

06;12;13

Формирование наноструктур на поверхности поликристаллического V_2O_5 при воздействии мощного ионного пучка

© В.С. Ковивчак, Т.В. Панова

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
E-mail: kvs@univer.omsk.su

Поступило в Редакцию 30 марта 2015 г.

Исследованы поверхностная морфология и структурно-фазовые изменения в поликристаллическом V_2O_5 при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности с плотностью тока 20–100 А/см². Установлено, что однократное воздействие пучка с плотностью тока 50 А/см² на V_2O_5 приводит к образованию на его поверхности сплошного массива нанопластин с характерным поперечным размером $\sim 1 \mu\text{m}$ и толщиной до $\sim 40 \text{ nm}$. При плотности тока пучка 100 А/см² массивы нанопластин формируются вокруг трещин в поверхностном слое V_2O_5 . Обсуждены возможные механизмы формирования нанопластин.

Исследование воздействия мощного ионного пучка (МИП) на полупроводниковые оксиды металлов представляет большой интерес с точки зрения модификации свойств этих материалов с целью использования их, например, в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Ранее авторами было показано, что воздействие МИП на SnO_2 приводит к существенным структурно-фазовым изменениям в поверхностном слое облученного материала и формированию на его поверхности субмикронных частиц низшего оксида — SnO , формирующегося из паровой фазы [1]. Широко используемый в газовых сенсорах, литиевых аккумуляторных батареях, суперконденсаторах пентоксид ванадия (V_2O_5) в отличие от SnO_2 имеет большее число низших оксидов, более низкую температуру плавления и более высокое давление насыщенного пара [2], что должно оказывать существенное влияние на модификацию его поверхностного слоя при облучении МИП. Целью представленной работы является получение данных об особенностях формирования по-

верхностного рельефа и структурно-фазовых изменений, протекающих в поликристаллическом V_2O_5 при воздействии МИП наносекундной длительности.

Образцы V_2O_5 изготавливались прессованием исходного порошка V_2O_5 марки ЧДА в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 3 мм с последующим спеканием на воздухе при температуре 550°C в течение 4 ч. Облучение проводилось на ускорителе „Темп“ ионным пучком (70% C^+ и 30% H^+) с энергией $E \approx 200 \text{ keV}$ и длительностью импульса $\tau = 60 \text{ ns}$. В экспериментах варьировалась плотность тока пучка j в диапазоне 20–100 A/cm^2 . При исследовании V_2O_5 использовалось как однородное, так и неоднородное облучение образца МИП. В последнем случае это позволило при однократном воздействии на одном образце реализовать облучение с различной плотностью тока пучка. Подобное облучение основано на специфическом распределении энергии МИП по сечению пучка, когда от центральной части пучка плотность энергии уменьшается практически линейно [3]. Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью сканирующей 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 [4]. Структурно-фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре „Дрон-3М“ в монохроматизированном $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении.

Электронно-микроскопический анализ показал, что в исходном состоянии образцы V_2O_5 состоят из частиц вытянутой формы с признаками кристаллографической огранки с характерными размерами: длиной $2.7 \mu\text{m}$, шириной $1.1 \mu\text{m}$, толщиной $0.4 \mu\text{m}$ (рис. 1). ЭДА образцов до облучения показал, что они состоят только из V и O. Атомное соотношение V к O однозначно определить невозможно. Это связано с тем, что линии $V_{K\alpha}$ (0.510 keV) и $O_{L\alpha}$ (0.523 keV) близки по энергии (13 eV), области двух пиков перекрываются, что делает невозможным их раздельное разрешение рентгеновскими детекторами, используемыми для микроанализа в сканирующих микроскопах [5]. По данным рентгеноструктурного анализа структурно-фазовый состав исходных образцов соответствует α -фазе (орторомбическая кристаллическая решетка) V_2O_5 .

При однократном воздействии МИП с плотностью тока пучка $> 20 \text{ A}/\text{cm}^2$ происходит изменение цвета поверхности образца. Из

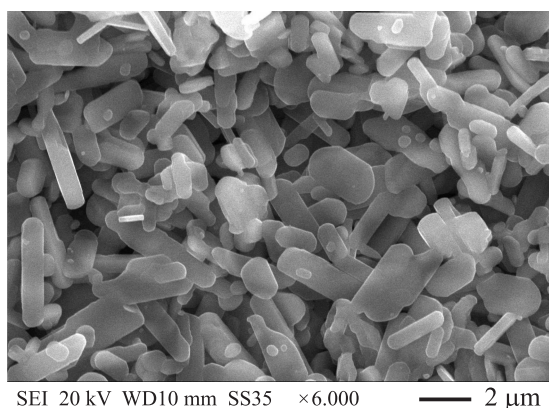


Рис. 1. Исходная поверхность V_2O_5 .

