

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ИНДИЯ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

© 2019 г. Г. Н. Кожемякин^{1,*}, С. А. Кийко², О. Е. Брыль³

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Луганский национальный университет им. Владимира Даля, Луганск, Украина

³ Институт высоких технологий и пьезотехники, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

* E-mail: genakozhemyakin@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2018 г.

После доработки 22.03.2018 г.

Принята к публикации 26.03.2018 г.

Наночастицы индия получены методом термического испарения в атмосфере аргона конденсацией на стеклоуглеродную подложку. Предложена методика определения размеров и формы наночастиц с помощью специально разработанной программы. Установлено, что при времени испарения расплавленного индия от 10 до 30 с на подложке кристаллизуются наночастицы индия с размерами 10–100 нм и кристаллиты с размерами до 500 нм. Наибольшее количество (до 37%) наночастиц индия с размерами 50–100 нм получено при времени испарения 10 с, до 52% из них имели форму, отличную от сферической. С увеличением времени испарения средний диаметр частиц индия возрастал от 140 до 190 нм.

DOI: 10.1134/S0023476119030172

ВВЕДЕНИЕ

Металлический индий кристаллизуется в градецентрированной тетрагональной структуре с параметрами решетки $a = 3.2512$, $c = 4.9467$ Å [1]. Однако при уменьшении наночастиц In до размеров меньше 7 нм обнаружено превращение его тетрагональной структуры в кубическую градецентрированную с параметрами $a = 4.598$, $c = 4.947$ Å [2–4]. Кроме того, результаты экспериментальных исследований указывают на различие кристаллической структуры внутри наночастицы In и на ее поверхности, а также растяжение по оси a и сжатие по оси c решетки наночастиц в сравнении с массивным индием [4]. Подобные превращения предполагают проявление новых свойств в наноразмерных структурах, которые имеют большее процентное соотношение поверхностных атомов с разорванными связями, чем объемные кристаллы. Результаты изучения свойств наноразмерного индия описаны в [5–9].

Высокоочищенный индий применяется в электронике как легирующий компонент для выращивания монокристаллов полупроводников различных составов и как один из компонентов в полупроводниковых соединениях InSb, InAs, InP. Оксид индия используется в качестве прозрачных пленочных электродов ЖК-экранов, легкоплавких припоев и др. Кроме того, индий переходит в сверхпроводящее состояние при температурах

ниже 3.4 К [10]. Эти свойства индия позволяют ожидать новых наноразмерных эффектов в его нанокристаллическом состоянии. Поэтому определение условий получения наноразмерного индия и разработка методов определения размеров наночастиц имеют важное научное и практическое значение.

Целью данной работы являются изучение условий получения наноразмерного индия методом термического испарения и характеристика формы и размеров нанокристаллов с помощью разработанной программы анализа картин распределения конденсированных частиц.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы In получены методом термического испарения. Известно, что кристаллический индий имеет температуру плавления 156.6°C, испарения – 2024°C и кипения – 2072°C при атмосферном давлении. Расплав индия характеризуется низким давлением паров ~100 мБар при температурах до 1700°C [1]. Высокая температура испарения расплава индия при низком давлении паров и окисляемость его в атмосферных условиях требуют создания специальных условий для проведения и контроля процесса испарения. Поэтому наночастицы In испарялись в вакуумной камере в атмосфере высокоочищенного аргона при

