыщенного пара вблизи поверхности твердой фазы заведомо неравноценны состояниям молекул того же вещества, находящихся вне этого приповерхностного слоя. По этой причине при ФР «К—П» молекулы пара не могут считаться неразличимыми, что вынуждает использовать вместо (13) выражение:

$$Z'' = (v'')^{N''} \left(\frac{M \kappa_B T}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3N''/2},$$

откуда

$$z'' = v'' \left(\frac{M \kappa_B T}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (14)$$

Следуя [1], полагаем, что давление паровой фазы подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона. Подставив в него выражения (8), (9), (11), (12) и (14), получаем уравнение кривой возгонки в следующем виде:

$$p_\lambda \approx AT^{2-\eta} \exp \left(-\frac{B}{T} \right), \quad T > T_s, \quad (15)$$

где

$$A = \frac{\xi_J \kappa_B^{5/2} \xi^\eta}{\exp(\eta/3)} \left(\frac{M}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad B = \frac{8\hat{e} - 3\kappa_B \eta \xi}{8\kappa_B}.$$

Развитые выше модельные представления позволяют также получить выражение температурной зависимости молярного объема твердой фазы в области ФР «К—П». Для этого предварительно рассмотрим величину:

$$\gamma_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s.$$

Если эволюция однофазного состояния кристалла однозначно отображается в виде непрерывных пространственных кривых на соответствующих термодинамических поверхностях, то величина γ_s определяет термодинамическую траекторию согласованного изменения величин T и p при неизменном значении $S = \text{const}$ (S -траекторию). Рассмотрение S -траектории на поверхностях термодинамического потенциала $G(T, p)$, внутренней энергии $U(S, V)$ и энтальпии $H(S, p)$ неплотодворно, т.к. для $G(T, p)$ параметры T и p суть независимые переменные, а на поверхностях $H(S, p)$ и $U(S, V)$ S -траектория лежит в плоскостях, параллельных координатным осям. Проанализируем расположение S -траектории на поверхности свободной энергии $\phi(T, V)$.

Поскольку $S = -(\partial\phi/\partial T)_V$, требование $S = \text{const}$ означает, что S -траектория поверхности $\phi(T, V)$ одновременно принадлежит цилиндрической поверхности, образующая которой соответствующим образом наклонена к оси T . Постоянство наклона S -траектории относительно оси T означает, что величина γ_s зависит только от давления, так что

$$\gamma_s = \text{const} \quad \text{при} \quad p = \text{const}. \quad (16)$$

С учетом известного термодинамического соотношения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

из (16) вытекает, что при $p = \text{const}$

$$V' = \gamma_s S' + V'_0, \quad (17)$$

где $V'_0 = V'|_{T=0}$. Воспользовавшись известной формулой:

$$S = \kappa_B \left(\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right),$$

из (9), (11), (12), (17) находим: в области ФР «К—П»:

$$V' \approx V'_0 + \gamma_S \kappa_B N' \ln \frac{T^{\eta+1}}{\xi_J \xi^\eta}, T > T_s. \quad (18)$$

В изложенном выше твердая фаза подразумевалась монокристаллической. Обсудим теперь влияние дисперсности на ФР «К—П».

Дальнейшее рассмотрение основывается на трех предположениях.

1. Поверхностный слой кристалла дисперсной фазы (КДФ) имеет конечную толщину, не зависящую от размера КДФ.

2. Структура поверхностного слоя грани КДФ совпадает со структурой кристаллической решетки подповерхностного вещества КДФ с точностью до сжатия этой решетки в направлении ее трансляции, некомпланарной данной грани.

3. Многогранники КДФ конгруэнтны и целиком заполняют пространство, занимаемое твердой фазой.

