

УДК 539.216; 539.26

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В CeO_2

М. Я. Гамарник

Для конденсированных пленок CeO_2 с размером кристаллитов в интервале 7—30 нм экспериментально установлено монотонное увеличение параметров элементарной ячейки при уменьшении размеров. Обнаруженный эффект объяснен уменьшением внутрикристаллического давления при уменьшении размеров кристаллов.

Вещества с малым размером кристаллов вызывают особый интерес из-за отличия их физических свойств и структуры от свойств и структуры этих веществ в массивном состоянии [1-4]. Изменение размеров может приводить к изменению типа кристаллической структуры, параметров элементарной ячейки и к неоднородности структуры малой частицы [5, 6].

К настоящему времени экспериментальные результаты, обнаружившие изменение параметров ячейки, и их интерпретация весьма разноречивы. В одних работах [7-9] для ряда металлов и ионных кристаллов установлено уменьшение параметров ячейки при уменьшении размеров, в других [10-13] — обнаружено увеличение параметров ячейки в малых частицах. Сокращение ячейки пытаются объяснить или действием лапласовского давления [8], или увеличением концентрации вакансий [14, 15]. Разбухание ячейки часто связывают с адсорбцией примесей при кристаллизации частиц [16, 17], что, однако, не всегда является убедительным из-за отсутствия экспериментальных определений примесных элементов в малых частицах.

Выяснение характера и природы размерных эффектов требует, с одной стороны, дополнительных прецизионных экспериментов, с другой, — оценки изменений параметров ячейки с учетом сил, действующих между элементами кристалла и приводящих к изменению межатомных расстояний. В связи с этим в данной работе на модельном объекте CeO_2 получены экспериментальные и расчетные зависимости изменения параметров ячейки от размеров кристаллов и проведено их сравнение. Выбор двуокиси церия вызван преобладанием в ней ионного типа сил связи [18] и сравнительно простой структурой — типа флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), что позволяет прецизионно определить параметры элементарной ячейки пленочных образцов и обогатит выполнение расчетов.

Конденсированные пленки CeO_2 получены методом реакционного термического испарения [19] на установке ВУП-1. Металлический церий чистоты 99.9998 % испаряли в среде кислорода при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ Тор. Перед напуском кислорода создавали вакуум с давлением остаточных газов $5 \cdot 10^{-6}$ Тор. При движении паров металла в среде кислорода образуется молекулярный пучок окисла, который кристаллизуется на подложке. В качестве подложки использовано кварцевое стекло, имеющее малый коэффициент термического расширения. Это позволяет свести к минимуму термические макронапряжения. Скорость напыления составляла около 100 нм/мин. При этом были получены пленки толщиной около 400 нм.

Для получения пленок с различным средним размером областей когерентного рассеяния (ОКР) (кристаллитов) напыление выполняли на подложки, подогретые до температур от 20 до 400 °С.

Полученные пленки исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1. Образцы укрепляли в стандартных высокоточных кольцах и устанавливали в гониометрическую приставку ГП-4. Для усреднения неоднородностей образца съемку выполняли с вращением в плоскости пленки. Сканирование рефлексов производили по точкам через 0.02° . Результаты счета за 100 с в каждой точке выводили на цифропечать.

Размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, определяли по полуширинам физических профилей рефлексов 111, 220, 311, 200 и 222 с учетом вклада микроискажений структуры [20]. Вклад микроискажений в уширение рефлексов оказался незначительным и составил около 10 %. Большая разница полуширин рефлексов образцов и эталона, в качестве которого использовали порошок CeO_2 , отожженный при 700°C в течение трех часов, позволила использовать для

