МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

В.С. Ковивчак, О.В. Кривозубов, Н.Н. Леонтьева, Е.В. Князев
Омский научный центр СО РАН, пр. Маркса, 15, Омск, 644024, Россия
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира, 55а, Омск, 644077
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040, Россия, e-mail: kvs@obisp.oscsbras.ru

Исследованы структурно-фазовые превращения в поликристаллическом диоксиде олова при воздействии мощного ионного пучка. Установлено, что воздействие пучка с плотностью тока 150 А/см^2 на SnO_2 приводит к образованию на его поверхности частиц тетрагонального SnO со средним размером 210 нм.

Введение

Воздействие мощных ионных пучков (МИП) на различные материалы приводит к модификации их свойств, в т.ч. вследствие структурно-фазовых изменений. Такое воздействие в настоящее время достаточно хорошо исследовано для металлов и сплавов, в то время как для оксидных материалов оно ограничивалось, главным образом, исследованием их разрушения пучком [1]. Структурным превращениям в поверхностных слоях оксидных материалов (алюмооксидной керамики (поликор)) при воздействии МИП посвящена лишь работа [2]. Вместе с тем, исследование структурно-фазовых превращений в оксидах под действием МИП имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение. Последнее обусловлено перспективами использования МИП для создания различных нанокомпозитов со слоями оксидов. В частности, диоксида олова, используемого в качестве чувствительной среды в газовых сенсорах [3]. В этой связи представляется важным исследование структурных изменений в SnO_2 под действием МИП и установление обуславливающих их механизмов.

Методика и техника эксперимента

Образцы SnO_2 изготавливались прессованием исходного порошка SnO_2 марки ЧДА с последующим спеканием на воздухе при температуре 900° С в течении 1 часа. Размер образцов составлял 20x12x4 мм^3. Облучение проводилось на ускорителе «Темп» ионным пучком (70% C^{+n} и 30% H^+) с E=300 кэВ, τ=60 нс, в диапазоне плотностей тока 50-150 А/см^2. Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV, “JEOL” с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Структурно-фазовый состав исследовался методом рентгеновского структурного анализа. Дифрактограммы записаны на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS). Расшифровка дифрактограмм выполнена в программном комплексе EVA (Bruker) с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2. Расчет микроструктурных характеристик проводился с использованием программы TOPAS 3.0 (Bruker).

Результаты и их обсуждение

Изображение исходной поверхности образцов SnO_2 показано на рис. 1. Видно, что они достаточно пористые и представляют собой смесь частиц двух фракций: мелкой (средний размер частиц 310 нм) и крупной (средний размер 4,5 мкм). Крупные частицы имеют выраженную кристаллографическую огранку. Количественный энергодисперсионный анализ (ЭДА) пористых (порошковых) материалов представляет значительные трудности. Это связано со сложным характером процессов рассеяния и торможения электронов в частицах, поглощения и рассеяния выходящего рентгеновского излучения [4]. Однако полученные этим методом данные могут быть использованы для качественной интерпретации изменения состава частиц материалов под действием МИП. ЭДА образцов до облучения показал, что среднее отношение (в атомных %) Sn и O ($R_{Sn:O}$) составляет 1:1,89. что свидетельствует об стехиометричности исходного диоксида олова. В свою очередь результаты рентгено-структурного анализа показывают, что образцы состоят из тетрагонального SnO_2.

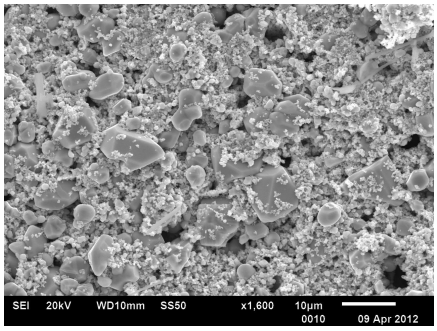

Рис. 1. Изображение исходной поверхности SnO_2

Обнаружено, что однократное воздействие МИП с j=50 А/см^2 приводит к изменению окраски поверхности образцов в области облучения. Исходно белая поверхность SnO_2 становится в этой области желто-коричневой. Электронно-микроскопическое исследование показывает, что при этом частицы как мелкой, так и крупной фракций оплавлены, а среднее значение $R_{Sn:O}$ =1:1,64. С учетом особенностей генерации рентгеновского излучения в пористой среде электро-

