

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Куликова Татьяна Валентиновна

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА САМООРГАНИЗОВАННЫХ СТРУКТУР
И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПРЕКУРСОРОВ:
СУРЬМЫ, ГРАФИТА**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор Бормонтов Е.Н.

Воронеж - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Аналитический обзор	11
1.1. 2D материалы	11
1.1.1. Графен – 2D материал с истинно слоистым прекурсором	11
1.1.2. Антимонен – 2D материал с псевдослоистым прекурсором	21
1.1.3. Композитные материалы сурьма-углерод.....	32
1.2. Анализ технологий получения самоорганизованных наноструктур .	35
1.2.1. Неравновесные методы получения нанообъектов.....	36
1.2.1.1. Лазерная абляция – получение фуллереноподобных кластеров фосфора.	36
1.2.1.2. Плазменный метод получения низкоразмерных структур сурьмы.....	39
1.2.1.3. Газофазный синтез – метод получения наноструктурных порошков и тонких пленок.....	42
1.2.1.4. Закалка из расплава как метод получения наноструктурированных лент и сферических наночастиц	46
1.2.2. Методы получения 2D аллотропа сурьмы – антимонена	49
1.2.2.1. Механическое расслоение	49
1.2.2.2. Жидкофазное расслоение	50
1.2.2.3. Ван-дер-Ваальсова эпитаксия	50
Выводы	52
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ	54
2.1. Методика получения планарных 2D структур сурьмы, графита и композитов на их основе	55

2.2.	Методика получения сфероидальных структур сурьмы, антимонидов индия и галлия	56
2.3.	Гранулометрический анализ массива сфероидальных структур	56
2.4.	Сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ	57
2.5.	Дифракционный анализ.....	66
2.6.	Спектроскопия комбинационного рассеяния света	67
2.7.	Атомно-силовая микроскопия и вольт-амперные характеристики	70
2.8.	Квантово-химическое моделирование спектров КРС монослоев сурьмы	75
	Выводы	76

ГЛАВА 3. МОРФОЛОГИЯ И СТРОЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ 2D СТРУКТУР СУРЬМЫ И ГРАФИТА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1.	Модель расслоения слоистого прекурсора с ковалентным типом межслоевого взаимодействия	77
3.2.	Нелинейные гидродинамические эффекты в коллоидных растворах слоистых прекурсоров	79
3.3.	Морфология и строение планарных 2D структур сурьмы, графита и композитов на их основе	80
	Основные результаты и выводы	82

ГЛАВА 4. МОРФОЛОГИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СФЕРОИДАЛЬНЫХ СТРУКТУР СУРЬМЫ

4.1.	Гранулометрический анализ.....	84
4.2.	Морфология и строение сфероидальных структур сурьмы	85
4.3.	Спектроскопия КРС сфероидальных структур сурьмы	93
4.4.	Электрофизическая характеристика сфероидальных структур сурьмы ...	99
	Основные результаты и выводы	104

ГЛАВА 5. МОРФОЛОГИЯ И СТРОЕНИЕ СФЕРОИДАЛЬНЫХ СТРУКТУР АНТИМОНИДОВ ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ	105
5.1. Морфология и строение сфероидальных структур антимоидов индия и галлия.....	105
5.2. Спектроскопия КРС сфероидальных структур антимоида индия.....	109
Основные результаты и выводы	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	114
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	116
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. МОРФОЛОГИЯ НЕДЕСПЕРГИРОВАННОГО ОСТАТКА И ПЕРЕХОДНЫХ ФОРМ	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. С момента открытия графена, многократно возрос интерес мировой научной общественности к возможности создания аналогичных 2D материалов и основной тенденцией современного материаловедения стало создание и изучение свойств 2D материалов, состоящих из одного или двух элементов III – VI группы периодической системы. В настоящее время выделен целый класс графеноподобных элементарных 2D материалов, сформированных элементами III – V групп. В научной литературе утвердились названия слоистых аллотропов: индия – индиен (indiene), германия – германен (germanene), черного фосфора – фосфорен (phosphorene), мышьяка – арсенен (arsenene), сурьмы – антимонен (antimonene) и т.д. Структура перечисленных аллотропов, аналогично графену, представляет собой монослой исходного материала. В литературе рассматриваются разные модификации слоистых аллотропов одного и того же элемента, например, α -Sb и β -Sb, α -As и β -As, различающиеся атомной структурой слоев. Привлекательность семейства 2D материалов обусловлена вариативностью электронной структуры и возможностью ее достаточно легкой модификации внешними полями, конструкцией и числом слоев, наведенными деформациями.

Сурьма, как слоистый материал с ковалентным межслоевым взаимодействием, представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. При снижении размерности от 3D к 2D материалу в кристаллической сурьме происходит ряд топозлектронных переходов от 3D полуметалла к топологическому изолятору и далее к тривиальному полупроводнику при толщине 1 нм [1]. При этом 2D аллотроп сурьмы - антимонен [2], является монослоем исходного кристаллического материала, но не с плоской, а с гофрированной структурой слоя. Ширина запрещенной зоны антимонена варьируется в зависимости от конфигурации слоя (степени гофрированности) от 0.3 до 1.7 эВ, что делает его перспективным для при-

менения в электронике и оптоэлектронике [3]. Теоретически показано, что антимонен чувствителен к деформациям слоя, под действием которых происходит формирование топологических фаз [4].

В настоящее время, топологический контекст свойств элементарных 2D материалов находится в начальной стадии понимания и требует разработки новых теоретических и экспериментальных подходов с учетом специфики межслоевого взаимодействия в исходных кристаллических материалах. Для слоистых кристаллических материалов с сильным межслойным взаимодействием (металлической или ковалентной связью), разрыв связи при формировании 2D аллотропов, приводит к радикальному изменению электронной структуры материала, с преобразованием структуры из классической в топологическую, для которой характерны новые фазовые состояния, что обуславливает появление новых функциональных свойств. Актуальной остается проблема получения стабильных модификаций 2D материалов с воспроизводимыми свойствами и их характеристика, а также создание композитных материалов, повышающих стабильность слоистых модификаций и расширяющих спектр их функциональных свойств.

Например, наноструктурированная сурьма благодаря своей высокой емкости 660 мАч/г перспективный электродный материал для литий и натрий-ионных аккумуляторов, а ее использование в комбинации с углеродом позволяет создавать композиты с повышенной емкостью и устойчивостью к деградации материала в циклах зарядки/разрядки аккумулятора. Морфология этого композита не единообразна и чувствительна к способу получения. Многие методы получения композитов сурьма/углерод длительные и энергозатратные, в связи с чем ведется активный поиск новых эффективных методов синтеза композита сурьма/углерод с характеристиками, превосходящими графитовые электроды.

Цель работы: исследование условий формирования и характеристика самоорганизованных 2D и 3D структур и нанокомпозитов из слоистых прекурсоров: сурьмы и графита.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Разработка методов получения самоорганизованных 2D структур и нанокомпозитов на основе слоистых прекурсоров из коллоидных растворов;
2. Разработка методов получения самоорганизованных 3D структур и нанокомпозитов на основе слоистых прекурсоров из расплавов;
3. Квантово-химическое моделирование электронной структуры мультислойных 2D аллотропов слоистых прекурсоров;
4. Морфологическая и структурная характеристика самоорганизованных 2D и 3D структур и нанокомпозитов;
5. Электрофизическая характеристика 3D сфероидальных структур и нанокомпозитов на основе сурьмы.

Научная новизна диссертации определяется полученными оригинальными результатами и состоит в следующем:

1. Предложена модель межслоевой самосборки структур и композитов в активной среде раствора/расплава за счет локальных взаимодействий 2D аллотропов слоистых прекурсоров с разным типом и величиной распределенного по поверхности заряда;
2. Обнаружена термодинамическая неустойчивость коллоидного раствора слоистого прекурсора с ковалентным типом межслоевого взаимодействия;
3. Получены 2D композитные структуры различных морфологий: многослойная структура мультиграфен/сурьма и полиморфная - мультиграфен/нановолокна из слоистых прекурсоров посредством межслоевой самосборки из коллоидных растворов;
4. Впервые получен массив несвязанных между собой 3D сфероидальных структур на основе сурьмы в диапазоне размеров $10^{-4} - 10^{-6}$ м в одностадийном процессе кристаллизации из расплава в результате самоорганизации при средних скоростях охлаждения расплава;
5. Впервые получен массив несвязанных между собой 3D сфероидальных структур антимолибдидов индия и галлия в диапазоне размеров $10^{-4} - 10^{-6}$ м в одностадийном процессе кристаллизации из расплава в результате самоорганизации при средних скоростях охлаждения расплава;

6. Идентифицировано строение 3D сфероидальных структур на основе сурьмы, представляющих собой структуру типа ядро-оболочка;

7. Выявлены функциональные свойства 3D сфероидальных структур на основе сурьмы, обусловленные различием свойств ядра и оболочки структуры.

Научная и практическая значимость. Теоретически показано, что 2D аллотропы сурьмы различаются типом и величиной заряда в зависимости от числа слоев в структуре. Выявленная зарядовая мультиплетность мультислоев сурьмы является фундаментальным свойством слоистых материалов с ковалентным типом межслоевого взаимодействия и обуславливает многообразие морфологий и свойств 2D и 3D наноструктур и нанокомпозитов на основе слоистых прекурсоров в жидких активных средах.

Деформация структуры 2D аллотропов слоистых материалов позволяет получать материалы с новыми функциональными свойствами.

Сформулированы предпосылки создания наукоемкой ресурсосберегающей технологии получения семейства 2D и 3D функциональных структур из слоистых прекурсоров с ковалентным типом межслоевого взаимодействия и композитных материалов на их основе для наноэлектроники.

Полученные композитные 2D планарные структуры сурьма/углерод перспективны для применения в системах хранения энергии, как материал повышающий стабильность и емкость электродов батарей.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Принцип самосборки 2D и 3D структур и нанокомпозитов из слоистых прекурсоров, заключающийся в межслоевой самосборке структуры в жидкой активной среде за счет взаимодействия мультислоев прекурсоров с разным типом и величиной заряда;

2. Закономерности формирования 2D структур и нанокомпозитов из слоистых прекурсоров в коллоидных растворах, заключающиеся в образовании планарных слоистых композитных структур Sb/C в электростатически активированной жидкой среде и полиморфных композитных структур в случае индифферентного прекурсора;

3. Закономерности формирования 3D сфероидальных структур на основе сурьмы, заключающиеся в образовании в одном технологическом цикле массива самоорганизованных структур типа ядро-оболочка в ряду Sb, InSb, GaSb при кристаллизации из расплава;

4. Влияние деформации 2D оболочечного нанослоя в структуре типа ядро-оболочка, заключающиеся в формировании поверхностного слоя, отличного по морфологии и свойствам от проводящего ядра структуры и аналогичных 2D аллотропов.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных, российских и региональных конференциях, в том числе: International conference on Nanoscience and Technology (ICN+T 2013) (Франция, г. Париж, 2013 г.), 15th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis 2013, ECASIA'13 (Италия, Сардиния, 2013 г.), Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием "Инновации в материаловедении" Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва, 2015 г.), XI Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (г. Саратов, 2016 г.), V Международная научно-техническая конференция «Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике» (г. Москва, 2016 г.), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2017» (г. Москва, 2017 г.), 14-ая научная молодежная школа «Физика и технология микро- и наносистем» (г. Санкт-Петербург, 2011 г.), XII Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (г. Саратов, 2017 г.), IX Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (г. Рязань, 2017 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 работы, в том числе 5 статей в научных журналах, входящих в перечень ведущих периодических изданий ВАК.

Личный вклад автора заключается в получении исследуемых материалов и композитов на их основе, подготовке образцов для проведения исследований, проведении электронномикроскопических исследований, анализе и интерпретации полученных результатов. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве с его непосредственным участием.

Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, доктором физико-математических наук Бормонтовым Е.Н. и доцентом, кандидатом химических наук Битюцкой Л.А.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения с выводами, изложенных на 132 страницах машинописного текста, включая 101 рисунок, 11 таблиц и список литературы из 128 наименований.

ГЛАВА 1. Аналитический обзор

1.1. 2D материалы

1.1.1. Графен – 2D материал с истинно слоистым прекурсором

Благодаря своей уникальной способности образовывать различно гибридованные связи, углерод имеет множество аллотропных модификаций. В настоящее время наиболее популярной классификацией аллотропов углерода является классификация по размерности объекта (рис.1.1).

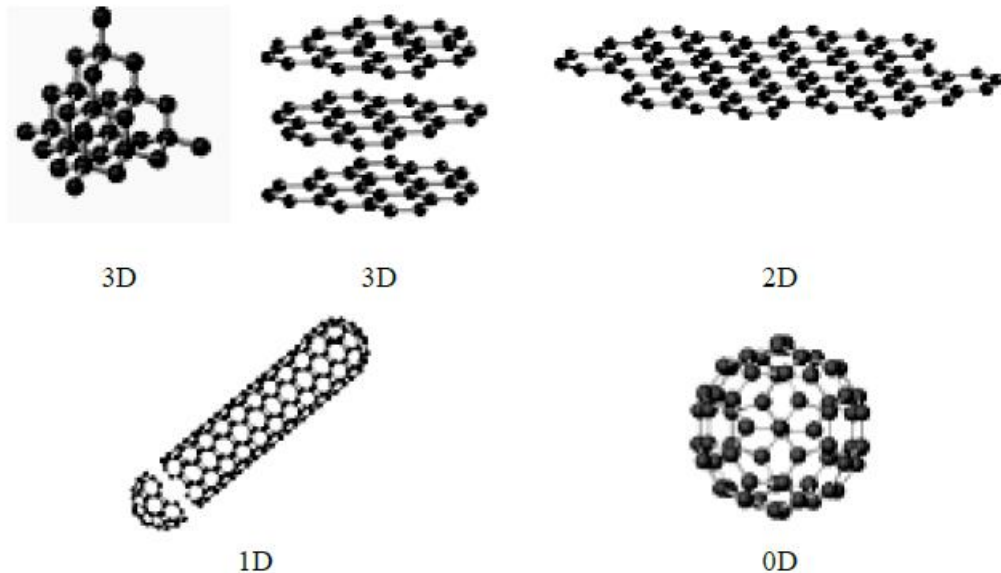
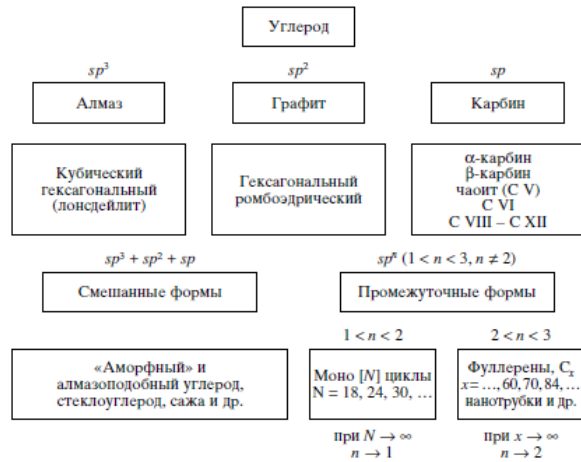
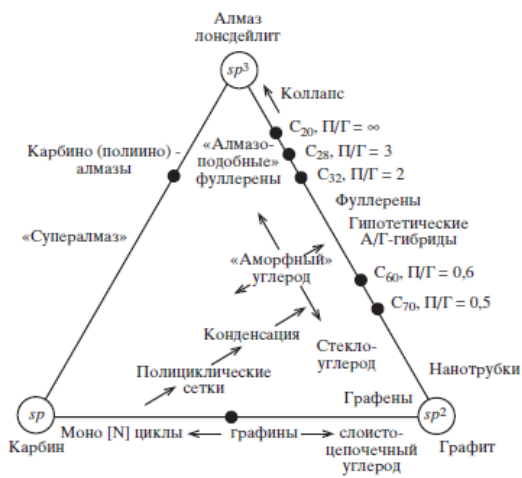


Рис.1.1. Структура различных аллотропов углерода [5]

В работе [6] предложена классификация возможных аллотропов углерода по количеству соседних атомов и в зависимости от степени их гибридизации (рис.1.2).



а



б



в

Рис.1.2. Диаграммы аллотропных форм углерода: а), б) в зависимости от степени гибридизации атомов; в) по количеству соседних атомов в первой координационной сфере или по соотношению атомов, образующих в материале 2, 3 или 4 ковалентные связи

Исторически сложилось, что прекурсором первого стабильного 2D материала стал один из аллотропов углерода – графит. Графит является классическим примером материала с истинно слоистой структурой с позиции химической связи, представляющей собой параллельные слои атомов углерода (базисные плоскости), образованные правильными гексагонами (рис.1.3).

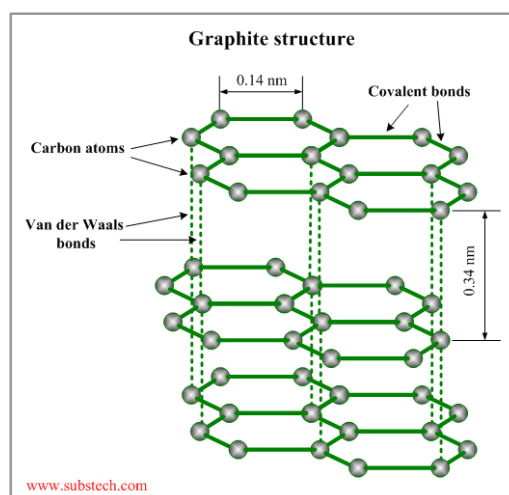


Рис.1.3. Кристаллическая структура графита

При этом слои сдвинуты друг относительно друга таким образом, что атомы каждого слоя находятся напротив центров гексагонов соседних слоев. Межслоевое расстояние в графите составляет 0.3355 нм. В слоях графита между атомами реализуются сильные ковалентные взаимодействия, обусловленные sp^2 -гибридизованными орбиталями, причем каждый атом углерода образует 3 σ и 1 π связи. Делокализация π -электронов в слоях придает электрическим и оптическим свойствам графита металлический характер. Энергия связи С-С в слое 167.6 Дж/моль (1118 °С). Между слоями реализуется слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие, энергия связи при этом составляет величину 16.75 Дж/моль (15 °С).

Известны две кристаллические модификации графита – гексагональная и ромбоэдрическая, основным различием которых является способ упаковки (чередования) слоев. В гексагональной модификации реализуется упаковка АВАВАВ, в ромбоэдрической – АВСАВС с последовательным смещением на 0.1418 нм второго и третьего слоев относительно предыдущего (рис.1.4). Ромбоэдрическая модификация графита встречается гораздо реже и полностью переходит в гексагональную при температуре 2230 – 3030 °С.

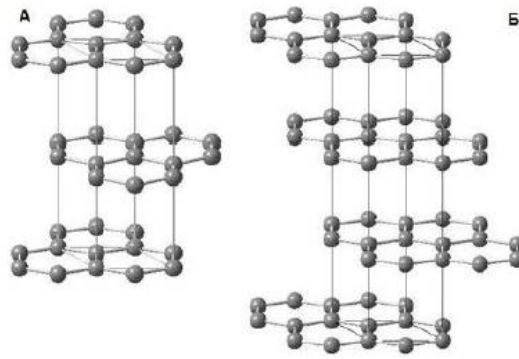


Рис.1.4. Гексагональная (а) и ромбоэдрическая (б) модификация графита

В отличие от идеализированного представления, реальные графиты характеризуются наличием кристаллитов – областей упорядоченности углеродных атомов, возникающих из-за дефектов слоев или их упаковки. В литературе приняты следующие характеристики графитовых кристаллитов: L_a – средний диаметр, L_c – средняя высота кристаллита и d_{002} – среднее расстояние между слоями в кристаллите.

Между слоями графита или кристаллитами могут также находиться атомы углерода с различной гибридизацией связей – аморфный углерод. Общая проводимость такого материала определяется металлической проводимостью кристаллитов и полупроводниковой аморфного углерода.

Пример классификации аморфных углеродных материалов на основе треугольника Гиббса представлена на рисунке 1.5. Подобные диаграммы могут быть построены и для других материалов из семейства аморфного углерода, например, азотсодержащих.

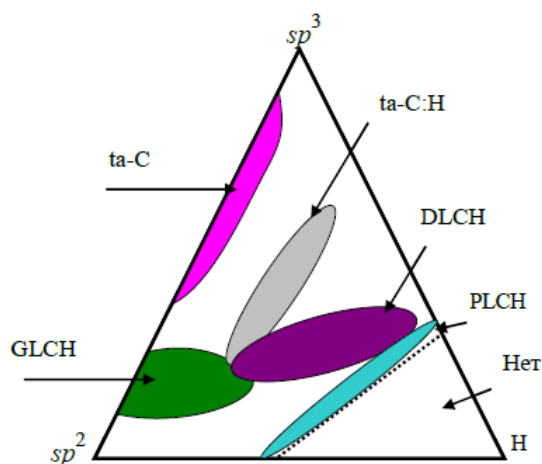


Рис.1.5. Классификация углеродных материалов на основе треугольника Гиббса: $ta-C$ – алмазоподобный аморфный углерод; PLCH – полимероподобный аморфный гидрогенизированный углерод; DLCH – алмазоподобный аморфный гидрогенизированный углерод; $ta-C:H$ – аморфный гидрогенизированный углерод с жесткими тетраэдрическими связями; GLCH – графитоподобный аморфный гидрогенизированный углерод [5]

Широко применяемый в промышленности аморфный или технический углерод (сажа) образуется в результате неполного сгорания или термического разложения углеводородов и является одним из примеров образования слоистых структур с большой кривизной поверхности. Технический углерод состоит из первичных сферических наночастиц с размерами порядка 10 – 50 нм, образованных слоями углеродных атомов, подобных слоям в графите, но не плоских, а изогнутых (рис.1.6). Первичные частицы в свою очередь образуют стойкий агрегаты с размерами от 50 до нескольких сотен нанометров, объединения которых в агломераты полностью обратимы и известны как переходные структуры.

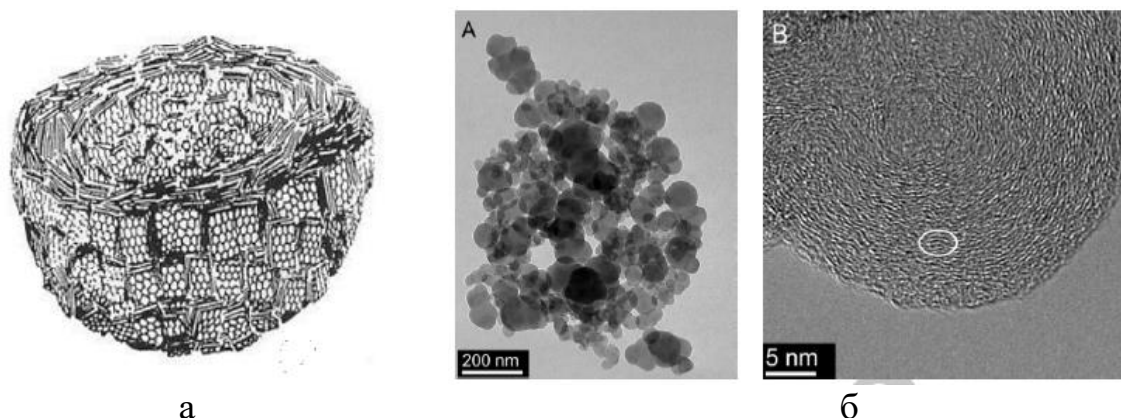


Рис.1.6. Строение сферической частицы технического углерода (а) и ПЭМ снимки внешнего вида агрегата из сферических первичных частиц и внутреннего слоистого строения частицы (б) [7]

Наиболее чувствительным неразрушающим методом идентификации аллотропных модификаций является спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия). Так рамановские спектры кристаллического и аморфного графита приведены на рисунке 1.7.

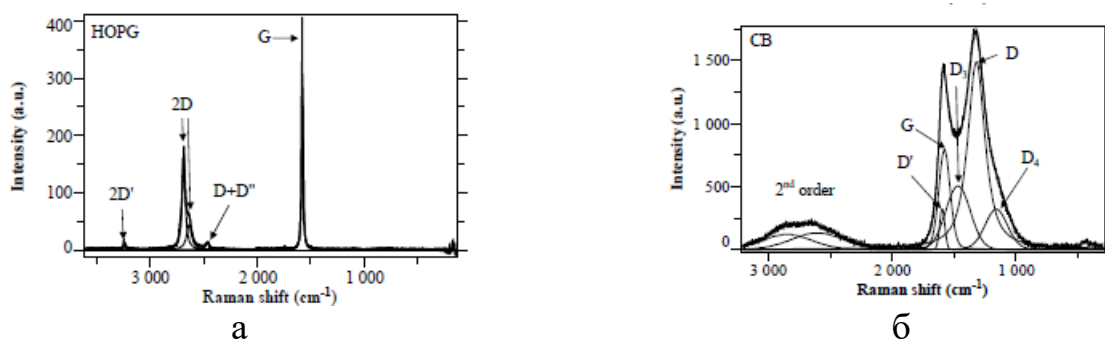


Рис.1.7. Рамановские спектры различных аллотропных модификаций углерода, возбуждаемые лазером с длиной волны 633 нм: а) высокоориентированный пиролитический графит; б) технический углерод (сажа) [8]

По относительной интенсивности D и G пиков можно судить о характерных размерах кристаллитов углерода в структуре:

$$L_a = 4,4/(I_D/I_G) \text{ нм}, \quad (1.1)$$

где коэффициент 4,4 приведен для излучения с длиной волны 514.5 нм.

На рисунке 1.8 приведены характеристические рамановские спектры графита в зависимости от размера кристаллитов и энергии возбуждающего излучения.

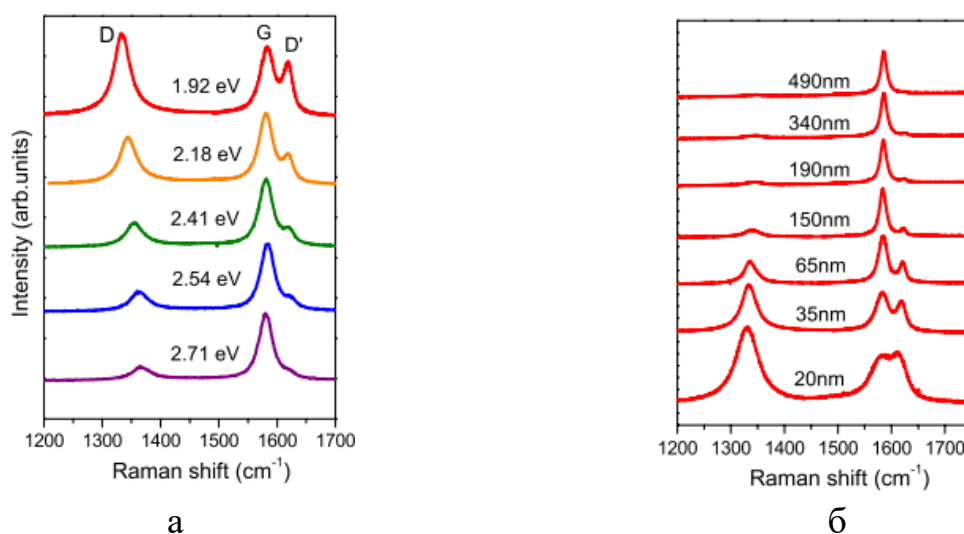


Рис.1.8. Рамановские спектры графита с размером кристаллита 35 нм в зависимости от энергии возбуждающего излучения (а); рамановские спектры графита в зависимости от размера кристаллита при энергии возбуждающего излучения 1.92 эВ (б) [9,10]

Межплоскостные расстояния d_{hkl} в кристаллитах оцениваются на основании данных рентгено-фазового анализа исходя из уравнения Брэгга-Вульфа [11]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (1.2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ - угол падения-отражения, n – порядок отражения, т.е. число длин волн, укладывающихся в разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями.

Тенденцией современного материаловедения является создание новых функциональных материалов пониженной размерности в том числе и из материалов предшественников – прекурсоров. И лидером этого направления сегодня является истинно слоистый графит, расщепляя который можно получить целый спектр новых структур различных геометрий. Так в 2004 году научной группой Новоселова К.С. и Гейма А.К. микромеханическим расслоением графита (метод клейкой ленты) был получен первый 2D материал – графен [12,13]. В настоящее время разработано множество методов получения графена [14] и других 2D материалов, начиная от «нобелевского» механического отшелушивания от исходного слоистого кристаллического материала и заканчивая сложными и дорогостоящими методиками послойного эпитаксиального выращивания в случае, если исходные компоненты не образуют слоистых аллотропов.

2D материал или двумерный кристалл может состоять из одного или нескольких атомарно тонких слоев, содержащих какие-либо химические элементы, выстроенные в определенную симметрию. Графен фактически представляет собой монослой графита, атомы углерода которого соединены sp^2 -гибридизованными связями в сотоподобную структуру. С точки зрения энергетической структуры графен полуметалл, характеризующийся конусообразным видом валентной и запрещенной зон вблизи точек касания в k -пространстве первой зоны Бриллюэна (рис.1.9). Закон дисперсии для носителей заряда в k -точках имеет линейный вид, известный как конус Дирака, что приводит к отсутствию массы покоя носителей в графене.

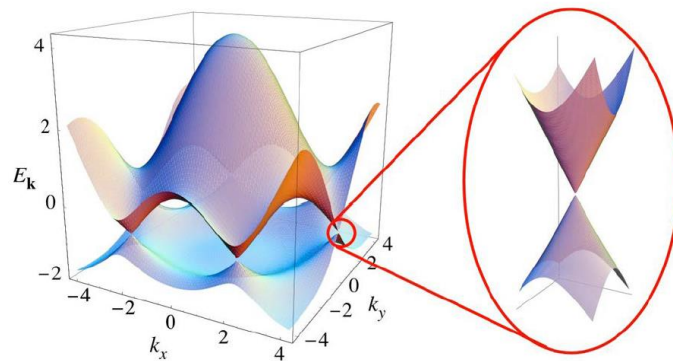


Рис.1.9. Зонная структура графена [15]

Благодаря такой зонной структуре проводимость в графене не исчезает при любом положении уровня Ферми. А ее типом можно управлять, прикладывая соответствующее внешнее смещение, однако, те или иные носители заряда все равно остаются в токовом канале, в силу специфике строения, т.е. «запереть» бесконечный графен невозможно (рис.1.10).

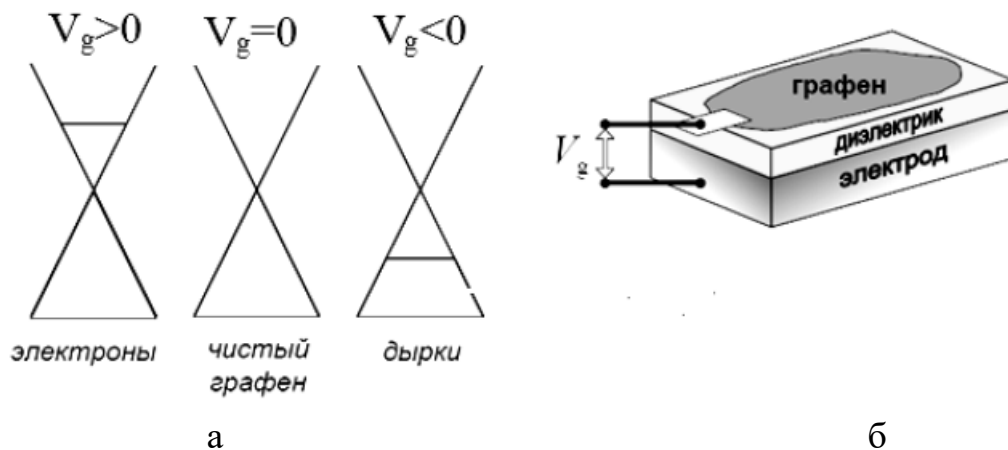


Рис.1.10. Положение уровня Ферми в графене в зависимости от приложенного напряжения (а); схема подключения затвора к графену (б) [5]

Носители заряда в графене обладают очень высокой подвижностью вплоть до $10^5 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, слабо зависящей от температуры [16,17]. В работе [18] при исследовании зависимости подвижности носителей заряда в графене от типа подложки, наивысшее значение $170\,000 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ демонстрирует структура графен – гексагональный нитрид бора h-BN – диэлектрический представитель семейства 2D материалов [19-21].

Однако, главным препятствием для применения графена как такового в электронике и оптоэлектронике в светоизлучающих устройствах является отсутствие

запрещенной зоны. Это породило интерес научной общественности к расширению семейства 2D материалов и поиску возможностей модификации их свойств. Благодаря способности атомов углерода образовывать различные гибридные связи, удалось получить химические модификации графена с новыми свойствами: графан (атом водорода – атом углерода) [22,23], пентаграфан [24] и фторграфен [25]. Все модификации имеют ненулевую ширину запрещенной зоны. В двухслойном графене можно непосредственно управлять шириной запрещенной зоны с помощью внешнего электрического поля, приложенного перпендикулярно слоям [26-28] или химическим модифицированием слоев только с одной стороны, что приводит к нарушению симметрии и, как следствие, к изменению энергетической структуры материала [29-31]. Механические свойства однослойного графена также открывают путь к направленной модификации электронной структуры – прикладываемые механические деформации приводят к появлению щелей в энергетическом спектре [32,33]. В работе [34] на примере оксида графена показана возможность топологического «программирования» графеновых структур с помощью деформации сжатия (рис.1.11), приводящего к изменению свойств структур, в частности к увеличению гидрофобности и электрохимической плотности тока.