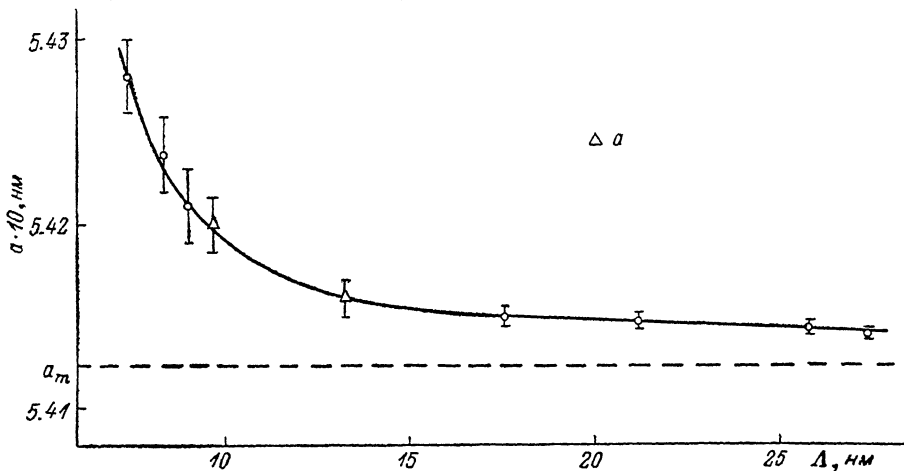


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки конденсированных пленок CeO_2 от размеров кристаллитов Δ .

Точки a соответствуют образцам, полученным отжигом; a_m — параметр ячейки массивного кристалла.

определений физического уширения нетрудоемкий метод аппроксимаций [21].

Для введения поправок при прецизионных определениях параметра ячейки CeO_2 использовали стандартное вещество — германий с известным (с точностью до 10^{-5}) параметром ячейки. Для этого суспензию тщательно растертого Ge с этиловым спиртом наносили в виде 1—2 капель на поверхность пленки CeO_2 . После высыхания образуется тонкий слой порошка Ge (толщиной менее 5 мкм). Смещение рефлексов Ge, вызванное различным положением пленки и слоя Ge относительно оси нониометра, меньше 0.002° и может не приниматься в расчет из-за его малости в сравнении с погрешностью определения положения рефлексов.

Результаты определений приведены на рис. 1. Из него видно, что при уменьшении размеров ОКР происходит монотонное увеличение параметров элементарной ячейки. На графическую зависимость рис. 1, представленную в основном точками образцов, напыленных при различных температурах подложки, хорошо укладываются точки a для образцов, полученных отжигом пленки, напыленной при температуре подложки $t_n = 150^\circ\text{C}$.

Для получения дополнительной серии образцов с различным средним размером кристаллитов и информации о возможном влиянии структурных дефектов, образовавшихся при напылении пленок, на изменение параметров ячейки произведен отжиг тонкодисперсной пленки, напыленной при $t_n = 150^\circ\text{C}$. Отжиг производили в муфельной печи в интервале температур от 150 до 920°C . После отжига в течение двух часов при каждой температуре образец медленно остывал 10—12 часов до комнатной температуры, определяли размер его ОКР и параметр ячейки. После этого

образец отжигали при более высокой температуре. Результаты определений для отожженной серии образцов приведены на рис. 2. Из него следует, что при отжиге изменение параметров ячейки происходит синфазно (т. е. в одном и том же температурном интервале) с изменением размеров кристаллитов.

Таким образом, для обеих серий пленок CeO_2 как напыленных при различных температурах подложки, так и полученных отжигом одной и той же пленки, имеем одинаковый эффект — уменьшение размеров кристаллитов сопровождается монотонным увеличением параметров ячейки.

В обоих случаях экспериментальные результаты можно было бы попытаться объяснить влиянием примесей. В первом случае — большей

