

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО МЕТАЛЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО НОСИТЕЛЯ

Л. Ю. Мацуй, И. В. Овсиенко, Л. Л. Вовченко, Т. Л. Цареградская, Г. В. Саенко

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул.Владимирская 64/13,
01601, Киев, Украина, e-mail: tsar_grd@ukr.net*

Предложена физико-химическая модель формирования наноструктурных форм металла на поверхности графитового носителя (терморасширенного и дисперсного графитов), позволяющая описать стадии процесса при использовании различных типов графитовых материалов, разных солей и вариации условий проведения всех этапов процесса. Экспериментально показано, что предложенная модель позволяет прогнозировать структурно-морфологические характеристики полученного материала, а также характер распределения частиц металла и оксида металла по поверхности графитового носителя в зависимости от условий проведения реакции термоллиза, характеристик состояния поверхности графитового носителя и типа используемой соли.

Ключевые слова: терморасширенный графит; дисперсный графит; гетерогенное фазообразование.

FORMATION OF THE NANOSTRUCTURE METAL ON THE SURFACE OF GRAPHITE MATERIAL

L. Yu. Matsui, I. V. Ovsienko, L. L. Vovchenko, T. L. Tsaregradskaya, G. V. Saenko

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska 64/13, 01601, Kyiv, Ukraine
Corresponding author: T. L. Tsaregradskaya (tsar_grd@ukr.net)*

The physical and chemical model of the formation of the nanostructure metal on the surface of graphite materials with different morphological parameters is proposed. The model allows to describe every stage of this process when using different graphite materials, in particular, thermoexfoliated graphite and dispersive graphite as a substrate, different types of salts as well as when varying the conditions of the reaction. It is experimentally shown that in the terms of proposed model it is possible to predict the characteristics of the obtained material, namely, the size and the character of the distribution of the metal and metal oxide particles on the surface of the graphite substrate depending on the characteristics of the graphite surface, type of salt and conditions of the thermolysis reaction.

Key words: thermoexfoliated graphite; dispersive graphite; heterogeneous phase formation.

ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы с развитыми межфазными поверхностями имеют избыточную энергию по сравнению с однородными материалами, поэтому их часто называют энергонасыщенными системами. Исследование таких систем является предметом новых, интенсивно развивающихся отраслей науки, успехи в которых тесно связаны с разработкой методов синтеза. Диапазон методов, используемых для получения нанокompозитных материалов, достаточно широк. Можно выделить два основных подхода к решению проблемы получения нанокompозитных материалов: физический и

химический. Наибольшее распространение в первом подходе получили конденсационные методы, которые заключаются «в сборке» наночастиц из отдельных атомов при осаждении их из газообразной фазы. Из химических методов модификации наибольшее применение получил метод восстановления металла из его водно-солевого раствора. Учитывая особенности структуры и морфологии поверхности графитового носителя, можно утверждать, что для получения наноразмерного металла или его соединений на поверхности графитового носителя одним из наиболее перспективных методов является химическое модифицирование поверхности графита [1]. Целью данной работы является построение физико-химической модели процесса формирования наноструктурных форм металла на поверхности терморасширенного и дисперсного графитов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФОРМ МЕТАЛЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО НОСИТЕЛЯ

Как известно, графитовые носители различных структурных типов характеризуются особенностями структурно-морфологического состояния поверхности. Наиболее развитую, пористую и, соответственно, дефектную поверхность имеет терморасширенный графит (ТРГ), далее в этом ряду стоит дисперсный графит (ДГ) с химически активированной сильными окислителями поверхностью, а наименее развитой и дефектной структурой поверхности характеризуется дисперсный графит.