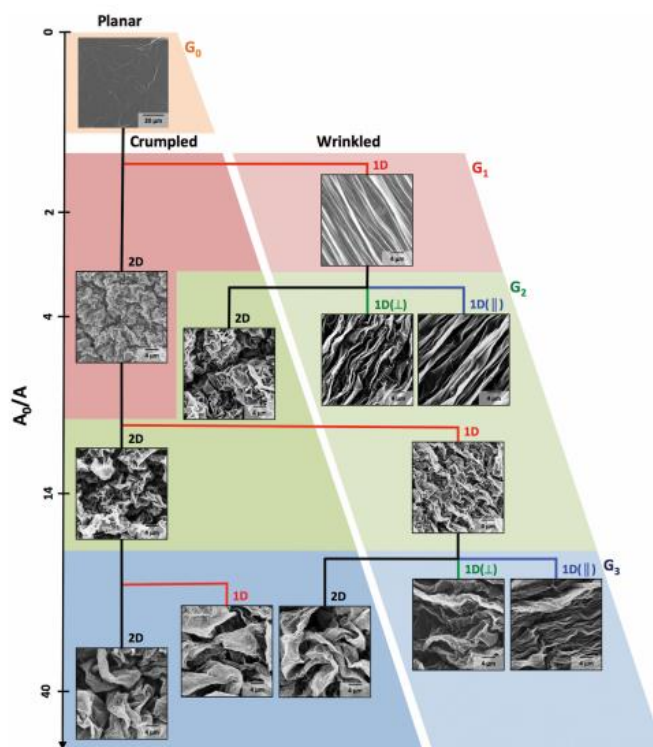


Рис.1.11. Генеалогия изменения морфологии пленки оксида графена под действием одноосной и двуосной деформаций сжатия. Шкала СЭМ для G_0 – 10 мкм, для G_1 - G_3 – 4 мкм

Всё это ведет к появлению совершенно новых направлений в электронике: деформационной инженерии электронной структуры и валлейтронике [35].

Как и другие аллотропы углерода графен и его модификации можно идентифицировать и охарактеризовать с помощью рамановской спектроскопии (рис.1.12).

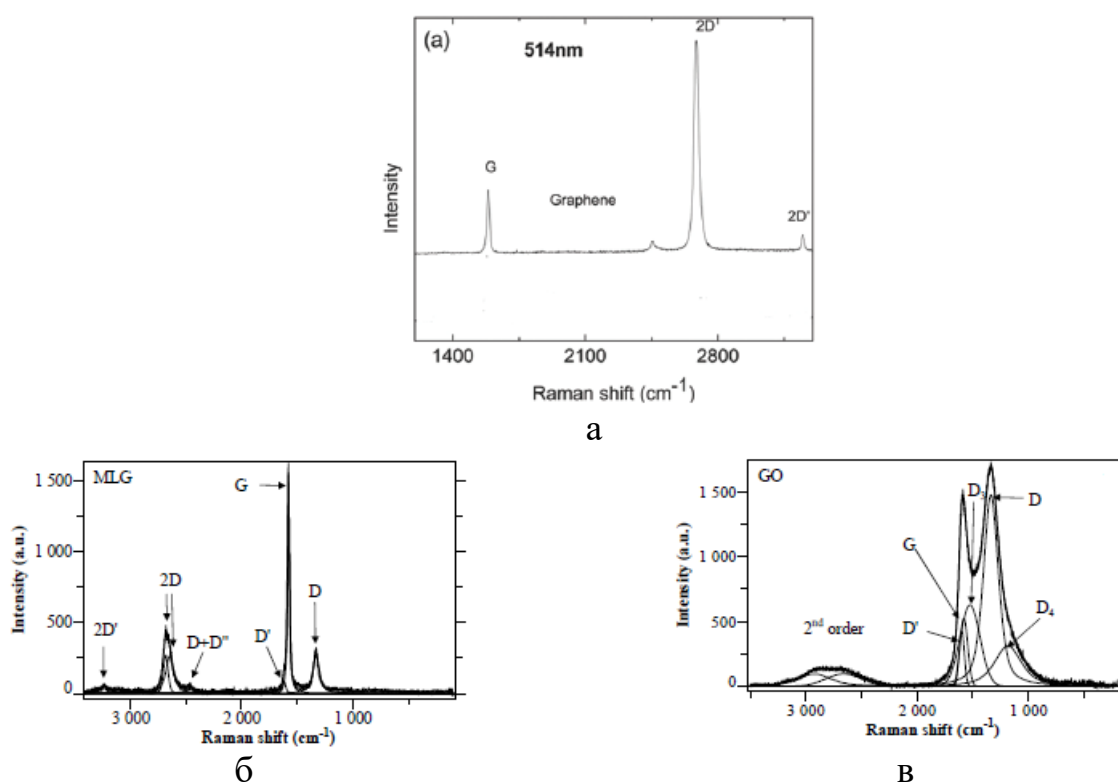


Рис.1.12. Рамановские спектры графена (а, 514.5 нм), многослойного графена (б, 633 нм) и оксида графена (в, 633 нм) [8, 33]

Благодаря уникальным свойствам и широким возможностям их модифицирования, графен один из самых перспективных материалов современности, на основе которого уже создаются прототипы функциональных устройств. В работе [36] авторы сообщают о создании прототипа высокочувствительного датчика электромагнитного излучения на основе восстановленного оксида графена, работающего при комнатной температуре, что устраняет проблему необходимости охлаждения подобного рода приборов и заметно снижает стоимость их эксплуатации.

В работе [37] авторам удалось с помощью графена улучшить характеристики кремниевого фотонного кристалла и создать прототип устройства, меняющего параметры преобразования излучения в зависимости от параметров падающего. При этом устройство потребляет в 50 раз меньше энергии, чем кремниевые аналоги.

Таким образом, графен стал отправной точкой развития 2D материаловедения, и сейчас существует целый класс двумерных материалов, поражающих разнообразием своих свойств и возможных приложений.

1.1.2. Антимонен – 2D материал с псевдослоистым прекурсором

В настоящее время выделен целый класс графеноподобных структур, сформированных элементами V группы. В научной литературе утвердились названия слоистых аллотропов: монослоя серого мышьяка – арсенен (arsenene) [38,39], монослоя черного фосфора – фосфорен (phosphorene) [40 – 42], монослоя серой сурьмы – антимонен (antimonene). Как с научной, так и с практической точки зрения наибольший интерес представляет сурьма как материал с наиболее устойчивой структурой.

Сурьма является представителем элементов V группы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Известно четыре аллотропные модификации сурьмы: серая кристаллическая, аморфные – желтая, черная и взрывчатая. Однако, устойчивой в обычных условиях является только серая сурьма. Конфигурация внешних валентных оболочек сурьмы имеет вид $5s^25p^3$ [43], таким образом за образование ковалентных связей в серой сурьме ответственны три неспаренных р-электрона на внешней валентной оболочке, которые приводят к структурам с координационным числом 3, относящимся к тригональной сингонии. Серая сурьма имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку с пространственной группой $R\bar{3}m$ и параметрами: $a=4.3084$ нм., $c=11.247$ нм [44]. Проявляет совершенную спайность по направлению (0001). Переход структуры сурьмы в другие кристаллические модификации – кубическую и гексагональную плотноупакованную, а также в

структуру типа «гость-хозяин» наблюдается только с ростом давления и температуры (рис.1.13) [45-48].

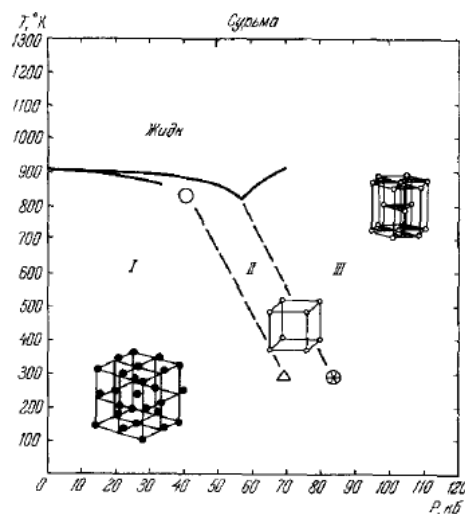


Рис.1.13. P-T диаграмма сурьмы [49]

В структуре сурьмы реализуется укладка слоев типа ABCABC. При этом каждый слой представляет собой гофрированную сотовую структуру с осью вращения третьего порядка, проходящей через центр гексагонов (рис.1.14).

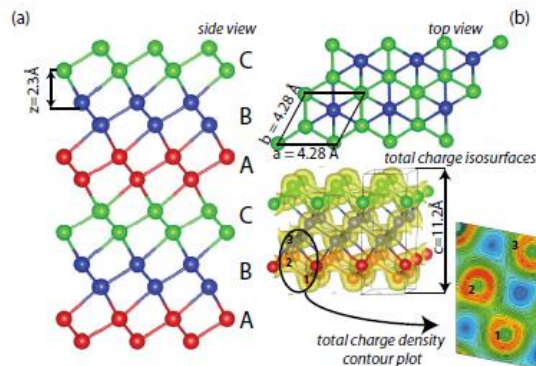


Рис. 1.14. Структура кристаллической сурьмы и иллюстрация внутри- и межслойного взаимодействия на графике распределения полной плотности заряда [2]

Энергия связи 2.75 эВ/атом, длина связи Sb-Sb составляет 2.91 Å, а кратчайшее расстояние между слоями – 2.3 Å, вследствие чего не только в слоях, но и между ними реализуется сильное ковалентное взаимодействие, из-за чего кристаллическую сурьму считают псевдослоистой. Вследствие сильного межслоевого взаимодействия сурьма характеризуется полуметаллическим характером проводимости, что иллюстрирует зонная диаграмма с потолком валентной зоны выше уровня ферми (рис.1.15).

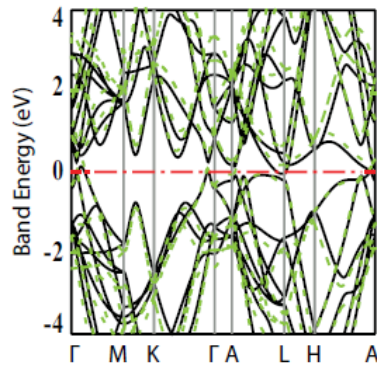


Рис. 1.15. Зонная структура кристаллической сурьмы [2]

При этом как показано на диаграмме состояний (рис.1.16), 5p орбитальные состояния доминируют в верхней части валентной зоны и на дне зоны проводимости, тогда как 5s-состояния – в нижней части валентной зоны.

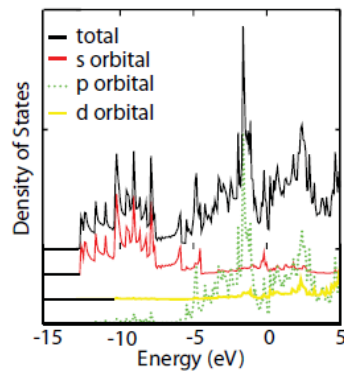


Рис.1.16. Диаграмма плотности состояний в кристаллической сурьме [2]

Псевдослоистая гофрированная структура является характерной особенностью аллотропов элементов V группы. Структуру, аналогичную сурьме, имеют серый мышьяк и черный фосфор, различающиеся порядком чередования атомов, занимающих различные уровни в слое (рис.1.17)

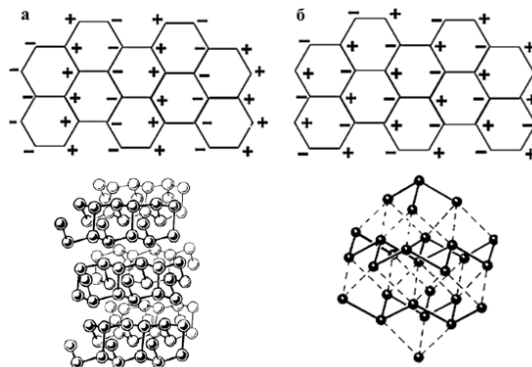


Рис.1.17. Проекция гофрированных слоев и кристаллическая структура черного фосфора (а) и серого мышьяка (б). Знаки «+» и «-» указывают высоту атомов относительно плоскости рисунка. [50, 51]

Черный фосфор характеризуется наличием чередующихся цепочек атомов, занимающих различные уровни в слое. В сурьме же соседние атомы лежат на разных уровнях, т.о. каждый атом имеет три ближайших соседа в слое, не лежащих в его плоскости. В соседнем слое каждый атом сурьмы также имеет три ближайших соседа, лежащих в вершинах тригональной пирамиды, образуя таким образом три одинарные σ -связи. Длины связей между слоями и внутри слоев различны. При движении от фосфора к висмуту эта разница уменьшается, способствуя проявлению металлических свойств.

Таблица 1.1. Внутри- и межслоевые расстояния в структуре элементов V группы в сравнении с графитом [51]

Название элемента	Кратчайшее расстояние между атомами в слое $d_1, \text{Å}^\circ$	Расстояние между слоями $d_2, \text{Å}^\circ$	$d_2 - d_1, \text{Å}^\circ$	d_2 / d_1	ΔE_g при 300 К, эВ
Графит	1.4	3.35	1.95	2.39	-
Черный фосфор P	2.22	3.59	1.37	1.62	1.5
Серый мышьяк As	2.51	3.15	0.64	1.25	1.17
Сурьма Sb	2.87	3.37	0.5	1.17	0.12
Висмут Bi	3.10	3.47	0.37	1.12	0

Из-за неэквивалентности связей между атомами висмут также причисляют к ряду полуметаллов [52,53]. В работе А.А. Ащеулова [54] были теоретически рассчитаны характеристические частоты и температуры неэквивалентных химических связей сурьмы. Рассчитанные характеристические температуры внутрислоевых и межслоевых кратчайших связей в ромбоэдрической и гексагональной сурьме составляют соответственно 655.7 °С; 517 °С и 630 °С; 494 °С. Показана возможность получения различных полиморфных модификаций в результате применения внешнего воздействия, способствующего появлению резонанса в системе.

Рамановские спектры кристаллической сурьмы характеризуются наличием полносимметричной (A_{1g}) и дважды вырожденной (E_g) моды (рис.1.18).

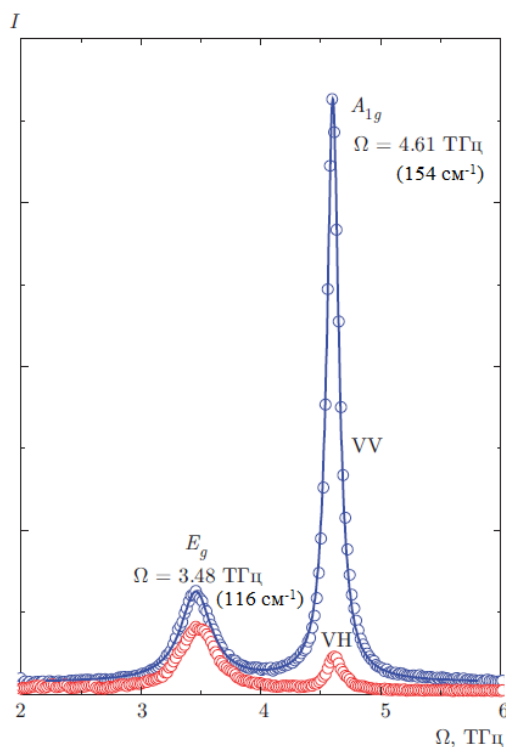


Рис.1.18. Поляризованный (VV) и деполяризованный (VH) спектры кристаллической сурьмы (90 К, 632.8 нм) [55]

Помимо известных нестабильных модификаций сурьмы, аморфные состояния также встречаются в тонких пленках, получаемых конденсацией паров сурьмы на охлажденную подложку. Показано, что существует критическая толщина осажденной пленки сурьмы порядка 15 – 30 нм, по достижению которой происходит самопроизвольная кристаллизация при комнатной температуре [56 – 58]. Аморфное состояние пленок с меньшей толщиной может существовать в нормальных условиях длительное время. При этом аморфные пленки сурьмы, в отличие от кристаллических, проявляют диэлектрические свойства [59 – 61]. Рамановские спектры аморфных пленок сурьмы характеризуются снижением интенсивности моды E_g и размытием моды A_{1g} (рис. 1.19).

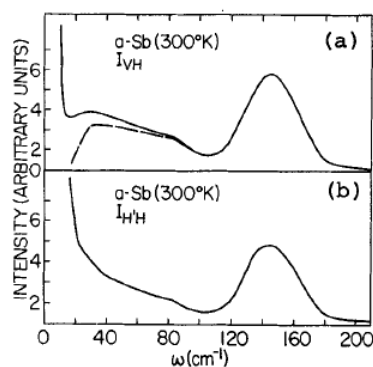


Рис.1.19. Рамановские спектры аморфной пленки сурьмы [62]

В работе [63] показано изменение рамановских спектров пленок сурьмы в зависимости от толщины пленок и подложки (рис.1.20).

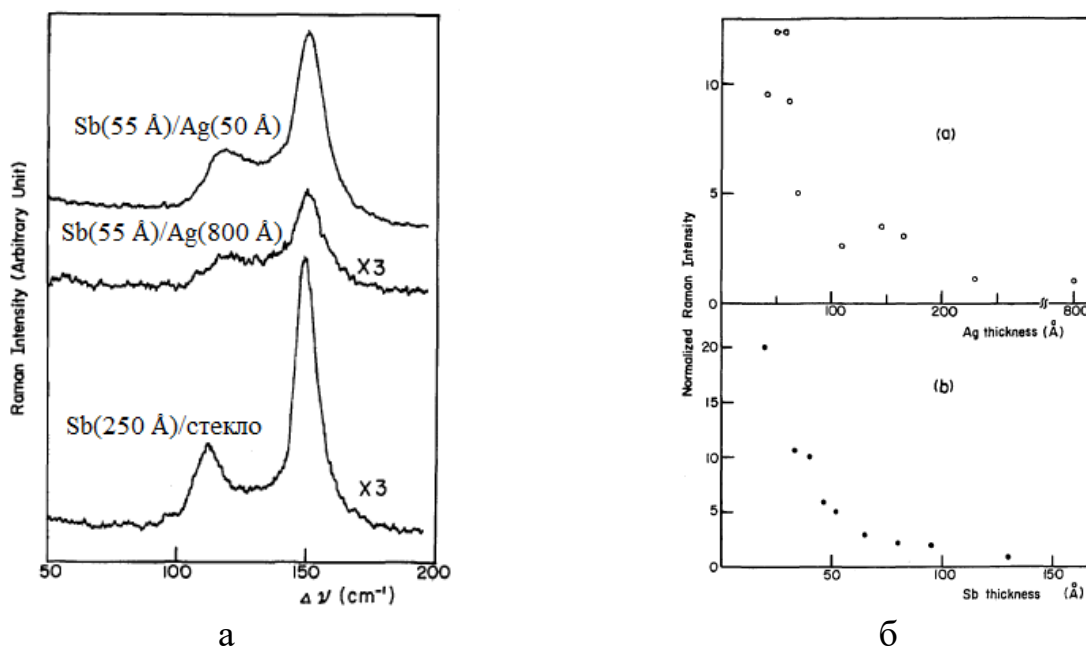


Рис.1.20. Рамановские спектры пленки сурьмы в зависимости от толщины пленки и подложки (а); зависимость интенсивности моды 150 cm^{-1} от толщины пленки и подложки (б), 514.5 nm

Рамановская спектроскопия позволяет идентифицировать и соединения сурьмы, например, оксиды, легко получаемые при нагревании сурьмы на воздухе (рис.1.21).

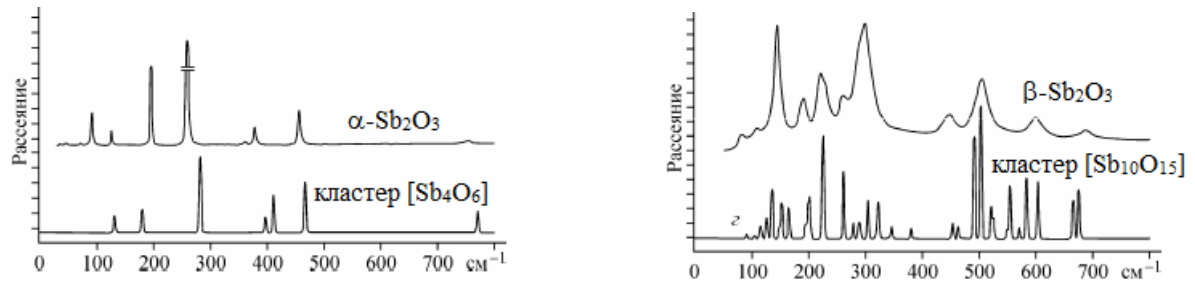


Рис.1.21. Экспериментальные и теоретические рамановские спектры оксидов сурьмы [64]

Кристаллическая сурьма является прекурсором для другого графеноподобного 2D материала – антимонена, структура которого, аналогично графену, представляет собой монослой исходного материала. В работе [2] выделяют три модификации антимонена, различающиеся структурой слоя (рис.1.22)

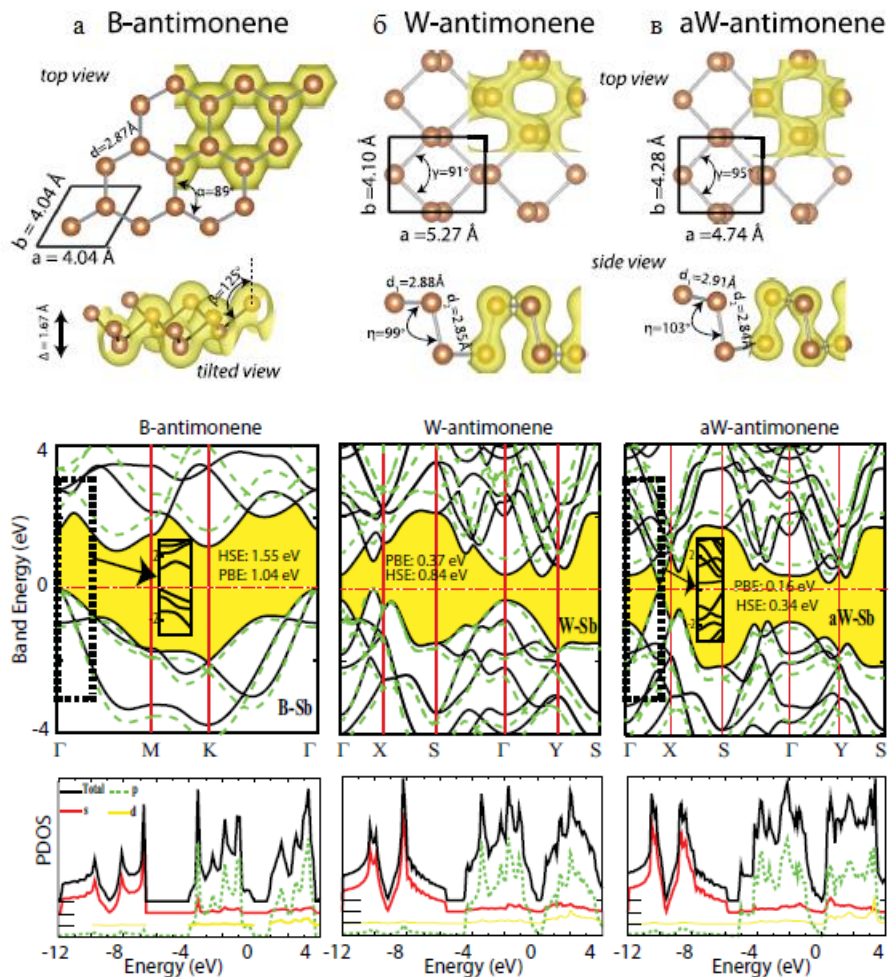


Рис.1.22. Структура монослая сурьмы с гофрированной (а) и ступенчатой геометрией слоя (б, в) с указанием параметров элементарной ячейки (а, b), длин и углов связей (d, α , β , γ , η), а также степени гофрированности – изгиб Δ . Цветом

отмечено распределение электронной плотности. Ниже энергетическая структура и диаграмма плотности состояний аллотропов [2].

β -антимонен имеет гофрированную гексагональную структуру с двумя атомами в элементарной ячейке, аналогичную структуре 2D арсенена – монослоя серого мышьяка [39, 65], W -антимонен (в литературе встречается также обозначение δ -антимонен) – гофрированную прямоугольно-ступенчатую структуру с четырьмя атомами в элементарной ячейке, аналогичную структуре 2D фосфорена – монослоя черного фосфора [40-42].

Энергия связи β -антимонена сравнима с кристаллическим материалом и составляет 2.87 Эв/атом, длина связи 2.87 Å. При этом планарная структура слоя антимонена с sp^2 -гибридизованными связями, аналогичными графену, неустойчива, стабилизация достигается за счет сохранения гофрированности $\Delta = 1.67$ Å. Три ближайших соседа связаны с атомом Sb σ -связями, угол между которыми составляет 89° . За счет оставшихся двух электронов каждого атома формируются π -связи, направленные перпендикулярно слою и связывающие верхние и нижние атомы в слое, угол между этими связями составляет 125° . В отличие от графена, все связи в антимонене насыщенные.

Структура $W(\delta)$ -антимонена характеризуется наличием связей, аналогичных по типу и конфигурации β -антимонену, но различных по длине: трехкоординированные в одной плоскости – 2.85 Å, угол 91° , в разных плоскостях – 2.88 Å, угол 99° . Соответственно монослой $W(\delta)$ -антимонена состоит из двух параллельных атомных плоскостей. Если произвести ассиметричную реконструкцию слоя параллельным смещением пар атомов друг относительно друга, происходит изменения параметров решетки и полная энергия понижается на 10 мЭв/атом. Эта модификация выделена авторами в отдельный аллотроп aW -антимонен (встречается обозначение α -антимонен).

Теоретические оценки электронной структуры антимонена варьируются в некотором диапазоне в зависимости от метода расчета. Так по данным авторов работы [2], проводившим моделирование структуры и свойств 2D аллотропа сурьмы

методом DFT, обменно-корреляционная энергия описывается с помощью функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), а также гибридного функционала HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof), β -антимонен – непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 1.55 эВ, $W(\delta)$ -антимонен – 0.84 эВ, а $W(\alpha)$ -антимонен – 0.34 эВ, в отличие от двух- и трехслойной структуры антимонена, проявляющей металлические свойства (рис. 1.23).

Проведя расчеты с использованием аналогичных функционалов в программном пакете VASP с учетом спин-орбитального взаимодействия, авторы работы [66] показали, что α аллотроп – прямозонный полупроводник, тогда как β -антимонен – непрямозонный с большей шириной запрещенной зоны, которая уменьшается при учете спин-орбитального взаимодействия (рис.1.23).

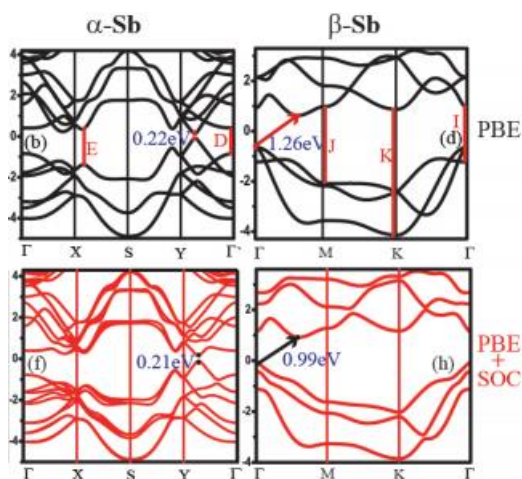


Рис.1.23. Электронная структура α и β аллотропов антимонена [66]

По оценкам авторов работы [67] $W(\alpha)$ -антимонен прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны меньшей чем у β -антимонена. Авторы также отмечают различия в оптических свойствах этих модификаций: в то время как в $W(\alpha)$ -антимонене наблюдается значительное поглощение, β -антимонен – поляризационно прозрачный материал в видимой области спектра.

Кроме того, сурьма, как тяжелый элемент, может служить модельным топологическим материалом. При снижении размерности от 3D к 2D материалу в кристаллической сурьме происходит ряд топозлектронных переходов (рис.1.24): от 3D топологического полуметалла к 3D топологическому изолятору при толщине 7.8 нм, что соответствует 22 бислоям материала, далее к 2D ТИ при 2.7 нм (8 бислоев) и к

тривиальному полупроводнику при 1 нм (3 бислоя). Предполагается, что это происходит из-за совокупного действия поверхностных эффектов и эффектов квантового ограничения, демонстрирующие разные характеры зависимости от толщины пленки. Для квантового ограничения имеем:

$$\Delta E_b \sim 1/m^*h^2, \quad (1.3)$$

где m^* – эффективная масса носителей заряда; h – толщина материала.

Эффект поверхности описывается выражением:

$$\Delta E_s \sim e^{-\text{Re}(\lambda)h}, \quad (1.4)$$

где λ – комплексное число, заменяющее k_z в волновой функции поверхностных состояний.

По мере уменьшения толщины материала сначала вследствие квантовых ограничений появляется щель между зонами и происходит переход от полуметалла к изолятору, последующий переход в состояние квантового спинового эффекта Холла происходит из-за эффекта поверхности [1, 68-70].

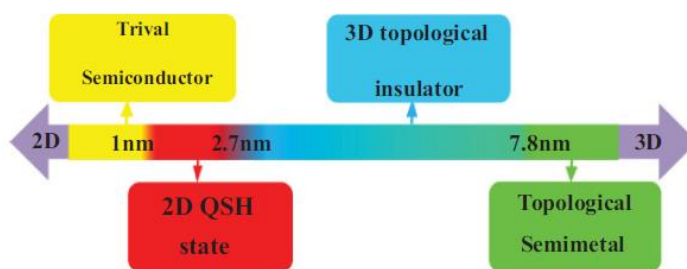


Рис.1.24. Диаграмма фазовых переходов в нанопленке Sb(111) как функция толщины материала [1]

При этом теоретически показано, что антимонен очень чувствителен к деформациям слоя, под действием которых происходит формирование топологических фаз. Более «сморщенная» структура слоя α -Sb, в отличие от β -Sb, демонстрирует яркую анизотропию свойств, проявляющуюся в различном поведении электронной структуры материала в зависимости от направления деформации (кресельная, зигзагообразная) [4].

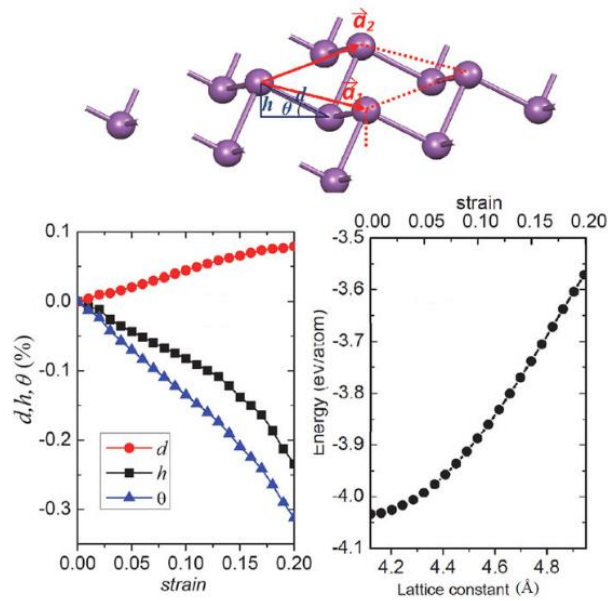


Рис.1.25. Изменение структурных параметров антимонена в зависимости от приложенного напряжения [4]

В работе [71] показано, что механизм возникновения индуцированных спиновых состояний в антимонене существенно отличается от других 2D материалов: инверсия зон связана не с удлинением ковалентных связей, а с изменением углов связей. В работе [72] показано изменение электронной структура антимонена под действием деформаций и переход в состояние ТИ при критическом значении растягивающих напряжений в 13.5%. При этом при увеличении атомного номера и усилении спин-орбитального взаимодействия, значение критических растягивающих напряжений уменьшается.

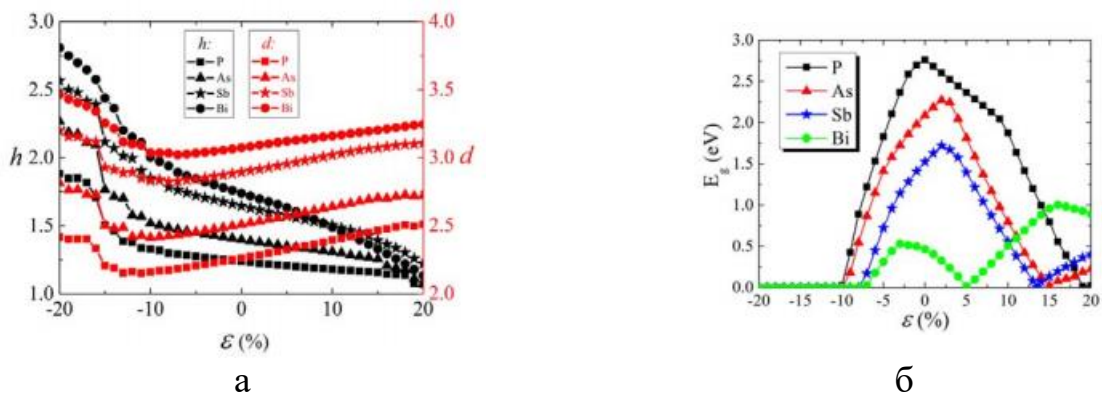


Рис.1.26. Длина связи d , степень гофрированности h (а) и ширины запрещенной зоны (б) монослоев пниктидов как функции двусосного напряжения [72]

Подобный отклик 2D аллотропа на искривления структуры характерно не только для сурьмы, но и других пниктидов и соединений на их основе [73,74]. Бислой антимонена также демонстрирует изменение электронной структуры и формирование топологической фазы спинового и аномального эффектов Холла при химической функционализации гидрированием, фторированием и азотированием [75].

1.1.3. Композитные материалы сурьма-углерод

В целях улучшения характеристик литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов подбираются материалы, альтернативные графитовым анодам, способные эффективно запасать ионы этих металлов, например, такие как Si, Ge, Sn, Sb и P. Их практическое использование сопровождается большими изменениями объема (200-370%) во время циклов зарядки/разрядки. Одним из способов избежать подобной деградации, а также образования агломератов в случае формирования наночастиц этих материалов, является использование буфера – углеродной матрицы, в которую встраиваются необходимые материалы. Таким образом, получают композиты с повышенной циклической стабильностью и емкостью – более 300 мАч/г. Сурьма же как анодный материал обладает в два раза большей удельной емкостью – 660 мАч/г. В связи с чем одним из наиболее перспективных композитных материалов для систем хранения энергии является композит сурьма-углерод. Морфология и структура этого композита представляет собой достаточно широкий спектр: механически измельченные композиты сурьма-углерод [76], оксид графена/частицы сурьмы [77], сурьма/нанонити углерода [78, 79], сурьма/азот-содержащие углеродные слои и т.д. [80-84]. Многие из методов получения этого композита длительные и энергозатратные, в связи с чем ведется активный поиск высокопроизводительного синтеза композита сурьма/углерод с характеристиками, превосходящими графитовые аноды. Перспективными представляются трехмерные наноструктуры из-за большой площади активной поверхности, в связи с чем, наночастицы активных материалов объединяют с трехмерным каркасом.