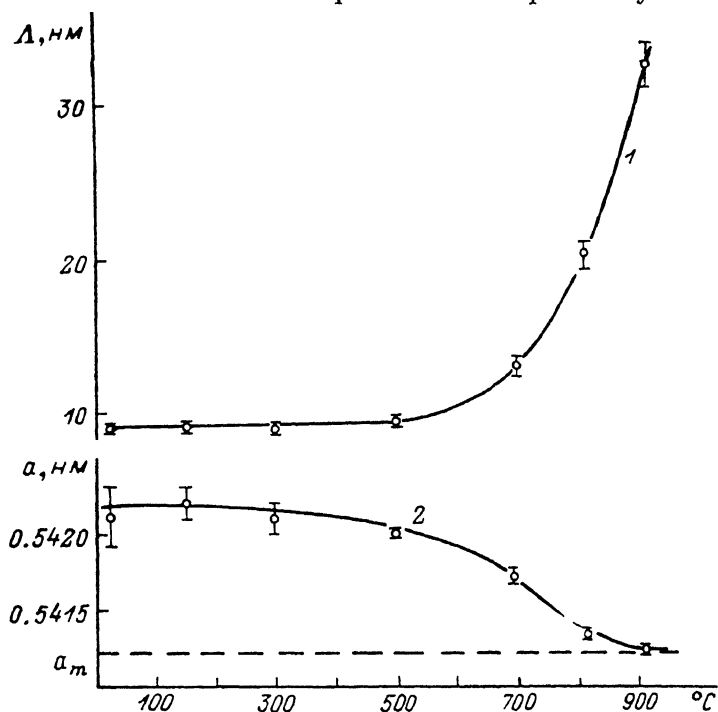


Рис. 2. Изменение размеров кристаллитов (1) и параметров ячейки (2) образца CeO_2 (напыленного при температуре подложки, равной 150°C) при отжиге.

концентрацией адсорбированной примеси при меньших температурах кристаллизации [22], приводящей к увеличению параметров ячейки при меньших температурах подложки, а следовательно, и меньших размерах ОКР. Во втором — отжигом точечных дефектов, вызывающим сокращение решетки. Однако при таком объяснении мы наталкиваемся на существенные трудности. В первом случае из-за отсутствия в результатах нашего эксперимента характерной для адсорбционного механизма захвата примесей линейной зависимости между логарифмом изменения параметров ячейки (или концентрации растворенной примеси) и величиной, обратной абсолютной температуре подложки [22] (зависимости типа уравнения Шредера [23]). Во-втором — из-за обнаруженной для CeO_2 близости интервалов температур укрупнения кристаллитов и сокращения ячейки, в то время как литературные данные, например, для никеля в работе [24], указывают на то, что увеличение размеров кристаллитов происходит при более высоких температурах, чем отжиг точечных дефектов.

Для интерпретации обнаруженного эффекта увеличения параметров ячейки в малых частицах CeO_2 можно рассчитать и сравнить внутрикристаллическое давление (ВД) [25] в частицах различных размеров. Дефицит ВД в малой частице в сравнении с массивной будет указывать

на то, что малая частица растянута в сравнении с массивной. Деформацию решетки, т. е. относительное изменение параметра кубической ячейки малой частицы, можно определить из закона Гука, где роль внешнего напряжения играет изменение ВД ΔP [25],

$$\frac{\Delta a}{a} = -\chi \Delta P, \quad (1)$$

$\Delta P = P - P_m$, где P и P_m — внутрикристаллические давления соответственно в малой и массивной частицах, χ — линейная сжимаемость.