Многогранники, заполняющие пространство, центросимметричны [12]. Поэтому в свете последнего предположения КДФ, имеющий n_f граней, можно рассматривать, как совокупность n_f попарно конгруэнтных пирамид, основаниями которых служат грани кристалла, а вершины совпадают с его центром. Тогда объем КДФ:

$$v_0 = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{n_f} s_n l_n, \quad (19)$$

где l_n — высота перпендикуляра, опущенного из центра КДФ на его n -ю грань, s_n — площадь этой грани.

Поверхностная свободная энергия КДФ выражается суммой:

$$\phi_\omega = \sum_{n=1}^{n_f} (\sigma s_n + \bar{\sigma}_n \Pi_n), \quad (20)$$

где σ — термодинамическое поверхностное натяжение (работа образования поверхности единичной площади), Π_n — периметр n -й грани. При этом, исходя из предположения 2, удельная (на единицу длины) реберная энергия n -й грани:

$$\bar{\sigma}_n = \sigma \bar{\tau}_n, \quad (21)$$

где

$$\bar{\tau}_n = \sum_{j=1}^{K_n} \tau_{jn},$$

где τ_{jn} — величина трансляции кристаллической решетки, параллельной j -му ребру n -й грани (см.

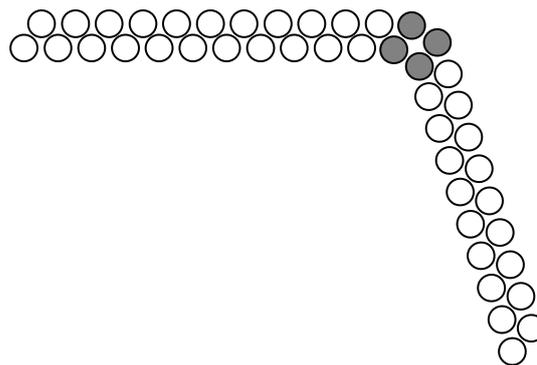


Рис. 2. Ребро кристалла как квазиодномерный поверхностный слой его граней. Схематически изображен фрагмент сечения модели поверхностного слоя пары граней с общим ребром (затемненные кружки), перпендикулярным плоскости сечения

рис. 2), K_n — число ребер, принадлежащих этой грани.

Если поликристаллическое вещество сосуществует со своим паром, то изотермическому равновесию такой двухфазной системы отвечает равенство:

$$\delta(\phi_\omega + \phi' + \phi'') = 0, \quad (22)$$

здесь ϕ_ω — объемная свободная энергия фазы, а один и два штриха относят соответствующие характеристики вещества к кристаллической и к изотропной (жидкой либо паровой) фазе. Записав вместо (5):

$$v' + v'' = \text{const}, v' + v'' = \text{const},$$

где v — число молей фазы, из равенства (22) получим:

$$\delta\phi_\omega + (\mu' - \mu'')\delta v' - (p' - p'')\delta v' = 0, \quad (23)$$

где μ — химический потенциал. Вариацию $\delta\phi_\omega$ поверхностной свободной энергии выразим, воспользовавшись соотношениями:

$$s_n = a_n l_n^2, \Pi_n = \bar{a}_n l_n, \quad (24)$$

где множители a_n и \bar{a}_n определяются геометрическими свойствами многогранника КДФ. Подставляя (19)—(21) и (24) в равенство (23), получаем условие равновесия в следующем виде:

$$(\mu' - \mu'')\delta v' + \sum_{n=1}^{n_f} [\sigma(2a_n l_n + \bar{a}_n \bar{\tau}_n) - (p' - p'')a_n l_n^2] \delta l_n = 0. \quad (25)$$

Поскольку вариации $\delta v'$ и δl_n заведомо независимы, равенство (25) выполняется лишь тогда, когда равны нулю множители при этих вариациях. Это означает, что, наряду с очевидным требованием:

$$\mu' = \mu'', \quad (26)$$

при равновесии кристалла вещества с его паром имеет место следующая закономерность: по отношению к внешнему давлению p'' , при котором находится указанная двухфазная система, давление p' , при котором находится кристаллическое вещество, повышено на величину:

$$p_\omega = p' - p'' = \sigma \left(\frac{2}{l_n} + \frac{\bar{a}_n \bar{\tau}_n}{a_n l_n^2} \right) \quad (27)$$