В работе [85] сообщается о создании композита наночастицы сурьмы/углеродная сеть с помощью самосборки с использованием шаблонов NaCl, с последующей сушкой вымораживанием и одностадийной карбонизацией. В данном случае макропористый углеродный каркас обеспечивает стабилизацию расширения наночастиц сурьмы, а также обеспечивает высокую электропроводность всего электрода. Частицы сурьмы при этом представляли собой кристаллическую модификацию $R\bar{3}m$ с размером частиц 16.4 нм.

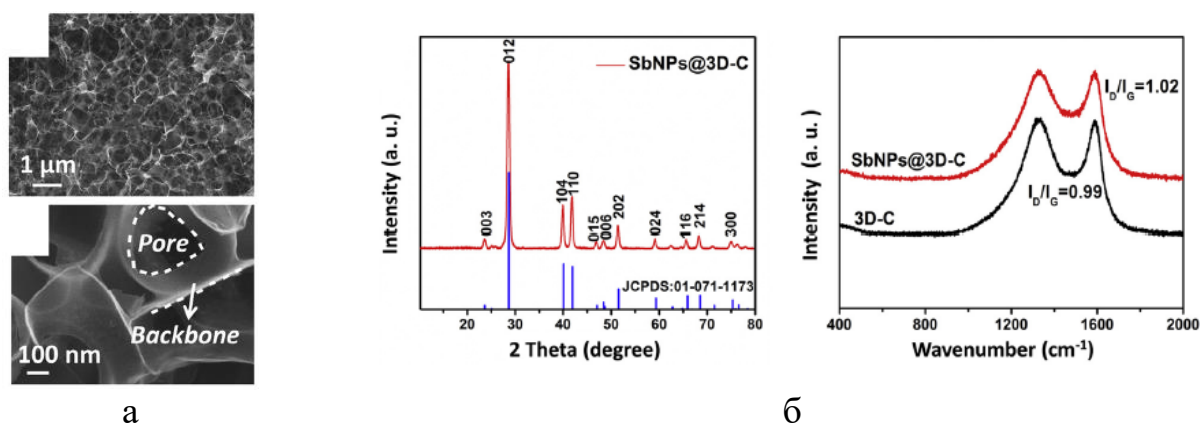


Рис.1.27. СЭМ изображение композита частицы сурьмы/углеродная сеть (а), дифрактограмма и спектры КР композита частицы сурьмы/углеродная сеть (б) [85]

Высокочастотные пики в спектрах КР интерпретируются авторами как D и G моды углерода, а изменение их относительной интенсивности – как влияние сурьмы на рост углеродной матрицы. Полученный композит демонстрирует превосходные электрохимические характеристики, например, высокую обратимую емкость 456 мАч/г.

В работе [86] сообщается о композите наносферы сурьмы/графен, связанные посредством кислородных связей. Диаметр сфер сурьмы составляет величину порядка 100 нм. Для получения подобного композита раствор винной кислоты, оксида графена, $SbCl_3$, $NaBH_4$ и деионизированной воды обрабатывался ультразвуком. Полученный осадок центрифугировался, промывался и сушился в вакууме при температуре 80 °С.

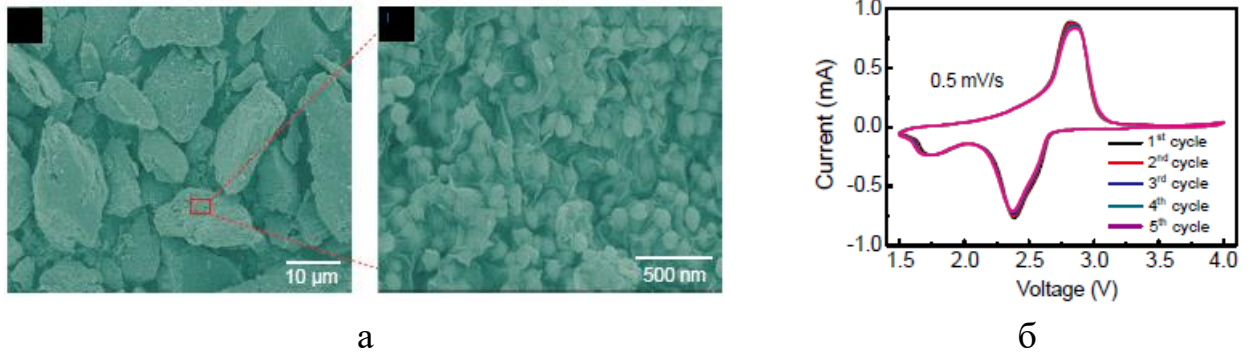


Рис.1.28. СЭМ изображения композита наносферы сурьмы/графен (а) и ВАХ композита после нескольких циклов зарядки/разрядки

Авторами обнаружено влияние кислородных связей на повышение емкости хранения ионов натрия. Максимальная емкость данного композита превышает емкость композита сурьма/углерод без кислородных связей и составляет 550 мАч/г. ВАХ подтверждает высокую стабильность материала после нескольких циклов зарядки/разрядки.

В работе [87] авторами был изготовлен композит сурьма/углерод посредством механического смешивания порошков исходных компонентов в магнито-шаровой мельнице в присутствии шаров из нержавеющей стали в атмосфере аргона. С помощью сильных ударов шаров достигается значительное измельчение компонента с сильными связями – сурьмы и улучшение электрохимических характеристик итогового композита. Наночастицы сурьмы с размерами 5 – 15 нм гомогенно диспергированы в углеродном компоненте. При этом фаза графита не дает рефлексов на дифрактограмме, однако значительно присутствует в спектрах КР в виде размытых высокочастотных D и G мод.

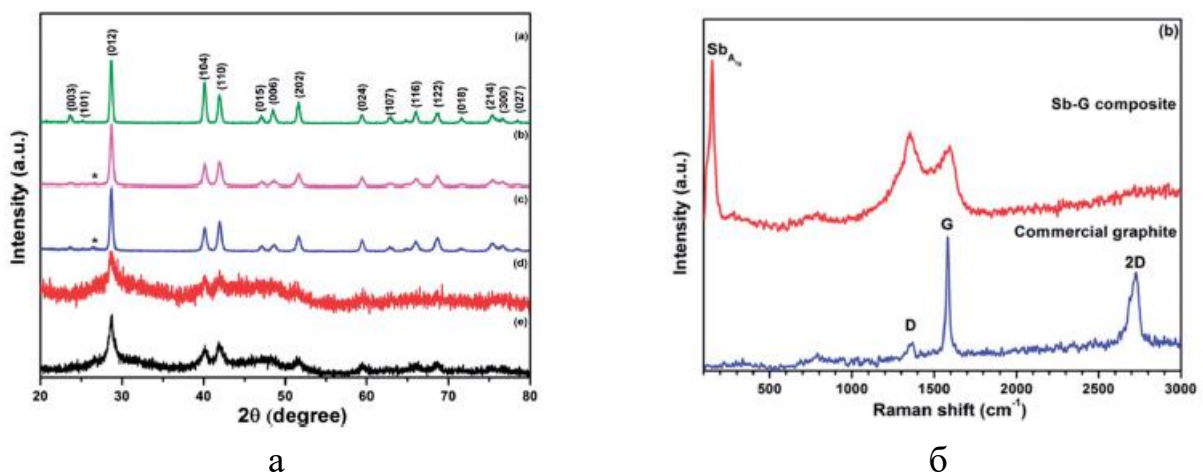


Рис.1.29. Дифрактограммы исходного порошка сурьмы и Sb_C нанокompозитов в зависимости от степени измельчения сурьмы (а) и спектры КР нанокompозита в сравнении со спектром коммерческого графита (б)

В работе [88] сообщается о нанокompозите сферическая нано-Sb/пористая углеродная матрица, полученным методом аэрозольного распыления. При этом размер частиц сурьмы и морфологию композита можно контролировать, изменяя состав прекурсора и температуру реакции. Полученный композит демонстрирует обратимую емкость 435 мАч/г.

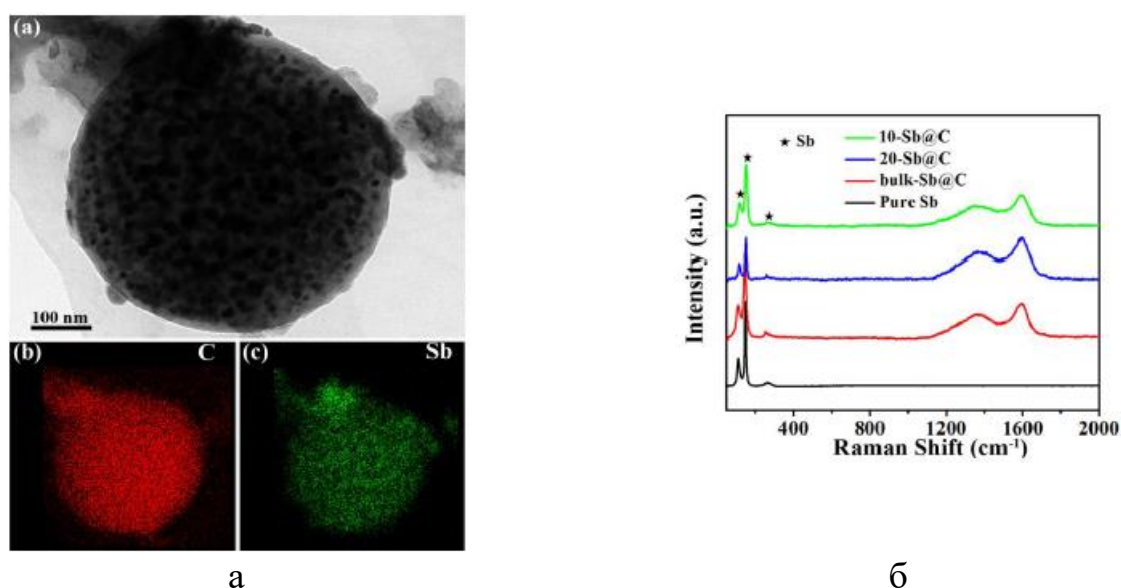


Рис.1.30. ПЭМ изображения и рентгеновские карты композита сферическая Sb/углерод (а) и спектры КР композита (б)

1.2. Анализ технологий получения самоорганизованных наноструктур

Принято считать, что образование наноструктур происходит в условиях далеких от равновесных, т.е. в системах, в которых реализуются потоки вещества и энергии, направленность и интенсивность которых определяет размер, форму, свойства и дальнейшую эволюцию наноструктуры. О неравновесности системы судят по интенсивности потоков, при определенной величине которых в системе возможно образование нанообъектов.

Наноструктуры можно условно подразделить на свободнодисперсные (нанопорошки) и консолидированные (наноматериалы), а способы получения наноструктур на методы сборки и групповые методы. Сборка, подразумевающая атомное конструирование объекта, характеризуется большой вариативностью изменения структуры, но низкой производительностью. Групповым методам не свойственен этот недостаток, однако, при большом количестве производимого материала, характеристические размеры и форма могут варьироваться. Групповые методы в свою очередь могут подразделяться на:

- по принципу построения – «сверху-вниз» (диспергирование, измельчение) и «снизу-вверх» (конденсация);
- по способу получения – химические (источник наночастиц – химическая реакция) и физические (источник наночастиц – физический процесс);
- по агрегатному состоянию среды, в которой зарождаются наноструктуры и т.д.[89, 90]

Рассмотрим более подробно некоторые методы получения планарных и сфероидальных структур, а также 2D аллотропов слоистых прекурсоров.

1.2.1. Неравновесные методы получения нанообъектов

1.2.1.1. Лазерная абляция – получение фуллереноподобных кластеров фосфора

В работе [91] авторы сообщают о получении заряженных и нейтральных кластеров фосфора с помощью лазерной абляции мишени кристаллического красного фосфора. В качестве аблирующего излучения использовались лазеры с длинами волн 532, 337 и 193 нм, длительность импульса составляла – 80 фс, диаметр пятна – 0.7 мм, плотность энергии излучения на поверхности мишени варьировалась в

диапазоне $20 - 800 \text{ мДж/см}^2$. Исследования проводились в условиях высокого вакуума – $2 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$. Образующиеся при этом кластеры фосфора анализировались с помощью времяпролетной масс-спектрометрии.

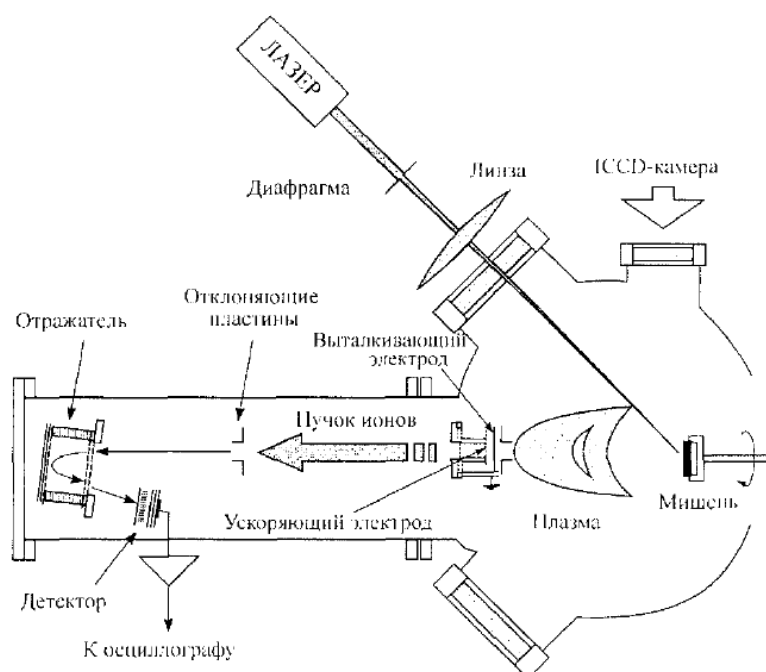


Рис.1.31. Схема установки для синтеза и анализа кластеров фосфора при лазерной абляции

Авторами установлено, что в результате лазерной абляции в вакууме происходит формирование кластеров фосфора, содержащих различное число атомов вплоть до $n=91$. При этом большие кластеры, где $n > 9$, – это результат конденсации в лазерном факеле, а маленькие – прямой эмиссии из мишени. Принципиальная роль в формировании больших кластеров отводится структурным группам $P_6 - P_9$, которые выполняют роль строительных блоков, в отличие от кластеров с меньшим числом атомов, для которых процесс формирования кластеров заканчивается молекулой P_4 , а дальнейший рост может происходить только по пути агрегации молекул P_4 . Чтобы этого избежать необходимо обеспечить изначально неравновесный состав и неравновесные термодинамические условия формирования кластеров, что достигается в процессе лазерной абляции. Большие кластеры фосфора образуются при определенном значении плотности энергии лазерного импульса. Так максимум выхода кластеров P_{21} и P_{41} зарегистрирован при 300 мДж/см^2 , а при значениях < 200

и >500 мДж/см² кластеры с числом атомов > 9 практически не образуются. Заряженные кластеры фосфора образуются преимущественно из нечетного числа атомов, что авторы работы объясняют локализацией заряда на определенном атоме с координационным числом 2 или 4, в отличие от других трехкоординированных атомов кластера. Наиболее стабильными и доминирующими кластерными катионами в спектре являются P_7 и P_{21} , анионом – P_{17} .

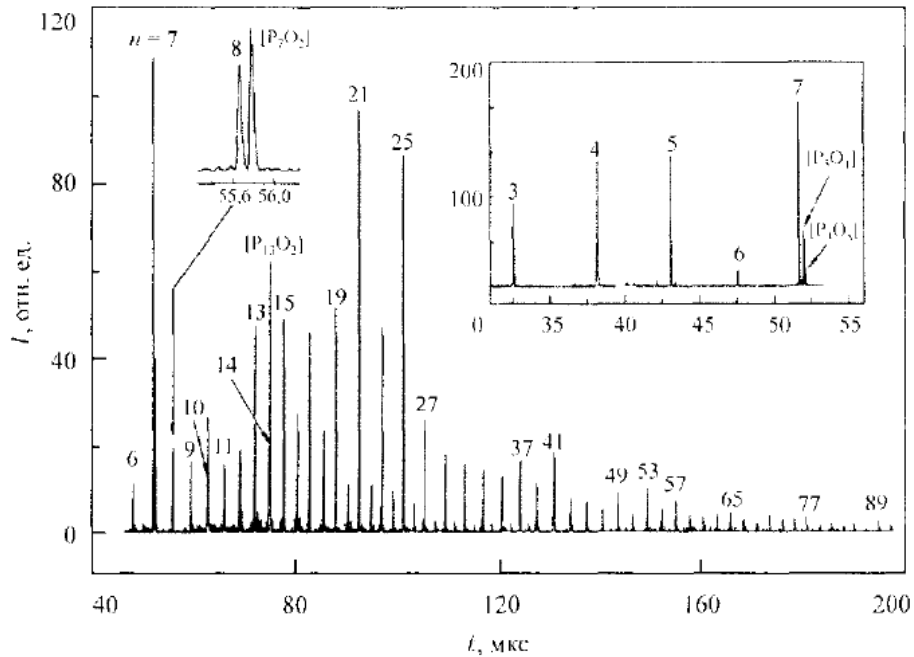


Рис.1.32. Пример масс-спектра положительно заряженных кластеров фосфора при абляции лазерными импульсами с длиной волны 532 нм и плотностью энергии 300 мДж/см²

Для заряженных кластеров с числом атомов больше 23 наблюдается периодичность пиков в масс-спектре с периодом равным 4. Авторы предполагают, что кластерный катион P_{21} имеет структуру додекаэдра (рис.1.33).

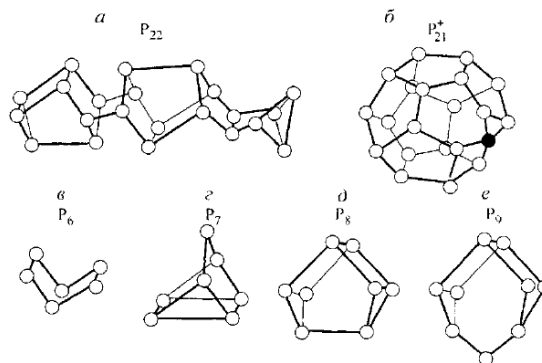


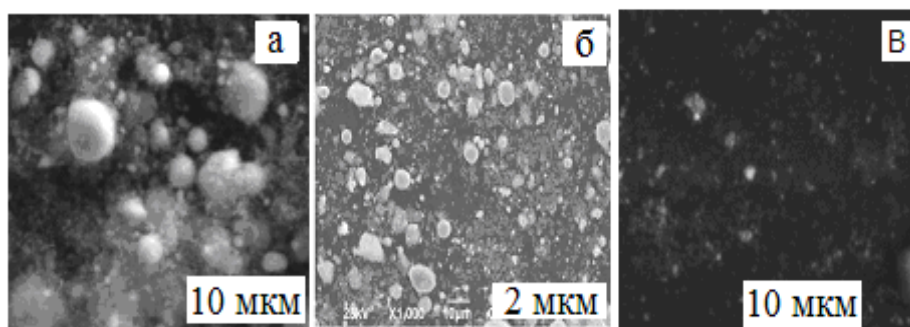
Рис.1.33. Предполагаемые структуры кластеров фосфора

1.2.1.2. Плазменный метод получения низкоразмерных структур сурьмы

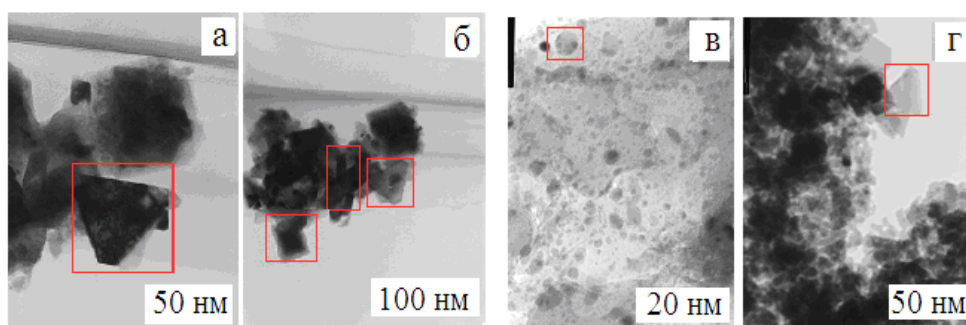
В работе [92,93] авторами предложен метод синтеза низкоразмерных структур сурьмы в импульсной плазме в различных жидкостях. Для этого в жидкий диэлектрик помещались два электрода из металлической сурьмы. Импульсная плазма в такой системе возникает при условии высокой разности потенциалов между электродами и мощности источника, недостаточной для возбуждения дугового разряда. Единичный импульс, характеризующийся локальностью воздействия на твердое тело, имеет длительность $10^{-3} - 10^{-5}$ с, высокую плотность тока $10^6 - 10^8$ А/см², температуру в канале разряда $10^4 - 10^5$ К, давление – 3–10 кбар и распространяется в объеме $10^{-3} - 10^{-4}$ см³. Вследствие воздействия подобным импульсом происходит плавление электродов и формирование наночастиц. Полученный материал выделяется из жидкости декантированием и фильтрацией. Для очистки материала от оксидов проводится дополнительное перемешивание магнитной мешалкой в течении 2 часов порошка образца в растворе винной кислоты с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой образовавшегося осадка. Результатом предложенного метода синтеза является формирование низкоразмерных структур сурьмы с параметрами, приведенными в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Виды и параметры низкоразмерных структур сурьмы, полученных в импульсной плазме в жидкости [92]

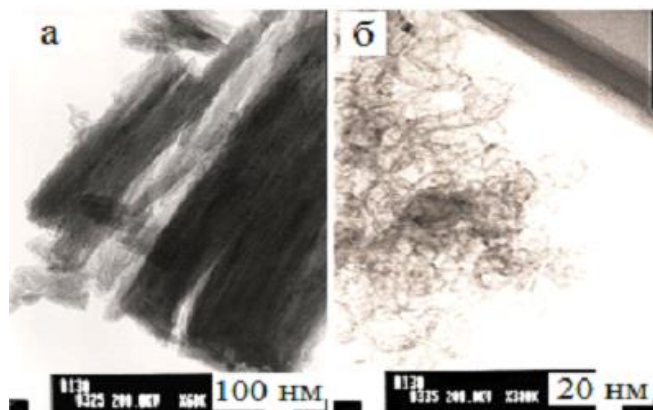
Жидкость, в которой происходит диспергирование сурьмы	Структурное состояние	Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å	Размеры частиц, нм
Бензол	Сферические частицы	Ромбоэдрическая ($R\bar{3}m$)	$a=4.304, c=11.27$	15.5% - 133 – 237, 84.5% - 1000
Толуол	Сферические частицы	Кубическая ($Pm\bar{3}m$)	$a=2.98$	545 – 3000
Диметилсульфоксиде ($(CH_3)_2SO$)	Многогранники	Ромбоэдрическая ($R\bar{3}m$)	$a=4.314, c=11.29$	20-100
N,N'-диметилформамиде (C_3H_7ON)			$a=4.315, c=11.30$	
Дистиллированная вода	Сферические частицы	Ромбоэдрическая ($R\bar{3}m$)	$a=4.301, c=11.29$	0.3% - 3 – 5, 99.7% - 119.4 – 587.8
	Нанотрубки	Ромбоэдрическая ($R\bar{3}m$)	$a=4.308, c=11.28$	$d = 7-40,$ $l = 200-300$
Этиловый спирт	Нанотрубки	Ромбоэдрическая ($R\bar{3}m$)	$a=4.305, c=11.27$	$d = 3-20,$ $l = 100-200$
Вода с содержанием 0.05% ПАВ	Нанотрубки	Ромбоэдрическая ($R\bar{3}m$)	$a=4.313, c=11.30$	$d = 20-40,$ $l = 1000$



СЭМ снимки сферических частиц сурьмы, полученных в бензоле (а,б) и в толуоле (в).



ПЭМ снимки частиц сурьмы в диметилсульфоксиде $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (а,б) и N,N'-диметилформамиде $(\text{C}_2\text{H}_7\text{ON})$ (в,г).



ПЭМ снимки нанотрубок сурьмы, полученных в этиловом спирте

Рис.1.34. Электронная микроскопия низкоразмерных структур сурьмы, полученных в импульсной плазме в жидкости

1.2.1.3. Газофазный синтез – метод получения наноструктурных порошков и тонких пленок

Газофазный синтез используют для получения субмикронных и нанопорошков металлов, оксидов, карбидов, нитридов и т.д., а также для формирования различных тонких пленок. Получаемые частицы размером менее 20 нм обычно имеют сферическую форму, более крупные – ограненную. Размер частиц зависит от скорости испарения, давления и плотности используемой инертной среды.

При газофазном синтезе наноструктуры обычно получают при испарении металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в инертной атмосфере низкого давления или вакууме с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности. Установки различаются:

- способов ввода испаряемого материала: из тигля, испарение проволоки, впрыскиваемый порошок, струя жидкости;
- способом испарения: непосредственный нагрев, электрический ток, индукционный нагрев токами высокой частоты, лазерный излучатель;
- рабочей средой;
- организацией процесса конденсации.

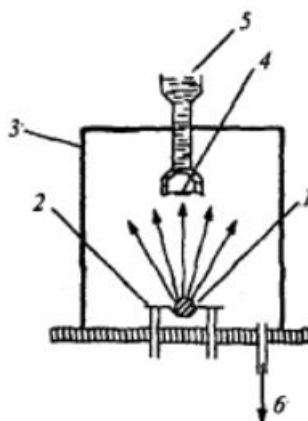


Рис.1.35. Конструкция аэрозольного реактора: 1 – испаряемый образец; 2 – нагреватель; 3 – термостатируемый корпус; 4 – отборник проб для ЭМ; 5 – жидкий азот; 6 – ввод и откачка газа [94-96]

В зависимости от условий испарения металла его конденсация может происходить как на подложке, так и в объеме реакционной камеры. При этом сферическая форма характерна для объемных конденсатов, ограниченная – для поверхностных.

Конденсация паров сурьмы на аморфные и кристаллические подложки в вакууме может проходить по различным механизмам в зависимости от температуры подложки. В случае если температура подложки $T_{пл}$ находится в диапазоне от $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1/3 T_{пл}$) до $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($2/3 T_{пл}$) конденсация происходит по механизму пар-кристалл (ПК), в случае если $T_{пл} < 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1/3 T_{пл}$), то по механизму пар-жидкость-аморфная фаза (ПЖ (А)). Кроме главных механизмов конденсации, возможно существование побочных, приводящих к формированию метастабильных кристаллических фаз. Полный или частичный переход в более стабильные фазы происходит при изотермической выдержке или нагревании пленок. При этом фазы могут сосуществовать в широком интервале температур как в тонких, так и в более массивных пленках.

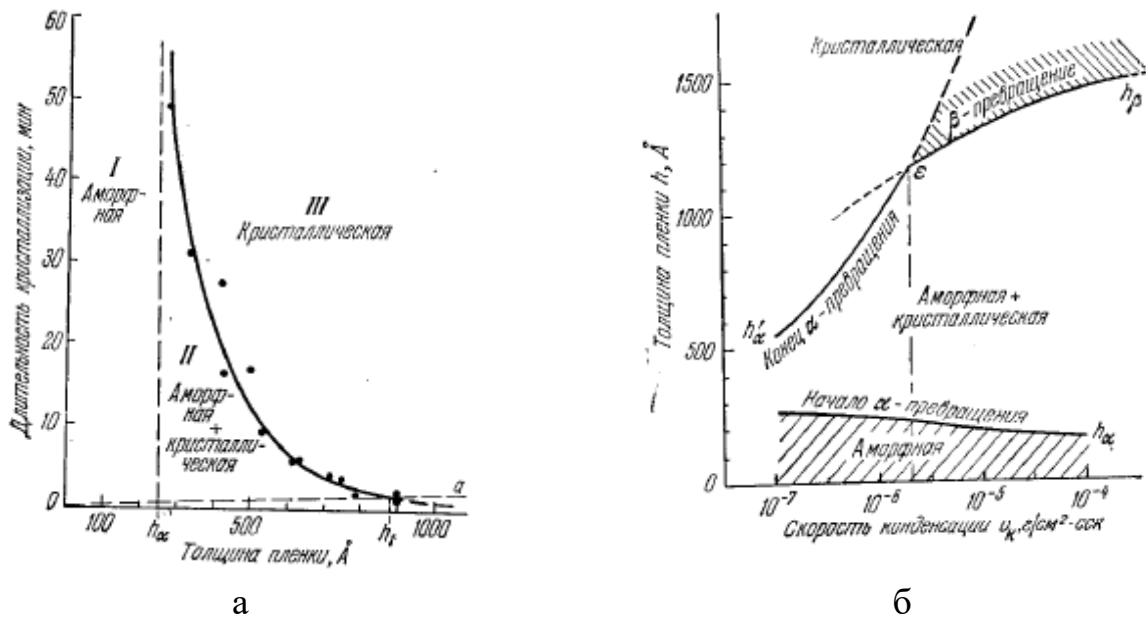


Рис.1.36. Диаграмма α и β -превращений сурьмы: а) при скорости конденсации $8 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$; б) в аморфных пленках [97]

Для пленок сурьмы, сконденсированных на нейтральной подложке, при толщине пленки $\sim 100 \text{ \AA}$ аморфное состояние может сохраняться в течение нескольких лет. Даже при небольшом утолщении происходит медленное диффузионное превращение из аморфного состояния в кристаллическое с образованием сферолитов.

При толщине пленки $\sim 1200 \text{ \AA}$ превращение происходит по бездиффузионному механизму со скоростью, близкой к звуковой, разрывая при этом пленку сурьмы на отдельные фрагменты. При толщине пленки от 150 до 1200 \AA аморфная и кристаллическая фаза какое-то время сосуществуют. Для тонких аморфных пленок сурьмы температура старения, т.е. температура перехода аморфное – кристаллическое состояние составляет $27 \text{ }^\circ\text{C}$ при такой же температуре конденсации.

Существует широкое разнообразие форм роста частиц вакуумных конденсатов, зависящих от условий эксперимента: температуры подложки, ее структуры, скорости конденсации, давления остаточных газов в установке. Экспериментально наблюдавшиеся изменения форм частиц конденсата легкоплавких металлов при изменении температуры подложки представлены на рисунке 1.37.

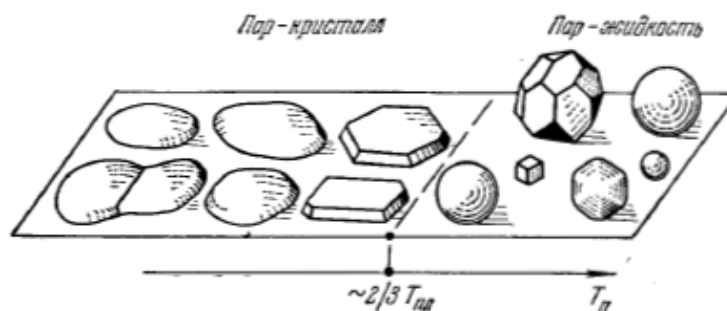


Рис.1.37. Схема изменения форм роста частиц конденсата легкоплавких металлов при изменении температуры подложки

Если конденсация протекает по ПК механизму, то частицы преимущественно плоские и могут иметь кристаллографическую огранку. Для частиц, образовавшихся по ПЖ механизму, характерны объемные формы, при этом переход от ПК к ПЖ формам с ростом температуры подложки происходит скачкообразно. Рост конденсата происходит с участием процесса слияния частиц, который перестает играть какую-либо роль в процессе при температурах ниже $0.2 - 0.3 \cdot T_{пл}$, т.е. в случае сурьмы при $126 - 189 \text{ }^\circ\text{C}$. Рост частиц с отчетливой кристаллографической огранкой характерен для веществ с высоким давлением насыщенного пара в тройной точке и проявляется при конденсации сурьмы в интервале температур подложки, где давление становится достаточно высоким (табл.1.3).

Табл.1.3. Зависимость давления насыщенного пара сурьмы от температуры [98]

Температура, К	Температура, °С	Давление, мм. рт. ст			
		Sb	Sb ₂	Sb ₄	ΣSb
500	227	$2.55 \cdot 10^{-18}$	$4.77 \cdot 10^{-14}$	$1.56 \cdot 10^{-10}$	$156 \cdot 10^{-10}$
550	277	$7.78 \cdot 10^{-16}$	$7.7 \cdot 10^{-12}$	$1.21 \cdot 10^{-8}$	$1.21 \cdot 10^{-8}$
600	327	$9.1 \cdot 10^{-14}$	$5.25 \cdot 10^{-10}$	$4.39 \cdot 10^{-7}$	$4.39 \cdot 10^{-7}$
650	377	$5.1 \cdot 10^{-12}$	$1.84 \cdot 10^{-8}$	$8.98 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$
700	427	$1.6 \cdot 10^{-10}$	$3.84 \cdot 10^{-7}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$
800	527	$4.31 \cdot 10^{-8}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$7.59 \cdot 10^{-3}$	$7.64 \cdot 10^{-3}$
900	627	$3.26 \cdot 10^{-6}$	$2.25 \cdot 10^{-3}$	$1.72 \cdot 10^{-1}$	$1.74 \cdot 10^{-1}$
1000	727	$8.02 \cdot 10^{-5}$	$2.72 \cdot 10^{-2}$	$7.46 \cdot 10^{-1}$	$7.83 \cdot 10^{-1}$
1100	827	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$1.99 \cdot 10^{-1}$	2.29	2.49
1200	927	$9.3 \cdot 10^{-3}$	1.02	5.51	6.54
1300	1027	$5.72 \cdot 10^{-2}$	4	11.5	15.6
1400	1127	$2.68 \cdot 10^{-1}$	12.5	20.6	33.4
1500	1227	1.03	33.9	32.9	67.8
1600	1327	3.38	78.5	49.3	131
1700	1427	9.15	165	69.8	244
1800	1527	22.6	310	94.1	427

Замена аморфной подложки на кристаллическую при конденсации сурьмы, приводит либо к снижению температуры и толщины пленки, при которых происходит кристаллизация, либо полностью сменяет конденсацию через аморфную фазу на конденсацию пар-кристалл.

