КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2019, том 64, № 2, с. 308–313

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

УДК 666.798.2; 669.018.95

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ, ВИСМУТА И СУРЬМЫ

© 2019 г. Г. Н. Кожемякин[1,*], О. Е. Брыль[2], Е. А. Панич[2], А. И. Довгалюк[3], И. В. Савицкий[3], А. А. Ярмов[3]

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия
[2]Институт передовых технологий и пьезотехники, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
[3]Луганский национальный университет, Луганск, Украина
* E-mail: genakozhemyakin@mail.ru

Поступила в редакцию 24.08.2017 г.
После доработки 24.08.2017 г.
Принята к публикации 26.03.2018 г.

Наночастицы галлия, индия, висмута и сурьмы получены методом термического испарения на стеклоуглеродную подложку при давлении аргона 6×10^3 Па и температуре расплавов 330–380°C. Установлено, что время испарения, температура расплава и подложки определяют размеры, плотность и форму наночастиц и кристаллитов. Высокое поверхностное натяжение расплава галлия и превышение температуры подложки над температурой его кристаллизации обеспечили увеличение плотности при уменьшении размеров наночастиц. Низкое поверхностное натяжение и превышение температуры кристаллизации выше температуры подложки способствовали образованию кристаллитов сурьмы в форме, подобной форме ее элементарной ячейки. Увеличение температуры расплава и подложки увеличивало размеры и плотность наночастиц индия и висмута.

DOI: 10.1134/S0023476119020188

ВВЕДЕНИЕ

Металлы галлий (Ga) и индий (In), а также полуметаллы висмут (Bi) и сурьма (Sb) являются важными химическими элементами и применяются в промышленном производстве в электронике, металлургии, химии и др. Возросший интерес к изучению этих материалов обусловлен перспективными преимуществами свойств их наноструктур. Например, для данных полуметаллов обнаружена высокая чувствительность физических свойств к электрическому полю, снижению температуры и размеров наноструктур [1, 2]. Несколько физических и химических методов были разработаны для получения наноструктурированных материалов и нашли широкое практическое применение. Свойства указанных выше элементов различных геометрических размеров были исследованы на образцах в виде тонких пленок, наночастиц и наноструктур. Оригинальные результаты изучения свойств данных элементов в их наноструктурированных формах были опубликованы ранее в статьях, обзорах и монографиях: Ga [3–7], In [7–11], Bi [12–22] и Sb [22–24].

Наночастицы Ga и In размером 20–30 нм были получены в порах опала и стекол кристаллизацией расплавов при высоком давлении до 10 Кбар [7]. Плавление и кристаллизация этих наноструктурированных металлов были изучены методами рентгеновской дифракции и ультразвука. Показано, что температура плавления наночастиц этих металлов ниже, чем твердых тел. В наноструктурированном Ga обнаружены новые полиморфные модификации, ранее неизвестные в его кристаллическом состоянии [7]. Известно, что полуметалл Sb имеет переход полуметалл–полуполупроводник при температуре 1.15 K и ширину запрещенной зоны 0.1 эВ [25]. Однако расчеты зонной структуры показали, что монослои Sb проявляют свойства непрямозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны 2.28 эВ [26]. В этой связи монослои Sb являются перспективным материалом для оптоэлектронных приборов в области длин волн голубого и ультрафиолетового света. Переход полуметалл–полупроводник наблюдался в пленках Bi [27]. Нанопроволоки Bi обладают полупроводниковыми свойствами при диаметре менее 50 нм [2, 12, 28]. Изменение диаметра нанопроволок Bi с добавлением Sb может увеличить эффективность термоэлектрических преобразователей энергии. Экспериментально обнаруженное большое положительное магнетосопротивление нановисмута может быть использовано для создания магнитных сенсоров и новых электронных приборов [29–31]. Обнаружено, что наноча-