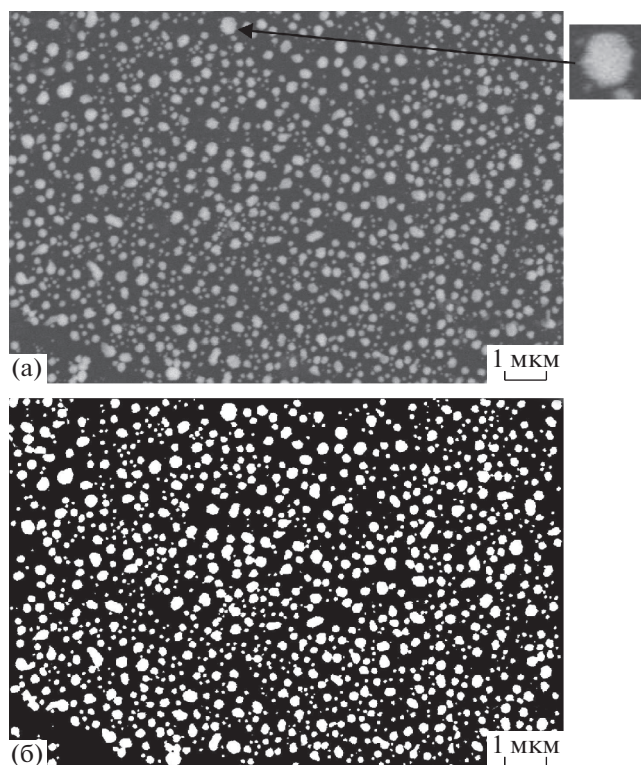


Рис. 1. Наночастицы индия, полученные термическим испарением в течение 10 с: а – под электронным микроскопом, б – после обработки.

давлении 6×10^3 Па. В качестве исходного материала использовался индий чистотой 99.999%. Индий массой ~ 1 г помещался в кварцевый тигель, закрытый сверху танталовой крышкой, имеющей одно отверстие диаметром 5 мм. Испаряющийся индий конденсировался поочередно на три стеклоуглеродные подложки при различном времени испарения: 10, 18 и 30 с. Эти три подложки и кварцевая подложка фиксировались на верхней поверхности танталового диска над отверстиями в нем диаметром 5 мм. Танталовый диск крепился на вращающемся штоке выше крышки тигля на расстоянии 20 мм. Поворот танталового диска обеспечивал поочередную установку его отверстий (и, соответственно, описанных выше подложек) над отверстием в крышке тигля с испаряющимся индием. Начальная стадия процесса испарения индия определялась по изменению прозрачности кварцевой подложки. Картины распределения конденсированных частиц индия наблюдались в электронном сканирующем микроскопе JSM-6390LA. Размеры и форма частиц индия определялись с использованием специальной разработанной программы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Индий испарялся при температуре расплава 333°C , при этом температура стеклоуглеродных подложек, на которых конденсировался индий, составляла 110°C . На рис. 1а показана картина распределения и формы частиц индия, полученных при испарении и конденсации их в течение 10 с. Это изображение свидетельствует о получении наночастиц индия размером более 10 нм и кристаллитов размерами от 100 до 500 нм. Большинство частиц индия имело сферическую форму, но наблюдались также отдельные частицы продолговатой формы. Продолговатая форма может быть результатом влияния на формирование кристаллитов тетрагональной элементарной ячейки индия [11]. Увеличение времени испарения существенно увеличивало количество частиц индия с размерами более 100 нм. Некоторые кристаллиты индия размерами больше 200 нм имели ограниченную поверхность, близкую к сферической форме фуллеренов (рис. 1). Вероятно, такая форма кристаллитов индия является равновесной при этих условиях конденсации.

Вследствие сложности визуальной оценки количества, размеров и формы частиц индия разработаны алгоритм и программа для точного определения этих характеристик.

Алгоритм состоит из следующих этапов:

- получение контрастных изображений конденсированных частиц индия;
- фильтрация шума;
- бинаризация изображений;
- выделение контуров конденсированных частиц индия и определение их периметров и площадей;
- расчет эквивалентных диаметров и коэффициентов формы частиц индия;
- расчет гистограмм распределения частиц индия по размерам, форме и средним значениям этих параметров.

Для определения размеров и формы частиц индия на изображениях, полученных под электронным микроскопом, применялся расчет эквивалентных диаметров частиц d . Измерялся этот диаметр по величине площади S эквивалентного круга частицы на изображении $d = \sqrt{4S/\pi}$. Отклонение формы частиц от сферической определялось с помощью коэффициента формы k_ϕ , зависящего от периметра p частицы на изображении,

$$k_\phi = \frac{p^2}{4\pi S} \geq 1. \quad (1)$$

Значение $k_\phi > 1$ свидетельствует об отличии формы частицы от сферической или от круга на изображении.