нами данные ЭДА свидетельствуют об обеднении поверхностного слоя кислородом и возможном образовании SnO. Увеличение числа импульсов облучения усиливает интенсивность окраски этой области. Облучение с j=100 А/см^2 и n=1 наряду с плавлением приводит к возникновению трещин, вызванных генерацией механических напряжений вследствие неоднородного нагрева SnO_2 ионным пучком. При этом наблюдается дальнейшее уменьшение содержания кислорода в приповерхностном слое. Увеличение числа импульсов облучения (n=6) при j=100 А/см^2 приводит к образованию на оплавленной поверхности плотных массивов вторичных частиц со средним размеров 190 нм и поверхностной плотностью $3 \cdot 10^9$ см$^{-2}$. Среднее по области облучения значение $R_{Sn:O}$ =1:1,46, что свидетельствует об образовании новой фазы - SnO. При этом на поверхности наблюдаются локальные участки микронного размера, содержащие тонкие слои металлического олова, где $R_{Sn:O}$ =1:0,45. При воздействии МИП с j=150 А/см^2 и n=1 наблюдается поверхностное растрескивание образца, образующиеся при этом фрагменты имеют характерный размер ~ 10 мкм. Среднее по облученной поверхности значение $R_{Sn:O}$ =1:1,17. Облучение в таком режиме приводит к существенному изменению морфологии поверхности (рис. 2). На поверхности больших частиц SnO_2, имеющих кристаллографическую огранку наблюдается образование массивов более мелких (наноразмерных) вторичных частиц, так же имеющих признаки кристаллографической огранки (вставка рис. 2). Средний размер этих частиц составляет 210 нм. Для них соотношение $R_{Sn:O}$ =1,07, что свидетельствует о том, что они состоят в основном из SnO. Увеличение числа импульсов до десяти дополнительно приводит, вследствие действия механических напряжений, к появлению откола части поверхностного слоя в области диаметром до 100 мкм с образованием характерного кратера. На дне этого кратера $R_{Sn:O}$ =1:1,8, что близко к значениям для исходного необлученного SnO_2. При таком облучении наблюдается интенсивное плавление всего поверхностного слоя, приводящее к объединению части наноразмерных частиц (рис. 3).

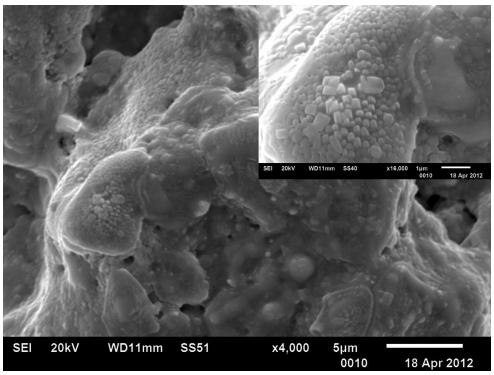

Рис. 2. Изображение поверхности SnO_2 после облучения МИП с j=150 А/см^2 и n=1. На вставке увеличенное изображение частиц SnO на поверхности микрочастиц SnO_2

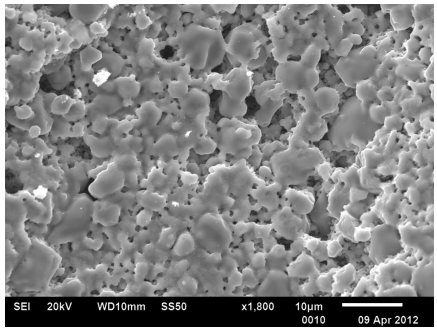

Рис. 3. Изображение поверхности SnO_2 после облучения МИП с j=150 А/см^2 и n=10

По данным рентгеноструктурного анализа структурно-фазовый состав необлученных образцов соответствует тетрагональному SnO_2 (рис. 4).