[см. также далее формулу (35)]. Отсюда следует, что при равновесии кристаллов некоторой полиморфной модификации вещества с его паром взаимосвязь формы и размеров этих кристаллов можно выразить двумя эквивалентными соотношениями:

$$\frac{2}{l_n} + \frac{\bar{a}_n \bar{\tau}_n}{a_n l_n^2} = \frac{1}{Y}, \quad (28)$$

$$l_n = Y + \sqrt{Y \left(Y + \frac{\bar{a}_n \bar{\tau}_n}{a_n} \right)}, \quad (29)$$

где $n = 1, 2, \dots, n_f$. Величина Y зависит только от температуры. Воспользовавшись развитыми выше модельными представлениями, для функции $Y(T)$ можно получить следующее приближенное выражение:

$$Y \approx \left[3\kappa_B \Gamma \left(\frac{3\xi}{8} + \frac{\pi^4}{5\xi^3} T^4 \right) \right]^{-1}, \quad (30)$$

где Γ — постоянная Грюнайзена.

Равенство (28) означает, что при наличии подвижного равновесия кристаллической и изотропной фаз вещества форма ограничения (т. е. полиморфная модификация) его кристаллов, определяемая набором констант a_n и \bar{a}_n , зависит от размера кристаллов. Именно этим обеспечивается возможность «размерного» полиморфного превращения — структурной перестройки микрокристаллов при изменении их геометрических размеров.

В свою очередь, равенство (29) выражает зависимость размеров равновесного кристалла от формы его ограничения и (в неявном виде) от температуры. Наличие взаимно однозначной корреляции между формой ограничения и геометрическими размерами кристалла дисперсной фазы позволяет сопоставить ему вместо набора величин l_n его характерный размер r , т. е. использовать вместо равенств (19) и (24) соотношения:

$$v_0 = b_v r^3, \quad s_n = b_n r^2, \quad \Pi_n = \bar{b}_n r, \quad (31)$$

где множители b_v , b_n и \bar{b}_n выражаются линейными комбинациями констант a_n и \bar{a}_n . Тогда, развивая

исходное предположение **1**, для объема \hat{v}_0 подповерхностного вещества КДФ можно записать:

$$\hat{v}_0 = b_v (r - \zeta)^3, \quad (32)$$

где ζ — толщина поверхностного слоя кристалла.

При постоянном числе кристаллов вещества, сосуществующих с его паром, изобарно-изотермический дифференциал свободной энергии ϕ'_Σ поликристаллической фазы выражается очевидным равенством:

$$d\phi'_\Sigma = d(\phi' + \phi_\omega) = \left(\mu' + \sigma \sum_{n=1}^{n_f} \left[\left(\frac{\partial s_n}{\partial v'} \right)_{p,T} + \bar{\tau}_n \left(\frac{\partial \Pi_n}{\partial v'} \right)_{p,T} \right] \right) dv'. \quad (33)$$

Используя (31) и (32), после формальных преобразований из (33) находим: химический потенциал монокристалла (теоретически $r \rightarrow \infty$, практически $r \gg 100$ нм) меньше химического потенциала поверхностного слоя микрокристалла ($r < 100$ нм) на величину:

$$\Delta\mu = \frac{\hat{V}}{3b_v (r - \zeta)^2} (w_\omega r + z_\omega), \quad (34)$$

где

$$w_\omega = 2\sigma \sum_{n=1}^{n_f} b_n, \quad z_\omega = \sigma \sum_{n=1}^{n_f} \bar{b}_n \bar{\tau}_n,$$