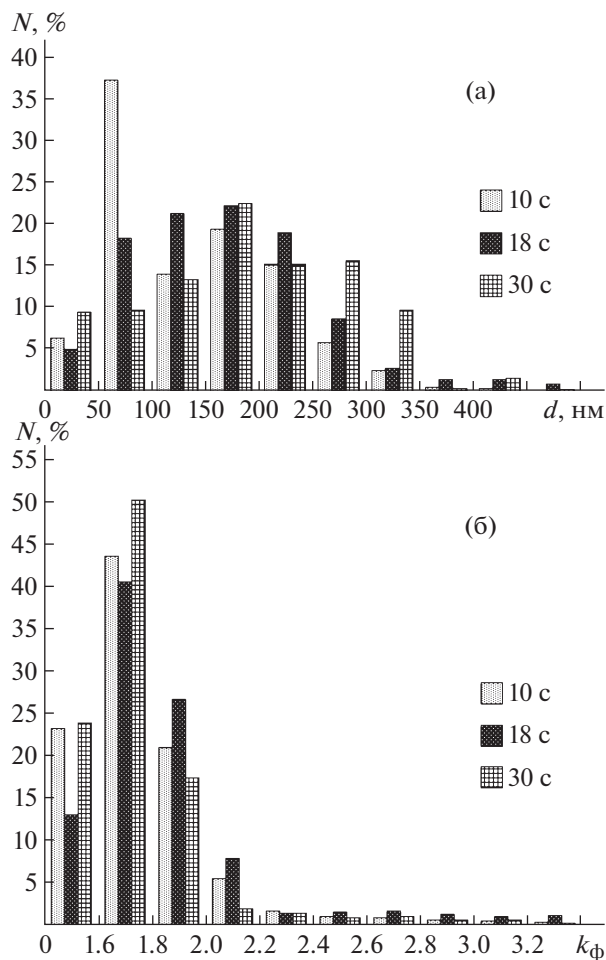


Рис. 2. Диаграммы распределения частиц индия N : а – по эквивалентным диаметрам d ; б – по отклонению их от сферической формы в соответствии с коэффициентом формы k_f .

ражении, так как частицы с некруглым сечением имеют больший периметр.

Для улучшения качества и повышения контрастности исходных изображений наночастиц и кристаллитов индия проводилось линейное растяжение шкалы яркости [12–15]. Устранение шума в изображениях выполнялось с помощью их медианной фильтрации [15, 16]. После этого осуществлялись бинаризация изображения и удаление точечных помех и штрихов [17]. Также проводилось удаление частиц, которые не полностью были видны на изображениях. Выделение контуров частиц на бинарном изображении осуществлялось отслеживающим алгоритмом с окном 3×3 пикселя. Площади частиц индия определялись подсчетом количества пикселей внутри контура. В соответствии с описанной методикой разработана программа для анализа изображений частиц индия. Одно из изображений после программной обработки представлено на рис. 1б.

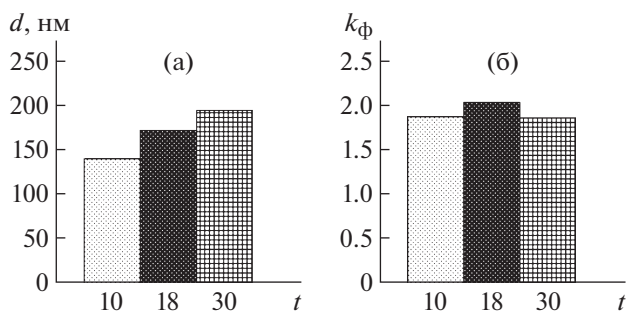


Рис. 3. Зависимости от времени испарения средних значений: а – диаметра d , б – коэффициента формы k_f .