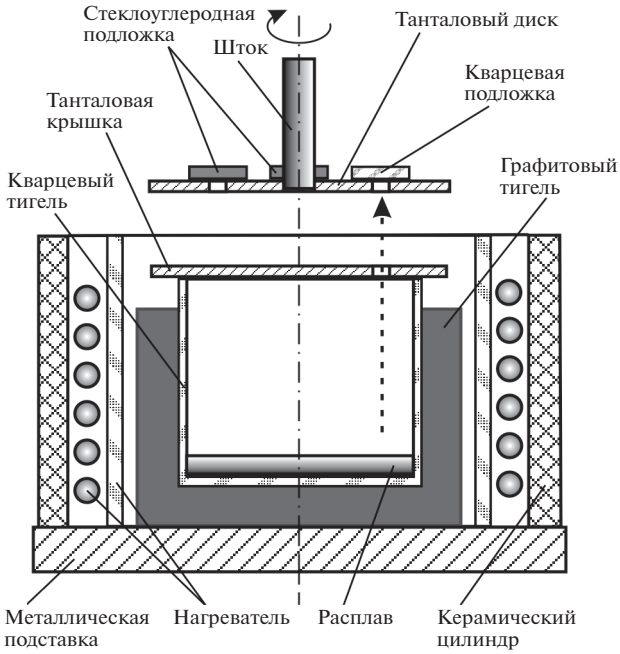

Рис. 1. Схематическое изображение узла термического испарения для получения наночастиц металлов.

стицы Bi уничтожают бактерии и открывают перспективы применения его в экологии, биологии и медицине [20]. Также перспективным является использование этих металлов и полуметаллов для получения двойных слоев в наноэлектронных приборах [24, 32–34].

Рассмотренные выше методы получения наночастиц успешно применялись для изучения фундаментальных свойств наноструктурированных материалов. Однако сложность контроля, низкая управляемость и производительность процессов не позволяют широко использовать их в нанотехнологиях. В этой связи следующая стадия исследований в этом направлении должна обеспечить создание управляемых методов для практического получения наноструктур. Считаем, что из известных методов высокой эффективностью и качеством обладает метод термического испарения, позволяющий получать наноструктуры различных материалов.

В настоящей работе представены результаты изучения влияния свойств металлов Ga, In, Bi и Sb, условий и технологических параметров их термического испарения в атмосфере аргона на формирование наночастиц Ga, In, Bi и Sb, обладающих уникальными физическими свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы Ga, In, Bi и Sb получены методом термического испарения в среде аргона, исходные металлы чистотой 6N. В связи с окисляемостью Bi в процессе транспортировки и хранения перед экспериментом он был предварительно очищен капельной очисткой в вакууме с последующей направленной кристаллизацией [35]. Масса расплавов исходных металлов составляла ~1 г. Термическое испарение было проведено в установке, позволяющей контролировать температуру, давление инертного газа и положение подложки. Металлы испарялись из их расплавов, содержащихся в кварцевом тигле, при давлении около 6×10^3 Па в атмосфере высокочистого аргона (рис. 1). Кварцевый тигель был закрыт танталовой крышкой и имел одно отверстие диаметром 5 мм для испарения металла в заданном направлении. Для конденсации испарившегося металла использовались подложки из стеклоуглерода и кварца. Танталовый диск, закрепленный на вращающемся штоке, имел четыре отверстия диаметром 5 мм. Одна кварцевая и три стеклоуглеродных подложки были зафиксированы над четырьмя отверстиями. Металл испарялся попеременно в направлении отверстия под каждой подложкой в течение 10–30 с. Для наблюдения начала процесса испарения в каждом эксперименте первой напыляли прозрачную кварцевую подложку. Затем стеклоуглеродные подложки попеременно фиксировались над отверстием в танталовой крышке тигля вращением диска с подложками.

Ga, In, Bi и Sb имеют широкий диапазон температур плавления от 29.8 до 630.6°C (табл. 1) [36]. Однако их температуры испарения превышают 1552°C (Bi) при атмосферном давлении. Поэтому в процессе экспериментов для уменьшения температуры испарения расплавов до 330–380°C давление аргона снижали до 6×10^3 Па, что позволило контролировать интенсивность испарения. После окончания процесса испарения температура расплавов уменьшалась до 20°C в течение 2 ч. Поверхность наночастиц и их распределение наблюдались под электронным сканирующим микроскопом JSM-6390LA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучаемые металлы и полуметаллы обладают различными физическими свойствами, влияющими на формирование наночастиц. В первую очередь такими свойствами являются плотность, температуры плавления и испарения, поверхностное натяжение расплава, теплоемкость и теплопроводность (табл. 1). Эти свойства металлов с учетом температуры расплавов и подложек, а также времени испарения являются основными параметрами, определяющими получение наночастиц металлов термическим испарением.