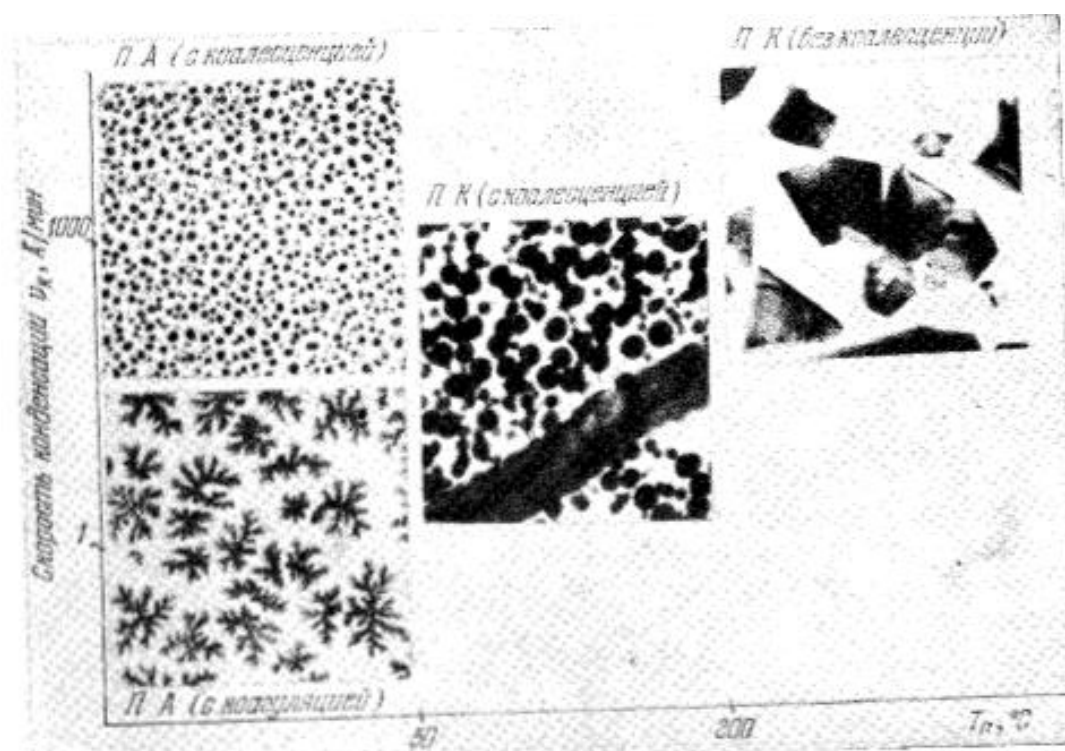


Рис.1.38. Схема изменения форм роста частиц конденсата сурьмы в зависимости от скорости конденсации и температуры подложки

1.2.1.4. Закалка из расплава как метод получения наноструктурированных лент и сферических наночастиц

Скорости охлаждения расплава принято подразделять на:

- очень низкие $10^{-6} - 10^{-3}$ К/сек;
- низкие $10^{-3} - 10^0$ К/сек;
- средние $10^0 - 10^3$ К/сек;
- высокие $10^3 - 10^6$ К/сек;
- сверхвысокие $10^6 - 10^9$ К/сек [99].

В то время как обычные слитки и отливки получают при скорости 1 К/сек, решающую роль при формировании наноструктурированных материалов в методах закалки из расплава играет сверхвысокая скорость охлаждения, достигаемая путем формирования тонкого слоя или капли расплава и обеспечения хорошего контакта

с теплоприемником. Эти методы чаще всего используются в металлургии для получения наноструктурированных металлов и сплавов.

Многообразие методов закалки из расплава по способу формирования жидкого материала, находящегося в контакте с теплоприемником, можно условно подразделить на:

- методы распыления:
 - распыление струей и осаждение;
 - ротационное распыление и осаждение;
- разливка на охлаждающую поверхность:
 - литье под давлением;
 - спиннингование расплава;
 - прокатка расплава;
- процессы типа сварки – локализованное плавление и затвердевание.

При этом для получения порошкообразных материалов обычно применяют методы распыления расплава, а при получении лент и нитей – методы разливки на охлаждающую поверхность. Характеристические размеры получаемых материалов варьируются от нескольких миллиметров до нанометровых величин, в зависимости от распыляемого материала и параметра процесса. Например, в методе Тейлора путем механической вытяжки оболочки с расплавленным металлом получаю металлический провод с диаметром 4 мкм в стеклянной изоляционной оболочке толщиной 3 мкм при скоростях охлаждения $\sim 10^7$ К/с. При выстреливании расплава на охлаждающую поверхность могут образоваться участки толщиной 100 нм при скорости закалки $10^8 - 10^{10}$ К/с. При плазменном распылении расплава в газовой фазе образуются частицы с размерами $\sim 20 - 30$ мкм при скорости закалки $10^8 - 10^{10}$ К/с. При охлаждении капель расплава в воде или растворах солей образуются частицы с размерами $\sim 0.03 - 0.25$ мкм. Обычно полученные порошки впоследствии подвергают компактированию.

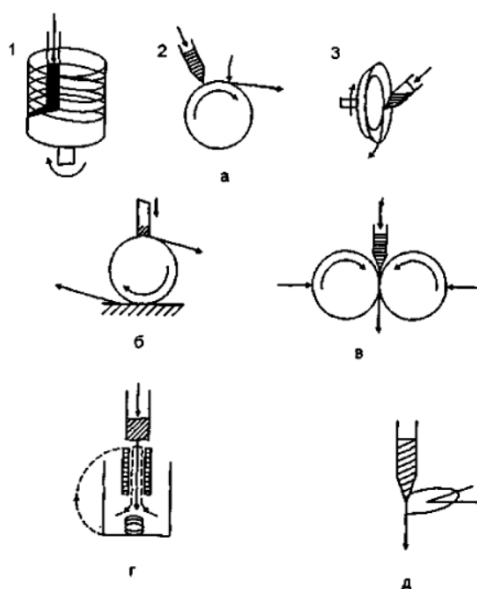


Рис. 1.39. Иллюстрация методов получения металлических сплавов методом разливки на охлаждающую поверхность: а) спиннингование; б) экстракция из расплава; в) закалка в двух валках; г) экструзия расплава; д) метод Тейлора [100]

При использовании методов закалки из расплава за счет сверхвысоких скоростей охлаждения создаются условия, подавляющие процесс кристаллизации и зародышеобразования, что способствует образованию аморфной фазы. Однако, расплавы веществ сильно различаются по склонности к образованию аморфной фазы. Например, Pb, Cu, Ag, In и т.д. не удастся получить в аморфном состоянии даже при температуре подложки 4.2 К – скорость охлаждения 10^{10} К/с, а расплавы кварцевых стекол остаются аморфными даже при скоростях охлаждения $\sim 10^{-3}$ К/с. Относительно большую склонность к стеклообразованию проявляют металлические сплавы двойных, тройных и более сложных систем. Таким образом, определяющую роль в формировании той или иной фазы при затвердевании расплава играют химическая связь и структура расплава.

1.2.2. Методы получения 2D аллотропа сурьмы – антимонена

1.2.2.1. Механическое расслоение

В работе [101] авторы сообщают о получении моно- и мультиантимонена модифицировав метод механического расслоения, применяемый для других слоистых материалов. Как и в других случаях, в описанной методике с целью отделения слоя сурьмы от исходного кристалла используется липкая лента. Способ перенесения полученных слоев сурьмы на подложку авторы модифицировали, введя промежуточный этап – перенесение на вязкоупругий полимер, т.к. в результате перенесения слоя сурьмы с липкой ленты непосредственно на подложку SiO_2 были получены толстые фрагменты пленки с низким процентным выходом. Мягкость вязкоупругого полимера позволила увеличить выход тонких фрагментов пленки и успешно перенести их на подложку. Так по данным АСМ, латеральный размер фрагментов составляет $\sim 0.2 \text{ мкм}^2$, минимальный поперечный $\sim 1.8 \text{ нм}$.

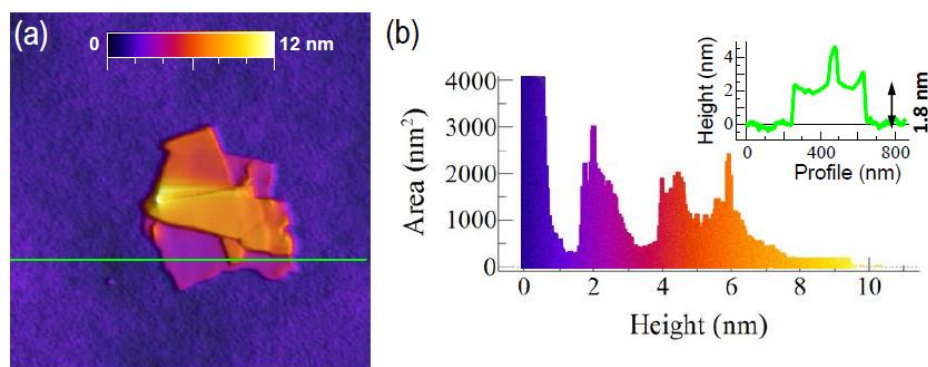


Рис.1.40. АСМ изображение антимонена, полученного механическим расслоением сурьмы и гистограмма распределения по высоте

1.2.2.2. Жидкофазное расслоение

Не смотря на доказанную возможность получения стабильного антимонена методом механического отслаивания, основным его недостатком остается непригодность для массового производства. В работе [102] авторами была показана возможность получения моно- и мультиантимонена в больших количествах методом жидкофазного расслоения. В условиях окружающей среды полученный таким методом материал стабилен в течение нескольких недель. Для жидкофазного расслоения приготавливался раствор изопропилового спирта и воды в соотношении 4:1, содержащий измельченные кристаллы сурьмы. Далее раствор подвергался воздействию ультразвука в течение 40 мин. при мощности и частоте излучения 400 Вт и 24 кГц соответственно. Не расслоившейся материал удаляли центрифугированием при 3000 оборотов в минуту в течение 3 минут.

В результате эксперимента были получены наноллисты антимонена с латеральными размерами порядка единиц микрон, поперечными размерами порядка единиц нанометров, обладающие гексагональной симметрией.

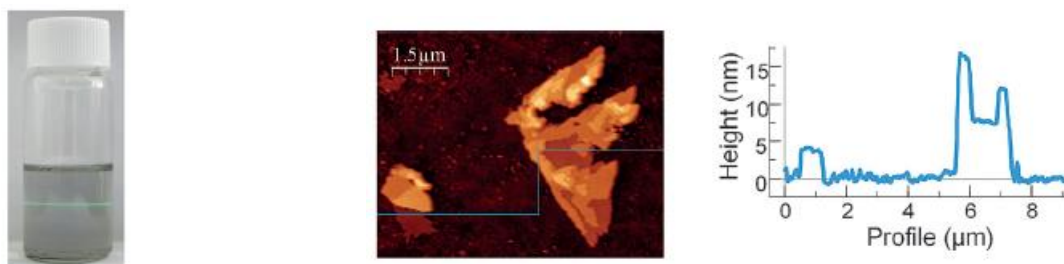


Рис.1.41. Фотография раствора с расслоившейся сурьмой (слева) и АСМ изображение антимонена, полученного в результате жидкофазного расслоения

1.2.2.3. Ван-дер-Ваальсова эпитаксия

В отличие от традиционных эпитаксиальных методов выращивания наноструктур, предъявляющих достаточно жесткие кристаллографические требования

к материалу подложки – соответствие симметрии и постоянных решетки, Ван-дер-Ваальсова эпитаксия снимает эти ограничения и упрощает, тем самым, методику синтеза. В качестве подложки используется материал без оборванных связей на поверхности, что способствует образованию вместо сильных химических связей, слабого взаимодействия Ван-дер-Ваальса. При этом даже если несоответствие постоянных решетки используемых материалов превышает 50%, в эпитаксиальном слое не возникает критических деформаций. Ван-дер-Ваальсова эпитаксия успешно применялась для выращивания разнообразных слоистых материалов, таких как: топологические изоляторы BiX_3 , дихалькогениды, 2D GaSe и т.д.

В работе Jianping Ji, Xiufeng Song и др. [103] с помощью Ван-дер-Ваальсовой эпитаксии были синтезированы образцы многослойного антимонена (рис.1.42).

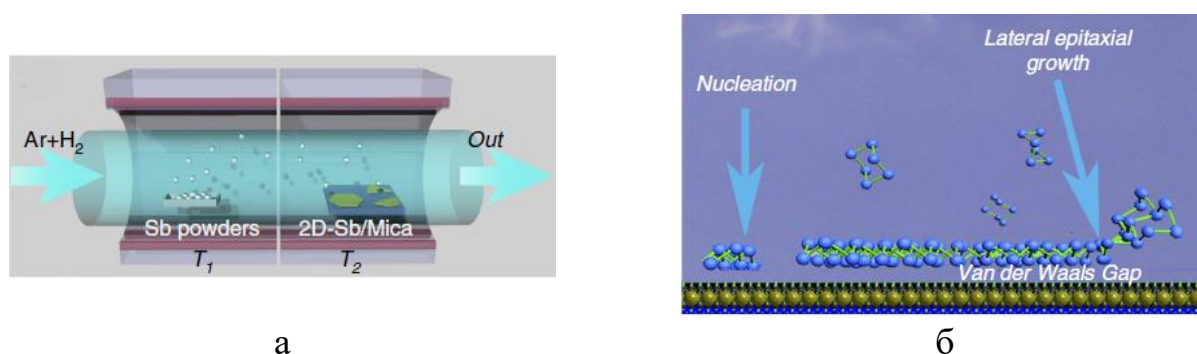


Рис.1.42. Схематическая иллюстрация процесса синтеза антимонена (а); схематическое изображение процесса Ван-дер-Ваальсовой эпитаксии

В процессе синтеза в двузонной печи нагревался до температуры 660°C коммерческий порошок сурьмы. Испаряясь сурьма, подхваченная потоком газа-носителя, перемещалась в зону с температурой 380°C , где пар конденсировался на подложках фторофлогопитовой слюды. Процесс продолжался с течение 60 минут, после чего печь охлаждали до комнатной температуры. Листы полученного таким образом антимонена демонстрируют многообразие правильных геометрических форм: ромб, трапеция, треугольник, шестиугольник и т.д. (рис.1.43). Латеральные размеры листов лежат в диапазоне от 100 нм до 10 мкм, толщина – от 1 до 50 нм. Полученный антимонен соответствует β -фазе сурьмы сходной со структурой се-

рого мышьяка: слои состоят из гексагональных колец, атомы сурьмы в которых соединены sp^3 -связями. Кристаллической объемной модификации соответствует ABC укладка подобных слоев.

Полученный антимонен толщиной порядка десятков нанометров демонстрирует высокую стабильность, хорошую проводимость, а также прозрачность для видимого излучения: коэффициентом пропускания листа толщиной 18 нм составляет величину более 80%.

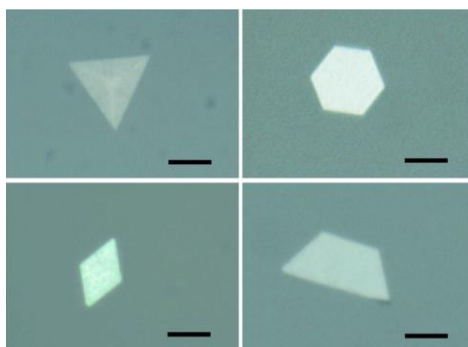


Рис.1.43. Оптические изображения типичных антимоненовых многоугольников треугольной, шестиугольной, ромбической и трапецевидной формы, полученных в результате Ван-дер-Ваальсовой эпитаксии. Масштабная шкала – 5 мкм

Выводы

Наноаллотропы исходных кристаллических прекурсоров демонстрируют широкое разнообразие функциональных свойств, отличных от материала предшественника. Графен как 2D аллотроп графита можно рассматривать в качестве модельного материала сравнения. Чувствительность структуры низкоразмерных аллотропов к внешним воздействиям открывает перспективы контролируемого управления функциональными свойствами материала, а комбинация аллотропов с различными свойствами, т.е. создание композита из низкоразмерных аллотропов, может приводить к формированию стабильного функционального элемента. Однако, большинство данных о структуре и свойствах наноаллотропов получены в результате теоретических исследований. Актуальной остается проблема получения

стабильных модификаций наноаллотропов с воспроизводимыми свойствами и их характеристика, а также создание композитных материалов, повышающих стабильность слоистых модификаций и расширяющих спектр их функциональных свойств для элементной базы электроники нового поколения. Требуется разработка новых теоретических и экспериментальных подходов с учетом специфики межслоевого взаимодействия в исходных кристаллических материалах.

На основе проведенного анализа литературы можно сформулировать цель диссертационной работы: исследование условий формирования и характеристика самоорганизованных 2D и 3D структур и нанокompозитов из слоистых прекурсоров: сурьмы и графита.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка методов получения самоорганизованных 2D структур и нанокompозитов на основе слоистых прекурсоров из коллоидных растворов;
2. Разработка методов получения самоорганизованных 3D структур и нанокompозитов на основе слоистых прекурсоров из расплавов;
3. Квантово-химическое моделирование электронной структуры мультислойных 2D аллотропов слоистых прекурсоров;
4. Морфологическая и структурная характеристика самоорганизованных 2D и 3D структур и нанокompозитов;
5. Электрофизическая характеристика 3D сфероидальных структур и нанокompозитов на основе сурьмы.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения самоорганизованных 2D и 3D аллотропов использовались принципы самосборки, первоначально сформулированные Г.А. Мансури для молекулярных систем [104]: 1) наличие строительных блоков, в качестве которых рассматриваются кластеры и слои исходных кристаллических прекурсоров; 2) подвижность строительных блоков, реализуемая за счет наличия жидкой среды протекания процесса; 3) обратимость процесса: расслоение исходных слоистых прекурсоров внешним физическим воздействием и последующая сборка структуры; 4) среда протекания процесса: коллоидный раствор или расплав; 5) межмолекулярные взаимодействия: ориентированная межслоевая сборка структуры в активной жидкой среде. Под самосборкой понимается процесс, при котором из отдельных компонентов или составляющих смеси образуется самопроизвольно упорядоченное единое целое благодаря минимизации их общей энергии.

Реализация принципов самосборки проводилась двумя методами: расслоение исходных слоистых прекурсоров в результате ультразвукового воздействия и самосборка структуры в коллоидном растворе и расслоение и самосборка в расплаве.

Критерием слоистости исходного прекурсора является наличие в структуре внутрислоевых и межслоевых связей различных по типу или энергии. В качестве прекурсоров выбраны: графит, сурьма, антимониды индия и галлия. Модельным слоистым прекурсором является графит с истинно слоистой структурой с позиции химической связи, представляющей собой параллельные слои атомов углерода (базисные плоскости), внутри которых реализовано ковалентное взаимодействие, а между слоями - Ван-дер-Ваальсово. В серой кристаллической сурьме реализован одинаковый тип внутри- и межслоевого взаимодействия - ковалентный. Однако, связи эти неэквивалентны: связь внутри слоя (2.87\AA) сильнее, чем межслоевая (3.37\AA). Из-за сильного межслоевого взаимодействия структура слоев сурьмы искажена и имеет вид «гофры». Антимониды индия и галлия также являются слоистыми с

ковалентным типом межслоевого взаимодействия в полярном направлении [111], в котором чередуются плоскости, содержащие один сорт атомов. Расстояния между разноименными плоскостями принимают поочередно два разных значения, формируя таким образом слоистую структуру, состоящую из гофрированных бислоев АВ.

Различия в структуре и типе межслоевого взаимодействия исходных слоистых прекурсоров порождают многообразие возможных аллотропов и методик их получения.

2.1. Методика получения планарных 2D структур сурьмы, графита и композитов на их основе

С целью получения планарных 2D структур сурьмы, графита и композитов на их основе использовалось ультразвуковое воздействие.

Ультразвуковому воздействию подвергался раствор изопропилового спирта и воды в соотношении 4:1 и механически измельченного монокристалла сурьмы марки Су000 в концентрации 0.002 г/см^3 или высокоориентированного пиролитического графита в концентрации 0.0002 г/см^3 . Диспергирование проводилось воздействием ультразвука с частотой 22 кГц и мощностью 100 Вт с помощью диспергатора УЗД2-0,1/22.

Раствор подвергался ультразвуковой обработке в течение 3 часов для графита и 5 часов для сурьмы.

С целью получения композитов сурьма/углерод растворы после диспергации смешивались и диспергировались повторно в течение часа.

После диспергации происходило взятие проб коллоидных растворов и осаждение на кремниевые монокристаллические подложки с помощью капельной методики [105,106].

2.2. Методика получения сфероидальных структур сурьмы, антимонидов индия и галлия

В настоящей работе в качестве объектов исследования использовались сфероидальные структуры Sb, полученные в результате спонтанной кристаллизации расплава, при соблюдении следующих условий:

- массы исходной навески сурьмы, индия и галлия чистоты 99.999% (марки Су000, ИН000 и 5N соответственно), не превышающей 3 гр. в зависимости от размера конкретного сосуда;
- вакуумированного до 10^{-4} Па кварцевого сосуда специальной формы – коаксиально связанных цилиндрических кварцевых сосудов диаметра 14 и 7 мм. Внутренний сосуд открытый и используется для контроля температуры в реакторе (рис.2.1);
- средних скоростей охлаждения расплава $10^0 - 10^3$ К/сек [107,108].

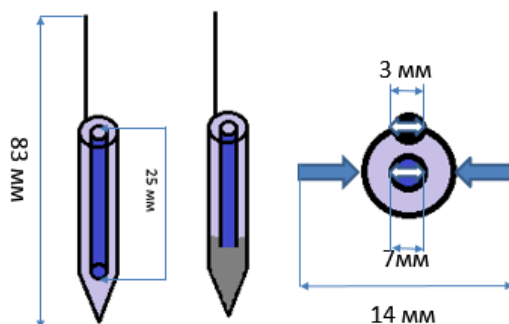


Рис.2.1. Схематическое изображение кварцевого сосуда, используемого для получения массива сфероидальных структур сурьмы

2.3. Гранулометрический анализ массива сфероидальных структур

Массив сфероидальных структур сурьмы фракционировался по размерам с помощью стандартных лабораторных сит с диаметрами отверстий перфорированного полотна 0.5, 0.354, 0.2 и 0.04 мм. Количество сфероидальных структур в каждой

фракции оценивалось с помощью оптического микроскопа NU2E производства Carl Zeiss по следующему алгоритму:

- на подложку с липким верхним слоем помещался массив сфероидальных структур сурьмы одной фракции таким образом, чтобы осуществлялось плотное заполнение площади подложки;
- подложка закреплялась на предметном столике микроскопа, управляемого в плоскости XY микрометрическими винтами;
- при заданных значениях увеличения объектива и окуляра производилось сканирование поверхности подложки по плоскости XY с заданным шагом с помощью микрометрических винтов и подсчет количества видимых областей N с плотным заполнением структурами сурьмы;
- для заданных значений увеличений объектива и окуляра производился расчет площади видимой области как площади круга:

$$S_{\text{вид.об.}} = \pi R^2, \quad (2.1)$$

где R – радиус видимой области, который определялся с помощью микрометрического винта окуляра и масштабной линейки с известной ценой деления 0.01 мм;

- рассчитывалась площадь, занимаемая сфероидальной структурой сурьмы на подложке как сечение сферы $S_{\text{сечSb}}$;
- производилась оценка количества сфероидальных структур сурьмы заданной фракции N_{Sb} на подложке как:

$$N_{\text{Sb}} = N(S_{\text{вид.об.}} / S_{\text{сечSb}}) \quad (2.2)$$

2.4. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ

Электронно-оптическая колонна служит для формирования первичного электронного пучка и управления его параметрами: диаметром (диапазон изменения 5

нм – 1 мкм), током ($10^{-12} - 10^{-6}$ А) и расходимостью ($10^{-4} - 10^{-2}$ ср). Для получения растровых изображений с высоким пространственным разрешением необходимо использовать малый диаметр пучка, в идеальном случае равный диаметру области считывания информации. Увеличение в сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) зависит от регулировки масштаба отображения на экране электронно-лучевой трубки (ЭЛТ). Линейное увеличение равно:

$$M = L/l, \quad (2.3)$$

где L – длина развертки на экране ЭЛТ, l – длина стороны площадки, по которой происходит сканирование на образце.

В случае фиксированной L , увеличение достигается за счет уменьшения длины площадки сканирования.

Важным понятием в СЭМ, связанным с увеличением, является элемент изображения – область образца, на которую падает пучок и информация от которой передается в одно пятно на экране ЭЛТ. Диаметр элемента изображения определяется отношением минимального диаметра пятна (обычно 100 мкм) к увеличению. Изображение точно сфокусировано, когда область зондирования меньше, чем размер элемента изображения, из чего вытекает понятие полезного увеличения – значение увеличения, выше которого оператор не получает никакой дополнительной информации из-за перекрытия элементов изображения.

Таблица 2.1. Размер сканируемой области, элемента изображения и глубины фокуса в зависимости от увеличения

Увеличение	Область сканирования на образце (размер ЭЛТ предполагается равным 10x10 см)	Размер элемента изображения, мкм	Глубина фокуса (мкм) при рабочем расстоянии 10 мм
			100-мкм диафрагма
10x	(1 см) ²	10	4 000
100x	(1 мм) ²	1	400
1 000x	(100 мкм) ²	0.1	40
10 000x	(10 мкм) ²	0.01	4
100 000x	(1 мкм) ²	0.001	0.4

Взаимодействие электронного пучка с твердым телом можно условно разделить на:

- упругие процессы – изменение траектории электрона без существенного изменения энергии;
- неупругие процессы, при которых происходит передача энергии твердому телу, приводящая к появлению множества полезных и информативных сигналов: вторичные электроны, оже-электроны, рентгеновское излучение, электромагнитное излучение и т.д.

Область взаимодействия первичного пучка с образцом – область, внутри которой электроны взаимодействуют с образцом, создавая различные формы вторичного регистрируемого излучения. В результате неупругого рассеяния энергия электрона первичного пучка уменьшается, ограничивая длину передвижения электрона в твердом теле.

Линейные размеры области взаимодействия (глубина):

- уменьшаются с возрастанием атомного номера образца;
- увеличиваются по мере возрастания энергии электронов первичного пучка;
- уменьшается при увеличении угла наклона образца (уменьшается глубина проникновения, вследствие распространения электронов ближе к поверхности из-за тенденции претерпевать рассеяние вперед по направлению движения).

Для оценки области взаимодействия первичного пучка с образцом, т.е. расстояния, которое проходит электрон в твердом теле, рассчитывают длину пробега электрона. Для оценки максимальной длины пробега по Канайе и Окайе можно использовать следующее выражение:

$$R_{KO} = 0,0276AE_0^{1,67}/Z^{0,889}\rho \text{ мкм}, \quad (2.4)$$

где E_0 – энергия пучка в кэВ, A – молярная масса в г/моль, ρ – плотность в г/см³, Z – атомный номер образца.

Эта длина пробега интерпретируется как радиус полуокружности с центром в точке падения пучка, которая определяет огибающую траекторий электронов.

Вторичные электроны (ВЭ) – электроны, эмиттирующие из образца с энергией менее 50 эВ. ВЭ возникают в результате взаимодействия высокоэнергетических

электронов первичного пучка со слабо связанными электронами проводимости. По мере того как электрон пучка продвигается глубже в образец и создает ВЭ, вероятность вылета ВЭ экспоненциально убывает:

$$\rho \sim \exp(-Z/\lambda), \quad (2.5)$$

где ρ – вероятность вылета, Z – глубина рождения ВЭ, λ – средняя длина свободного пробега ВЭ.

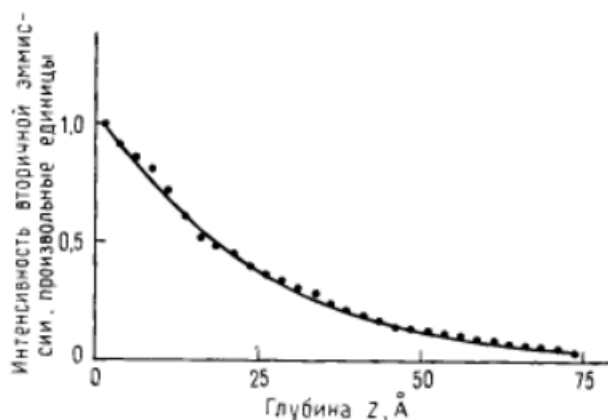


Рис. 2.2. Вероятность вылета ВЭ, образовавшихся на глубине Z [109]

Зарождение ВЭ происходит внутри всей области взаимодействия первичного электронного пучка с образцом. Однако, информацию, которую может зафиксировать оператор электронного микроскопа, несет только та часть ВЭ, которая образовалась на расстоянии от поверхности, равном средней глубине выхода. Максимальная глубина выхода ВЭ составляет 5λ , где λ зависит от энергии ВЭ. Приблизительные значения λ для металлов – 1 нм, для диэлектриков – 10 нм. Большая длина пробега ВЭ в диэлектриках обусловлена тем, что неупругое рассеяние происходит в основном на электронах проводимости.

Регистрируемые ВЭ могут быть образованы падающим электронным пучком при входе в образец и отраженными электронами при выходе из образца. Плотность ВЭ во втором случае будет значительно ниже и при сканировании образца будет действовать как шум.

Коэффициент вторичной электронной эмиссии (КВЭ) δ :

- нечувствителен к составу образца и не обнаруживает сильной зависимости от атомного номера, в отличие от монотонно возрастающего с атомным номером коэффициента отражения;
- зависит от энергии первичного пучка: максимум наблюдается при энергии 1-2 эВ, при дальнейшем увеличении энергии, монотонно убывает.
- с возрастанием угла наклона образца θ , возрастает по закону:

$$\delta(\theta) = \delta_0 \sec\theta, \quad (2.6)$$

где δ_0 – КВЭ при нормальном падении пучка, вследствие возрастания длины пути первичного пучка в образце.

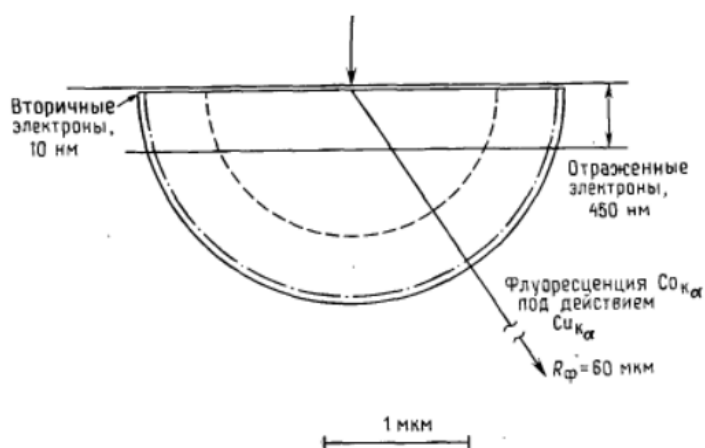


Рис.2.3. Схема взаимодействия электронного пучка с образцом

Информативным видом излучения, вызванным электронной бомбардировкой, является катодлюминесценция – электромагнитное излучение в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Когда высокоэнергетический электрон пучка неупруго рассеивается в диэлектрике или полупроводнике, могут образоваться электронно-дырочные пары, рекомбинация которых, в случае отсутствия разделяющего напряжения, высвобождает фотон, с энергией равной ширине запрещенной зоны. Энергия и интенсивность излучения могут меняться из-за наличия примеси или структурных дефектов.

Характеристическое рентгеновское излучение генерируется при взаимодействии электронного пучка с образцом, при котором происходит выбивание электрона одной из внутренних оболочек атомов исследуемого вещества и заполнение

образовавшейся вакансии электроном с внешней оболочки. При таком переходе испускается рентгеновский квант, энергия которого определяется разностью энергий двух электронных орбиталей, участвующих в этом процессе. Рентгеновский квант имеет соответствующую длину волны, которая связана с энергией следующим соотношением:

$$\lambda = hc/eE = 1.2398/E \text{ нм}, \quad (2.7)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, e – заряд электрона, E – энергия в кэВ.

Основой качественного анализа является закон Мозли (фор.), иллюстрирующем существенное изменение разницы в энергии между оболочками даже соседних атомных номеров, вследствие дискретного изменения энергетических уровней оболочек с изменением атомного номера.

Это явление выражается в виде:

$$\lambda = B/(Z-C)^2, \quad (2.8)$$

где B и C – константы различные для каждой серии, Z – атомный номер элемента, λ – длина волны характеристического рентгеновского излучения.

На рисунке представлена подробная диаграмма серий линий рентгеновского излучения, которые существуют для каждого элемента. Степень сложности серий является функцией атомного номера элемента.

