

06

Структурно-фазовые превращения в диоксиде олова под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности

© В.С. Ковивчак, О.В. Кривоzubов, Н.Н. Леонтьева, Е.В. Князев

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
Институт проблем переработки углеводов СО РАН, Омск
E-mail: kvs@obisp.oscsbras.ru

Поступило в Редакцию 7 июня 2013 г.

Исследованы структурно-фазовые превращения в поликристаллическом диоксиде олова при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности с плотностью тока $50\text{--}150\text{ A/cm}^2$. Установлено, что воздействие пучка с плотностью тока 150 A/cm^2 на SnO_2 приводит к образованию на его поверхности субмикронных частиц тетрагонального SnO со средним размером 210 nm . Частицы имеют выраженную кристаллографическую огранку. Обсуждены возможные механизмы наблюдаемых превращений.

Воздействие мощного ионного пучка (МИП) на поликристаллические материалы приводит к изменению их свойств, в том числе вследствие структурно-фазовых превращений. Для оксидных материалов изучение такого воздействия ограничивалось главным образом исследованием их разрушения под действием ионного пучка [1]. Структурным превращениям в поверхностных слоях оксидных материалов (алюмооксидной керамики (поликор)) при воздействии МИП посвящена лишь работа [2]. Вместе с тем исследование структурно-фазовых превращений в оксидах металлов под действием МИП важно

для разработки технологий получения композиционных материалов на их основе. Мощное ионное наносекундное воздействие является эффективным инструментом для создания слоев нанокomпозитов с диоксидом олова, используемых в качестве высокочувствительной среды в газовых сенсорах [3]. Особенностью SnO_2 является его низкотемпературное превращение в летучий низший оксид (SnO), происходящее при стационарном вакуумном нагреве [4], который влияет на свойства формируемого нанокomпозита. В этой связи представляется важным исследовать морфологические и структурные изменения, происходящие в поликристаллическом SnO_2 при воздействии МИП, которые вызываются главным образом быстрым наносекундным нагревом.

Образцы SnO_2 изготавливались прессованием исходного порошка SnO_2 марки ЧДА с последующим спеканием на воздухе при температуре 900°C в течение 1 h. Облучение проводилось на ускорителе „Темп“ ионным пучком (70% C^{+n} и 30% H^+) с $E = 300 \text{ keV}$, $\tau = 60 \text{ ns}$, в диапазоне плотностей тока $50\text{--}150 \text{ A/cm}^2$. Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV, JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Интерпретацию данных энергодисперсионного анализа (ЭДА), усредненных по облучаемой поверхности, проводили с учетом особенностей такого анализа для порошковых и пористых материалов [5]. Структурно-фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS) в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ излучении. Расшифровка дифрактограмм выполнена в программном комплексе EVA (Bruker) с использованием базы данных ICDD PDF-2. Расчет микроструктурных характеристик проводился с использованием программы TOPAS 3.0 (Bruker).

Микрофотография исходной поверхности образца SnO_2 показана на рис. 1. Видно, что образцы представляют собой смесь частиц двух фракций: мелкой (средний размер частиц 310 nm) и крупной (средний размер $4.5 \mu\text{m}$). Крупные частицы имеют выраженную кристаллографическую огранку. ЭДА образцов до облучения показал, что среднее отношение (в атомных %) Sn и O ($R_{\text{Sn:O}}$) составляет 0.529. По данным рентгеноструктурного анализа структурно-фазовый состав исходных образцов соответствует тетрагональному SnO_2 (рис. 2, 1). Размер области когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный в программе TOPAS 3.0 с использованием уравнения Селякова–Шеррера, с