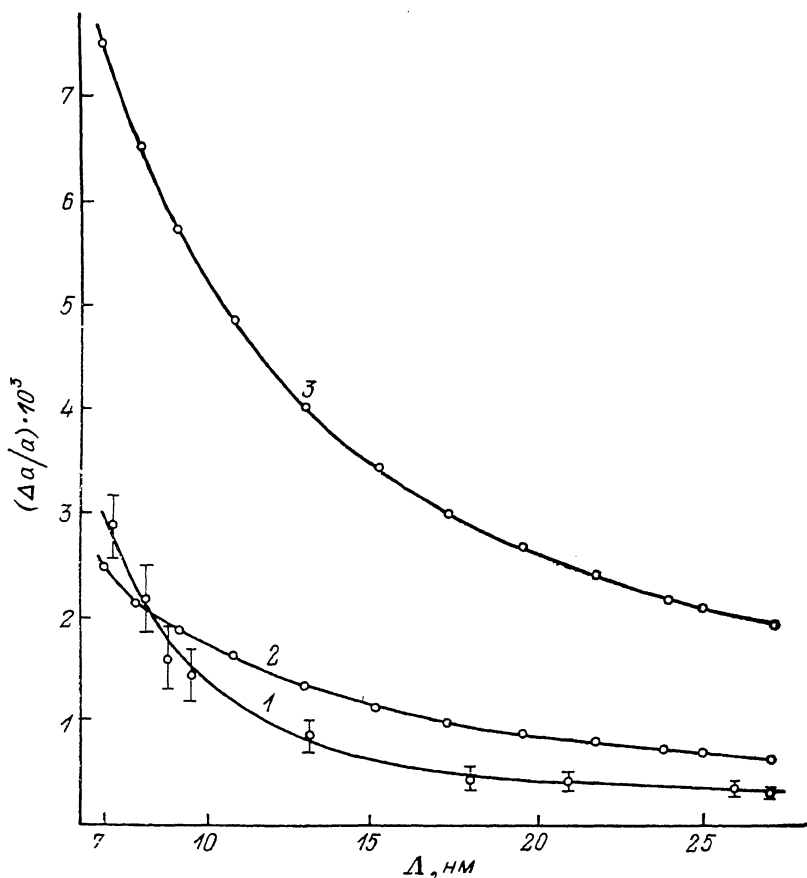


Рис. 3. Зависимости изменения параметров ячейки $\Delta a/a$ SeO_2 от размеров кристаллов Δ . 1 — экспериментальные данные для конденсированных пленок; 2 и 3 — теоретические зависимости, рассчитанные для изометричных кристаллов при степени ионности связи, соответственно равной 0.5 и 0.87.

Расчет усредненного по всему кристаллу ВД производим по формуле, следующей из приведенной для более общего случая — для ромбической элементарной ячейки в работе [26]. Для кубической ячейки выражение для ВД имеет вид

$$P = -\frac{e_0^2}{6l_1 l_2 l_3 a^4} \sum_{m, n=1}^N e_m e_n \sum_{k_1=-(l_1-1)}^{l_1-1} \sum_{k_2=-(l_2-1)}^{l_2-1} \times$$

$$\times \sum_{k_3=-(l_3-1)}^{l_3-1} (l_1 - |k_1|) (l_2 - |k_2|) (l_3 - |k_3|) \frac{1}{\rho_{mn}}, \quad (2)$$

$$\rho_{mn} = [(k_1 + \varepsilon_{mn, 1})^2 + (k_2 + \varepsilon_{mn, 2})^2 + (k_3 + \varepsilon_{mn, 3})^2]^{1/2},$$

$\epsilon_{mn,i} = u_{n,i} - u_{m,i}$, $i=1, 2, 3$; a — параметр ячейки; l_1a, l_2a, l_3a — размеры кристалла, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда; l_1, l_2, l_3 — целые числа; $u_{n,1}, u_{n,2}, u_{n,3}$ — координаты n -го атома в элементарной ячейке; $\rho_{mn}a$ — расстояние между m -м и n -м атомами, находящимися в элементарных ячейках, удаленных друг от друга в направлениях ребер кристалла на расстояния k_1a, k_2a, k_3a ; N — число атомов в элементарной ячейке; e_m, e_n — эффективные заряды соответственно m -го и n -го атомов; e_0 — заряд электрона.

Для кристаллов больших размеров, т. е. при l_i ($i=1, 2, 3$), составляющих десятки элементарных ячеек и более, для сокращения затрат машинного времени при расчетах суммы по k_1, k_2, k_3 в (2) заменены интегралами по этим переменным [26].

За массивный принимаем кристалл с линейными размерами $l_1=l_2=l_3=l$, равными 10^4 элементарных ячеек. Такое ограничение, накладываемое на l массивного кристалла, связано с числом разрядов ЭВМ, на которой произведены вычисления.

Несмотря на неоднородность структуры, характерную для малой частицы [5, 6], выражение (2) выведено в [26] при одинаковом для всего кристалла параметре ячейке a , поскольку относительное отклонение параметра ячейки от его среднего значения намного меньше единицы, и поэтому не вносит заметных корректив в изменение параметра ячейки, вызванное изменением размера кристалла.

Из соотношения (1) мы получаем среднее изменение параметра ячейки, поскольку из (2) рассчитываем среднее ВД. Из дифракционного эксперимента мы также определяем среднее значение параметра ячейки, поскольку измеряем положение центра тяжести рефлекса. Это позволяет сравнить экспериментальные данные для конденсированных пленок CeO_2 с расчетными. На рис. 3 представлены две расчетные зависимости изменения параметра ячейки $\Delta a/a$ от размеров $\Lambda = l a$ для изометричных кристаллов ($l_1=l_2=l_3=l$) и экспериментальная кривая для конденсированных пленок. Расчетные зависимости соответствуют различным степеням ионности связи α в CeO_2 . Одна из них приведена для $\alpha=0.87$, вычисленной в [18] по данным электроотрицательностей ионов. Вторая зависимость, близкая к экспериментальной кривой, рассчитана при $\alpha=0.5$, т. е. при эффективном заряде кислорода, равном -1 , согласно с данными рентгеноспектральных экспериментов [27], в которых для большого числа различных соединений установлено, что эффективный заряд кислорода близок к -1 , т. е. $\alpha \approx 0.5$.