Химический метод получения наноразмерного металла на поверхности графитового носителя состоит из четырех этапов. Первый этап – это предварительное пропитывание графитового носителя водным раствором соли металла. Следующие три этапа образования наноструктурного металла на поверхности графитовых носителей (кристаллизация соли металла из водного раствора на поверхности графита, дальнейший термолиз соли с образованием кристаллов оксида металла и восстановление оксида в атмосфере водорода до чистого металла) относятся к процессам, основанным на топахимических реакциях. С точки зрения формальной кинетики процессы зародышеобразования на поверхности и в объеме тела можно описать одинаковыми законами: в первом случае рассмотрение проводится в двумерной, а во втором – в трехмерной областях. Существенным при описании появления новой фазы является вопрос о пространственных характеристиках процесса формирования зародышей – об изотропности или анизотропности пространства как материнской фазы, так и самого зародыша, состояние поверхности носителя и соразмерность решетки носителя с решеткой будущего зародыша.

Создание на поверхности графита тонкого слоя оксида металла – один из промежуточных этапов сложного процесса получения композитного материала "графит – металл". В основе процесса образования оксида металла на поверхности графита лежит реакция термолиза соли металла, предварительно осажденной из раствора на поверхность графита.

Физико-химическая модель образования оксида металла на поверхности графита включает химический аспект процесса термолиза (распад отдельных молекул соли с образованием молекул оксида металла), твердофазную специфику процесса (образование кристаллической фазы оксида, межфазное взаимодействие, механизм удаления газообразных продуктов реакции из реакционной зоны), особенности геометрии системы "графит – соль", в которой происходит образование оксидной фазы. Образование зародышей оксидной фазы на границе раздела слоев графита и соли является

доминирующим. Это является характерным признаком гетерогенного характера процесса образования фазы оксида в рассматриваемой системе. Выбор модели гетерогенного образования фазы оксида металла позволяет перейти к описанию кинетики процесса фазообразования и определить влияние параметров процесса на состав и структуру оксидной фазы [2].

На границе раздела солевой и оксидной фаз происходят распады молекул соли с образованием молекул, которые достраивают фазу оксида. Кинетика гетерогенного образования оксидной фазы определяется такими характеристиками, как частота зародышеобразования (в расчете на единицу площади поверхности раздела графита и соли), линейная скорость роста фазы оксида и геометрия слоя соли.

Частота зародышеобразования описывается формулой [3]:

$$J = \frac{a v_0}{V_c} \left[\frac{A_c}{3 \pi k T} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \exp \left[-\frac{A_c}{kT} \right], \quad (1)$$

где A_c – работа образования критического зародыша фазы оксида, которая определяется как:

$$A_c = \frac{16 \pi \sigma^3 \psi(\theta)}{3(\Delta g_{\text{соль-оксид}})^2}; \quad (2)$$

$$g_{\text{соль}} = \frac{G_{\text{соль}}}{V_{\text{соль}}^M}; \quad g_{\text{оксид}} = \frac{G_{\text{оксид}}}{V_{\text{оксид}}^M},$$

$$\psi(\theta) = \frac{1}{4}(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta), \quad (3)$$

где $V_{\text{соль}}^M$; $V_{\text{оксид}}^M$ – молярные объемы соли и оксида, соответственно; $G_{\text{соль}}(T)$, $G_{\text{оксид}}(T)$ – термодинамические потенциалы Гиббса соли и оксида, соответственно, θ – краевой угол смачивания – параметр, характеризующий состояние поверхности графитового носителя,

σ – поверхностная энергия на границе "соль - оксид", E_a – энергия активации реакции термолитического распада, a – толщина мономолекулярного слоя кристаллогидрата соли, v_0 – характеристическая частота распада молекул соли до оксида металла, V_c – объем критического зародыша оксидной фазы.

Увеличение размеров зародыша оксидной фазы происходит за счет термолитического распада молекул соли в мономолекулярном слое соли, который граничит с поверхностью раздела оксидной и солевой фаз.

Анализ формулы (1) дает возможность на данной стадии процесса разделить совокупность параметров на три группы.

– Параметры, характеризующие состояние поверхности графитового носителя, определяются краевым углом смачивания θ . Краевой угол смачивания θ будет определяться, во-первых, типом графитового материала, который используется как носитель для получения оксида металла, во-вторых, типом окислителя, которым активируется поверхность графитового носителя перед пропиткой ее солью металла.