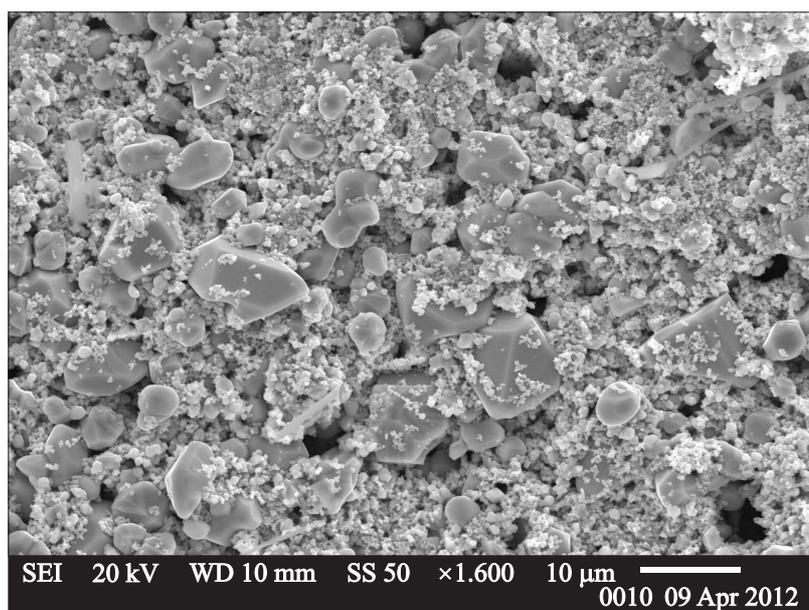


Рис. 1. Микрофотография исходной поверхности SnO₂.

учетом инструментального уширения (определено с использованием Si стандарта SRM 640b) составил $1250 \pm 20 \text{ \AA}$.

Обнаружено, что однократное воздействие МИП с $j = 50 \text{ A/cm}^2$ приводит к изменению окраски поверхности образцов в области облучения. Исходно белая поверхность SnO₂ становится в этой области желто-коричневой. Электронно-микроскопическое исследование показывает, что при этом наблюдается оплавление частиц как мелкой, так и крупной фракции. По данным ЭДА среднее по облученной поверхности значение $R_{\text{Sn:O}} = 0.609$, что свидетельствует о значительном обеднении поверхностного слоя кислородом и соответственно частичном превращении его из фазы SnO₂ в другую фазу — SnO. Увеличение числа импульсов n облучения усиливает интенсивность окраски этой области. Однократное воздействие на образец МИП с $j = 100 \text{ A/cm}^2$ приводит к частичной потере огранки частиц вследствие оплавления. При этом идет дальнейшее уменьшение содержа-

1* Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 22

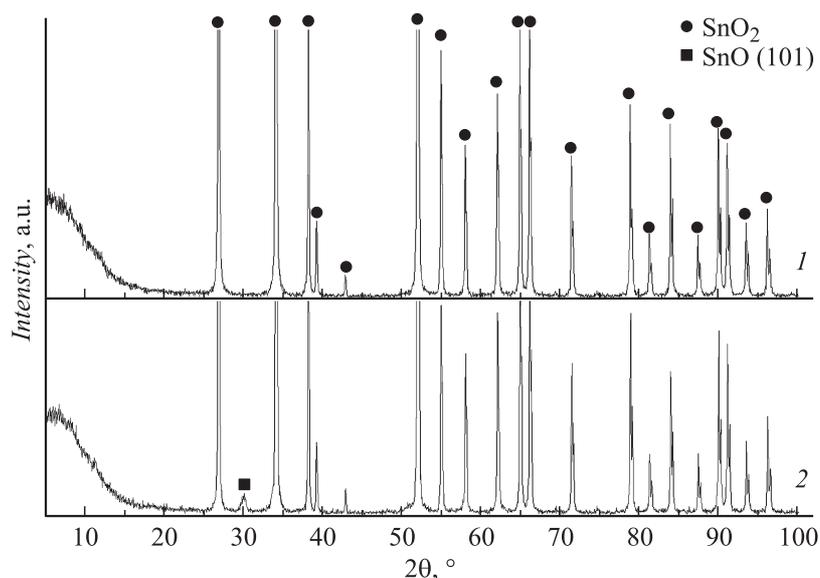


Рис. 2. Дифрактограммы SnO_2 : исходного (1) и после облучения МИП с $j = 150 \text{ A/cm}^2$ и $n = 1$ (2).

ния кислорода в приповерхностном слое. Кроме того, наблюдается растрескивание приповерхностного слоя, вызванное квазистатическими напряжениями. Увеличение числа импульсов облучения до шести при $j = 100 \text{ A/cm}^2$ приводит к объединению расплава преимущественно мелких частиц в крупные жидкие образования, его последующая кристаллизация приводит к появлению характерной „корки“ на поверхности. При этом на поверхности оплавленных участков (участков „корки“) формируются массивы вторичных субмикронных частиц со средним размером 190 nm и поверхностной плотностью до $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Среднее по области облучения значение $R_{\text{Sn:O}} = 0.685$ (а локальное значение в частице $R_{\text{Sn:O}} = 0.828$), что однозначно свидетельствует об образовании частиц новой фазы — SnO . ЭДА показывает, что на поверхности имеются и локальные участки микронного размера, содержащие в основном олово ($R_{\text{Sn:O}} = 2.222$). При плотности тока пучка $j = 150 \text{ A/cm}^2$ и $n = 1$ наблюдается дальнейшее уменьшение