исходного оранжевого он становится насыщенного темно-синего цвета. Ранее подобное изменение окраски наблюдали при импульсном лазерном воздействии на поликристаллический V_2O_5 [6,7] и тонкие пленки V_2O_5 [8]. В этих работах окрашивание V_2O_5 связывали с поверхностным обеднением оксида кислородом и образованием кислородных вакансий. Электронно-микроскопические исследования показали, что при облучении с плотностью тока пучка $\sim 30 \text{ A/cm}^2$ на поверхности образца наблюдаются плавление и частичное сплавление частиц V_2O_5 (с образованием пор на сплавленной поверхности). При дальнейшем увеличении плотности тока пучка на поверхности этих частиц наблюдается образование нанопроволок и нанопластин. При плотности тока пучка 50 A/cm^2 поверхность облученного V_2O_5 покрыта практически сплошным массивом преимущественно нанопластин (рис. 2, а). По данным сканирующей электронной микроскопии характерный поперечный размер нанопластин и нанопроволок составляет $\sim 1 \mu\text{m}$, а их толщина, как правило, не превышает $\sim 40 \text{ nm}$. По данным ЭДА поверхностный слой по-прежнему состоит только из ванадия и кислорода. Особенностью этой облученной области является наличие различного размера трещин, хорошо заметных даже через массив нанопластин. При увеличении плотности тока пучка до 100 A/cm^2 происходит дальнейшее изменение поверхностной морфологии — массивы нанопластин локально форми-

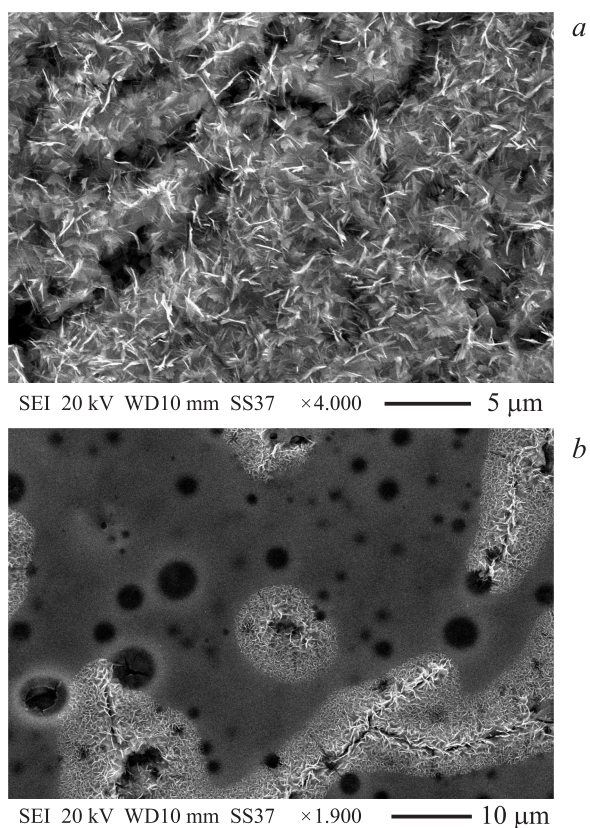


Рис. 2. Поверхность V_2O_5 после однократного облучения МИП с плотностью тока пучка: 50 A/cm^2 (*a*) и 100 A/cm^2 (*b*).

руются на оплавленной поверхности V_2O_5 (рис. 2, *b*). Видно, что эти массивы локализованы вокруг трещин в поверхностном слое V_2O_5 . На оплавленной поверхности хорошо видны поры, преимущественно круглой формы. Часть из них являются открытыми, другая — закрыта или имеет трещины. Характерный диаметр этих пор составляет $\sim 1 \mu\text{m}$. При дальнейшем росте плотности тока пучка поверхностная плотность массивов нанопластин уменьшается.

Рентгеноструктурный анализ показал, что после облучения МИП с плотностью тока пучка до 100 A/cm^2 существенных структурно-фазовых изменений в V_2O_5 не обнаружено. Структура оксида остается по-прежнему орторомбической. При этом наблюдается увеличение интенсивности пиков α -фазы — (001), (101), (201). Кроме того, наблюдаются размытые пики малой интенсивности, которые могут быть отнесены как к VO_2 , так и к V_6O_{13} , V_6O_{11} . Следует отметить, что наименьшая толщина слоя половинного поглощения рентгеновских лучей для V_2O_5 составляет $\sim 4 \mu\text{m}$, что существенно больше глубины пробега ионов углерода пучка ($\sim 0.5 \mu\text{m}$). Поэтому интенсивность пиков непосредственно от модифицированного МИП слоя достаточно мала. В силу малой плотности, а также толщины массивов нанопластин они не могут дать заметный вклад в дифракцию рентгеновских лучей и быть идентифицированы на дифрактограммах. При лазерном воздействии на V_2O_5 не наблюдали образования на поверхности каких-либо наноструктур, а также изменений структурно-фазового состояния поверхностных слоев [6,8]. Похожие нанопластины V_2O_5 получали с помощью гидротермальной обработки частиц V_2O_5 в течение 5–20 h [9].