Результаты определения количества частиц индия и их формы представлены на рис. 2. Установлено, что наночастицы индия наблюдались на стеклоглеродных подложках при всех режимах процесса испарения от 10 до 30 с (рис. 2а). Однако наибольшее их количество ($\sim 37\%$) с размерами от 50 до 100 нм было получено при времени испарения 10 с, а с размерами менее 50 нм – небольшое количество (менее 10%) при всех режимах испарения. Общее количество частиц индия с размерами от 100 до 250 нм составляло 48–62% на всех подложках. Увеличение времени испарения до 30 с способствовало формированию до 30% частиц индия с размерами 250–500 нм.

Из рис. 2б видно, что от 13 до 52% наночастиц индия имели форму, отличную от сферической с величиной коэффициента формы k_f до 1.8. Однако количество кристаллитов с размерами 100–200 нм несферической формы не превышало 27%. Отклонение от сферической формы присуще частицам индия, полученным при всех процессах испарения. Увеличение времени испарения повышало средний диаметр частиц индия от 140 до 190 нм (рис. 3а), а среднее значение коэффициента формы практически не зависело от времени испарения и составляло около $k_f = 1.9$ (рис. 3б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термического испарения в атмосфере аргона получены наночастицы индия с размерами от 10 до 100 нм и кристаллитов с размерами до 500 нм при времени испарения от 10 до 30 с. Разработанные алгоритм и программа измерения наночастиц позволили корректно определить размеры и форму полученных наночастиц. Наибольшее количество, около 37%, наночастиц индия с размерами от 50 до 100 нм было закристаллизовано на стеклоглеродной подложке при времени испарения 10 с. До 52% наночастиц индия имели форму, отличающуюся от сферической. Средний диаметр частиц индия повышался от 140 до 190 нм при увеличении времени испарения, а

среднее значение коэффициента формы $k_f = 1.9$ не зависело от времени испарения. В результате продемонстрирована методика получения наночастиц индия термическим испарением с применением специально разработанной программы для обработки результатов экспериментов. Данная методика изучения наночастиц позволит корректировать технологический процесс их получения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. Индий. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1681.html>
2. Tanaka M., Takeguchi M., Furuya K. // 1999. V. 435. P. 491.
3. Balamurugan B., Kruis F.E., Shivaprasad S.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 083102.
4. Набережнов А.А., Совестьянов А.Е., Фокин А.В. // Журн. техн. физики. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 49.
5. Charnaya E.V., Tien C., Lee M.K. et al. Indium. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2013. P. 1.
6. Xie D., Wang M.P., Qi W.H. et al. // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. P. 418.
7. Tagliente M.A., Mattei G., Tapfer L. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 075418.
8. Unruh K.M., Huber T.E., Huber C.A. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 9021.
9. Zayed M.K., Hegazy M.S., Elsayed-Ali H.E. // Thin Solid Films. 2004. V. 449. P. 254.
10. Физические свойства индия. <http://mineral-pro.ru/minerals/indium/>
11. Tilley R.J.D. Crystal and crystal structures. N.-Y.: Wiley, 2006. 270 p.
12. Rosenfeld A. Picture Processing by Computer. N.-Y.: Academic Press, 1969. 198 p.
13. Красильников Н.Н. Цифровая обработка 2D- и 3D-изображений: учеб. пособие. СПб.: БХВ-Петербург, 2011. 608 с.
14. Фурман Я.А., Юрьев А.Н., Янин В.В. Цифровые методы обработки и распознавания бинарных изображений. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1992. 248 с.
15. Грузман И.С., Киричук В.С., Косых В.П. и др. Цифровая обработка изображений в информационных системах: Учеб. пособие. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. 352 с.
16. Tukey J.W. Exploratory Data Analysis. Massachusetts: Addison-Wesley. Reading, 1971. 711 p.
17. Otsu N. // IEEE Trans. Sys. Man. Cyber. 1979. V. 9. P. 62.