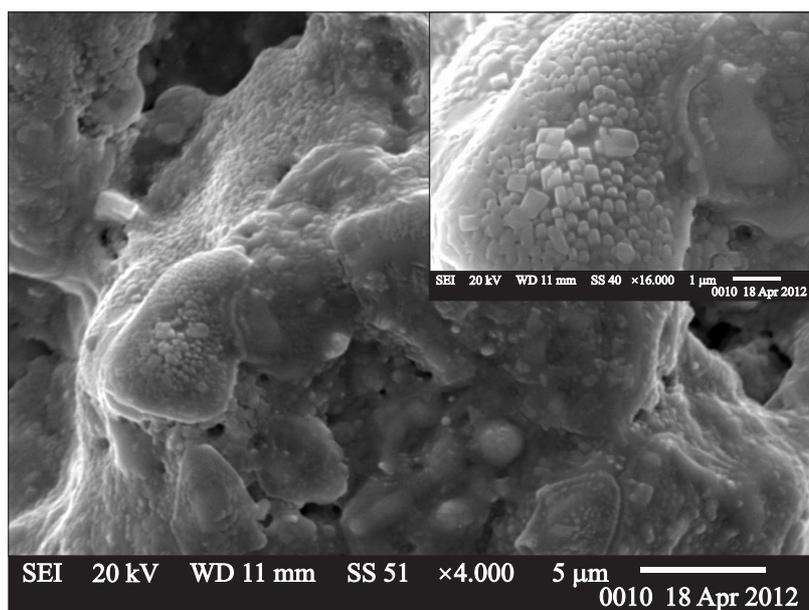


Рис. 3. Микрофотография поверхности SnO_2 после облучения МИП с $j = 150 \text{ A/cm}^2$ и $n = 1$. На вставке увеличенное изображение частиц SnO на поверхности микрочастиц SnO_2 .

содержания кислорода в поверхностном слое ($R_{\text{Sn}:O} = 0.855$) и существенное изменение морфологии поверхности (рис. 3). На оплавленной поверхности больших частиц SnO_2 , имевших до воздействия кристаллографическую огранку, идет интенсивное образование плотных массивов субмикронных частиц, также имеющих признаки кристаллографической огранки (вставка на рис. 3). Средний размер этих частиц составляет 210 nm. Для них соотношение $R_{\text{Sn}:O} = 0.935$, что также свидетельствует о том, что они состоят из SnO . Увеличение числа импульсов до десяти приводит, вследствие действия термомеханических напряжений, к локальным отколам фрагментов поверхностного слоя, имеющих диаметр до $100 \mu\text{m}$. На дне образующегося откольного кратера $R_{\text{Sn}:O} = 0.556$, что близко к значениям для исходного необлученного SnO_2 . При этом режиме облучения наблю-

дается интенсивное сплавление значительной части поверхностного слоя.

Рентгеноструктурный анализ облученных образцов показал (рис. 2, 2), что при воздействии МИП с $j = 150 \text{ A/cm}^2$ и $n = 1$ в приповерхностном слое наблюдается фаза тетрагонального SnO ($a = 3.804 \pm 0.004 \text{ \AA}$ и $c = 4.886 \pm 0.007 \text{ \AA}$). Размер ОКР в направлении [101] для SnO составляет $112 \pm 8 \text{ \AA}$. При этом размер ОКР для фазы SnO₂, составлявший в исходном образце $1250 \pm 20 \text{ \AA}$, увеличился до $1484 \pm 27 \text{ \AA}$. Облучение МИП с $j = 150 \text{ A/cm}^2$ и $n = 6$ приводит к дальнейшему увеличению размера ОКР в SnO₂ до $1779 \pm 67 \text{ \AA}$. В этом случае корректно определить размер ОКР для образующегося SnO в направлении [101] не удастся из-за высокого уровня шума, связанного с сильным увеличением шероховатости поверхности при неоднократном облучения и малой интенсивности пика SnO. Последняя обусловлена малым содержанием SnO в объеме SnO₂, поскольку SnO образуется в поверхностном слое толщиной не более величины проективного пробега ионов углерода пучка в SnO₂ ($\sim 0.5 \mu\text{m}$), а глубина анализируемого слоя при рентгеноструктурных исследованиях образцов достигает $6 \mu\text{m}$.