Для расчетов $\Delta a/a$ использовали $\kappa = 2.05 \cdot 10^{-6}$ МПа $^{-1}$, вычисленную по значениям модуля Юнга и коэффициента Пуассона для CeO_2 , приведенным в [28].

Таким образом, получено достаточно хорошее согласие характера размерных зависимостей — расчетных и экспериментальной, а для $\alpha=0.5$ и близость расчетных и экспериментальных изменений параметров элементарной ячейки.

Л и т е р а т у р а

- [1] Морозов И. Д., Петинков В. И., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф. УФН, 1981, т. 133, № 4, с. 653—692.
- [2] Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
- [3] Петров Ю. П. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [4] Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
- [5] Морозов И. Д., Трусов Л. И., Лалоев В. Н., Петрунин В. Ф., Иванов А. С., Дубровина А. И., Гамелин В. Я. ДАН СССР, 1980, т. 251, № 1, с. 79—81.
- [6] Nerijsko S. A., Pippel E., Woltersdorf J. Phys. St. Sol., 1980, vol. A61, N 2, p. 469—475.
- [7] Boswell F. W. C. Proc. Phys. Soc., 1951, vol. A64, part 5, N 377, p. 465—476.
- [8] Komnik Yu. F., Pilipenko V. V., Yatsuk L. A. Thin Solid Films, 1978, vol. 52, N 3, p. 313—327.
- [9] Петрунин В. Ф., Андреев Ю. Г., Троицкий В. Н., Гребцова О. М. Поверхность, 1982, № 11, с. 143—148.

- [10] Vook R. W., Otonni M. A. J. Appl. Phys., 1968, vol. 39, N 5, p. 2471—2472.
- [11] Moros E. M., Bogdanov S. V., Ushakov V. A. React. Kinet. Catal. Lett., 1978, vol. 9, N 2, p. 109—112.
- [12] Гамарник М. Я. ДАН УССР, 1982, № 4, с. 6—8.
- [13] Гамарник М. Я. Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума «Свойства малых частиц и островковых металлических пленок». Киев: Наукова думка, 1985. 7 с.
- [14] Морозов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Степанова С. В. ДАН СССР, 1979, т. 248, № 3, с. 603—604.
- [15] Морозов И. Д., Зубов В. И., Федоров В. Б. ФТТ, 1983, т. 25, № 1, с. 312—313.
- [16] Пинскер З. Г. Дифракция электронов. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 404 с.
- [17] Гладких Н. Т., Песин А. И., Проценко И. Е., Чекарев М. А. УФЖ, 1973, т. 18, № 2, с. 208—212.
- [18] Смирнов Ю. П., Сумбаев О. И., Петрович Е. В., Зыков В. С., Егоров А. И., Грушко А. И. ЖЭТФ, 1969, т. 57, № 4, с. 1139—1147.
- [19] Самсонов Г. Ф., Гильман И. Я., Андреева А. Ф. Неорганические материалы, 1974, т. 10, № 9, с. 1645—1648.
- [20] Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
- [21] Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 368 с.
- [22] Каменцев И. Е. Вестник ЛГУ, 1962, № 18, с. 109—112.
- [23] Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.
- [24] Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
- [25] Гамарник М. Я. Препринт ИГФМ, Киев, 1986. 57 с.
- [26] Гамарник М. Я. Препринт ИГФМ, Киев, 1987. 60 с.
- [27] Баринский Р. Л., Нефедов В. И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. М.: Наука, 1966. 247 с.
- [28] Леонов А. И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л.: Наука, 1970. 202 с.

Институт геохимии
и физики минералов
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
15 июля 1987 г.
В окончательной редакции
21 декабря 1987 г.