Наночастицы (<100 нм) и кристаллиты (>100 нм) галлия получены размерами 20–200 нм при двух

Таблица 1. Физические свойства металлов Ga, In и полуметаллов Bi, Sb

Свойства	Ga	In	Bi	Sb
Плотность, кг м$^{-3}$	5904	7310	9780	6691
$T_{пл}$, °C	29.8	156.6	271.4	630.6
$T_{исп}$, °C	2300	2024	1552	1634
Поверхностное натяжение, Н м$^{-1}$	696	540	367	350
Теплоемкость при постоянном давлении, C_p, Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$	382	245	141	223
Коэффициент теплопроводности, Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$	46	43	13	18

различных температурах расплава и подложек. Увеличение температуры расплава от 366 до 372°C и подложек от 118 до 124°C при испарении в течение 10 с увеличивало плотность наночастиц Ga в 5.4 раза (до 1.3×10^{10} см$^{-2}$). При этом размеры наночастиц уменьшались в 2 раза. С увеличением времени испарения до 20 с при температуре подложки 118°C плотность больших частиц (>100 нм) увеличилась в 1.5 раза, а количество наночастиц размером менее 100 нм не изменилось (рис. 2а, 2б). Основное отличие наночастиц Ga состоит в том, что они локализовались раздельно и практически не объединялись друг с другом. Такое поведение Ga на наноуровне может быть обусловлено высоким поверхностным натяжением расплава и превышением температуры подложки (118, 124°C) над температурой расплава (29.8°C).

Индий испарялся при температуре расплава 332–333°C и небольшом различии температур подложек 110 и 113°C. Однако такое небольшое