\hat{V} — молярный объем подповерхностного вещества. Формула (34) не вступает в противоречие с равенством (26), поскольку разность химических потенциалов компенсируется давлением автоадсорбционного уплотнения, равным:

$$p_\omega = \frac{w_\omega r + z_\omega}{3b_v (r - \zeta)^2} \quad (35)$$

[ср. (27)]. Поэтому если при заданной температуре некоторая полиморфная модификация вещества в монокристаллическом состоянии равновесно сосуществует с паром этого вещества при внешнем давлении p_λ , то в дисперсно-кристаллическом состоянии с характерным размером КДФ $r = r_*$ равновесие этого вещества с паром наступит при давлении:

$$p_* = p_\lambda - \frac{w_\omega r + z_\omega}{3b_v (r - \zeta)^2}. \quad (36)$$

Аналогичное ограничение для изобарического случая непосредственно вытекает из равенства (34). Если в монокристаллическом состоянии соединение при $T \leq T_\lambda(p)$ устойчиво в виде структурной модификации I, а при $T \leq T_\lambda(p)$ — в виде модификации II, и притом существует такой температурный интервал $\Delta_\lambda^{(T)}$, что при $T_\lambda - \Delta_\lambda^{(T)} < T < T_\lambda$

$$\frac{\widehat{V}^{(I)}}{b_v^{(I)}(r_*^{(I)} - \zeta^{(I)})^2} \left(w_\omega^{(I)} + \frac{z_\omega^{(I)}}{r_*^{(I)}} \right) > \frac{\widehat{V}^{(II)}}{b_v^{(II)}(r_*^{(II)} - \zeta^{(II)})^2} \left(w_\omega^{(II)} + \frac{z_\omega^{(II)}}{r_*^{(II)}} \right) \quad (37)$$

[верхние индексы относят величины к соответствующей структурной модификации], то при изобарно-изотермической кристаллизации этого соединения в температурной области $T_\lambda - \Delta_\lambda^{(T)} < T < T_\lambda$ вместо кристаллов модификации I с характерным размером $r = r_*^{(I)}$ образуются кристаллы модификации II с характерным размером $r = r_*^{(II)}$.

Вещества, имеющие несколько полиморфных модификаций или образующие несколько кристаллогидратов, обычно осаждаются из пересыщенных растворов в своей менее устойчивой форме, переходящей затем в более устойчивую («правило ступеней» Оствальда [13]). Найденное соотношение (37) выражает критерий аналогичной «ступенчатой» кристаллизации полиморфного вещества из его пара.

В результате измельчения твердого вещества может быть достигнуто равенство:

$$\Delta\mu = \Theta(T_\lambda^\infty) - \Theta(T_\lambda^{(r)}), \quad (38)$$

где $\Delta\mu$ определяется выражением (34), T_λ^∞ — температура сублимации для крупного образца, $T_\lambda^{(r)}$ — температура сублимации для малого образца. При выполнении условия (38) вещество, возгоняемое из крупного образца при температуре T_λ^∞ , при измельчении сублимируется при температуре $T_\lambda^{(r)}$. Из опыта известно (см., например, [14]): если для двух различных температур фазового превращения $\frac{T_\lambda^{(1)} - T_\lambda^{(2)}}{T_\lambda^{(1)}} \ll 1$, то

$$\Theta(T_\lambda^{(1)}) - \Theta(T_\lambda^{(2)}) \approx h(T_\lambda^{(1)} - T_\lambda^{(2)}), \quad (39)$$

где $h = h(p)$. Полагая $T_\lambda^\infty = T_\lambda^{(1)}$, $T_\lambda^{(r)} = T_\lambda^{(2)}$, из (34), (38), (39) получаем:

$$T_\lambda^{(r)} \approx T_\lambda^\infty - \frac{B_\omega (w_\omega r + z_\omega)}{(r - \zeta)^2}, \quad (40)$$

где $B_\omega = V_\omega / (3b_v h)$. При этом возможны два случая:

$$T_\lambda^{(r)} > T_\lambda^\infty \text{ при } h < 0; \quad T_\lambda^{(r)} < T_\lambda^\infty \text{ при } h > 0.$$

В последнем случае имеет место так называемый эффект «отрицательного давления» (см. [15—17]).