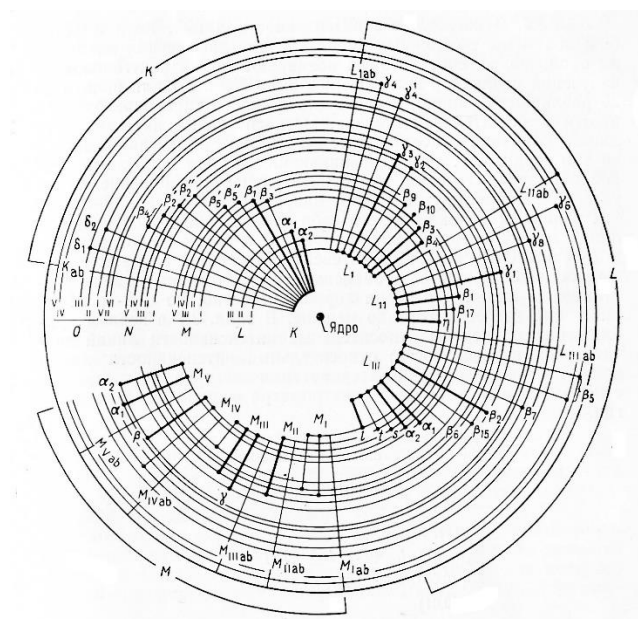


Рис.2.4. Диаграмма энергетических уровней, демонстрирующая все электронные переходы, приводящие к образованию K, L и M-рентгеновских серий

Не смотря на большое число возможных переходов, вероятность каждого типа перехода меняется в значительной степени. Относительные вероятности образования линии внутри серии выражаются относительными интенсивностями линий (рис.2.5).

$$\begin{aligned}
 &K_{\alpha} (1), K_{\beta} (0,1) \\
 &L_{\alpha 1,2} (1), L_{\beta 1} (0,7), L_{\beta 2} (0,2) \\
 &L_{\gamma 1} (0,08), L_{\gamma 3} (0,03), L_{\eta} (0,04) \\
 &L_{\eta} (0,01) \\
 &M_{\alpha} (1), M_{\beta} (0,6), M_{\varphi} (0,06) \\
 &M_{\gamma} (0,05), \text{переход } M_{II} N_{IV} (0,01)
 \end{aligned}$$

Рис.2.5. Относительные интенсивности линий (приблизительные значения)

Т.о. для каждого элемента имеется небольшой набор интенсивных рентгеновских линий. Именно эти «главные линии» обычно измеряются при микроанализе. Используемые в рентгеновской спектроскопии обозначения учитывают относительные интенсивности линий. Так α линия имеет большую интенсивность, чем β линия, числовой индекс также указывает на последовательность изменения интенсивности, причем наименьший номер соответствует наибольшей интенсивности: $K_{\alpha 1} > K_{\alpha 2}$.

Глубина генерации рентгеновского излучения меньше, чем глубина проникновения первичных электронов. Характеристическое рентгеновское излучение может возникнуть только внутри огибающей, содержащей электроны с энергией выше критической энергии ионизации для заданной линии. Т.о. массовая глубина генерации излучения данной энергии записывается в виде:

$$\rho R = K(E_0^n - E_{кр}^n), \quad (2.9)$$

где ρ – плотность в г/см³, R – глубина в мкм, $E_{кр}^n$ – критическая энергия ионизации, E_0^n – энергия пучка, K для проникновения электронов по модели Канайи и Окаямы имеет вид:

$$K = 0,0276A/Z^{0.889}, \quad (2.10)$$

где A – молярная масса в г/моль, Z – атомный номер образца.

Анализ выходящего из образца характеристического рентгеновского

излучения включает точное измерение длин волн (или энергий) и интенсивностей спектральных линий. В выпускаемых промышленностью приборах применяются два метода для проведения таких измерений: спектрометрия с волновой дисперсией (WDS) и с энергетической дисперсией (EDS). Ключом к пониманию работы спектрометра с дисперсией по энергии служит то, что амплитуды импульсов, производимых детектором, в среднем пропорциональны энергии входящего рентгеновского кванта. Таким образом, измеряя амплитуду импульса, мы определяем энергию рентгеновского излучения.

Таблица 2.2. Характеристики спектрометров с дисперсией по энергии

Регистрируемые элементы	${}^4\text{Be}$ - ${}^{92}\text{U}$
Разрешение (эВ)	150
Отношение пик/фон	3-100
Интенсивность (имп/с на 10^{-9}А)	10^8
Ток пучка (А)	10^{-12} - 10^{-9}
Предел обнаружения (%)	0.3-1.0
Минимальная площадь анализа	25-50 нм
Минимальное увеличение рентгеновского изображения	20X
Время набора данных	минуты

Ряд параметров, используемых при сборе энергодисперсионных рентгеновских спектров, являются переменными величинами, которыми можно управлять для эффективного сбора данных при минимуме артефактов.

Скорость счета (имп/с) может настраиваться путем выбора оптимальных условий работы СЭМ, таких как рабочее расстояние, наклон и смещение пушки, юстировка и центровка отверстия апертурной диафрагмы, установки размера пятна.

Живое время – это время, в течении которого система детектор/усилитель является не занятой и может осуществлять сбор и обработку рентгеновских квантов.

Мертвое время – это время, в течении которого система детектор/усилитель не

может осуществлять сбор и обработку рентгеновских квантов, поскольку она уже занята. Для получения спектра, имеющего хорошее разрешение и минимум артефактов, лучше всего использовать большую постоянную времени со скоростью счета, которая дает сравнительно малое мертвое время – 20 – 40%.

Величина используемого ускоряющего напряжения должна быть по крайней мере в два раза больше величины энергии самого высокоэнергетического пика в спектре и не более чем в 10-20 раз больше энергии самого низкоэнергетического из интересующих пиков. Десятикратное превышение используется в случае количественной обработки спектра, двадцатикратное – для качественных приложений [110-113].

В настоящей работе исследования проводились на СЭМ Jeol JSM-6380LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 250 (Oxford Instruments), Hitachi S-3200N, характеристики которых приведены в таблице 2.3

Таблица 2.3. Характеристики используемых в работе электронных микроскопов

Характеристика	Jeol JSM-6380LV	Hitachi S-3200N
Разрешение	3 нм, 30 кВ (высокий вакуум); 4 нм, 30 кВ (низкий вакуум)	3.5 нм, 30 кВ (высокий вакуум); 5.5 нм, 30 кВ (низкий вакуум)
Ускоряющее напряжение	0.5 – 30 кВ	0.3 – 30 кВ
Диапазон увеличений	5 – 300 000х	20 – 300 000х
Рабочее расстояние		3 – 60 мм

Система микроанализа INCA Energy 250 оснащена детектором с разрешением < 137 эВ, позволяет проводить анализ от бора до плутония, имеет три режима работы: Analyzer – анализатор; Mapping – анализ пространственного распределения элементов;

Point & ID – управление электронным зондом – выбор точек или областей для анализа на растровом изображении. В системе реализованы все основные функции микроанализа:

- получение спектра;
- сравнение полученных спектров;
- идентификация пиков («ручная» и автоматическая);
- количественный анализ (с использованием стандартов или без них);
- управление электронным зондом;
- получение растровых снимков и рентгеновских карт (Spectrum Imaging).

Во избежание накопления избыточного электростатического заряда исследуемые образцы укреплялись на предметном столике с помощью липкого проводящего скотча. В отдельных случаях для увеличения разрешения на образцы напылялся слой золота толщиной 2 нм. Сканирование проводилось в режиме топографического контраста вторичных электронов при ускоряющих напряжениях 20 и 30 кэВ с увеличением в интервале: 30х – 200 000х. По электронным изображениям идентифицировались основные типы структурных единиц морфологии поверхности и сколов образцов сурьмы и соединений на ее основе.

2.5. Дифракционный анализ

Рентгендифракционный спектр исходного порошка сурьмы и сфероидальных структур различных фракций регистрировался на рентгеновском дифрактометре Empyrean B.V. PANalytica. Дифрактограммы получены с использованием излучения Cu K α 1 (гибридный Ge{111} монохроматор на первичном пучке) и позиционно-чувствительного детектора PIXcel1D. Измерение проводили в режиме отражения, $\theta/2\theta$ сканирование с шагом 0.026° по 2 θ . Диапазон измерения 20 – 105° 2 θ .

Дифрактометр Empyrean B.V. PANalytica позволяет исследовать порошки, тонкие пленки, наноматериалы и твердые тела, укомплектован низкотемпературной и высокотемпературной вакуумной камерами. Отличительной особенностью этой модели — использование пространственного полупроводникового детектора

прямого преобразования PIXcel3D, который может работать в режиме точечного (0D), линейного (1D), двухкоординатного (2D) и трехкоординатного (3D) с функцией рентгеновской томографии. Детектор имеет очень широкий динамический диапазон (до 1010 имп./сек.) с сохранением линейности, что позволяет работать с прямым пучком без использования поглотителей рентгеновского пучка.

2.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

В настоящее время для идентификации аллотропных модификаций широко используется спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). При облучении молекулы монохроматическим светом с частотой ν_0 из-за индуцируемой электронной поляризации происходит рассеяние света как с частотой ν_0 (релеевское рассеяние), так и с частотами $\nu_0 \pm \nu_1$ (комбинационное рассеяние), где ν_1 – колебательная частота движения атомов. Рассеяние света с частотой $\nu_0 - \nu$ происходит в случае перехода молекулы из невозбужденного состояния в возбужденное и рассеяние называется стоксовым КРС; при антистоксовом КРС происходит обратный переход и рассеяние с частотой $\nu_0 + \nu$. Число разрешенных переходов для многоатомной молекулы ограничено ее симметрией, а также правилом отбора для гармонического осциллятора, для которого разрешены все переходы при $\Delta\nu = \pm 1$. В спектроскопии КРС обычно регистрируют стоксовы линии, поскольку их интенсивность всегда выше антистоксовых, из-за большей заселенности невозбужденного состояния.

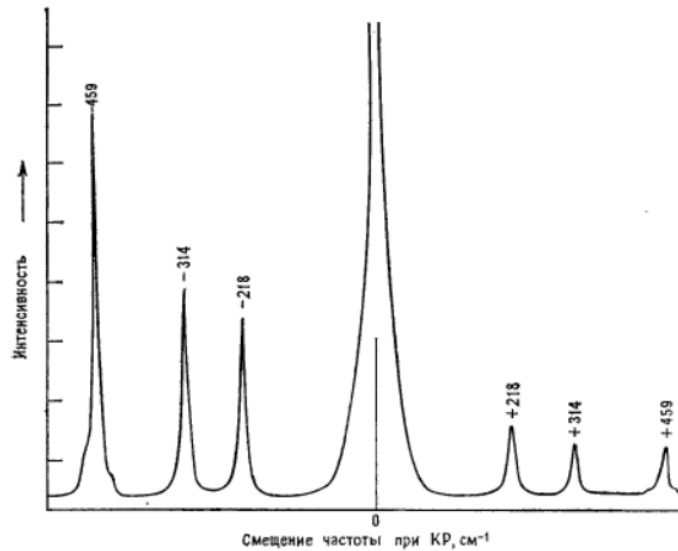


Рис.2.6. Иллюстрация стоксовых и антистоксовых линий в спектре тетрафторида углерода от возбуждающей линии 488 нм)

Рассеяние света происходит из-за воздействия электромагнитного излучения на колебания атомов друг относительно друга. Колебания молекулы, содержащей N атомов, можно представить, как комбинацию $3N-6$ базисных колебаний – у каждого атома 3 степени свободы, 6 колебаний приводят к вращению или перемещению молекулы как целого. В кристалле колебания соответствуют 3 акустическим (LA и TA) и $3N-3$ оптическим (LO и TO) фононам (волнам смещения атомов в решетке). Активность нормальных колебаний молекулы в инфракрасном (ИК) или КРС спектрах регламентируется правилом альтернативного запрета: у всех молекул, имеющих центр симметрии, и молекул, относящихся к нецентросимметричным точечным группам D_{4d} , C_{5h} , D_{5h} , D_{6d} , нормальное колебание может быть:

- активно только в КРС спектре;
- активно только в ИК спектре;
- не активно ни в том, ни в другом спектре

и никогда не может быть активно в обоих спектрах одновременно [114-117].

Характерной особенностью 2D материалов является зависимость интенсивности рамановских пиков от толщины материала [118]. Для антимонена интенсивность пиков E_g и A_{1g} уменьшается с уменьшением толщины (рис. 2.7), что может

использоваться как метод неразрушающего контроля материала. В работе [3] авторы предположили, что если рассматривать продольные колебания приближенно независимыми в разных слоях, то при добавлении новых слоев интенсивность будет представлять их линейную суперпозицию. Исходя из этого предложено аналитическое выражение для оценки толщины материала по интенсивности рамановских пиков:

$$\ln(I_{Eg}/I_{A1g}) = 0.091h - 2.846, \quad (2.11)$$

где I_{Eg} и I_{A1g} – интенсивность пиков Eg и A1g соответственно, h – толщина 2D аллотропа.

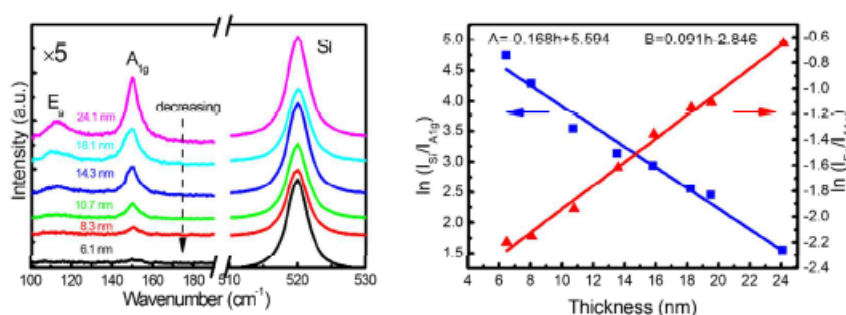


Рис.2.7. Спектры КР наноллистов антимонона различной толщины и зависимость отношений интенсивности основных пиков КРС от толщины материала

В настоящей работе для регистрации спектров КРС использовался спектрометр Senterra “Bruker”. Основные характеристики прибора приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Характеристики спектрометра Senterra “Bruker”

Характеристика	Значение
Спектрометр	
Платформа	Конфокальный оптический микроскоп, имеющий I класс защиты от лазерного излучение
Спектральный диапазон регистрации спектров КРС	80-4500см ⁻¹
Спектральное разрешение	лучше 3 см ⁻¹
Калибровка по длине волны	непрерывная, в течение всего процесса регистрации спектра

Длины волн и максимальная мощность возбуждающих лазеров	532нм (20мВт), 785нм (100мВт), 488 нм (20 мВт)
Детектор	высокочувствительный ССD детектор с Пельте охлаждением до -70°С
дифракционные решетки	400 штрихов/мм и 1200 штрихов/мм
Конфокальный микроскоп	
Пространственное разрешение	от 1 мкм
Конфокальное разрешение	2 мкм
Тринокулярная насадка	20x (рабочее расстояние: 1.3 мм) 50x (рабочее расстояние: 0.38 мм) 4x, 10x, 50x (длиннофокусный) 100x (рабочее расстояние: 0.9 мм)

Регистрация спектров КРС сфероидальных структур проводилась при следующих параметрах эксперимента:

- источник излучения – лазеры с длиной волны излучения 532 и 785 нм;
- мощность возбуждающего излучения – 0.2, 2, 20 мВт;
- диаметр возбуждающего пятна – 3 мкм;
- объектив – 20;
- накопление сигнала – 100 ед.;
- при комнатной температуре;
- эталоны – исходные образцы серой кристаллической сурьмы, антимонидов индия и галлия

2.7. Атомно-силовая микроскопия и вольт-амперные характеристики

В основе работы атомно-силового микроскопа лежит зависимость энергии Ван-дер-Ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r , аппроксимируемую потенциалом Леннарда-Джонса (рис. 2.8).

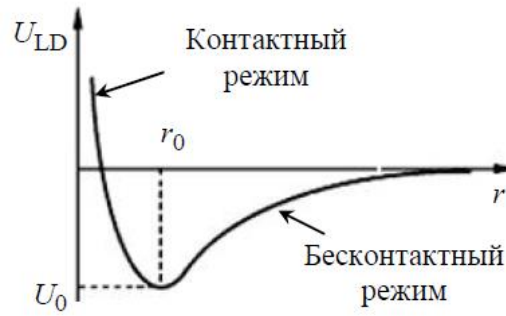


Рис.2.8. Качественный вид потенциала Леннарда-Джонса

Получение АСМ изображения связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зонда – кантилевера, которая производится оптической системой с четырех-секционным фотоприемником. Оптическая система микроскопа настраивается таким образом, чтобы излучение лазера фокусировалось на консоли зонда, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. Один конец кантилевера жестко закреплен на кремниевом основании, на другом располагается зонд в виде острой иглы (рис.2.9).

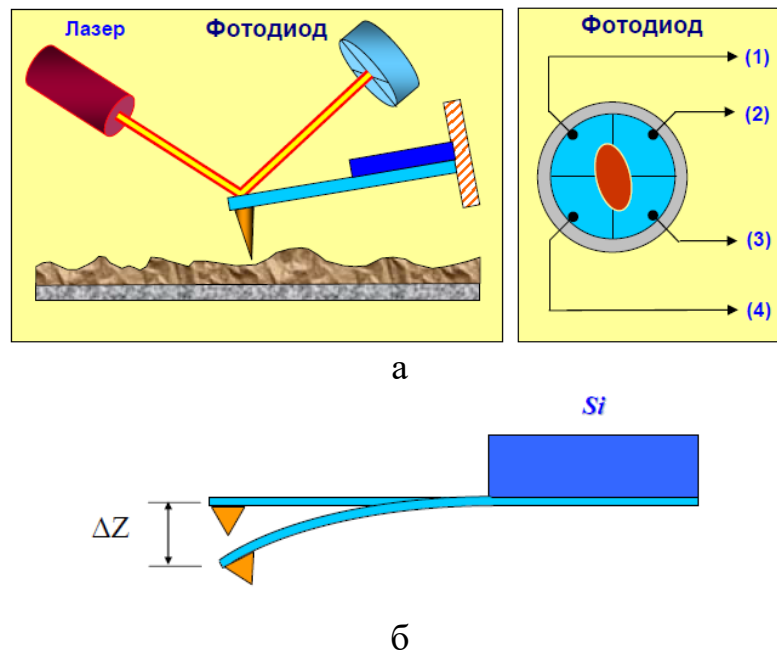


Рис.2.9. Схема оптической регистрации изгиба кантилевера (а); схематическое изображение зондового датчика (б)

Радиус округления АСМ зондов составляет 1 – 50 нм в зависимости от типа зонда и технологии его изготовления.

В процессе сканирования поверхности образца зонд движется вдоль линии сначала в одном, а потом в обратном направлении, после чего переходит на следующую строку. Регистрация информации о рельефе поверхности производится на первом проходе. В зависимости от режима работы АС микроскопа выбираются различные значения расстояний и сил.

В контактном режиме зонд находится в физическом контакте с поверхностью образца, при этом сила контактного взаимодействия изгибает кантилевер в соответствии с изменением рельефа поверхности образца. При этом сила отталкивания компенсирует две силы: силу упругости кантилевера и силу капиллярности, возникающую при сканировании на воздухе, вследствие наличия тонкого слоя вод на поверхности образца. Чаще всего сканируют при прижимающей силе $10^{-6} - 10^{-7}$ Н.

В бесконтактном режиме используются силы межатомного притяжения $\sim 10^{-12}$ Н на расстояниях между зондом и поверхностью $50 - 100$ Å. При работе в данном режиме используются более жесткие кантилеверы во избежание прилипания зонда к поверхности образца. Жесткий кантилевер под действием слабых сил притяжения отклоняется сравнительно мало, поэтому для регистрации подобных отклонений возбуждаются механические колебания с частотой, близкой к собственной резонансной частоте с амплитудой зонда порядка десятков ангстрем. При этом регистрируются изменения резонансной частоты или амплитуды колебаний. Такая схема регистрации обеспечивает разрешение по вертикали, как и в контактном режиме, менее 1 Å.

В полуконтактном режиме зонд колеблется на своей резонансной частоте с амплитудой порядка 1000 Å, касаясь поверхности при каждом колебании. При сканировании регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера. Взаимодействия зонда с поверхностью состоит из взаимодействия Ван-дер-Ваальса, к которому в момент касания добавляется упругая сила, в связи с чем на изменение регистрируемых параметров существенное влияние оказывает локальная жесткость поверхности образца.

Резонансная частота кантилевера определяется его геометрическими размерами и свойствами материала и лежит в диапазоне 10 – 1000 кГц. Значение добротности кантилевера при работе в вакууме $10^3 - 10^4$, на воздухе – 300 – 500, в жидкости – 10 – 100.

В АСМ применяются зондовые датчики двух типов – с прямоугольным и треугольным кантилевером. Зондовые датчики с треугольным кантилевером имеют большую жесткость и большие резонансные частоты и применяются в колебательных методиках.

Для исследования проводящих свойств поверхности образца используется двухпроходная методика и проводящий зонд. В каждой строке проводится следующая процедура. На прямом проходе регистрируется рельеф поверхности в полуконтактном режиме, затем зонд отводится от поверхности на определенное расстояние, между зондом и образцом подается постоянное и переменное напряжение и осуществляется повторное сканирование, при котором зонд движется по траектории, повторяющей рельеф поверхности. Поскольку расстояние между зондом и образцом при втором проходе постоянно, изменение амплитуды колебаний кантилевера на частоте 2ω связано с изменением емкости системы зонд-образец вследствие изменения диэлектрических свойств образца. В результате такого сканирования получается изображение, характеризующее локальные диэлектрические свойства образца.

Для изучения распределения поверхностного потенциала (метод Кельвина) величина постоянного напряжения при втором проходе подбирается таким образом, чтобы амплитуда колебаний кантилевера на частоте ω была равна нулю. Это происходит в том случае если величина напряжения равна поверхностному потенциалу в данной точке поверхности. Метод зонда Кельвина основан на измерении контактной разности потенциалов (КРП) между зондом и локальным участком поверхности образца. Зная работу выхода зонда и величину измеренной КРП, можно из картины распределения КРП реконструировать изменение работы выхода по формуле:

$$\varphi = \varphi_p - \Delta\varphi, \quad (2.12)$$

где φ – работа выхода с поверхности образца в данной точке, φ_p – работа выхода зонда, $\Delta\varphi$ – величина КПП в данной точке [119, 120].

В настоящей работе получение АСМ топограмм рельефа поверхности, распределения упругих свойств, поверхностного потенциала, токов растекания и вольт-амперных характеристик участков поверхности сфероидальных структур Sb проводилось на приборах:

- микроскоп Solver Next производства NT-MDT Spectrum Instruments с дополнительным гибридным контроллером. В качестве зонда использовался кантилевер марки NSG10 с покрытием платиной. Сфероидальные частицы Sb фракции 350 мкм.

- микроскоп Dimension Icon производства Bruker в режимах: PeakForce QNM – методика высокого разрешения для картирования топографии и механических свойств поверхности, PeakForce KPFM – метод зонда Кельвина на базе режима PeakForce QNM, ScanAsyst – режим автоматических измерений. Принцип работы PeakForce Tapping: зонд движется по гармоническому закону вдоль вертикальной оси с частотой несколько кГц. Система регистрирует силовые кривые и определяет максимальную силу взаимодействия поверхности и зонда (PeakForce). Обратная связь во время сканирования поддерживается по значению этой величины. Из каждой кривой в режиме реального времени определяется информация о механических свойствах образца. Эта информация записывается в отдельный канал данных. Вся информация записывается за один проход: не требуется дополнительного времени, данные коррелируют друг с другом в плоскости XY.

В качестве зонда использовался высоколегированный кремний, радиус закругления зонда – 10 нм. Треугольная форма кантилевера. Сфероидальные частицы Sb фракции 350 мкм.

Измерение вольт-амперных характеристик отдельных сфероидальных структур Sb фракции 350 мкм производилось на зондовой станции «Cascade Microtech» с характернографом «Agilent B1500A», в качестве контактов использовались вольт-фрамовый зонд и стальной столик.

2.8. Квантово-химическое моделирование спектров КРС монослоев сурьмы

Квантово-химическое моделирование электронной структуры и спектров КРС монослоев сурьмы проводилось в программном пакете Gaussian методом теории функционала плотности DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr) [121] в базисах 6-31G для моделирования электронной структуры слоев и lan2dz для моделирования электронной структуры кластеров. При расчетах вибрационных спектров квантово-химическими методами часто для корректировки значений частот используют масштабирующие множители, в настоящей работе использован коэффициент 0.88. Монослой – антимонен сурьмы содержал шестичленные циклы, расстояния между атомами в которых составляло 2.88 Å, что соответствует ромбоэдрической модификации сурьмы R $\bar{3}m$.

Пакет Gaussian может быть использован для изучения молекул при широком наборе условий, включая неустойчивые состояния молекул, которые трудно или невозможно наблюдать в экспериментальных условиях.

Основные возможности пакета:

- моделирование электронных структур молекул, кластеров, биологических соединений;
- моделирование периодических систем, таких как полимеры и кристаллы, посредством использования периодических граничных условий;
- моделирование широкого диапазона спектров и спектроскопических свойств молекул;
- расчет энергий связей и путей реакций;
- моделирование свойств молекул в растворах.

Методология моделирования основана на фундаментальных законах квантовой механики.

Теория функционала плотности является одним из наиболее широко используемых и универсальных методов в вычислительной физике и вычислительной химии. В основе метода лежат теоремы Хоэнберга—Кона.

1. Первая теорема утверждает, что существует взаимно однозначное соответствие между плотностью основного состояния электронной подсистемы, находящейся во внешнем потенциале атомных ядер, и самим потенциалом ядер.

2. Вторая теорема представляет собой вариационный принцип квантовой механики, сформулированный для функционала плотности и утверждает, что энергия электронной подсистемы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния.

Основная цель метода теории функционала плотности – заменить многоэлектронную волновую функцию при описании электронной подсистемы электронной плотностью, что ведет к существенному упрощению задачи.

Выводы

1. Процесс формирования 2D и 3D аллотропов слоистых прекурсоров в жидких средах отвечает всем принципам самосборки, сформулированным Г.А. Мансури для молекулярных систем, что расширяет область применения принципов на слоистые кристаллические материалы.
2. Предложены ресурсосберегающие методики, позволяющие получать в одном технологическом цикле 2D и 3D аллотропы слоистых прекурсоров и композиты на их основе.
3. Предложен набор взаимодополняющих методик исследования 2D и 3D аллотропов слоистых прекурсоров, позволяющих провести морфологическую, структурную и функциональную характеристику сложных объектов.

ГЛАВА 3. МОРФОЛОГИЯ И СТРОЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ 2D СТРУКТУР СУРЬМЫ И ГРАФИТА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1. Модель расслоения слоистого прекурсора с ковалентным типом межслоевого взаимодействия

Для изучения возможных взаимодействий строительных блоков - моно- и мультислоев в жидкой среде проводилось квантово-химическое моделирование.

Квантово-химическое моделирование фрагментов слоев антимонена размером 5×5 элементарных ячеек, пассивированных с торцов водородом проводилось теорией функционала электронной плотности (DFT). Антимонен представляет собой гофрированный бислой, состоящий из деформированных гексагонов, в вершинах которых располагаются атомы сурьмы. Расстояния между нейтральными атомами в пределах слоя $R=2.970 \text{ \AA}$.

При последовательном увеличении числа слоев происходит качественное изменение распределения электронной плотности. Атомы двухслойного антимонена внешних слоев имеют избыточный эффективный положительный заряд $0.21 e$, внутренние $-0.21 e$. Межатомное расстояние увеличивается до $2.978\text{--}2.979 \text{ \AA}$. Минимальное расстояние между атомами соседних слоев составляет 3.351 \AA .

В трехслойном антимонене средний бислой почти нейтральный (эффективный заряд $0.009 e$). Обнаружена асимметрия распределения заряда во внешних слоях: внешние грани сохраняют положительный заряд $Q_{\text{eff}}=0.147 e$, внутренние грани имеют заряд $-0.156 e$. Межатомные расстояния в среднем слое 2.978 \AA , во внешних слоях 2.977 \AA , что соответствует двухслойному антимонену (рис. 3.1).

Послойный рост определяет стабилизацию антимонена за счет увеличения числа межслоевых связей, однако величина приведенной энергии на слой уменьшается с $E_b=0.734\text{--}0.499 \text{ эВ/слой}$ элементарной ячейки для двух- и трехслойной

структуры (табл. 3.1). Данный результат согласуется с увеличением минимального расстояния между атомами соседних слоев в трехслойном антимонене до 3.590 Å.

Таким образом, перераспределение электронной плотности в многослойных структурах сурьмы определяет индуцирование избыточного положительного заряда на внешних гранях слоев. Внутренние слои нейтральные как в однослойном антимонене, при этом приведенная межслоевая энергия связи между внешними и внутренними слоями уменьшается почти в 1.5 раза, по сравнению с двухслойными структурами, в которых отсутствует нейтральный слой. В целом, последовательный рост числа слоев определяет стабилизацию многослойной сурьмы, однако предопределяет ее более легкое расщепление на слои за счет меньшей приведенной межслоевой энергии связи, наличия исходного положительного заряда на внешней грани [105].

Таблица 3.1. Кратчайшие внутрислоевые и межслоевые расстояния, приведенная энергия и эффективный заряд антимонена в зависимости от числа слоев [105]

n	R, Å	Rsh, Å	Eb, эВ/слой эл. ячейки	Qeff, e
1	2.970	—	—	0
2	2.978	3.351	0.734	0.210
				-0.210
	2.978			-0.210
	0.210			
3	2.977	3.590	0.499	0.147
				-0.156
	2.978			0.009
	3.590	0.009		
		2.977		-0.156
		0.147		

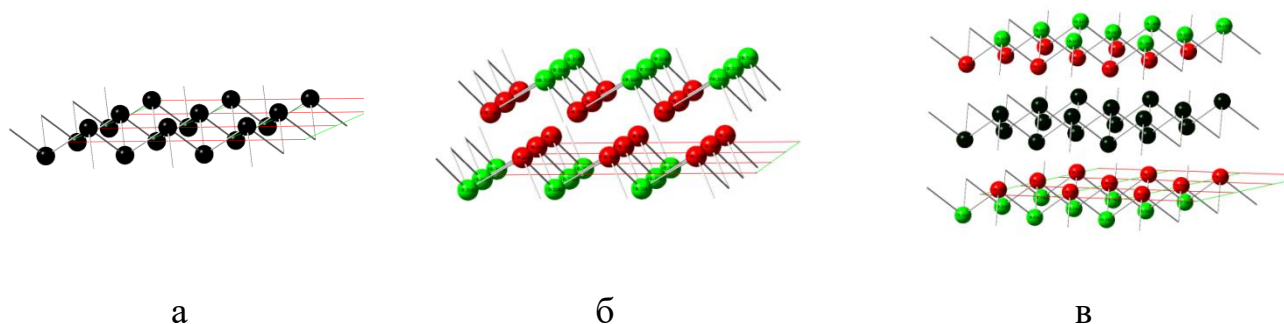


Рис. 3.1. Распределение эффективного заряда в антимонене в зависимости от числа слоев $n = 1$ (а), 2 (б) и 3 (в) [105]

Таким образом, наличие заряда в слоях является основанием для разработки методов и технологии самосборки планарных 2D структур слоистых прекурсоров и композитов на их основе.

3.2. Нелинейные гидродинамические эффекты в коллоидных растворах слоистых прекурсоров

После диспергирования коллоидного раствора сурьмы с концентрацией 0.002 г/см^3 наблюдались длинновременные ($\sim 5 \text{ ч.}$) нелинейные гидродинамические эффекты:

- образование вихрей в объеме коллоидного раствора, число которых зависело от концентрации и объема раствора (рис. 3.2);



Рис.3.2. Образование вихрей в объеме коллоидного раствора сурьмы после УЗ воздействия в течение 5 часов [105]

- колебательное изменение прозрачности раствора, происходящее в течение 5 часов после окончания диспергирования;

- образование на поверхности раствора динамической пленки сурьмы.

Наблюдаемые колебательные процессы коррелируют с периодическим изменением усредненных размеров частиц в коллоидном растворе в диапазоне $10^2 - 10^5$ нм, контролируемым методом динамического рассеяния света (Photocor Mini).

Теоретически показано, что мультислои сурьмы отличаются по своим зарядовым свойствам и наблюдаемые экспериментально процессы свидетельствуют о наличии в объеме раствора 2D структур с различным числом слоев, различающиеся типом и величиной заряда. Электростатически активная среда коллоидного раствора создает условия для самосборки как планарных структур исходных прекурсоров, так и композитных структур на их основе.

3.3. Морфология и строение планарных 2D структур сурьмы, графита и композитов на их основе

Многочасовое диспергирование коллоидного раствора сурьмы приводит к образованию планарных 2D структур различной толщины и латеральных размеров в диапазоне 0.5 – 10 мкм (рис. 3.3). В изученных режимах расслоения сурьмы до моноатомных слоев не зафиксировано.

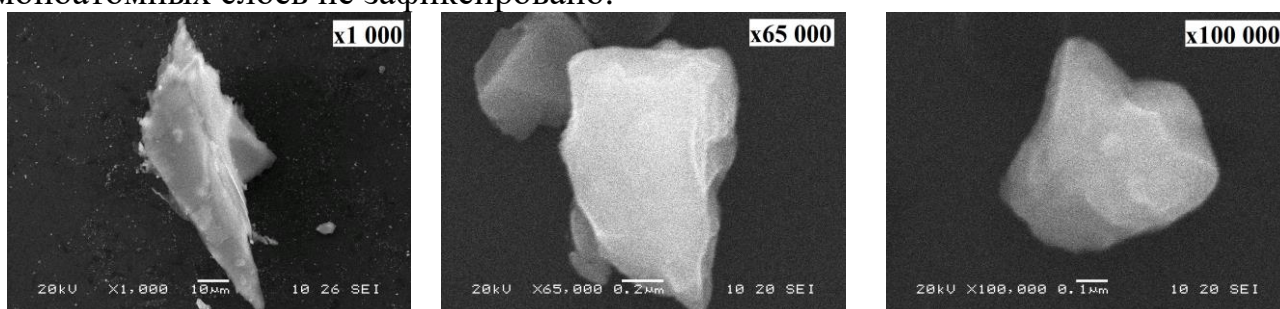


Рис.3.3. Планарные структуры сурьмы, полученные в результате УЗ воздействия [105]

При рентгено-структурном анализе высушенного порошка сурьмы после УЗ воздействия показано совпадение рефлексов на дифрактограмме с исходным кристаллическим материалом (рис. 3.4).