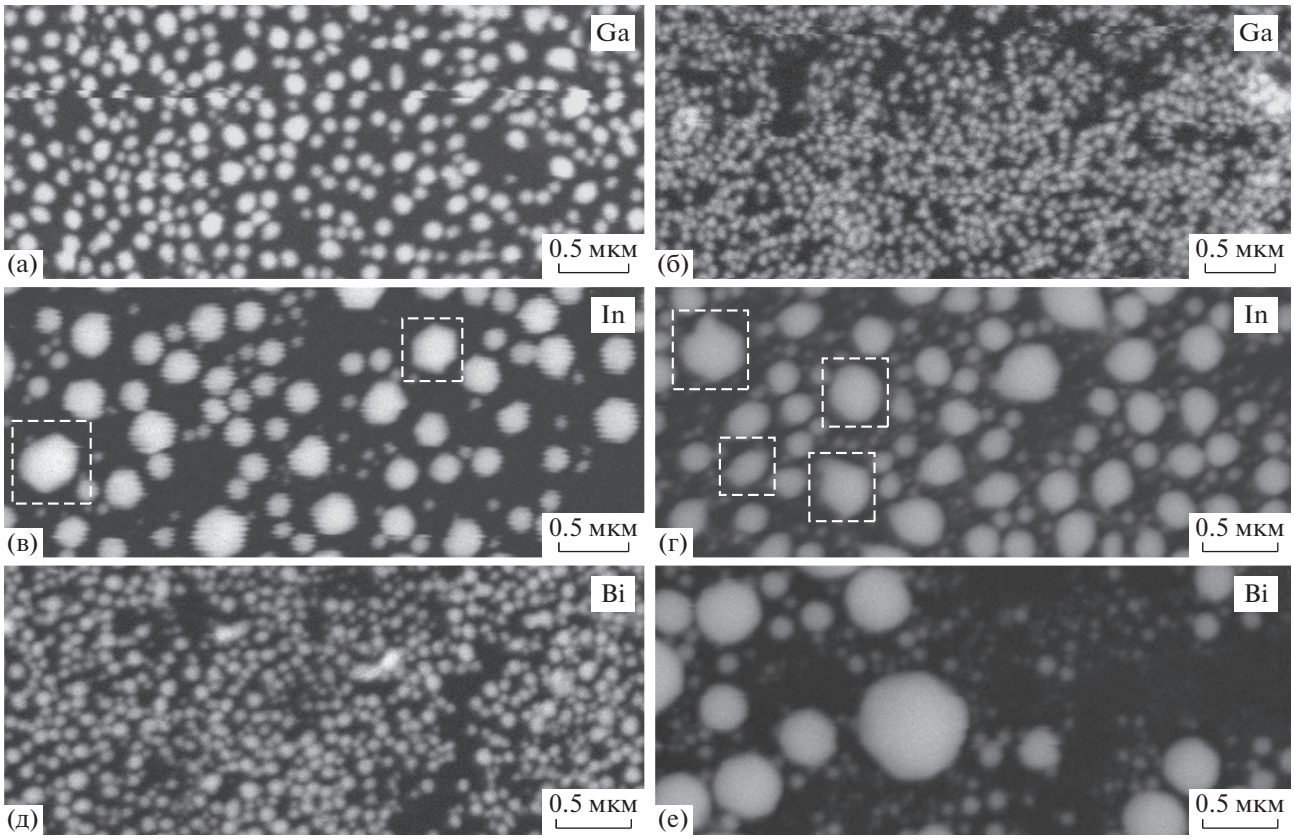

Рис. 2. Наночастицы, полученные термическим испарением при времени испарения 20 с при разных температурах расплава ($T_{распл}$) и подложки ($T_{подл}$); Ga: а – $T_{распл}$ = 366, $T_{подл}$ = 118°C, б – $T_{распл}$ = 372, $T_{подл}$ = 124°C; In: в – $T_{распл}$ = 332, $T_{подл}$ = 110°C, г – $T_{распл}$ = 333, $T_{подл}$ = 113°C; Bi: д – $T_{распл}$ = 332, $T_{подл}$ = 113°C, е – $T_{распл}$ = 378, $T_{подл}$ = 124°C.

Таблица 2. Параметры вакуумного испарения и плотности наночастиц

Металлы и полуметаллы	$t_{исп}$, с	T, °C		Плотность наночастиц и частиц, 10^7 см$^{-2}$	
		Расплав	Подложка	<100 нм	>100 нм
Галлий	10	366	118	14	0.03
	10	372	124	20	1.4
	20	366	118	260	12
	20	372	124	324	0.16
Индий	10	332	110	3.4	1.1
	10	333	113	3.8	1.5
	20	332	110	3.4	2.3
	20	333	113	8.4	0.7
Висмут	10	333	113	3.1	1.1
	10	378	125	3.4	1.5
	20	333	113	8.4	0.7
	20	378	125	4.3	1.1
Сурьма	17	350	118	25.7	19.3
	30	350	118	11.4	21.2

увеличение температуры подложек повысило плотность наночастиц (<100 нм) на 9–12% и больших частиц (>100 нм) на 22–36% при времени испарения 10 и 20 с соответственно (табл. 2). Некоторые кристаллиты имели вытянутую форму, подобную тетрагональной элементарной ячейке индия (рис. 2в, 2г) [37]. Увеличение температуры подложки до 113°C увеличивало количество таких кристаллитов. Кристаллиты In размером больше 200 нм имели ограненную поверхность, близкую к сферической (рис. 2в, 2г). Они обладали гексагональной формой, подобной фуллеренам. Вероятно, такая форма кристаллитов In является равновесной. Индий имеет высокое поверхностное натяжение расплава, но температура подложки была ниже температуры его кристаллизации. Поэтому наблюдали другую форму и размеры частиц In в сравнении с наночастицами Ga.

Увеличение температуры расплава Bi с 332 до 378°C и температуры подложки от 113 до 125°C увеличивало размеры кристаллитов Bi от 180 до 500 нм и их плотность на 36–57% при времени испарения 10 и 20 с соответственно (табл. 2). Эти большие кристаллиты Bi сферической формы имели на поверхности гексагональные грани, подобные граням на кристаллитах In (рис. 2д). С другой стороны, уменьшение температуры расплава и подложки увеличивало в 2 раза плотность наночастиц размером меньше 100 нм при времени испарения 20 с.

Сурьма имеет низкие упругость пара и поверхностное натяжение расплава. Поэтому она легко испаряется при температуре ниже температуры плавления (630.6°C) и пониженном давлении аргона. Полученные наночастицы и кристаллиты Sb имели размеры 10–170 нм при испарении в течение 17 с, температуре расплава 350°C и подложки 118°C (рис. 3а). Наночастицы Sb размером менее 60 нм объединялись в большие кристаллиты и достигали размеров 170–500 нм при испарении в течение 30 с (рис. 3б). Кристаллиты Sb размером около 250 нм имели ромбоэдрическую форму, подобную элементарной кристаллической ячейке Bi и Sb (рис. 3в–3д). Вероятно, такая форма присуща монокристаллитам Sb.