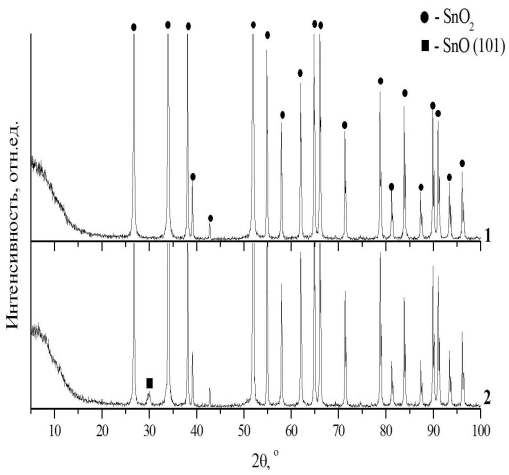

Рис. 4. Дифрактограммы SnO_2 : исходного (1) и после облучения МИП с j=150 А/см^2 и n=1 (2)

Размер области когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный в программе TOPAS 3.0 с использованием уравнения Селякова-Шеррера с учетом инструментального уширения (определено с использованием Si стандарта SRM 640b) составил 1250±20 Å. Воздействие МИП с j=150 А/см^2 и n=1 приводит к увеличению размера ОКР в SnO_2 до 1484±27 Å. При этом на дифрактограмме появляется пик 101, соответствующий тетрагональному SnO (рис. 3). Размер ОКР в направлении [101] для SnO составляет 112±8 Å. Облучение МИП с с j=150 А/см^2 и n=6 приводит к увеличению размера ОКР в SnO_2 до 1779±67 Å. Поскольку образование SnO происходит в тонком приповерхностном слое толщиной не более величины проективного пробега ионов пучка в SnO_2 (~ 0,5 мкм), а глубина анализируемого слоя при рентгеноструктурных исследованиях образцов достигает 6 мкм, то это приводит к малой интенсивности пиков SnO на дифрактограммах, вследствие её незначительного содержания в облучаемом объеме. Из-за высокого шума, связанного с сильным увеличением шероховатости поверхности при таком режиме облучения и малой интенсивности пика SnO, корректно определить размер ОКР в направлении [101] SnO не удается.

Исследование абляции SnO_2 под действием лазерного излучения наносекундной длительности, выполненные методом масс-спектрометрии [5] показали, что при λ=532 нм (энергия фотона меньше ширины запрещенной зоны SnO_2) пар состоит в основном из сопоставимых количеств SnO и Sn_2O_2 и небольшого количества Sn, а при λ=355 нм (энергия фотона близка к ширине запрещенной зоны SnO_2) пар в основном состоит из Sn и меньшего количества SnO. При испарении SnO_2 путем термического нагрева (975- 1250° С) пар состоит из SnO и O_2 [6]. Как видно во всех случаях в потоке пара отсутствует SnO_2. Наличие на облученных образцах SnO_2 тетрагональной фазы SnO может быть объясненоростом наноразмерных частиц этой фазы на гранях как микронных (вставка рис. 2), таксубмикронных частиц SnO_2 вследствие обратного осаждения паров SnO, на этапе охлаждения поверхности. В пользу преимущественного роста SnO на субмикронных частицах SnO_2 свидетельствует малый размер ОКР SnO. Эффект обратного осаждения паров наблюдался как при воздействии импульсного лазерного излучения на циркон-итриевую керамику [7], так и при воздействии МИП на латунь с осаждением паров цинка и образование его наночастиц [8].

Известно, что облучение оксидов металлов может приводить к образованию в поверхностном слое как низших оксидов за счет распыления кислорода, так и восстановлению металла. В случае МИП вклад распыления кислорода в образование SnO незначителен в силу малого флюенса пучка (~ 10^{13} $см^{-2}$). В этом случае наблюдаемое при воздействии МИП образование паров SnO, в основном вызвано термическим разложением SnO_2 при интенсивном нагреве пучком в соответствии с реакцией [10]:

$$SnO_2(тв) = (1/n)(SnO)_n (г) + ½\ O_2$$

Отсутствие на дифрактограммах облученного SnO_2 пиков металлического олова, регистрируемого с помощью ЭДА, может быть вызвано незначительным его количеством, высокой дисперсностью частиц металлического олова и/или локализацией в тонком поверхностном слое, что затрудняет его регистрацию в используемой геометрии рентгеноструктурного исследования. К тому же при малых толщинах слоя олова (менее десяти нм) за время пребывания на воздухе в промежутке между облучением и исследованием оно может перейти в оксид. Другой причиной отсутствия металлического Sn может быть протекание на нагретой МИП поверхности SnO_2 (при достижении температуры 1000 -1100° С) следующей реакции [11]:

$$SnO_2 + Sn = 2SnO$$

При этом SnO, в силу своей высокой летучести, испаряется с поверхности. Поскольку интенсивное испарение Sn наблюдается при температурах не ниже 1200° С [6], то этот процесс при воздействии МИП на SnO_2 менее вероятен из-за более низкой температуры протекания вышеуказанной реакции.

Заключение

Таким образом, воздействие МИП на SnO_2 приводит к образованию в поверхностном слое хорошо идентифицируемой тетрагональной фазы SnO. Размер ОКР которой, составляет 112±8 Å при однократном облучении МИП плотностью тока 150 $А/см^2$. При этом наноразмерные частицы данной фазы образуются на поверхности частиц SnO_2 имеющих как микронные (с выраженной кристаллографической огранкой), так и субмикронные размеры. Рост этих наноразмерных частиц происходит из паровой фазы при обратном осаждении паров SnO, образующихся при испарении SnO_2 под действием МИП. Увеличение числа импульсов облучения приводит к росту размера ОКР SnO_2, что вызвано как рекристаллизационными процессами, так и сплавлением мелкодисперсной фракции частиц SnO_2 в приповерхностном слое.

Список литературы

1. *Ковивчак В.С., Панова Т.В., Геринг Г.И.//* Поверхность. - 2007. - № 4. - С. 107-109.
2. *Романов И.Г., ЦаревеИ.Н. //* Письма в ЖТФ. - 2001. - Т. 27. - В. 16. - С. 65-70.
3. *В. В. Болотов, и др.//* Поверхность. - 2011. - 12.- С.64.
4. *Joseph I. et al.* // Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York etc.: Kluwer acad. Plenum publ, 2003. - 689 p.
5. *Reid Scott A., Ho Wei, and Lamelas F. J.* // J. Phys. Chem. B. - 2000. - Vol. 104. - P. 5324-5330.
6. Технология тонких пленок */ Под редакцией Л. Майсела, Р. Гленга.* Т.1. М.,1977. - 664 с.
7. *Liu Z.* // Applied Surface Science. - 2002. - Vol. 186. - P.135.
8. *Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А., Князев Е.В.* // ПЖТФ. - 2013. - Т. 39. - В. 1. - С. 11-18.
9. *Алов Н. В., Куцко Д. М.* // Поверхность.- 2011.-3.- С.59.
10. *Colin R., Drowart J. and Verhaegen G.* // Trans. Faraday Soc. - 1965. - Vol. 61. - P. 1364-1371.
11. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. - М.: Колос, 2003. - 480 с.

MODIFICATION OF POLYCRYSTALLINE TIN DIOXIDE AT IRRADIATION BY HIGH POWER ION BEAM OF NANOSECOND DURATION

V.S. Kovivchak, O.V. Krivozubov, N.N. Leont'eva, E.V. Knyazev

Omsk Scientific Center of SB RAS, 15,. Marks pr., Omsk, Russia, 644024

Omsk State University, 55a, Mira pr., Omsk, Russia, 644077

Institute of Hydrocarbons Processing of SB RAS, 54, Neftezavodskaya str., Omsk, Russia, 644040

e-mail: kvs@obisp.oscsbras.ru

Features of surface morphology and structural-phase transformations of tin dioxide at irradiation by high power ion beam (HPIB) of nanosecond duration was investigated. The formation of particles of the tetragonal SnO was founded on surface SnO_2. The growth of these particles is associated with back deposition of SnO vapor, formed at the heating of SnO_2 by HPIB. The possible mechanisms of modification of the surface morphology and transformation SnO_2 to SnO was considered.