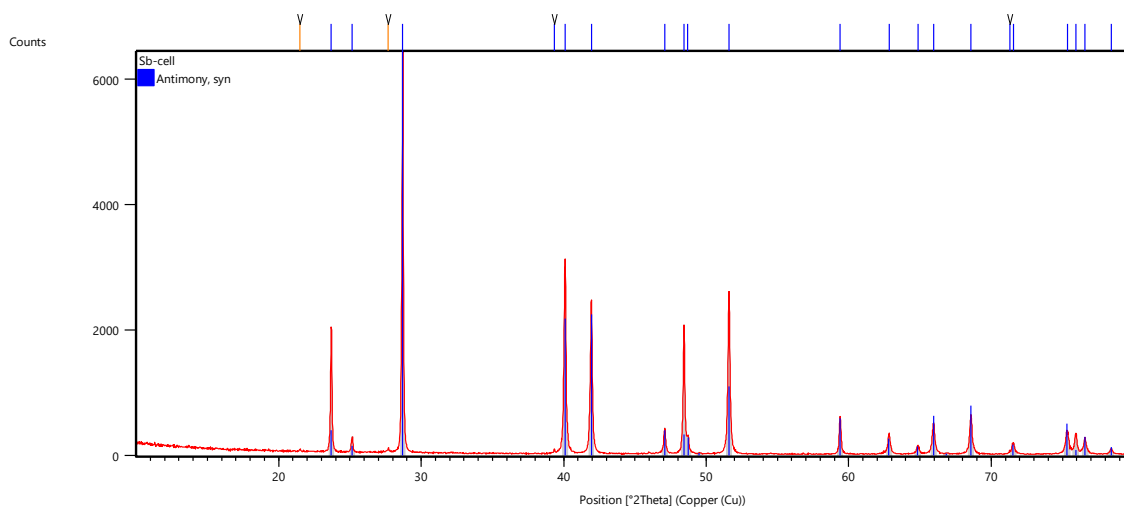


Рис.3.4. Дифрактограмма порошка сурьмы, полученного в результате УЗ воздействия

В случае диспергирования коллоидного раствора графита расслоение происходит достаточно эффективно (рис. 3.6), причем в одном технологическом цикле формируются мультиграфен и полиморфная композитная структура – мультиграфен/нановолокна. Композит представляет собой набор графеновых листов, содержащих на поверхности «клубок» нановолокон (рис.3.5). Латеральные размеры композита 7x2.5 мкм, диаметр нитей составляет величину порядка 50 нм.

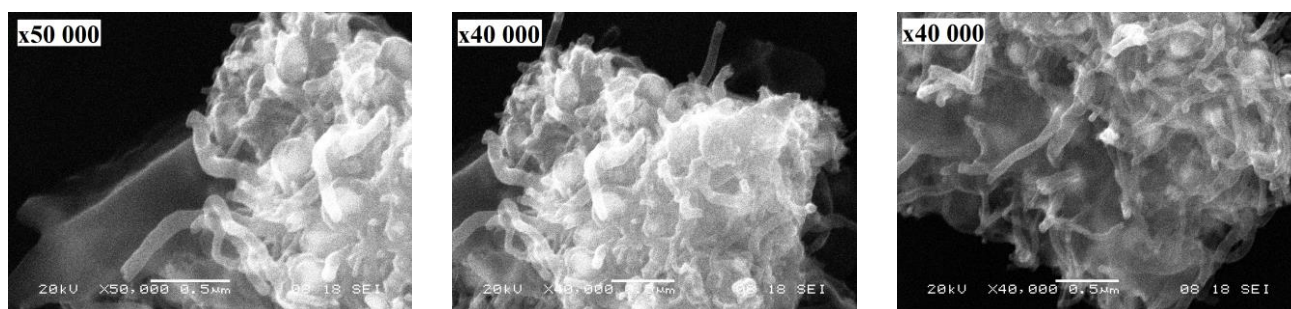


Рис.3.5. СЭМ изображение композита мультиграфен/нановолокна [105]

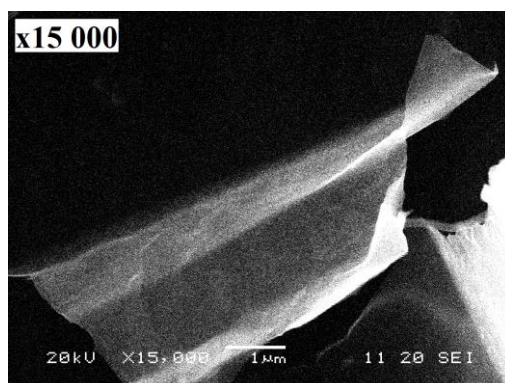


Рис.3.6. СЭМ изображение мультиграфена, полученного в результате УЗ воздействия [105]

При диспергировании коллоидного раствора сурьмы и графита образуется многослойная композитная структура мультиграфен/сурьма с латеральными размерами порядка десятков микрон. Композит представляет собой листы графена с субмикронными и микронными включениями планарных структур сурьмы (рис. 3.7).

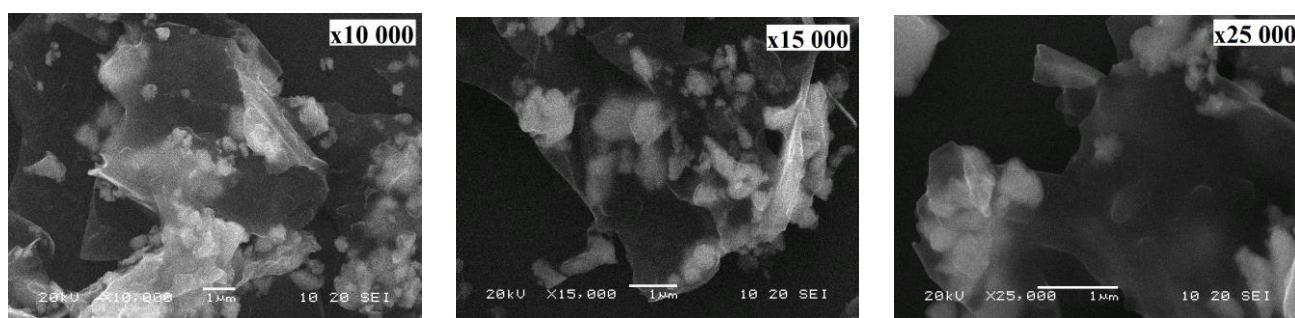


Рис.3.7. СЭМ изображения композита мультиграфен/сурьма [105]

Основные результаты и выводы

1. При квантово-химическом моделировании электронной структуры 2D аллотропов сурьмы обнаружено уменьшение межслоевого взаимодействия внешних бислоев и наличие эффективного заряда на их гранях различного по величине в зависимости от числа слоев в структуре. Зарядовая мультиплетность мультислоев сурьмы обуславливает многообразие структур и методов их получения;
2. Наличие мультиплетности заряда приводит к возникновению длинновременных (~ 5 часов) нелинейных гидродинамических эффектов в коллоидном растворе

изопрапонол/сурьма: образование вихрей в объеме раствора и колебательное изменение прозрачности раствора;

3. Установлены механизмы формирования планарных 2D структур и композитов на их основе из коллоидных растворов: самосборка структуры происходит в жидкой среде за счет электростатического взаимодействия строительных блоков – мультислоев сурьмы;

4. Расслоение индифферентного материала - графита не сопровождается нелинейными эффектами и приводит к формированию полиморфных композитов. При наличии в коллоидном растворе индифферентных и заряженных 2D аллотропов слоистых прекурсоров происходит формирование многослойных планарных композитов.

ГЛАВА 4. МОРФОЛОГИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СФЕРОИДАЛЬНЫХ СТРУКТУР СУРЬМЫ

4.1. Гранулометрический анализ

При охлаждении расплава, полученного в соответствии с описанной методикой в п.2.2, происходит самопроизвольная грануляция расплава с образованием массива несвязанных между собой сфероидальных частиц сурьмы в диапазоне размеров $10^{-4} - 10^{-6}$ м. Массив фракционировался по размерам с помощью стандартных лабораторных сит. Количество частиц в массиве, полученном в одном технологическом цикле, составляет величину порядка 17 000, при этом более 50% частиц размером $\sim 10^{-6}$ м (рис.4.1.)

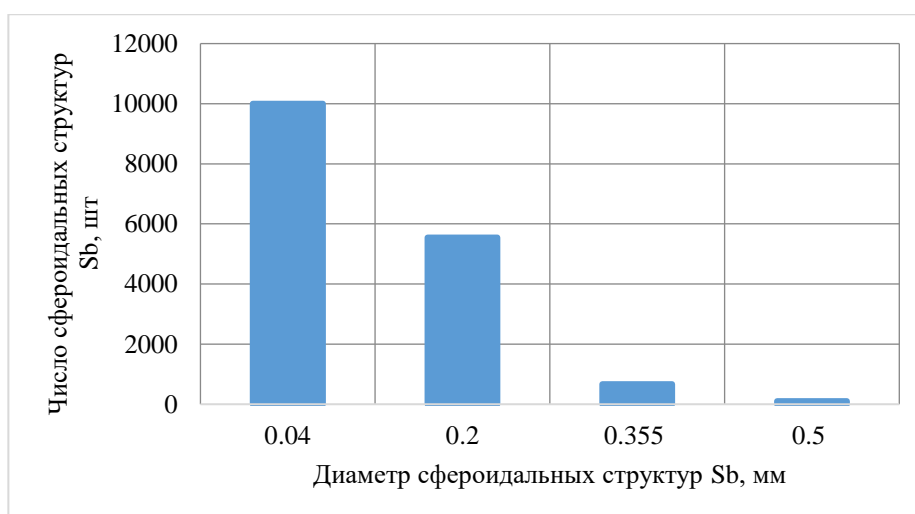


Рис.4.1. Гистограмма распределения по размерам сфероидальных структур сурьмы, полученных в одном технологическом цикле

4.2. Морфология и строение сфероидальных структур сурьмы

Внешний вид и морфология сфероидальных самоорганизованных структур сурьмы (рис. 4.2а), полученных в результате спонтанной кристаллизации расплава, резко отличается от порошка исходного образца (рис. 4.2в), а также от структур, полученных с использованием равновесных методик в сосудах традиционной формы (конической пробирки) (рис.4.2б).

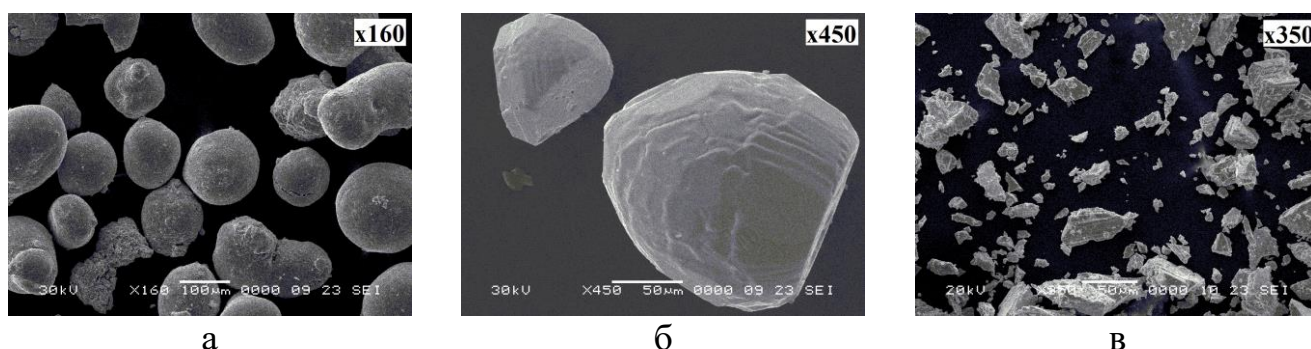


Рис.4.2. Сравнительные электронные снимки сурьмы: а) сфероидальных самоорганизованных структур, полученных в неравновесных условиях, 160х, 30 кВ; б) структур, полученных в равновесных условиях, 450х, 30 кВ; в) исходного порошка, 350х, 20 кВ.

При равновесной кристаллизации отдельные структуры сурьмы удается получить лишь на стенках сосуда, искусственно отделив фрагмент расплава. При этом форма подобных структур отличается от сферической и, хотя бы с одной стороны, как правило со стороны крепления к сосуду, имеет ровную грань (рис. 4.2б). Поверхность структур сплошная, гладкая, практически не содержащая трещин, а также как-либо микро- и нановключений. Фрагментарно содержит области с нарушенным поверхностным слоем, напоминающим растекшуюся жидкость (рис.4.3 б).

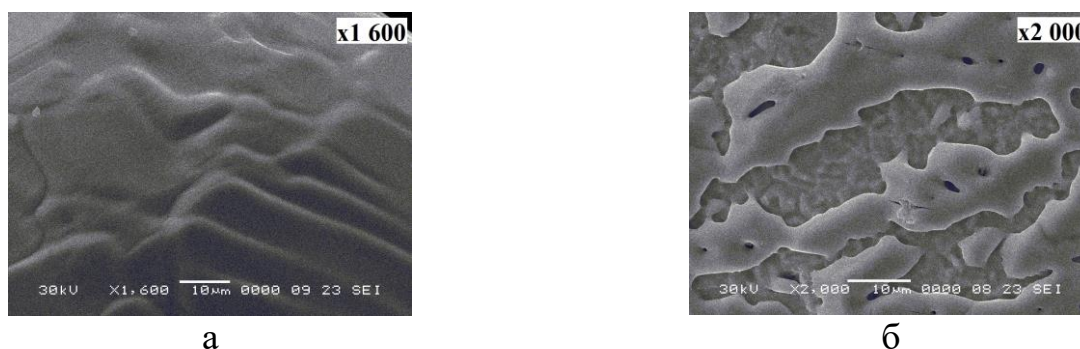


Рис.4.3. Морфология поверхности структур сурьмы, полученных с использованием равновесных методик, а) 1600х, 30 кВ; б) 2000х, 30 кВ.

Поверхность сфероидальных самоорганизованных структур сурьмы, полученных при кристаллизации расплава в сосудах Степанова, очень развитая, рыхлая, содержащая большое число характеристических элементов (рис.4.4).

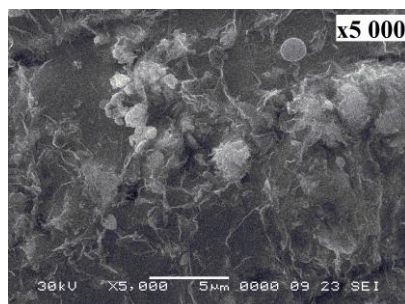
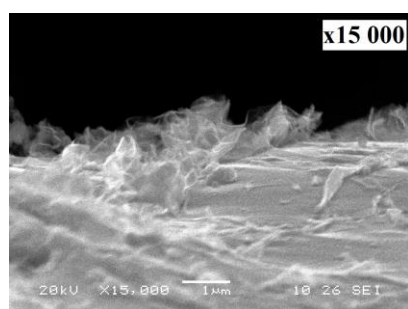


Рис.4.4. Пример морфологии поверхности сфероидальных самоорганизованных структур сурьмы, полученных при кристаллизации расплава в сосудах Степанова, 5000х, 30 кВ

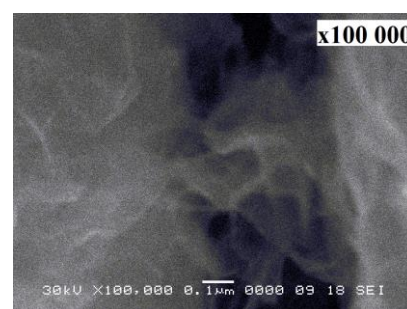
При исследовании поверхности сфероидальных структур сурьмы методом СЭМ в интервале увеличений 5000–200000х, повсеместно на всех участках поверхности обнаруживается слой, формирующий оболочку сфероидальной структуры. Морфология слоя демонстрирует деформированную «сморщенную» поверхность (эффект «мокрой скатерти»), характерную для графеновых листов (рис. 4.5а,б). Поверхностный слой содержит разрывы сплошности и имеет переменную толщину. При увеличениях порядка 100 000х слой полупрозрачен для электронов и по оценке области взаимодействия электронного пучка с образцом по Канайе и Окаяме, а также с учетом максимальной глубины выхода вторичных электронов, наименьшая толщина слоя составляет величину порядка 2 нм [122].



а



б



в

Рис.4.5. Полупрозрачная пленка на поверхности сфероидальных структур Sb:
 а) 15 000х, 20 кВ; б) 18 000х, 30 кВ; в) 100 000х, 30 кВ

При увеличении более 30 000, обнаружены локальные области неустойчивости нанопленки, приводящей к формированию нитевидных столбчатых структур (рис.4.6).

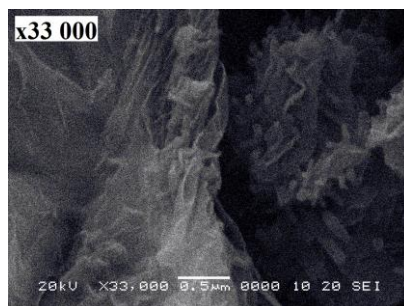
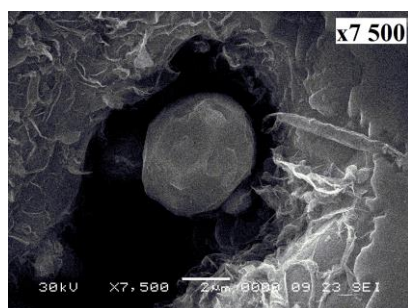
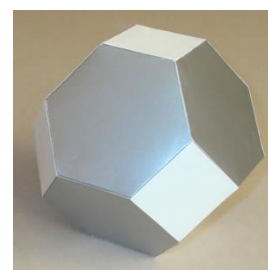


Рис.4.6. Фрагмент поверхности сфероидальных структур сурьмы, содержащий столбчатые структуры (правая часть рисунка), 33000х, 20 кВ.

Межслоевые локальные расслоения объема структур проявляются в виде трещин в приповерхностном слое. При этом внутри трещин возможно образование кристаллитов сурьмы, имеющих признаки огранки, напоминающей по форме усеченный октаэдр (рис. 4.7а).



а



б

Рис.4.7. Кристаллиты сурьмы (а, 7500х, 30 кВ), образовавшиеся в местах межслоевых расслоений сфероидальных структур, схожие по форме с усеченным октаэдром (б)

Поверхность сфероидальных структур также демонстрирует широкое разнообразие кристаллитов различных размеров и геометрических форм, характерных для сингонии средней категории, в том числе плоские кристаллиты схожие по форме с листами антимонена, получаемого в процессе Ван-дер-Ваальсовой эпитаксии в работе [103] (рис.4.8).

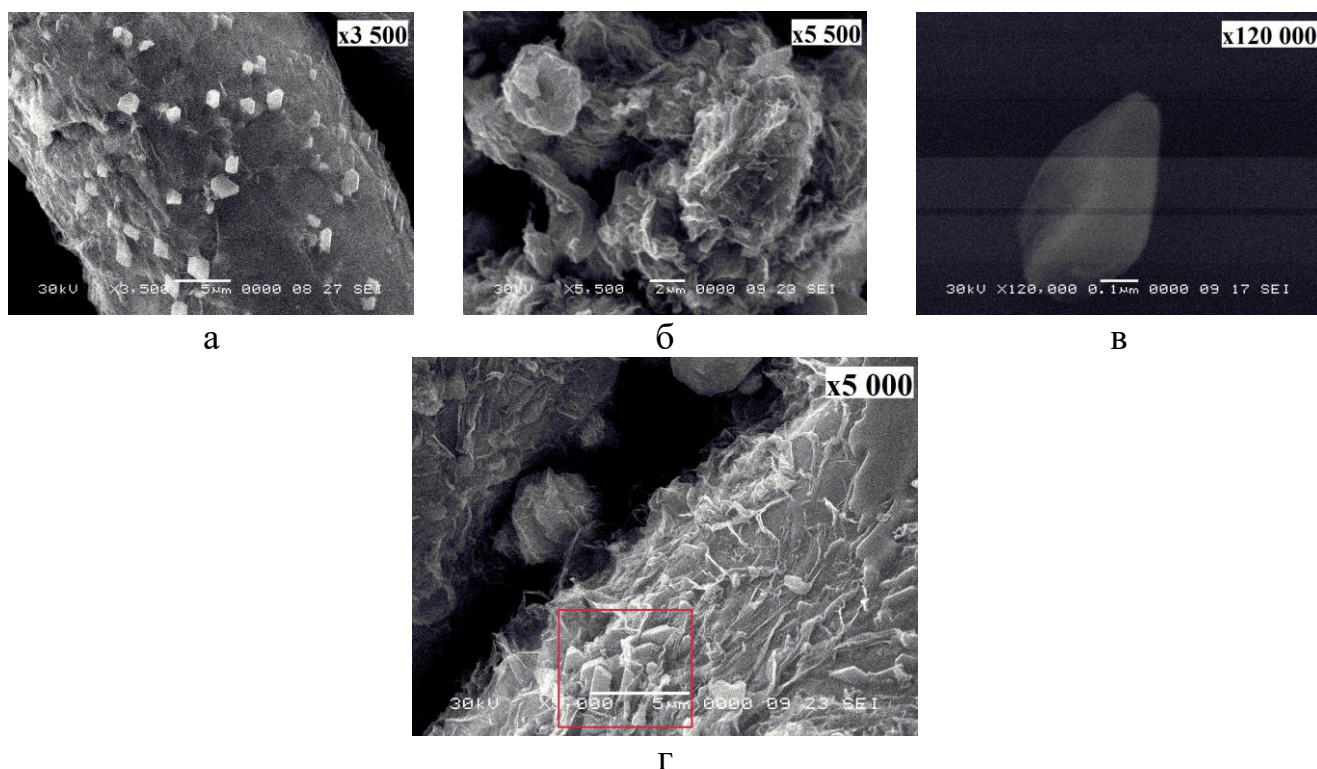


Рис.4.8. Кристаллиты сурьмы различной формы, образовавшиеся на поверхности сфероидальных самоорганизованных структур: а) и б) гексагоны, 3500х и 5500х, 30 кВ; в) ромбоэдр, 120000х, 30 кВ; г) тетрагональная призма, 5000х, 30 кВ.

Морфология объема сфероидальных структур сурьмы существенно отличается от поверхности. Как правило, структуры легко скалываются по плоскости спайности сурьмы (0001), образуя монокристаллический гладкий скол. В других случаях при скалывании обнаруживается слоистая ступенчатая структура с высотой ступенек порядка 10 мкм (рис.4.9) [122].

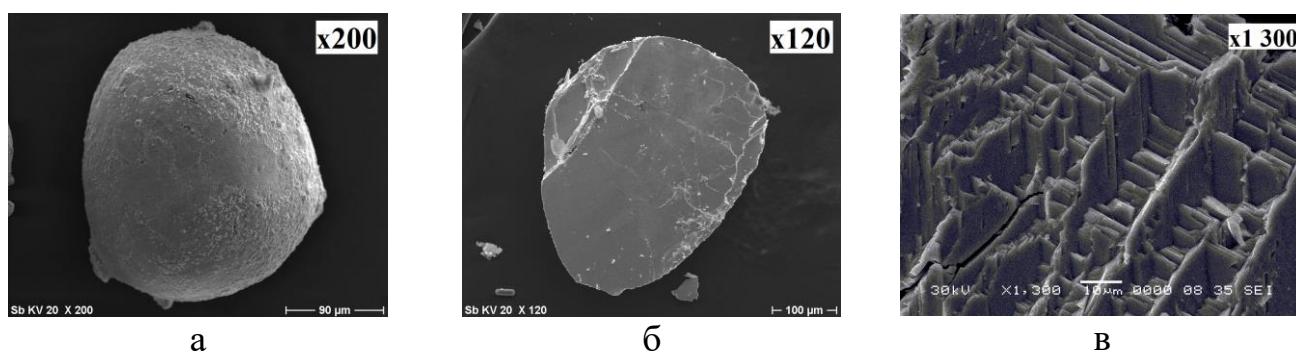


Рис.4.9. Морфология поверхности и скола структур Sb: а) x200, 20 кВ; б) x120, 20 кВ; в) x1 300, 30 кВ

Таким образом, в процессе спонтанной кристаллизации формируется монокристаллическая слоистая структура преимущественно эллипсоидной формы. С

уменьшением размера структур отношение осей эллипсоида стремится к единице, и форма приобретает более сфероидальный вид. Кривизна поверхности структур приводит к возникновению упругих напряжений на границе раздела, что способствует образованию трещин. Из-за слоистой природы сурьмы в неравновесных условиях на поверхности сфероидальных структур происходит образование нанообъектов различной морфологии: пленок, нитей, кристаллитов. Пленка, в отличие от других нанообъектов, присутствует повсеместно, имеет переменную толщину и разрывы сплошности.

По сумме полученных морфологических данных сфероидальные самоорганизованные структуры сурьмы можно рассматривать как структуры типа «ядро-оболочка», состоящие из кристаллического сурьмяного ядра и оболочки в виде деформированной нано пленки.

При исследовании поверхности сфероидальных структур сурьмы методом АСМ подтверждена развитая морфология поверхности. На скане 5x5 мкм присутствуют области с разницей высот в 350 нм на расстоянии в 0.2 мкм (рис.4.10).

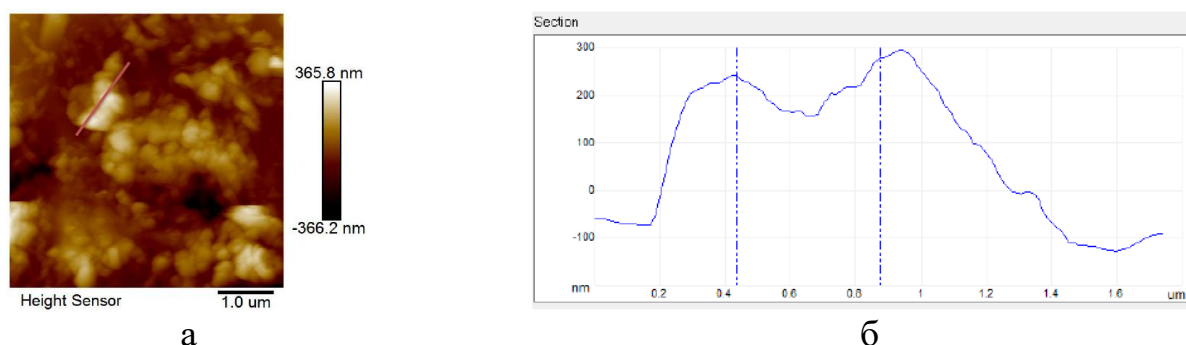


Рис.4.10. АСМ топограмма рельефа поверхности сфероидальной структуры сурьмы (а) и сечение вдоль выделенной области (б)

В результате оценки механических свойств поверхности сфероидальной структуры сурьмы, показано, что на поверхности сфероидальной структуры присутствуют различные фазы, что выражается в наличие структурированного различия адгезионных свойств фрагментов поверхности, полученных с помощью АС микрокопии при картировании механических свойств (рис.4.11в).

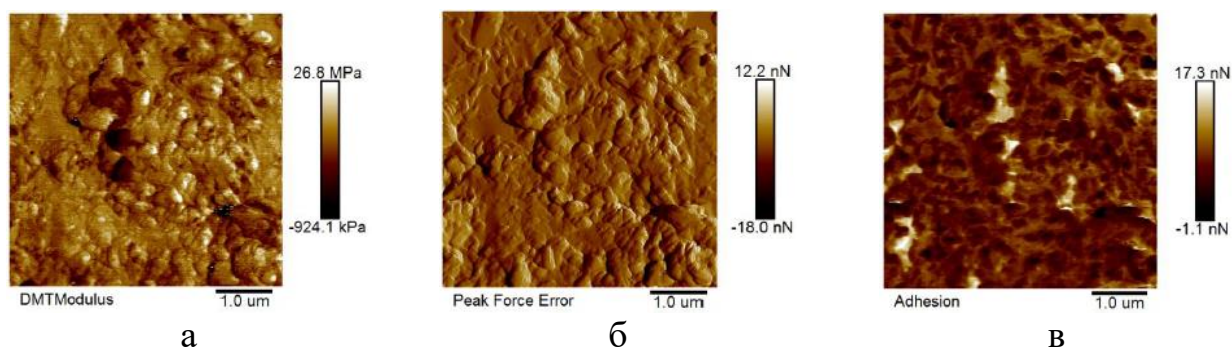


Рис.4.11. Модуль Юнга (а), ошибка обратной связи (б), адгезия (в) поверхности сфероидальных структур сурьмы

В результате рентгеновской дифрактометрии подтверждено, что сфероидальные структуры сурьмы, полученные в результате спонтанной кристаллизации расплава, представляют собой серую сурьму. Каждая фракция характеризуется наличием ориентации вдоль определенного направления, отличной от других фракций и от кристаллического прекурсора (рис.4.12). Наличие различных ориентаций сфероидальных структур можно объяснить с позиции особенностей процесса кристаллизации расплава и неэквивалентности химических связей в структуре сурьмы. В работе [54] показано, что в элементарной ячейке ромбоэдрической сурьмы присутствуют 11 неэквивалентных связей, имеющие различные характеристические частоты и температуры. Выборочное воздействие на определенную связь может привести к формированию метастабильной фазы. Расплав сурьмы можно рассматривать как активную жидкую среду, состоящую из слоев и кластеров сурьмы, образовавшихся в процессе плавления исходной структуры. По данным квантово-химического моделирования слои обладают мультиплетностью заряда в зависимости от их числа в структуре при этом поверхностные слои заряжены положительно, а наиболее стабильными кластерами являются отрицательно заряженные (рис.4.13). Распределение электрического заряда приводит к возникновению электростатического поля в расплаве. В объеме расплава возникает электростатическая неустойчивость, что приводит к дискретной кристаллизации расплава с образованием сфероидальных частиц различных размеров и ориентаций из-за реализации неэквивалентных позиций.

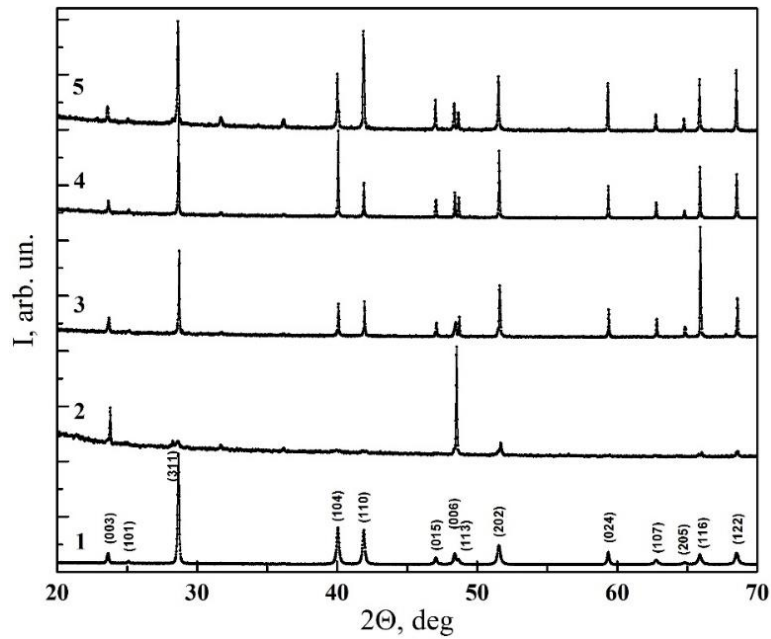


Рис.4.12. Дифрактограммы фракций сфероидальных структур сурьмы в сравнении с исходным прекурсором: 1 - прекурсор серая кристаллическая сурьма; 2 - фракция 0.36 - 0.5 мм.; 3 - фракция 0.21 - 0.355 мм.; 4 - фракция 0.05 - 0.2 мм.; 5 - фракция ≥ 0.04 мм.

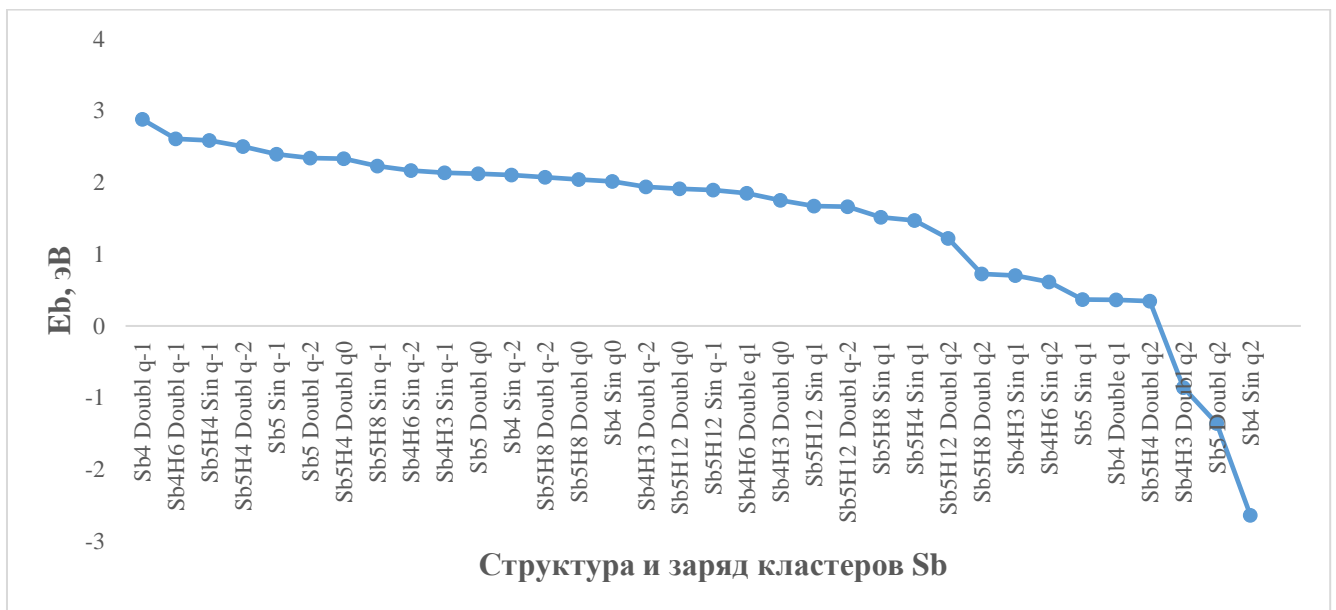


Рис.4.13. Зависимость энергии связи в кластере сурьмы от его геометрии и заряда

Обнаружена зависимость параметров элементарной ячейки от фракции сфероидальных структур сурьмы: при увеличении диаметра структуры, параметры и объем элементарной ячейки уменьшаются, однако, для структур диаметром $4 \cdot 10^{-5}$

м. зафиксировано увеличение параметров (рис.4.14). Очевидно, увеличение параметров и разрыхление структуры самой маленькой фракции связано с преимущественным вкладом развитой поверхности сфероидальных структур.