– Параметры, которые определяются типом кристаллов соли, образовавшихся на графитовой поверхности. К этим параметрам можно отнести поверхностную энергию σ , разность свободных энергий Гиббса в различных фазах $\Delta g_{\text{соль-оксид}}$.

– Внешние параметры протекания реакции термолитического разложения. Важнейшими параметрами этой реакции является температура проведения реакции и скорость удаления газообразных продуктов из зоны реакции. К внешним параметрам реакции можно отнести скорость нагрева реагирующих материалов до температуры реакции и время выдержки материалов при температуре реакции. Последние два параметра также существенно влияют на размеры образующихся частиц оксида: увеличение скорости нагрева приводит к уменьшению размеров и увеличению дефектности кристаллитов оксида, а увеличение времени выдержки при температуре реакции способствует образованию агломератов из более мелких частиц оксидов.

Все указанные параметры определяются экспериментально. Термолитическое разложение соли и образования оксида металла на поверхности графита является сложным процессом, конечный продукт которого определяется действием трех групп факторов, описанных выше. Таким образом, если известны указанные параметры, можно промоделировать стадию термолитического разложения соли и образования оксида металла на поверхности графита.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ "ГРАФИТ – ОКСИД МЕТАЛЛА", ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Проанализируем влияние указанных параметров на особенности протекания реакции термолитического разложения соли на поверхности графитового носителя и характеристики полученного материала. В таблице 1 приведены следующие экспериментальные данные: тип графитового носителя и окислитель, который использовался для активации поверхности графитового носителя, параметры реакции термолитического разложения и размер частиц оксида металла, образовавшегося на поверхности графитового носителя (размер частиц оксида металла определялся из фотоизображений, полученных при помощи сканирующей электронной микроскопии [4]).

Из анализа приведенных экспериментальных данных вытекают следующие закономерности. В образцах нанокompозитных материалов, для получения которых использовались одинаковые исходные материалы, при увеличении температуры термолитического разложения от 773 К до 1273 К наблюдается уменьшение в 2,5-3 раза размеров частиц оксида металла. (образцы 1 та 3). Дальнейший рост температуры реакции термолитического разложения такого же исходного материала до 1273 К (образец 4) приводит к росту среднего размера частиц оксида металла и к неоднородному распределению частиц оксида по размерам. Это может быть связано с тем, что повышение температуры термолитического разложения и рост скорости нагрева нанокompозитного материала приводят к более неравновесным условиям протекания реакции термолитического разложения. Это усиливает агломерационные процессы: отдельные частицы оксида металла вследствие поверхностной диффузии образуют значительные по размерам агломераты. В образцах нанокompозитных материалов, полученных при одинаковых условиях реакции термолитического разложения, наблюдается существенная зависимость размеров частиц оксида металла от типа графитового носителя и вещества окислителя, который использовался для предварительной активации поверхности графитового носителя. Размеры частиц оксида в нанокompозитных материалах, полученных при использовании в качестве окислителя серной кислоты (образец 3), оказались в два раза меньше, чем при использовании в качестве окислителя перекиси водорода (образец 2).

**Характеристика образцов, параметры реакции термоллиза
и характеристика полученного материала**

№	Характеристика образца	Температура, время реакции термоллиза	Размер частиц оксида металла, нм
1	ТРГ, окисленный H ₂ SO ₄ , пропитанный Co(CH ₃ COO) ₂	773 К, 3600 с	160
2	ТРГ, окисленный H ₂ O ₂ , пропитанный Co(CH ₃ COO) ₂	773К, 12 с	100–130
3	ТРГ, окисленный H ₂ SO ₄ , пропитанный Co(CH ₃ COO) ₂	1073 К, 12 с	50–70
4	ТРГ, окисленный H ₂ SO ₄ , пропитанный Co(CH ₃ COO) ₂	1273 К, 12 с	100–200
5	ТРГ, окисленный HNO ₃ , пропитанный Co(NO ₃) ₂	1273 К, 12 с	80–300
6	ДГ, окисленный H ₂ SO ₄ , пропитанный Co(CH ₃ COO) ₂	1073 К, 12 с	250