Следовательно, физические свойства металлов играют важную роль в формировании наночастиц. Такими свойствами являются поверхностное натяжение расплава, температуры плавления и сублимации. Важным фактом является обнаруженная особенность увеличения плотности наночастиц при термическом испарении, когда температура подложки (124°C) превышала температуру плавления Ga (29.8°C). Вероятно, высокое поверхностное натяжение расплава Ga и превышение температуры подложки над температурой расплава обеспечивают уменьшение размеров наночастиц Ga и их высокую плотность. С другой стороны, низкое поверхностное натяжение расплава и высокая температура плавления Sb создают условия для образования этих частиц в форме, подобной их элементарной ячейке. При испарении In и Bi условия характеризовались превышением температуры расплавов соответственно на 30 и 150°C выше температур подложек. Вероятно, в результате этого частицы In и Bi

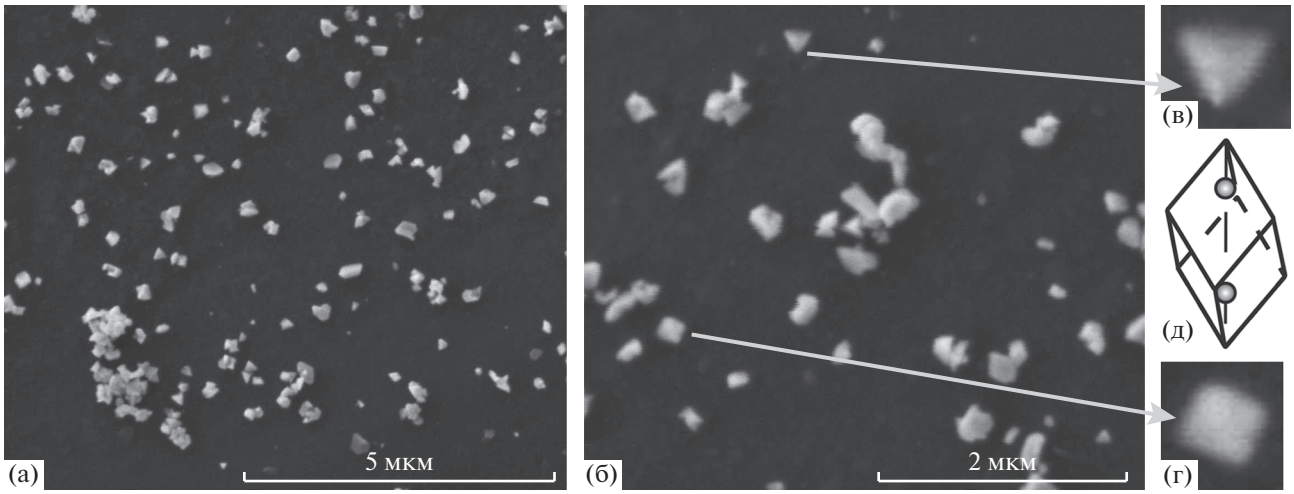

Рис. 3. Наночастицы Sb, полученные термическим испарением при температуре расплава 350°C и подложки 118°C. Время испарения: а – 17, б – 30 с; в, г – ромбоэдрические кристаллиты; д – кристаллическая ячейка Sb и Bi.

размером более 200 нм имели ограненную сферическую форму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы Ga, In, Bi и Sb размером более 20 нм получены методом термического испарения на стеклоуглеродную подложку в атмосфере аргона. Учитывая различие свойств металлов Ga, In и полуметаллов Bi, Sb, изучено влияние температуры расплавов и подложек, а также времени испарения на формирование наночастиц. Обнаружено, что высокое поверхностное натяжение расплава Ga и его низкая температура плавления обеспечили получение наночастиц размером в несколько десятков нанометров с высокой плотностью. Показано, что увеличение температуры подложки на 6°C увеличивает плотность наночастиц Ga в 5.4 раза, уменьшая их размеры в 2 раза без изменения формы. Увеличение температуры подложки на 3°C и времени испарения от 10 до 20 с увеличило плотность наночастиц In на 12%, а кристаллитов (>100 нм) на 36%. Увеличение температуры расплава Bi на 45°C и подложки на 12°C повысило размеры кристаллитов до 180 и 500 нм при времени испарения 10 и 20 с соответственно. Однако высокая плотность наночастиц Bi (<100 нм) наблюдалась при времени испарения 20 с и при более низких температурах расплава (333°C) и подложки (113°C). Кроме того, большинство кристаллитов In и Bi размером более 200 нм имели ограненную сферическую форму с гексагональными гранями. Основная часть кристаллитов Sb размером около 250 нм имела ромбоэдрическую форму, подобную их кристаллической ячейке.