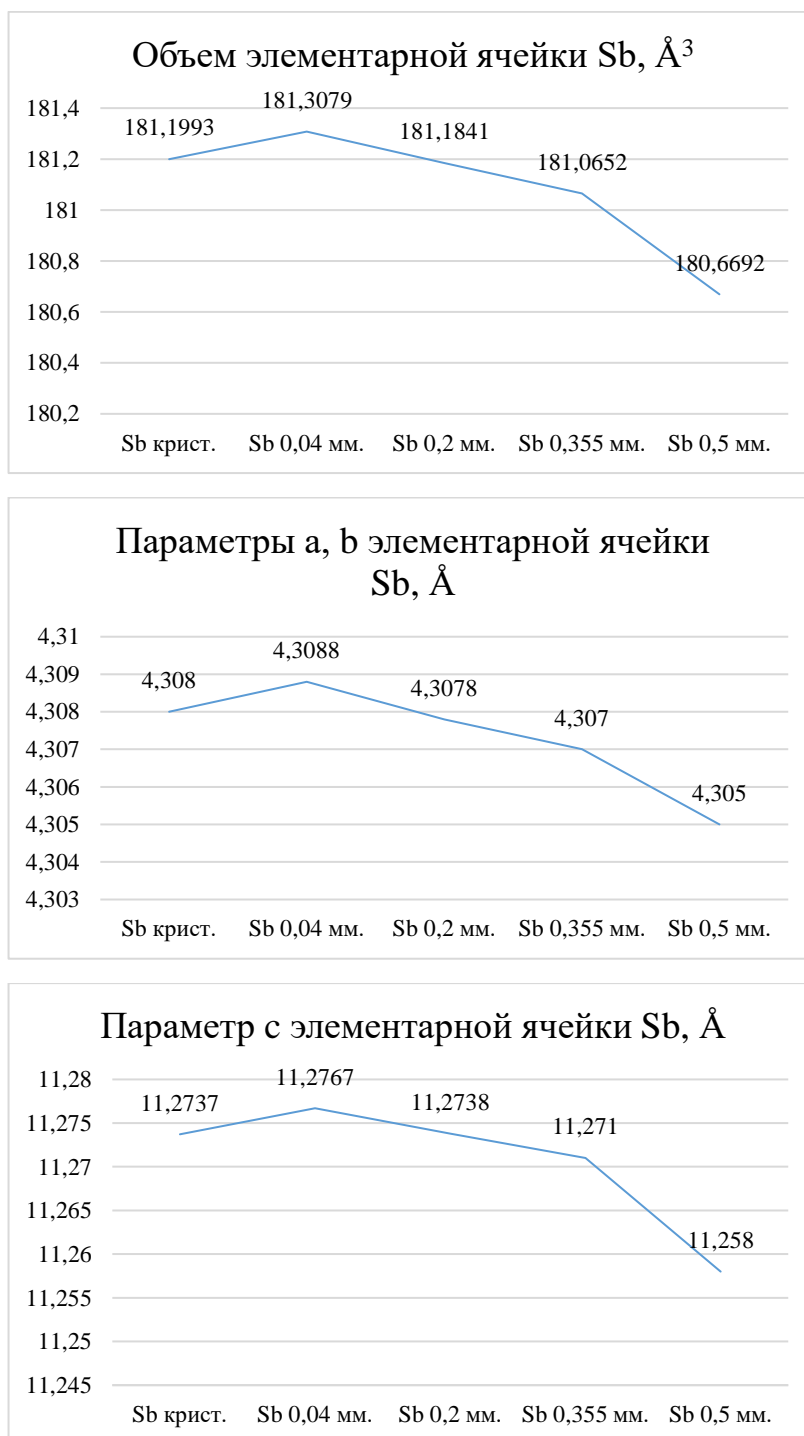


Рис.4.14. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки сфероидальных структур сурьмы от диаметра структуры

Для структур большего диаметра наоборот отмечено уплотнение структуры и увеличение рентгенографической плотности с 6.6935 г/см³ для кристаллического исходного материала до 6.7131 г/см³ для фракции размером $5 \cdot 10^{-4}$ м (табл.4.1).

Таблица 4.1. Параметры элементарной ячейки сфероидальных структур сурьмы

Параметр кристаллической решетки	Sb крист.	Sb 0.04 мм.	Sb 0.2 мм.	Sb 0.355 мм.	Sb 0.5 мм.
a, Å	4.308	4.3088	4.3078	4.307	4.305
b, Å	4.308	4.3088	4.3078	4.307	4.305
c, Å	11.2737	11.2767	11.2738	11.271	11.258
V, Å ³	181.1993	181.3079	181.1841	181.0652	180.6692
ρ, г/см ³	6.6935	-	-	-	6.7131

4.3. Спектроскопия КРС сфероидальных структур сурьмы

Для диагностики состава и структуры поверхности 3D сфероидальных аллотропов сурьмы применялась спектроскопия КРС. В спектрах КРС поверхности сфероидальных структур Sb, вне зависимости от фракции, наблюдаются характерные для кристаллической сурьмы моды колебаний в области 100 – 200 см⁻¹, а также интенсивные размытые пики в высокочастотной области свыше 1200 см⁻¹ (рис.4.15).

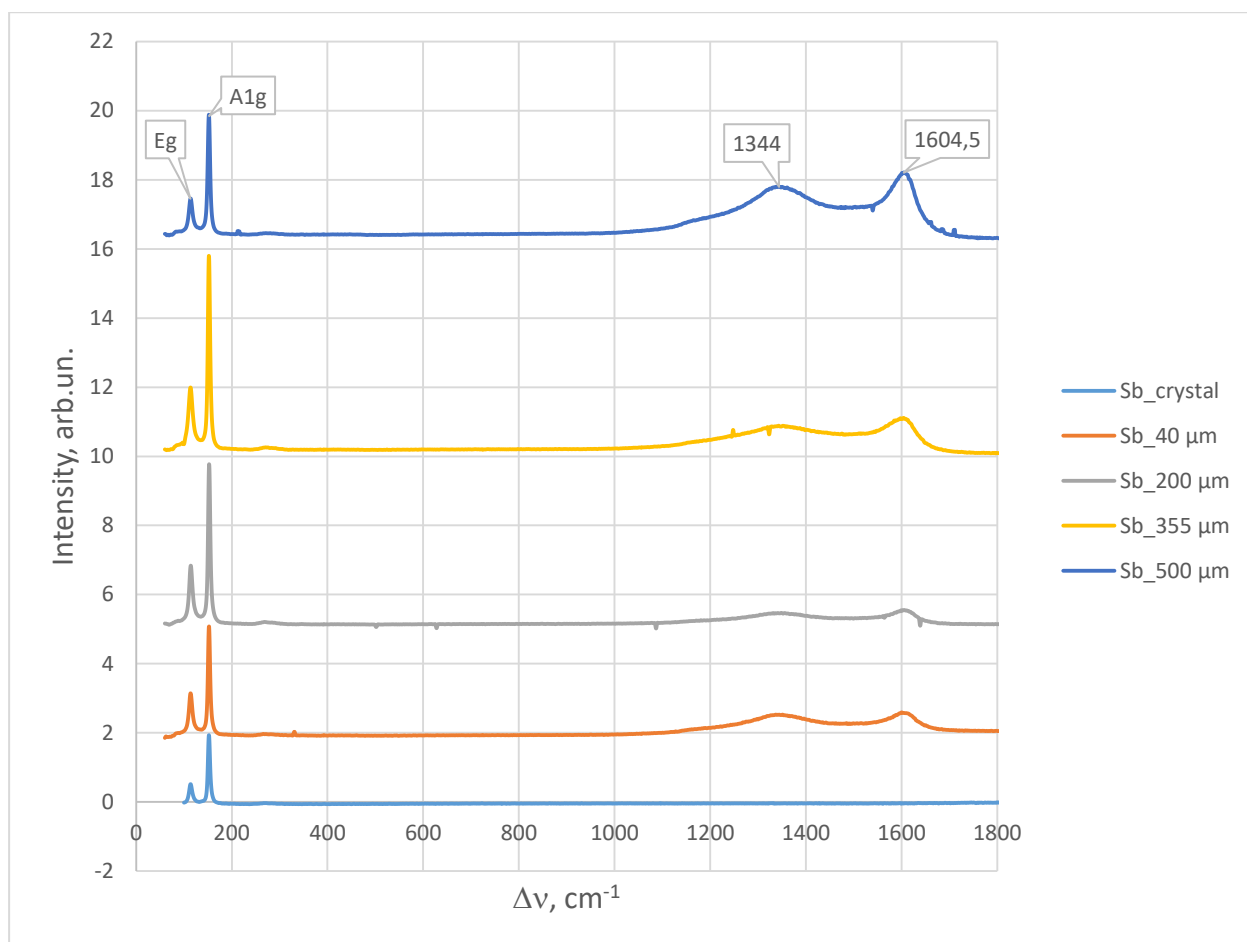


Рис.4.15. Спектры КРС сферидальных частиц Sb и исходного материала [123]

В повторно снятых КРС спектрах механически измельченных сферидальных структур сурьмы дополнительные пики отсутствуют, что свидетельствует о том, что дублет в высокочастотной области является характеристикой нанобъектов, предположительно пленки, на поверхности образца, которая разрушается при измельчении. Спектр КРС объема сферидальных частиц не содержит высокочастотных особенностей и совпадает со спектром эталонного кристаллического материала.

В работах [87, 88, 124, 125] при анализе спектров КРС композитов сурьма-углерод высокочастотные моды в области $1300 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ интерпретируются как D- и G-моды колебаний углерода.

При сравнении со спектром 2D композита сурьма/углерод обнаружено их структурное различие: спектр 2D композита содержит особенности, характерные

для оксида сурьмы и деформированного графена (wrinkled graphene), а относительная интенсивность и ширина D1 и G пиков поверхности 3D сфероидального аллотропа сурьмы свидетельствует о более упорядоченной структуре кристаллитов углерода, не являющихся, однако, кристаллическим графитом, о чем свидетельствуют деформационные моды в области свыше 2500 см^{-1} (рис.4.16). По оценке размеров кристаллитов углерода по соотношению интенсивности D и G пиков, предложенной в работе [9], размеры кристаллитов на поверхности сфероидальной структуры сурьмы составляют величину порядка 10 нм.

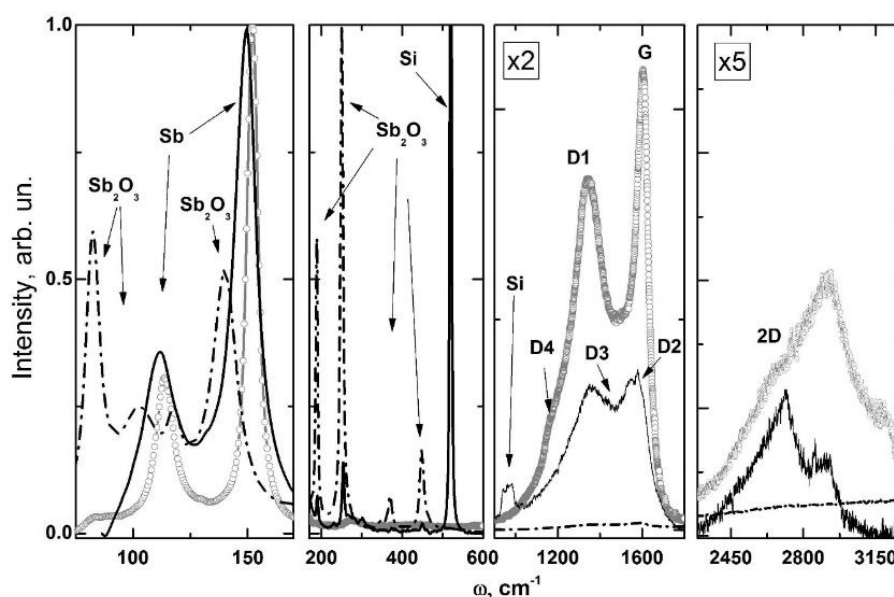
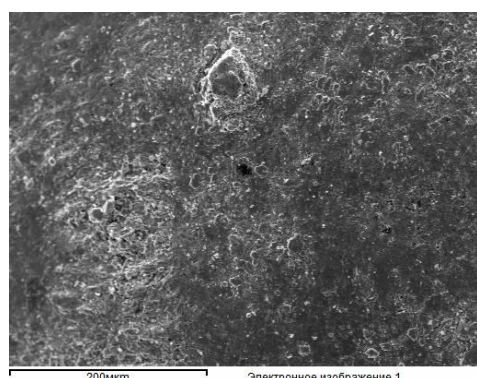


Рис.4.16. Спектры КР 2D (черная сплошная) и 3D (серая прерывистая) композитов графен/сурьма и оксида сурьмы Sb_2O_3 (черная прерывистая)

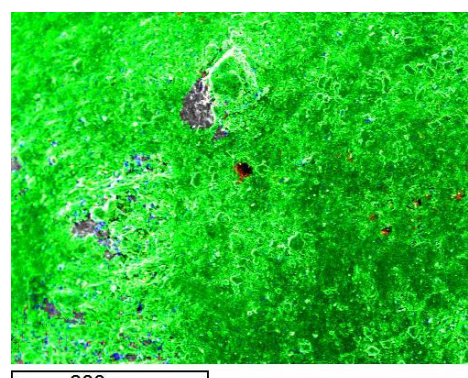
По данным энергодисперсионного анализа при построении рентгеновских карт (карт распределения элементов) показано, что поверхность сфероидальной структуры сурьмы содержит углерод, не образующий сплошной пленки, а сосредоточенный локально распределенными нановключениями, что подтверждает данные спектроскопии КРС (рис. 4.17). Таким образом, оболочку 3D сфероидальной структуры сурьмы можно считать композитом сурьма/углерод, отличным по морфологии и парциальному составу от аналогичного 2D композита, полученного из коллоидного раствора (табл.4.2).

Таблица 4.2. Элементный анализ 3D и 2D композитов сурьма/углерод

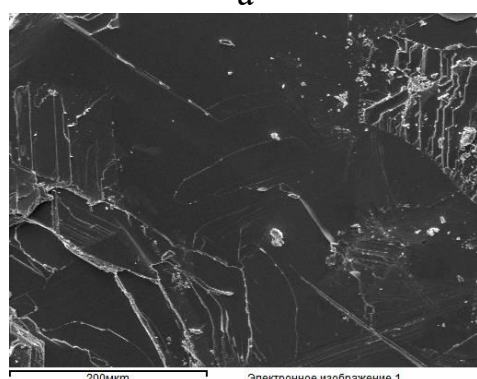
Элемент	3D композит		2D композит	
	Весовой %	Атомный %	Весовой %	Атомный %
C K	6.37	33.21	67.68	84.21
O K	4.45	17.21	4.63	4.32
Sb L	89.18	49.58	7.98	0.98
Si K			19.72	10.49
Итоги	100.00		100.00	



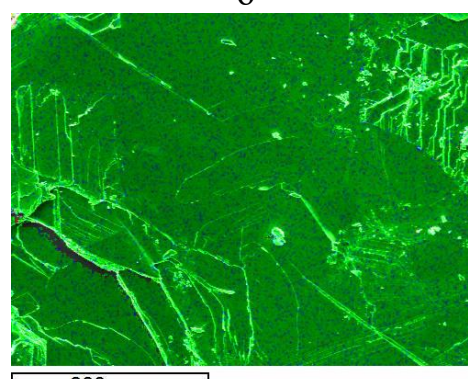
а



б



в



г

Рис.4.17. СЭМ изображение и рентгеновские карты поверхности (а,б) и объема (в,г) сферидальных частиц сурьмы. Зеленым цветом отмечена сурьма, красным – углерод.

Возможность формирования подобного композита обусловлена условиями опыта: присутствием в рабочем объеме сосуда остаточных летучих углеводородов в количестве не более 0.22 мг/л. По литературным данным растворенный в расплаве сурьмы углерод не взаимодействует с сурьмой, а при кристаллизации выходит на поверхность [98].

Для учета обнаруженной экспериментально неоднородности и дефектности деформированной оболочки проведено квантово-химическое моделирование спектров КРС фрагментов графеновых и антимоненовых слоев. Моделью теоретического исследования в настоящей работе были фрагменты слоев антимонена и графена размером 5×5 элементарных ячеек, пассивированных с торцов водородом (рис. 4.18).

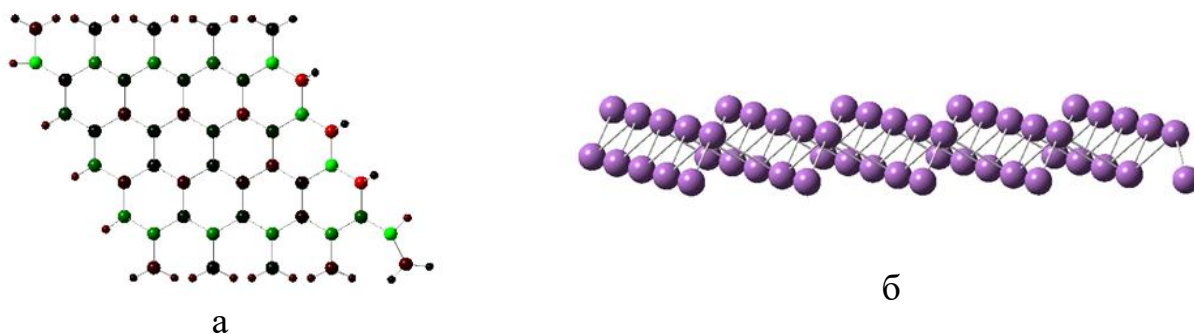
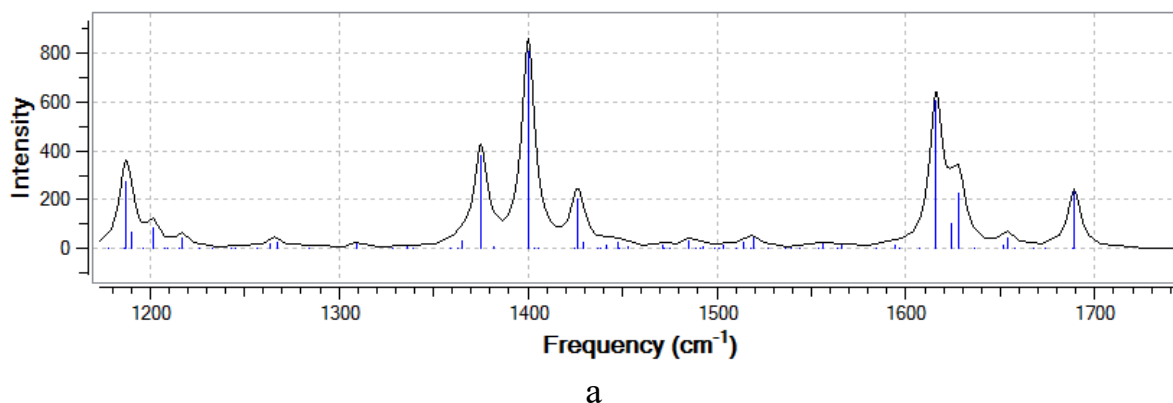
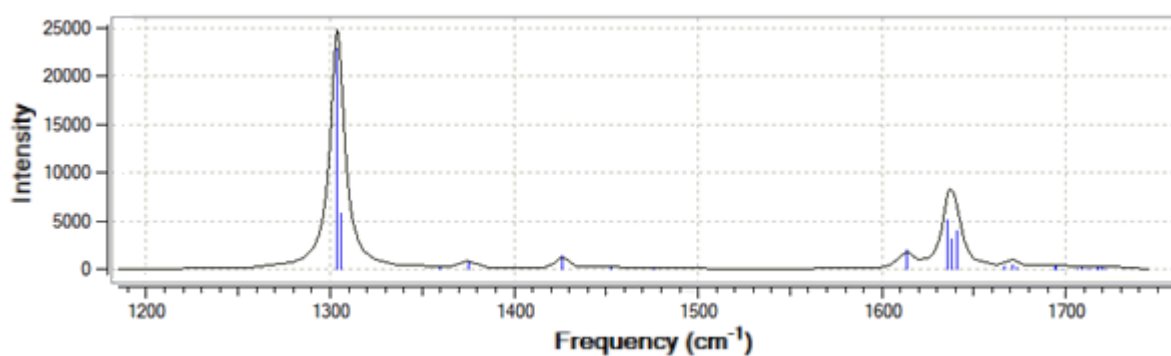


Рис.4.18. Иллюстрация монослоя сурьмы – антимонена, смоделированного для расчета спектров комбинационного рассеяния света: а) вид сверху; б) вид «с торца» [122]

Для фрагмента графенового слоя в области D- и G-мод появляется серия дополнительных пиков, определяемая колебаниями атомов границ слоя, наиболее интенсивные моды расположены в области 1200 , 1400 , 1620 cm^{-1} и 1690 cm^{-1} (рис.4.19а). Спектры фрагмента антимоненовой пленки содержат моды сурьмы в области до 200 cm^{-1} , как и в объемных образцах. Кроме этого, обнаружена серия мод в области 1305 cm^{-1} и 1640 cm^{-1} , превосходящих по интенсивности моды сурьмы в 3-10 раз и соответствующих колебаниям связей атомов сурьмы и водорода на границе пленки (рис.4.19б).



а



б

Рис. 4.19. Расчетные спектры КРС фрагмента графена (а) и антимонена (б) [123]

Таким образом, экспериментально обнаруженные моды на поверхности сфероидальных структур сурьмы, можно интерпретировать как моды дефектных антимоненовых слоев с высокой долей граничных атомов и оборванных связей. По оценке изменения относительной интенсивности пиков E_g и A_{1g} по механизму, предложенному в работе [3], наибольшая толщина мультиантимонена на поверхности сфероидальной структуры сурьмы составляет величину порядка 19.5 нм.

В теоретических работах, проводимых для модели бесконечного недеформированного листа антимонена высокочастотные пики не наблюдаются [126].

Так как интенсивные высокочастотные особенности в спектрах КРС обнаруживаются на всех фракциях 3D сфероидальных структур сурьмы, а также на основании сравнения спектров и условий опытов при получении 2D и 3D структур, можно предположить, что слой на поверхности сфероидальных структур сурьмы необходимо рассматривать как композитную мультислойную структуру, состоящую из аморфизированных 2D аллотропов сурьмы и углерода.

При увеличении мощности лазерного излучения до 20 мВт поверхностный слой разрушается и окисляется, о чем свидетельствует исчезновение высокочастотного дублета и появление мод, характерных для оксидов сурьмы (рис.4.20).

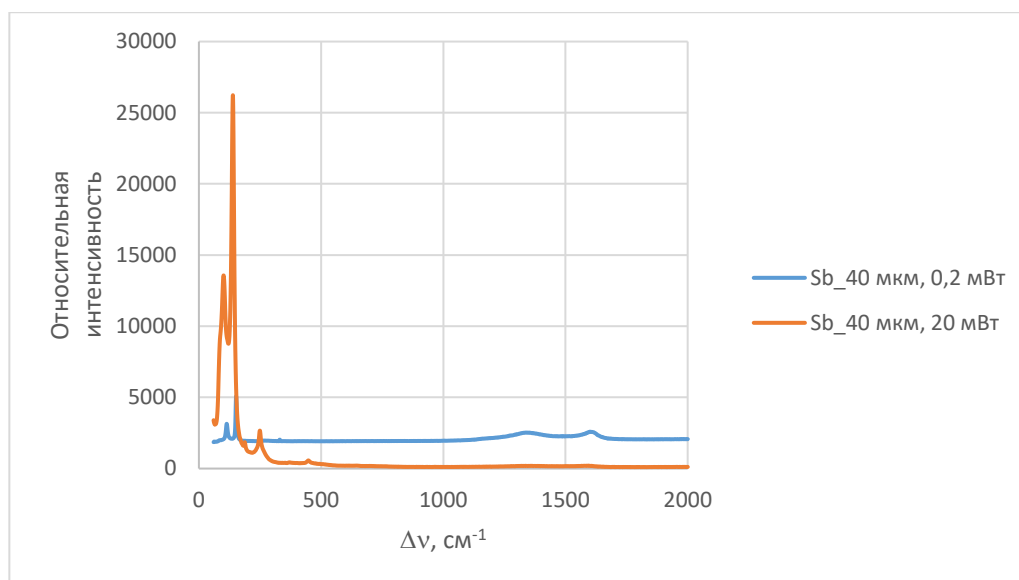


Рис.4.20. Спектры КРС сфероидальных частиц Sb при различной мощности возбуждающего излучения лазера с длиной волны 532 нм

4.4. Электрофизическая характеристика сфероидальных структур сурьмы

При визуальном наблюдении макроскопически наблюдается электростатическое взаимодействие отдельных частиц сурьмы между собой, проявляющиеся в отталкивании частиц при движении друг относительно друга, хотя взаимодействие друг с другом при хранении отсутствует – устанавливается электростатическое равновесие. Наиболее интенсивно «эффект разлетания» проявляется при попытке механического измельчения частиц. Для отдельных частиц также характерно взаимодействие с полимерами и металлами и сохранение избыточного заряда длительное время.

Различие составов и структуры ядра и оболочки 3D сфероидальной структуры сурьмы приводит к различию свойств.

При исследовании методом СЭМ при увеличении изображения поверхности частиц сурьмы порядка 200 000x в режиме вторичных электронов обнаруживается локализованный зарядовый контраст, обычно возникающий вследствие накопления избыточного заряда диэлектриками (рис.4.21a). При увеличениях оптического диапазона повсеместно наблюдается истечение избыточного накопленного заряда

из локализованных областей поверхности частицы (рис.4.21б). Таким образом, пленка на поверхности частиц сурьмы уже не является полуметаллической, а проявляет диэлектрические свойства.

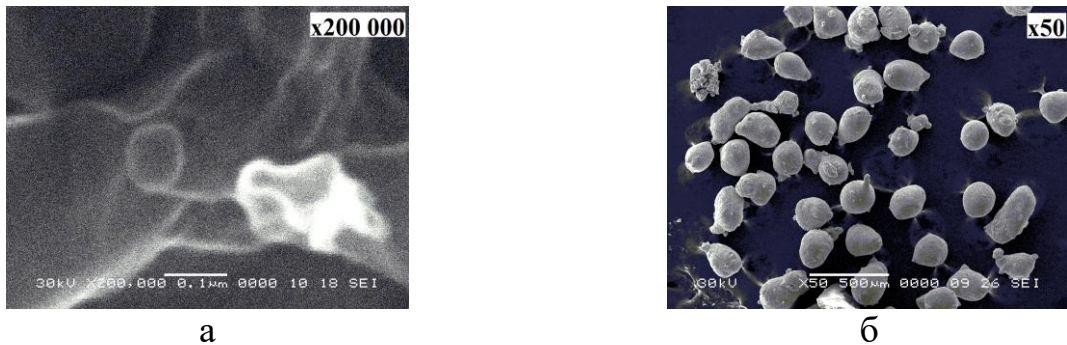
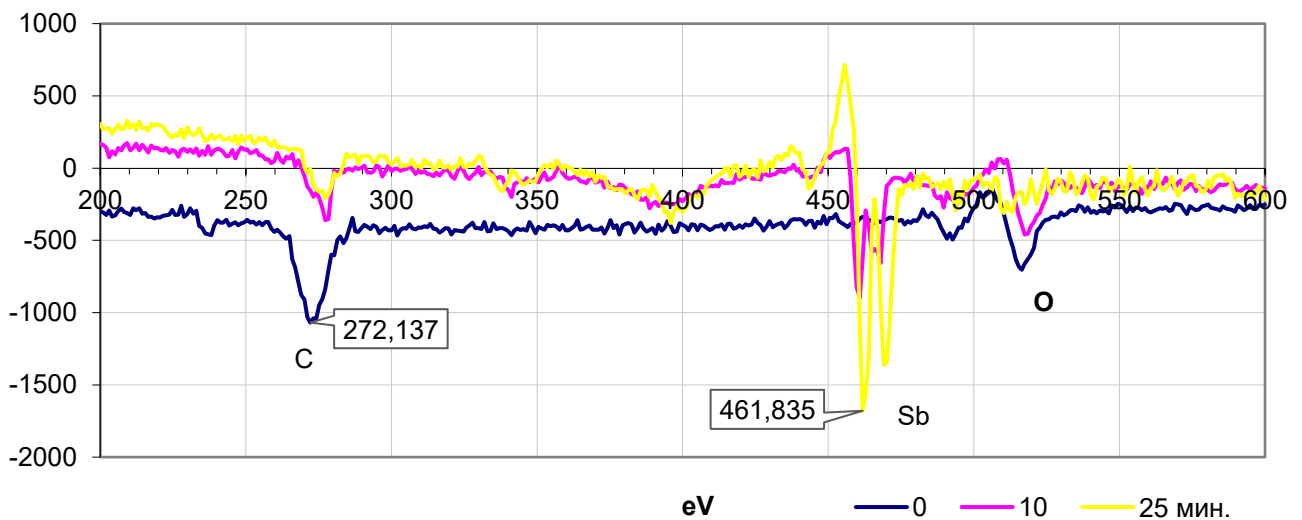


Рис.4.21. Иллюстрация накопления избыточного заряда фрагментом диэлектрической пленки на поверхности сфероидальной частицы Sb (справа внизу) (а); иллюстрация истечения накопленного заряда из локализованных областей поверхности частицы (б)

Иллюстрацией накопления избыточного заряда также является смещение пиков в ОЖЕ спектре на 10 эВ (рис.4.22).



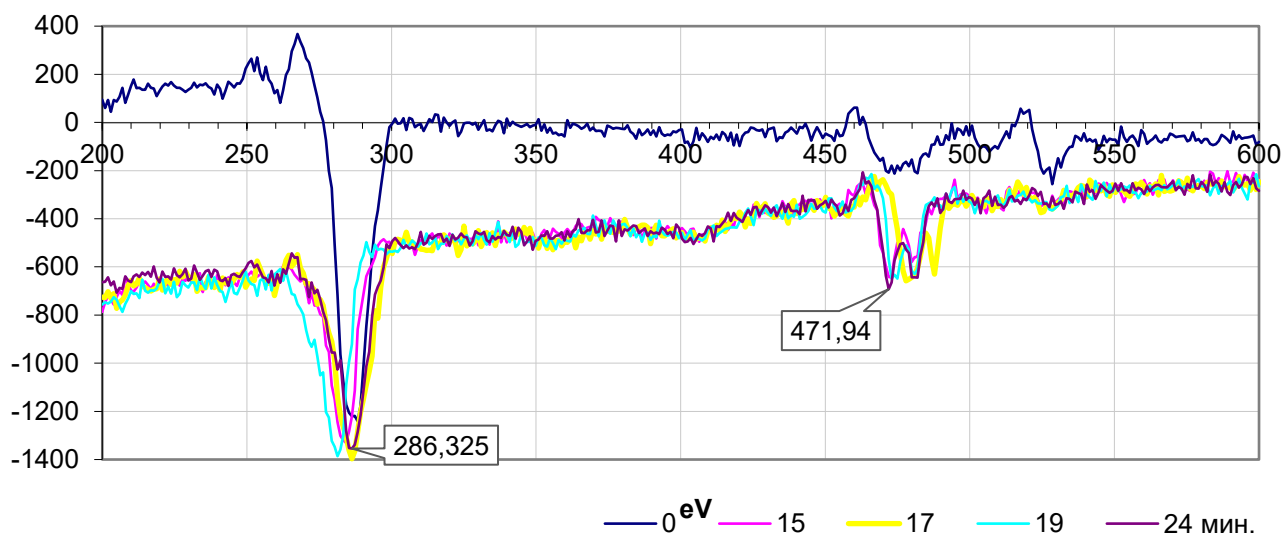


Рис.4.22. ОЖЕ спектры исходной кристаллической сурьмы и сфероидальных структур сурьмы

При исследовании поверхности сфероидальных частиц сурьмы методом АСМ подтверждены развитая морфология поверхности частицы и обнаруженные диэлектрические свойства. В режиме токов растекания при напряжении 1 В зафиксирована топологическая неоднородность проводимости, проявляющиеся в наличии совокупности проводящих и непроводящих областей (рис.4.23). Причем проводящих областей значительно меньше и они могут быть обусловлены упругими напряжениями в структуре или механическими повреждениями оболочки. Наличие тонкого диэлектрического поверхностного слоя частично объясняет визуально наблюдаемые электростатические эффекты.

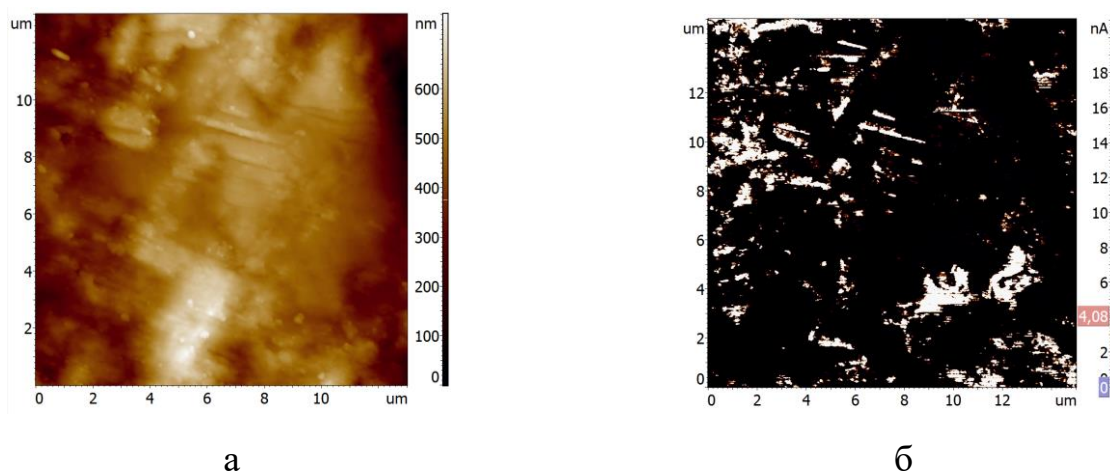


Рис.4.23. АСМ изображение рельефа поверхности (а) и токов растекания (б) сфероидальной частицы сурьмы [123]

При исследовании поверхности сфероидальных структур сурьмы в режиме моды Кельвина зафиксировано нетривиальное распределение поверхностного потенциала. На скане 5x5 мкм присутствуют области с потенциалом от 0 до 370 мВ не повторяющие рельеф поверхности (рис.4.24, 4.25).