Замена в качестве графитового носителя терморасширенного графита на мелкодисперсный при использовании одинакового окислителя и при одинаковых условиях реакции термоллиза приводит к увеличению размеров частиц оксида металла в 3–5 раз (образец 6). Состояние поверхности графитового носителя характеризуется в предложенной модели таким параметром, как равновесный угол смачивания. Монокристаллический графит смачивается слабо, и для него равновесный угол смачивания равен $\theta \sim 2\pi/3$. Поскольку природный мелкодисперсный графит имеет параметры кристаллической структуры, близкие к параметрам кристаллической структуры монокристаллического графита, то для него можно считать значение равновесного угла смачивания близок к $2\pi/3$. Вследствие значительной шероховатости поверхности ТРГ значение равновесного угла смачивания для него значительно меньше и, по нашим оценкам, примерно равно $0,5\pi$. Таким образом, рост значения равновесного угла смачивания приводит к увеличению размеров частиц оксида металла, образующихся на поверхности графитового носителя. Тип соли, который используется для получения нанокомпозитных материалов существенно влияет как на размеры частиц оксида, так и на однородность распределения частиц оксида по размерам (образцы 4 и 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная физико-химическая модель процессов, происходящих при формировании наноструктурных форм металла на поверхности терморасширенного и дисперсного графитов, позволяет описать каждую стадию этого процесса при использовании различных типов графитовых материалов, разных солей и при разных условиях проведения каждой стадии.

Экспериментально показано, что предложенная модель позволяет теоретически прогнозировать характеристики конечного продукта, то есть размеры и характер распределения по размерам частиц оксида металла, образующегося на поверхности графитового носителя, в зависимости от условий проведения реакции термоллиза, характеристик состояния поверхности графитового носителя и типа используемой соли.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Боровой, Н.А., Куницкий, Ю.А., Каленик, А.А., Овсиенко, И.В., Цареградская, Т.Л. Наноматериалы, нанотехнологии, наноприборы / Н.А. Боровой. – Киев: Интсервис, 2015. – с.
2. Шпак, А.П., Лысов В.И., Куницкий, Ю.А., Цареградская, Т.Л. Кристаллизация и аморфизация металлических систем. / А.П. Шпак. – Киев: Академперіодика, 2002. – 207 с.
3. Мацуй, Л.Ю., Овсиенко, И.В., Федоров, В.Е. Моделирование процессов образования нанокompозитного материала "графит – оксид металла" / Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – Т.28, №4. – С. 521–533.
4. Исследование нанокompозиционных материалов системы С-Со / Л.Ю. Мацуй [и др.] // Неорганические материалы. – 2003. – 39, № 11. – С.1329–1336.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫХОДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФЕНА И ГЕКСОГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

В. В. Муравьев, В. Н. Мищенко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220012 Минск, Беларусь, e-mail: mishchenko@bsuir.by*

С использованием метода Монте-Карло разработана программа для моделирования выходных характеристик полевых транзисторов, включающих в себя слои графена и гексагонального нитрида бора. Получены основные характеристики полевого транзистора – зависимости выходного тока стока от величины постоянного напряжения на затворе. Показана перспективность использования графена в конструкциях полупроводниковых приборов диапазонов СВЧ и КВЧ.

Ключевые слова: графен; нитрид бора; метод Монте-Карло; полупроводниковый прибор.

MODELING THE OUTPUT CHARACTERISTICS OF FIELD TRANSISTORS USING GRAPHENE AND HEXOGONAL BORON NITRIDE

V. V. Muravyev, V. N. Mishchenka

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki, 6, 220012 Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. N. Mishchenka (mishchenko@bsuir.by)*

A program has been developed using the Monte Carlo method to simulate the output characteristics of field-effect transistors using graphene and boron hexagonal nitride. The main characteristics of the field-effect transistor – dependence of the flow output current on the value of direct voltage at the gate – have been obtained. Perspectivity of use of graphene in constructions of semiconductor devices of microwave and microwave ranges is shown.

Key words: graphene; boron nitride; the Monte Carlo method; semiconductor device.