Установлено, что температура плавления и поверхностное натяжение расплава металлов являются основными свойствами, определяющими образование наночастиц данным методом. Время испарения, давление аргона, температуры расплавов металлов и подложек относятся к важным технологическим параметрам, управление которыми обеспечивает формирование наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hsieh D., Qian D., Wray L. et al.* // Nature. 2008. V. 452. P. 970.
2. *Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y. et al.* // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1043.
3. *Borisov B.F., Charnaya E.V., Kumzerov Yu.A. et al.* // Solid State Commun. 1992. V. 92. P. 531.
4. *Charnaya E.V., Tien C., Lin K.J. et al.* // Phys. Rev. 1998. V. 58. P. 467.
5. *Lee M.K., Tien C., Charnaya E.V. et al.* // Phys. Lett. A. 2010. V. 374. P. 1570.
6. *Charnaya E.V., Tien C., Lee M.K. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 455304.
7. *Charnaya E.V., Tien C., Lee M.K. et al.* // Indium. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2013. P. 1.
8. *Xie D., Wang M.P., Qi W.H. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. P. 418.
9. *Tagliente M.A., Mattei G., Tapfer L. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 075418.
10. *Unruh K.M., Huber T.E., Huber C.A.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 9021.
11. *Zayed M.K., Hegazy M.S., Elsayed-Ali H.E.* // Thin Solid Films. 2004. V. 449. P. 254.
12. *Dresselhaus M.S., Lin Y.M., Rabin O. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2003. V. 23. P. 129.
13. *Li L., Zhang Y., Li G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 378. P. 244.
14. *Zhao Y., Zhang Z., Dang H.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 790.

15. *Wang Y.W., Hong B.H., Kim K.S.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 7067.
16. *Balan L., Schneider R., Billaud D. et al.* // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. 940.
17. *Grass R.N., Stark W.J.* // J. Nanoparticle Res. 2006. V. 8. P. 729.
18. *Kharissova O.V., Osorio M., Kharisov B.I. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 121. P. 489.
19. *Kharissova O.V., Kharisov B.I.* // Synt. React. Inorg. Met. Org. Nano-Met. Chem. 2008. V. 38. P. 491.
20. *Badireddy A.R., Chellam S.* Advances in Chemistry Research. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2014. V. 21. 244 p.
21. *Wegner K., Walker B., Tsantilis S. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2002. V. 57. P. 1753.
22. *Zhong G.Q., Zhou H.L., Zhang J.R. et al.* // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 2252.
23. *Zhang Y., Li G., Wu Y. et al.* // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1227.
24. *Zhang Y., Li L., Li G.H.* // Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 2096.
25. *Hill P.H., Vanderkooy J.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. P. 1563.
26. *Zhang S., Yan Z., Li Y. et al.* // Nature. 2015. V. 517. P. 3112.
27. *Takaoka S., Murase K.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. V. 54. P. 2250.
28. *Heremans J., Thrush C.M., Lin Y.-M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V. 61. P. 2921.
29. *Liu K., Chien C.L., Searson P.C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 1436.
30. *Hirota E., Sakakima H., Inomata K.* Giant magneto-resistance devices. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. 179 p.
31. *Reig C., Cubells-Beltran M.-D., Munoz D.R.* // Sensors. 2009. V. 9. P. 7919.
32. *Owen J.H.G., Miki K.* // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 430.
33. *Bowler D.R., Bird C.F., Owen J.H.G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. L241.
34. *Schouteden K., Govaerts K., Debehets J. et al.* // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 8778.
35. *Kozhemyakin G.N., Kovalev S.Y., Ivanov O.N. et al.* // Advances in Chemistry Research. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2014. V. 21. P. 185.
36. Физические величины / Ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
37. *Tilley R.J.D.* Crystal and crystal structures. N.-Y.: Wiley, 2006. 270 p.