Названные выше количественные закономерности равновесия поликристаллов со своим паром были получены посредством привлечения размерных соотношений (31), (32). Применение таких соотношений правомерно благодаря существова-

нию однозначной взаимосвязи между равновесным ограничением микрокристалла и его размерами [формулы (28), (29)]. Формальным аналогом соотношения (28) является ограничение [18]:

$$\frac{\sigma_n}{l_n} = \text{const}, \quad (41)$$

где σ_n — удельная поверхностная свободная энергия n -й грани. Соотношение (41) получается, если: 1) не учитывается энергия ребер; 2) предполагается, что разные грани кристалла имеют различные поверхностные натяжения. Некорректность первого допущения продемонстрирована в работах [19, 20]. Нецелесообразность второго допущения отмечалась в работе [21]. Обсудим второе допущение подробнее.

Любой природный кристаллический многогранник, а точнее, любая форма роста кристалла данного вещества есть простая кристаллографическая форма либо сочетание нескольких простых форм точечной группы симметрии кристаллической структуры этого вещества [22]. По этой причине все грани любой формы роста кристалла являются эквивалентными. Если бы поверхностные натяжения граней кристалла были различны, то работы образования кристаллической поверхности у этих граней различались бы в той же мере, в какой различаются их ретикулярные плотности. Тогда при любом нарушении термодинамического равновесия кристалл, сосуществующий с расплавом или насыщенным раствором, приходил бы в движение, прекращающееся с восстановлением равновесия кристаллической и изотропной фаз. Кажущееся различие поверхностных натяжений может наблюдаться для граней (hkl) и (\overline{hkl}) полярных кристаллов. Вследствие полярности кристаллической структуры такие грани имеют разную поляризацию, поэтому энергозатраты образования поверхности, включающие деполяризацию верхнего слоя атомов кристалла, для граней (hkl) и (\overline{hkl}) могут заметно различаться.

ВЫВОДЫ

Проведенный термодинамический анализ закономерностей однокомпонентного равновесия пара с моно- и поликристаллами дал следующее.

1. Выявлены топологические особенности фазовой диаграммы равновесия «кристалл — пар» [соотношения (3), (4)].

2. Предложено аналитическое выражение температурной зависимости давления насыщенного пара возгоняемого вещества [формула (15)].

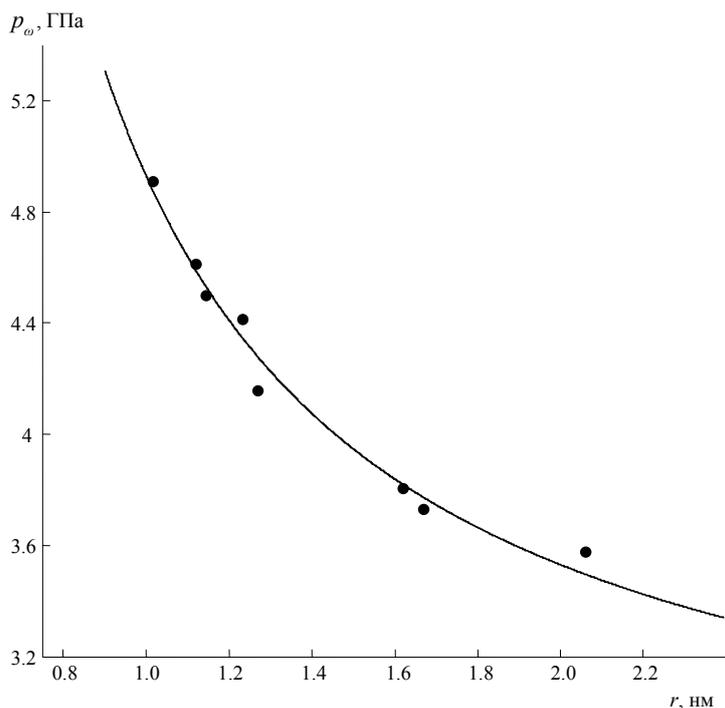


Рис. 3. Зависимость давления автоадсорбционного уплотнения микрокристаллов CdSe от их размера ($T = 25^\circ \text{C}$): сплошная линия — расчет по формуле (35), точки — экспериментальные данные [24]

3. Найдена температурная зависимость молярного объема твердой фазы в области равновесия «кристалл — пар» [формула (18)].