Известно, что облучение оксидов металлов [6] ионами малой энергии ($E = 3 \text{ keV}$) при дозах $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ приводит, за счет распыления кислорода, к образованию в поверхностном слое низших оксидов и восстановлению металла. В случае МИП вклад распыления кислорода в образование SnO незначителен в силу малого флюенса пучка ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) и числа импульсов облучения ($n \leq 10$), поэтому наиболее вероятно, что образование SnO обусловлено быстрыми термическими процессами, вызванными воздействием МИП. Для понимания механизмов образования SnO при воздействии МИП на SnO₂ следует учитывать особенности поведения SnO₂ при термическом нагреве в вакууме. Так, исследования абляции SnO₂ под действием лазерного излучения наносекундной длительности, выполненные методом масс-спектрометрии [7], показали, что при $\lambda = 532 \text{ nm}$ (энергия фотона $h\nu$ меньше ширины запрещенной зоны E_g SnO₂) пар состоит в основном из сопоставимых количеств SnO и (SnO)₂ и небольшого количества Sn, а при $\lambda = 355 \text{ nm}$ ($h\nu \sim E_g$) пар в основном состоит из Sn и меньшего количества SnO. При испарении SnO₂ путем термического нагрева в вакууме ($975\text{--}1250^\circ\text{C}$) пар состоит из SnO и O₂ [8]. В случае термического нагрева в потоке пара присутствуют главным образом

пары SnO. Аналогичный состав пара должен формироваться и при воздействии МИП на SnO₂. Высокое давление насыщенного пара SnO и большая площадь поверхности частиц мелкодисперсной фракции SnO₂ нагреваемых при воздействии МИП, обеспечивают интенсивный поток паров SnO. В этом случае формирование частиц тетрагональной фазы SnO на оплавленной поверхности SnO₂ (вставка на рис. 3) может быть объяснено их ростом вследствие обратного осаждения паров SnO по механизму „пар–кристалл“ на этапе охлаждения поверхностного слоя. Обратное осаждение паров Zn (имеющего высокое давление насыщенного пара) на поверхность ранее наблюдалось при воздействии МИП на латунь [9].

Рентгеноструктурный анализ облученных образцов SnO₂ показывает отсутствие в них фазы олова, локальные включения которого, однако, регистрируются с помощью ЭДА. Вероятно, это связано с высокой дисперсностью частиц олова и/или его локализацией в тонком поверхностном слое. Кроме того, на нагретой МИП поверхности SnO₂ (при достижении температуры 1000–1100°С) может протекать реакция [10]



При этом SnO, в силу своей высокой летучести, испаряется с поверхности. Поскольку интенсивное испарение олова начинается при температурах не ниже 1200°С [6], то испарение частиц олова менее вероятно из-за более низкой температуры протекания указанной выше реакции. Олово также может частично окисляться на воздухе в промежутке между облучением и исследованием.

Таким образом, обнаружено, что воздействие мощного ионного пучка с плотностью тока 150 А/см² на SnO₂ приводит к образованию в поверхностном слое хорошо идентифицируемой тетрагональной фазы SnO. При однократном облучении размер ОКР SnO составляет 112 ± 8 Å. Субмикронные частицы этой фазы образуются на поверхности SnO₂ в виде плотных массивов со средним размером 210 nm и имеют выраженную кристаллографическую огранку. Рост этих частиц, вероятно, происходит вследствие обратного осаждения паров SnO по механизму „пар–кристалл“, на этапе охлаждения поверхностного слоя SnO₂. Увеличение числа импульсов облучения приводит к росту размера ОКР SnO₂, что вызвано как процессами рекристаллизации, так и сплавлением мелкодисперсной фракции частиц SnO₂ в приповерхностном слое.

Список литературы

- [1] Ковивчак В.С., Панова Т.В., Геринг Г.И. // Поверхность. 2007. № 4. С. 107–109.
- [2] Романов И.Г., Царева И.Н. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 16. С. 65–70.
- [3] Болотов В.В., Ковивчак В.С., Корепанов А.А., Князев Е.В., Несов С.Н., Росликов В.Е., Стенькин Ю.А., Корусенко П.М., Шелягин Р.В. // Поверхность. 2011. № 12. С. 64–67.
- [4] Colin R., Drowart J., Verhaegen G. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1364–1371.
- [5] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin et al. // Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. N.Y. etc.: Kluwer acad. / Plenum publ., 2003. 689 p.
- [6] Алов Н.В., Куцко Д.М. // Поверхность. 2011. № 3. С. 59–62.
- [7] Reid Scott A., Ho Wei, Lamelas F.J. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5324–5330.
- [8] Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. Т. 1. М., 1977. 664 с.
- [9] Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А., Князев Е.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 1. С. 11–18.
- [10] Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. / Химические свойства неорганических веществ. М.: Колос, 2003. 480 с.