Пентоксид ванадия (температура плавления — 670°C) активно испаряется уже при небольшом превышении температуры плавления. Так, при температуре 734°C его давление достигает 10^{-2} mm Hg , а при 1133°C уже 1 mm Hg [2]. При импульсной лазерной абляции V_2O_5 происходит разложение пентоксида ванадия. Основными компонентами пара кроме V_2O_5 в этом случае могут быть V, VO, VO_2 , O и O_2 [10]. Аналогичное разложение может наблюдаться и при воздействии МИП. Когда плотность тока пучка ($\sim 20 \text{ A/cm}^2$) недостаточна для интенсивного испарения V_2O_5 , наблюдается только поверхностное плавление (и частичное сплавление) частиц оксида без образования нанопроволок и нанопластин. При плотности тока пучка $\sim 50 \text{ A/cm}^2$ интенсивность испарения увеличивается и, вероятно, происходит частичная обратная конденсация паров оксидов ванадия на центрах (зародышах) кристаллизации, результатом которой является формирование на поверхности частиц нанопластин и нанопроволок. Центрами зародышеобразования могут быть локальные кристаллические участки оплавленных частиц V_2O_5 . Механические напряжения, генерируемые при воздействии МИП, могут приводить к растрескиванию облученного поверхностного слоя. При воздействии с более высокой плотностью тока пучка ($\sim 100 \text{ A/cm}^2$) размер нанопластин, локализованных вокруг трещин, уменьшается при

удалении от последних. Это свидетельствует о том, что нанопластины формируются потоком паров V_2O_5 и, возможно, продуктов его разложения, которые образуются в подповерхностном слое и выходят через образовавшуюся поверхностную трещину. Поскольку давление пара вблизи поверхности уменьшается при удалении от трещины, то это приводит к уменьшению скорости роста и соответственно размера нанопластин. Центры зародышеобразования в данном случае могут быть локализованы на фрагментах частиц V_2O_5 , образовавшихся при формировании поверхностных трещин в оксиде и/или выброшенных на расплавленную пучком поверхность. Отсутствие образования нанопластин вне областей трещин может говорить как об отсутствии центров зародышеобразования на поверхности, так и, возможно, о недостаточном для роста давлении пара. Сильное влияние морфологии поверхности на рост характерно для формирования нанопроволок V_2O_5 из паровой фазы [11]. Оценка скорости роста нанопластин на поверхности V_2O_5 при воздействии МИП дает величину $\sim 1 \mu\text{m}/\mu\text{s}$.

Таким образом, обнаружено, что однократное воздействие мощного ионного пучка на поликристаллический V_2O_5 приводит (при $j > 20 \text{ A}/\text{cm}^2$) к изменению цвета облученного слоя, его плавлению и образованию (при $j \sim 50 \text{ A}/\text{cm}^2$) на поверхности нанопластин и нанопроволок с характерным поперечным размером $\sim 1 \mu\text{m}$ и толщиной до $\sim 40 \text{ nm}$. При высокой плотности тока пучка ($j \sim 100 \text{ A}/\text{cm}^2$) нанопластины формируются вокруг поверхностных трещин, образовавшихся при воздействии МИП. Рост этих наноструктур, вероятно, происходит вследствие обратного осаждения паров V_2O_5 и, возможно, продуктов его разложения на облучаемую поверхность после окончания импульса облучения по механизму пар–кристалл.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 2139).

Список литературы

- [1] Ковивчак В.С., Кривоzubов О.В., Леонтьева Н.Н., Князев Е.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 22. С. 1–8.
- [2] <http://luxel.com/wp-content/uploads/2013/04/Luxel-Vapor-Pressure-Chart.pdf>
- [3] Pushkarev A.I., Isakova Yu.I., Khailov I.P. // Laser and Particle Beams. 2013. V. 31. P. 493–501.

- [4] *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.
- [5] *Parida M.R., Vijayan C., Rout C.S., Suchand Sandeep C.S., Philip R., Deshmukh P.C.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 112–117.
- [6] *Liu Z., Fang G., Wang Y., Bai Y., Yao K.L.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 2327–2332.
- [7] *Sol C., Tilley R.J.D.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 815–820.
- [8] *Kang M., Oh E., Kim I., Kim S.W., Ryu J.W., Kim Y.G.* // Current Appl. Phys. 2012. V. 12. P. 489–493.
- [9] *Zhu J., Cao L., Wu Y., Gong Y., Liu Z., Hoster H.E., Zhang Y. et al.* // Nano Lett. 2013. V. 13. I. 11. P. 5408–5413.
- [10] *Flamini C., Cicciooli A., Guidoni Giardini A., Mele A.* // J. Mater. Synth. and Process. 2001. V. 9. N 3. P. 143–151.
- [11] *Tien L.C., Chen Y.J.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 3584–3588.