4. Исследовано влияние дисперсности поликристаллического вещества на его фазовые равновесия с учетом полиморфизма. Получены аналитические выражения: а) взаимосвязи формы и размеров микрокристаллов полиморфной твердой фазы при ее равновесии с паром [соотношение (28)]; б) зависимости размеров равновесного кристалла от формы его ограничения и от температуры [равенства (29), (30)].

5. Предложено аналитическое обобщение эмпирического «правила ступеней» Оствальда [соотношение (37)].

6. Найдены размерные зависимости давления изотермических превращений и температуры изобарических превращений поликристаллического вещества [формулы (36) и (40)]. Полученное выражение размерной зависимости давления автоадсорбционного уплотнения поверхностного вещества [формула (35)] сопоставлено с экспериментальными данными (см. рис. 3). Найдено, что формула (35) с параметрами

$b_v = 0.3$, $w_\omega = 163.82 \text{ МДж/м}^2$, $z_\omega = 43.99 \text{ МДж/м}$ хорошо описывает размерную зависимость давления автоадсорбционного уплотнения поверх-

ностного слоя микрокристаллов селенида кадмия CdSe ($\zeta = 0.11 \text{ нм}$ [23]), определенную по результатам наблюдений [24] за его насыщенным раствором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
2. Глазов В. М., Лазарев В. Б., Жаров В. В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. С. 21.
3. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
4. Зеленина Л. Н., Чусова Т. П., Стенин Ю. Г. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 598.
5. Украинцева Э. А., Солдатов Д. В. // Журн. структурн. химии. 2005. Т. 46. Приложение. S171.
6. Стабников П. А., Байдина И. А., Сысоев С. В. и др. // Журн. структурн. химии. 2003. Т. 44. № 6. С. 1138.
7. Титов В. А., Рахлин В. И., Титов А. А. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2144.
8. Шабловский Я. О. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 6. С. 1039.
9. Каган В. Ф. Основы теории поверхностей. М.-Л.: ГИТТЛ, 1947. Ч. 1. 521 с. Ч. 2. 408 с.
10. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981. С. 105—117.
11. Кацнельсон М. И., Трефилов А. В. Динамика и термодинамика кристаллической решетки. М.: ИздАТ, 2002. С. 113—132.

12. Александров А. Д. Выпуклые многогранники. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 326—328.
13. Ostwald W. // Ztschr. für Phys. Chemie. 1897. Bd. 22. № 3. S. 289.
14. Лесникович А. И., Левчик С. В. Корреляции в современной химии. Минск: Университетское, 1989. С. 52—59.
15. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. Под ред. Н. Т. Гладких. Харьков: Изд-во ХНУ, 2004. С. 232—233.
16. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 3. С. 213—216.
17. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 4. С. 223—227.
18. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТТЛ, 1957. С. 292—306.
19. Полтораки О. М. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 11. С. 2477.
20. Полтораки О. М. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 1. С. 3.
21. Сдобняков Н. Ю., Самсонов В. М., Базулев А. Н., Кульпин А. Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 251—255.
22. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 41.
23. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. С. 62—78.
24. Alivisatos A. P. // Journ. Phys. Chemistry. 1996. V. 100. № 31. P. 13226.

Шабловский Ярослав Олегович — к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник НИС Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого; тел.: +375 (232) 480691; e-mail: shablov@gstu.by

Shablovsky Ya. O. — PhD in Physics and Mathematics, leading scientific employee, Gomel State Technical University; tel.: +375 (232) 480691; e-mail: shablov@gstu.by