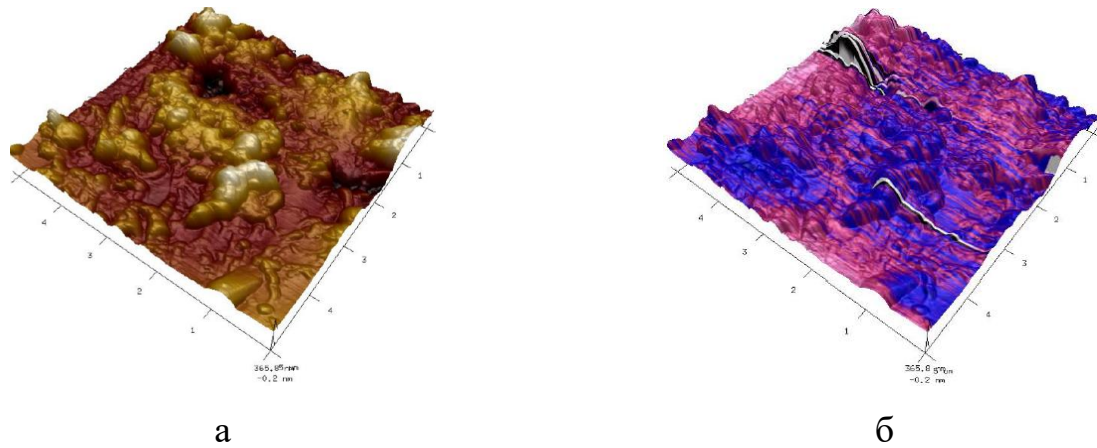


Рис.4.24. Трехмерное изображение рельефа поверхности сфероидальной структуры сурьмы фракции 0.355 мм (а); карта распределения поверхностного потенциала сфероидальной структуры сурьмы (б)

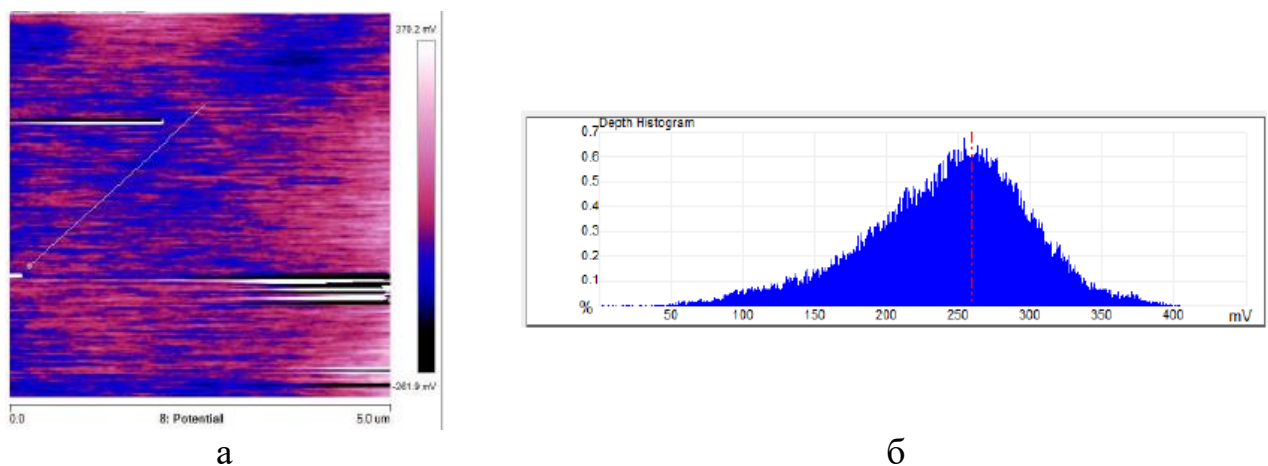


Рис.4.25. Распределение поверхностного потенциала сфероидальной структуры сурьмы (а) и гистограмма распределения по выделенной области (б)

Это свидетельствует о наличии на поверхности сфероидальной структуры сурьмы областей с разным значением работы выхода.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) проводящих областей поверхности сфероидальной структуры сурьмы имеет нелинейный симметричный характер (рис.4.26).

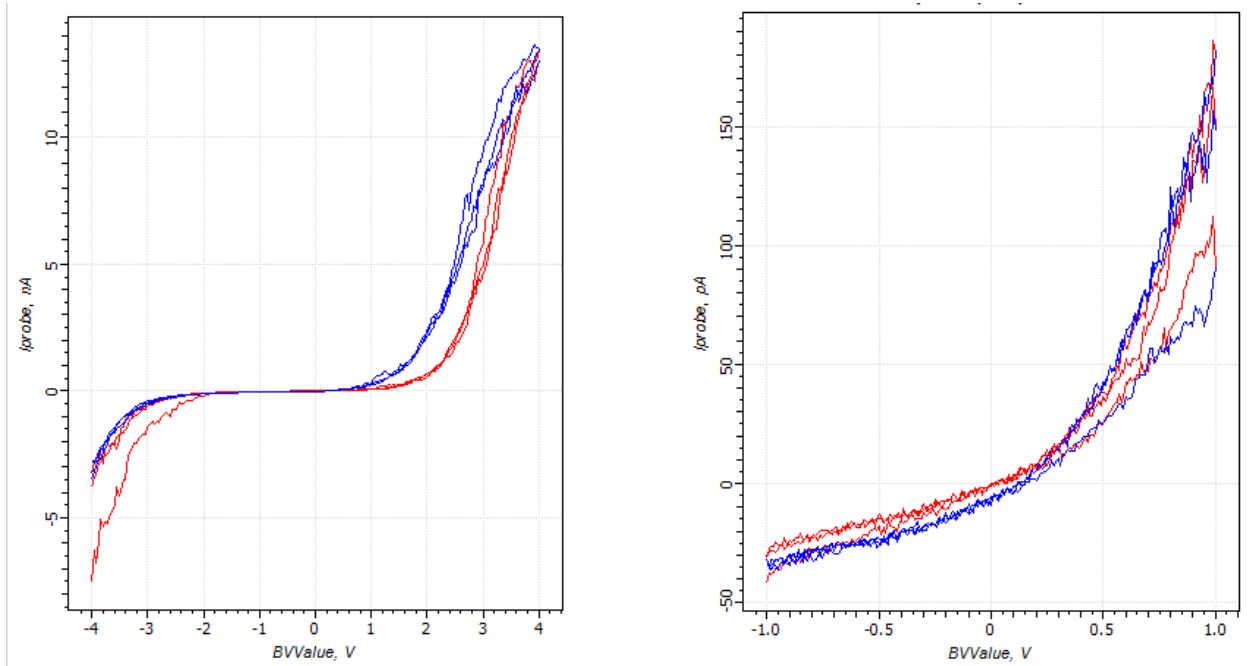


Рис.4.26. ВАХ проводящей области поверхности сфероидальной структуры сурьмы

При этом ВАХ одной сфероидальной структуры сурьмы также имеет нелинейный симметричный характер, но в отличие от ВАХ проводящей области поверхности, в окрестности 0 В присутствует гистерезис (рис.4.27).

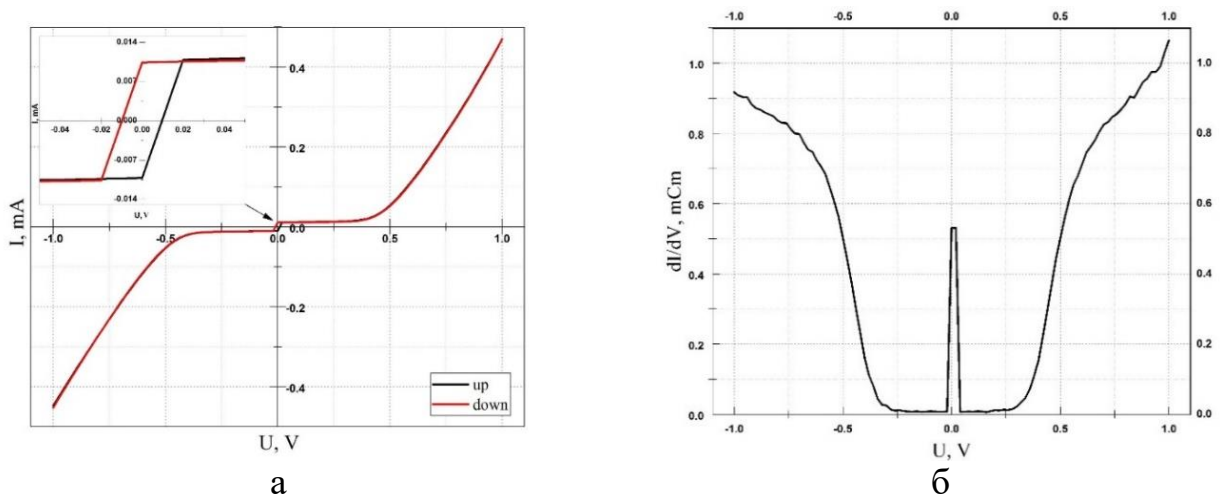


Рис. 4.27. ВАХ одной сфероидальной структуры сурьмы фракции 355 мкм (а); дифференциальная проводимость (б)

Сходный характер зависимости демонстрируют стандартные варисторы [127, 128], нелинейность ВАХ которых обусловлена наличием и свойствами границ зерен. Одной из основных характеристик варистора является коэффициент нелиней-

ности, составляющий для промышленных образцов величину от 2 и выше. Коэффициент нелинейности ВАХ одной сфероидальной структуры составляет величину порядка 2.1 при значениях токов 0.01 и 0.1 мА.

Основные результаты и выводы

1. Установлены режимы спонтанной кристаллизации расплава сурьмы, приводящие к формированию массива сфероидальных структур в интервале размеров 10^{-4} – 10^{-6} м без необходимости достижения критических переохлаждений расплава;
2. Методами СЭМ и спектроскопии КРС показано, что сфероидальные структуры сурьмы имеют структуру типа ядро-оболочка: ядро – кристаллический мультислойный материал, оболочка – деформированный 2D слой;
3. Методами СЭМ, КРС и квантово-химического моделирования показано, что слой на поверхности сфероидальных структур сурьмы необходимо рассматривать как композитную мультислойную структуру, состоящую из аморфизированных 2D аллотропов сурьмы и углерода;
4. Поверхностный слой, формирующий оболочку сфероидальной структуры сурьмы, морфологически демонстрирует деформированную «сморщенную» поверхность (эффект «мокрой скатерти»), характерную для графеновых листов, топологически неоднороден по толщине, сплошности и составу, что приводит к возникновению свойств отличных от ядра структуры;
5. Сфероидальная оболочечная структура на основе сурьмы с различными по морфологии и свойствам ядром и оболочкой приводит к появлению новых функциональных свойств: способности накапливать и сохранять избыточный заряд при комнатной температуре и нелинейной проводимости.

ГЛАВА 5. МОРФОЛОГИЯ И СТРОЕНИЕ СФЕРОИДАЛЬНЫХ СТРУКТУР АНТИМОНИДОВ ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ

5.1. Морфология и строение сфероидальных структур антимонидов индия и галлия

Для выяснения закономерностей формирования сфероидальных структур типа «ядро-оболочка» эксперимент проводился с расплавами антимонидов индия и галлия. При кристаллизации расплавов антимонидов индия и галлия в сходных с экспериментом с сурьмой условиях также происходит самопроизвольная грануляция с образованием массива несвязанных между собой сфероидальных частиц в диапазоне размеров 10^{-4} – 10^{-6} м. Исследование массивов сфероидальных частиц InSb и GaSb проводилось по методикам, применяемым в случае массива частиц сурьмы.

При исследовании сфероидальных структур InSb и GaSb методом СЭМ в диапазоне размеров 10^{-4} – 10^{-6} м выявлено, что наиболее характерной формой структур, как и в случае сурьмы, является эллипсоидальная (рис.5.1). С уменьшением размера структур отношение осей эллипсоида стремится к единице, и форма приобретает более сфероидальный вид.



Рис.5.1. Внешний вид сфероидальных структур InSb, x250, 20 кВ (а) и GaSb, x120, 20 кВ (б)

В отличие от сфероидальных структур сурьмы, при скалывании InSb и GaSb обнаруживается слоистая ступенчатая структура, характерной особенностью которой является овальная форма края скола с более плотной, чем у сурьмы, упаковкой слоев (рис.5.2).

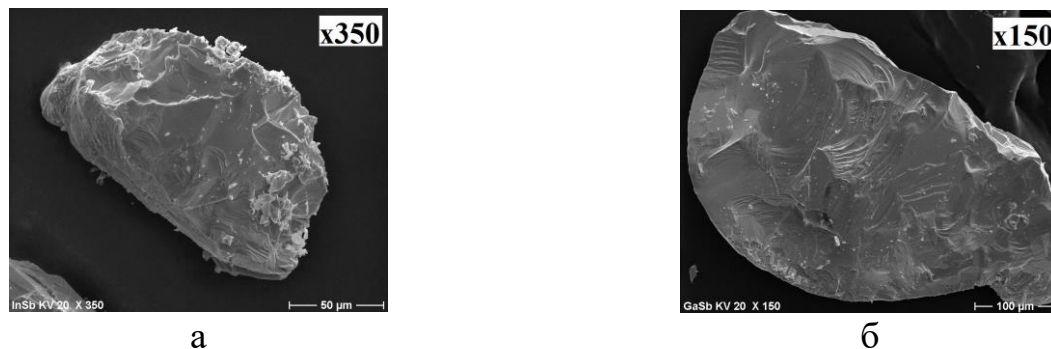


Рис.5.2. Морфология скола сфероидальных структур InSb, x350, 20 кВ (а) и GaSb, x150, 20 кВ (б)

Причем на сколе сфероидальной структуры антимолида галлия обнаружено сферическое образование размером порядка 50 мкм (рис.5.3).

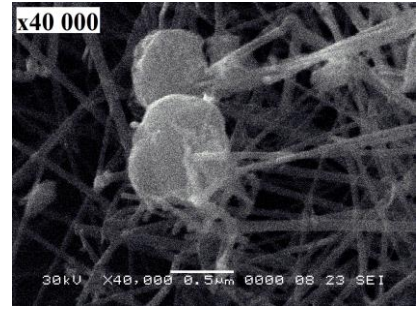


Рис.5.3. Сфероидальное образование на поверхности скола GaSb

При исследовании поверхности сфероидальных структур InSb и GaSb методом СЭМ также, как и в случае сурьмы, обнаруживается поверхностный слой, характерной особенностью которого является наличие скоплений нанонитей и сферических микро- и наноструктур (рис. 5.4, 5.5). Нанонити полупрозрачны для электронов и представляют собой клубкообразный неупорядоченный массив с диаметром нитей порядка 50 нм.

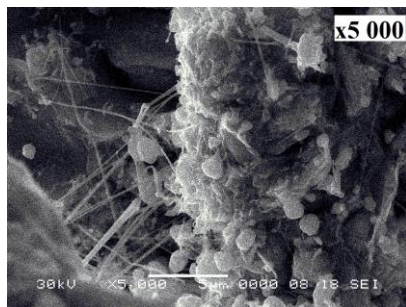


а

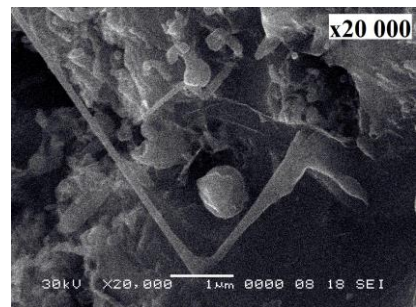


б

Рис.5.4. Нанонити, микро- и наносферы на поверхности сфероидальных структур InSb: а) x 5 000, 30 кВ; б) x 40 000, 30 кВ [108]



а



б

Рис.5.5. Нанонити, микро- и наносферы на поверхности сфероидальных структур GaSb: а) x 5 000, 30 кВ; б) x 20 000, 30 кВ

В результате дифракционных исследований обнаружено увеличение параметров и объема элементарной ячейки сфероидальных структур InSb размером $10 \cdot 10^{-4}$ м, а также уменьшение рентгенографической плотности (рис.5.6, табл.5.1).

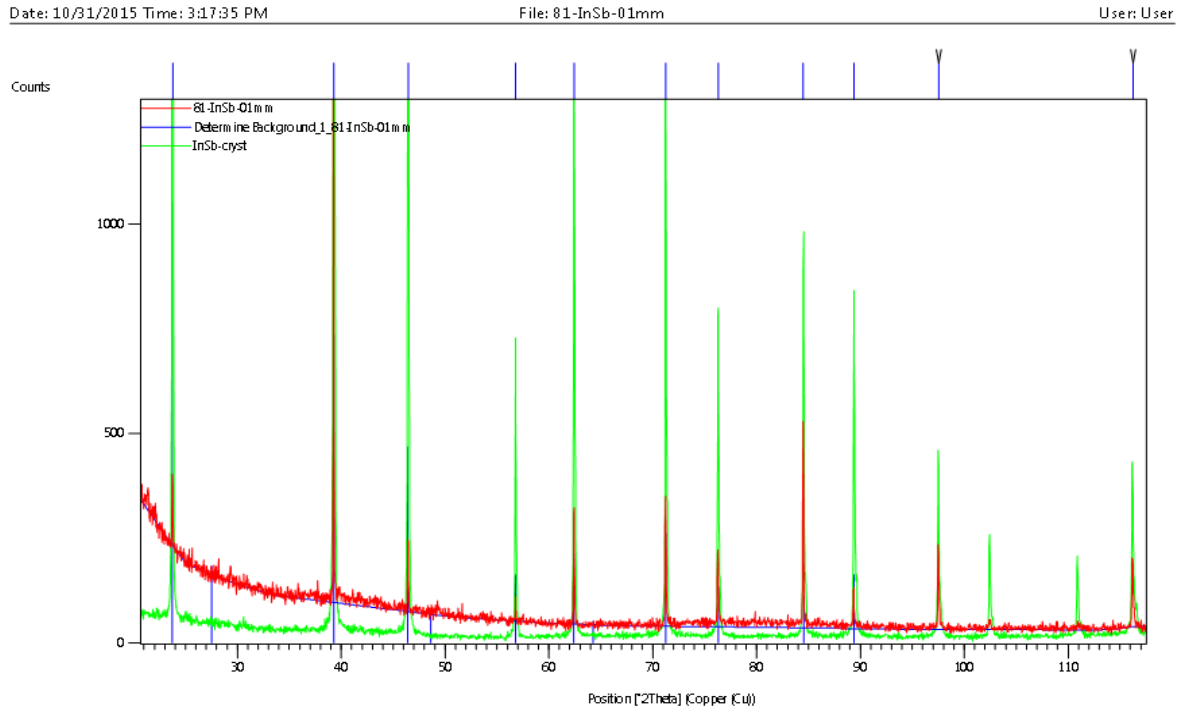


Рис.5.6. Дифрактограммы исходного антимонида индия и структур размером 10^{-4} м [108]

Таблица 5.1. Параметры элементарной ячейки исходного материала и сферои-
дальных структур InSb размером 10^{-4} м [108]

Параметр кристаллической решетки	InSb крист.	InSb $10 \cdot 10^{-4}$ м	Δ
a, Å	6.47768	6.4788	0.00112
b, Å	6.47768	6.4788	0.00112
c, Å	6.47768	6.4788	0.00112
V, Å ³	271.8057	271.9443	0.1386
Плотность, г/см ³	5.7803	5.7773	0.003

Таким образом, наблюдаемое изменение объема элементарной ячейки рассматривается как свидетельство межслоевого расслоения ядра структуры.

5.2. Спектроскопия КРС сфероидальных структур антимида индия

В КРС спектрах поверхности сфероидальных структур антимида индия также, как и в случае сурьмы, наблюдается появление высокочастотных особенностей в диапазоне $1300 - 1600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5.7). При увеличении мощности возбуждающего излучения до 20 мВт интенсивность высокочастотных мод падает и появляется ряд низкочастотных, свидетельствующих о нагреве и окислении поверхности структуры (рис. 5.8).

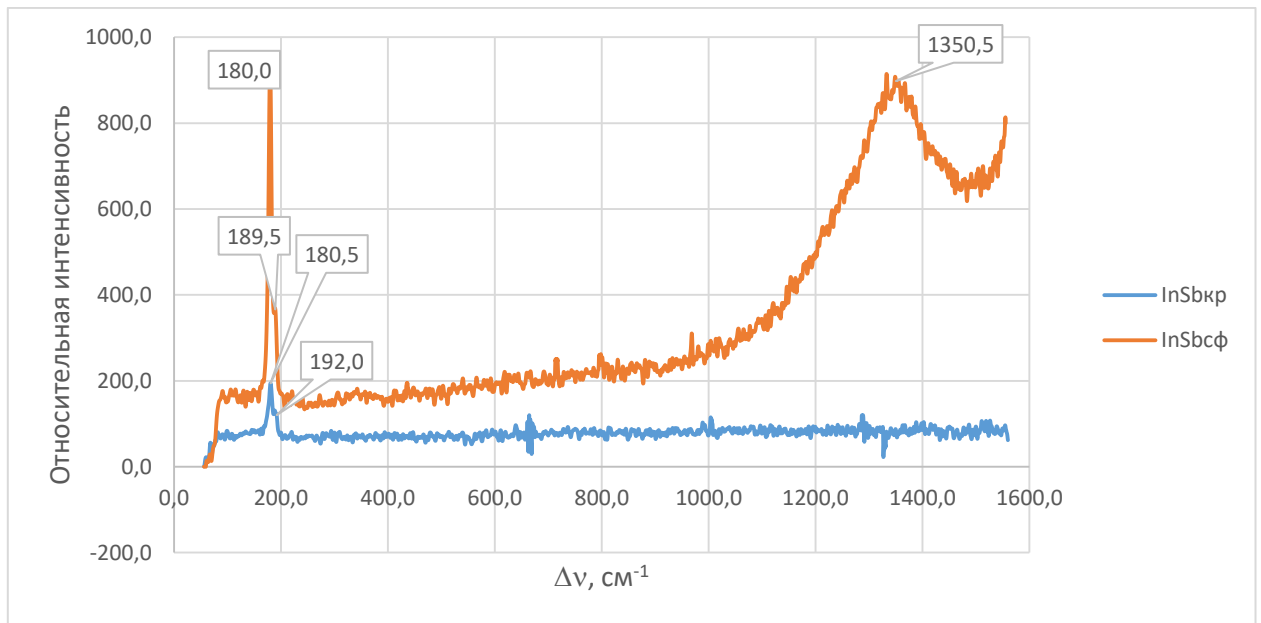


Рис.5.7. Спектры КР поверхности сфероидальной структуры InSb в сравнении с кристаллическим материалом, длина волны возбуждающего излучения 532 нм, мощность 0.2 мВт

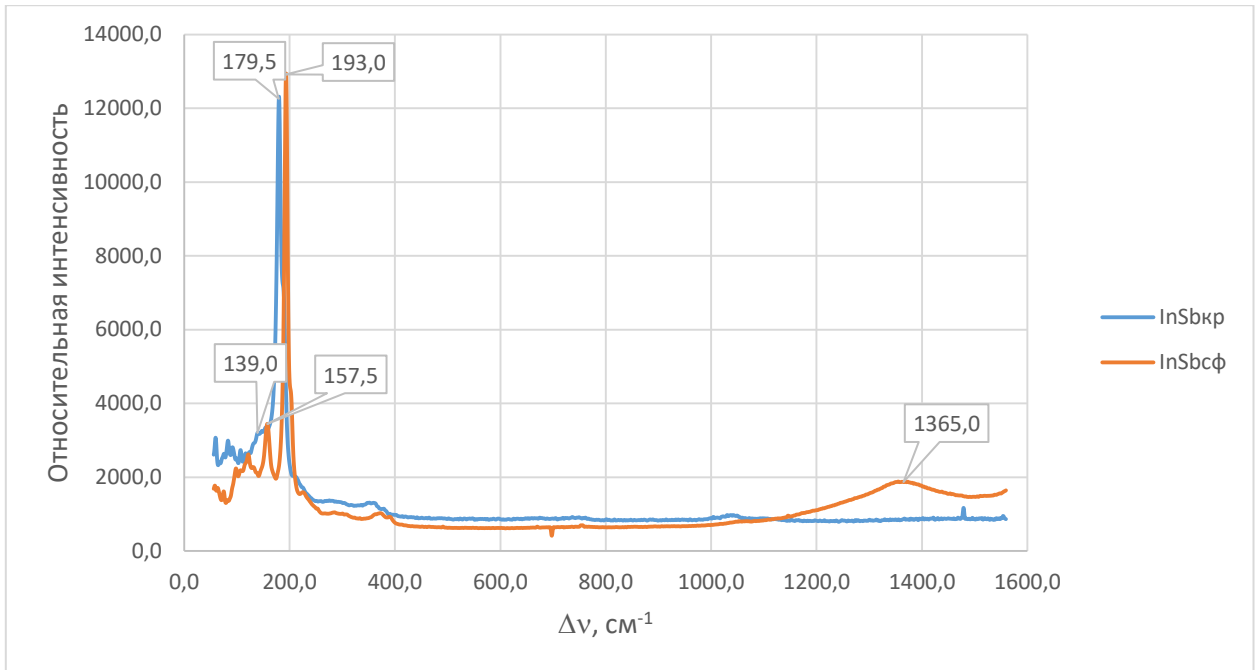


Рис.5.8. Спектры КР поверхности сфероидальной структуры InSb в сравнении с кристаллическим материалом, длина волны возбуждающего излучения 532 нм, мощность 20 мВт [108]

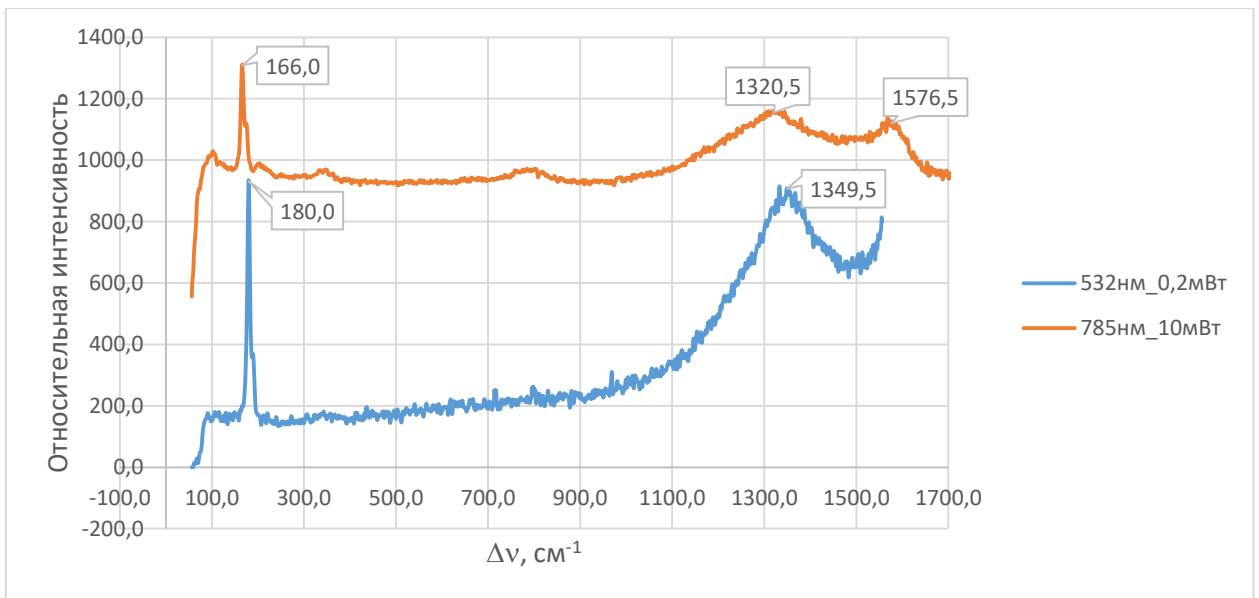


Рис.5.9. Спектры КР поверхности сфероидальной структуры InSb, длина волны возбуждающего излучения 532 и 785 нм, мощность 0.2 и 10 мВт

Основные результаты и выводы

1. Установлены режимы спонтанной кристаллизации расплавов антимонидов индия и галлия, приводящие к формированию массива сфероидальных структур в интервале размеров $10^{-4} - 10^{-6}$ м без необходимости достижения критических переохлаждений расплава;
2. Методами СЭМ и спектроскопии КРС показано, что сфероидальные структуры антимонидов индия и галлия имеют структуру типа ядро-оболочка: ядро – кристаллический мультислойный материал, оболочка – деформированный 2D слой;
3. Характерной особенностью поверхностного слоя сфероидальных структур антимонидов индия и галлия является наличие скоплений нанонитей диаметром ~ 50 нм и сферических микро- и наноструктур;
4. Образование сфероидальных оболочечных структур является общим свойством слоистых прекурсоров, обладающих зарядовой мультиплетностью, что подтверждается при кристаллизации антимонидов индия и галлия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. При квантово-химическом моделировании электронной структуры 2D аллотропов сурьмы обнаружено уменьшение межслоевого взаимодействия внешних бислоев и наличие эффективного заряда на их гранях различного по величине в зависимости от числа слоев в структуре. Зарядовая мультиплетность мультислоев сурьмы обуславливает многообразие структур и методов их получения;
2. Наличие мультиплетности заряда приводит к возникновению длинновременных (~ 5 часов) нелинейных гидродинамических эффектов в коллоидном растворе изопропонол/сурьма: образование вихрей в объеме раствора и колебательное изменение прозрачности раствора;
3. Установлены механизмы формирования планарных 2D структур и композитов на их основе из коллоидных растворов: самосборка структуры происходит в жидкой среде за счет электростатического взаимодействия строительных блоков – мультислоев сурьмы;
4. Расслоение индифферентного материала - графита не сопровождается нелинейными эффектами и приводит к формированию полиморфных композитов. При наличии в коллоидном растворе индифферентных и заряженных 2D аллотропов слоистых прекурсоров происходит формирование многослойных планарных композитов;
5. Установлены режимы спонтанной кристаллизации расплавов сурьмы, антимонидов индия и галлия, приводящие к формированию массива сфероидальных структур в интервале размеров $10^{-4} - 10^{-6}$ м;
6. Методами СЭМ и спектроскопии КРС показано, что сфероидальные структуры сурьмы, антимонидов индия и галлия имеют структуру типа ядро-оболочка: ядро – кристаллический мультислойный материал, оболочка – деформированный 2D слой;
7. Поверхностный слой, формирующий оболочку сфероидальной структуры сурьмы, морфологически демонстрирует деформированную «сморщенную»

поверхность (эффект «мокрой скатерти»), характерную для графеновых листов, топологически неоднороден по толщине, сплошности и составу, что приводит к возникновению свойств отличных от ядра структуры;

8. Сфероидальная оболочечная структура на основе сурьмы с различными по морфологии и свойствам ядром и оболочкой приводит к появлению новых функциональных свойств: способности накапливать и сохранять избыточный заряд при комнатной температуре и нелинейной проводимости;

9. Образование сфероидальных оболочечных структур является общим свойством слоистых прекурсоров, обладающих зарядовой мультиплетностью, что подтверждается при кристаллизации антимолидов индия и галлия.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

L_a – средний диаметр графитовых кристаллитов;

L_c – средняя высота графитовых кристаллита;

d_{002} – среднее расстояние между слоями в графитовом кристаллите;

A_{1g} – полносимметричная мода колебаний сурьмы в спектроскопии комбинационного рассеяния света;

E_g – дважды вырожденная мода колебаний сурьмы в спектроскопии комбинационного рассеяния света;

КРС – комбинационное рассеяние света;

DFT – теория функционала электронной плотности;

ΔE_b – изменение энергии объемного состояния из-за квантового ограничения;

ΔE_s – расщепление волновых функций поверхностных состояний в тонких пленках;

N_{Sb} – количество сфероидальных структур сурьмы заданной фракции на подложке при проведении оптической микроскопии;

N – количество видимых областей с плотным заполнением подложки сфероидальными структурами сурьмы при проведении оптической микроскопии;

$S_{\text{вид.об.}}$ – площади видимой области при проведении оптической микроскопии;

$S_{\text{сечSb}}$ – площадь, занимаемая сфероидальной структурой сурьмы на подложке при проведении оптической микроскопии;

R_{KO} – максимальная длина пробега электрона первичного электронного пучка в твердом теле по Канае и Окае при проведении сканирующей электронной микроскопии;

ВЭ – вторичные электроны;

ρ – вероятность вылета вторичного электрона из твердого тела при проведении сканирующей электронной микроскопии;

КВЭ – коэффициент вторичной электронной эмиссии;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

КРП – контактная разность потенциалов;

ВАХ – вольт-амперная характеристика;

E_b – приведенная межслоевая энергия связи.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang P. Topological and electronic transitions in a Sb(111) nanofilm: The interplay between quantum confinement and surface effect / P. Zhang, Z. Liu, W. Duan, F. Liu, J. Wu // *PHYSICAL REVIEW B*. – 2012. – V.85. – 201410(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.201410.
2. Uzengi Akturk O. Single-layer crystalline phases of antimony: Antimonenes / O. Uzengi Akturk, V. Ongun Ozcelik, S. Ciraci. // *PHYSICAL REVIEW B*. – 2015. – V.91. – 235446. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.235446.
3. Huo C. Few-Layer Antimonene: Large Yield Synthesis, Exact Atomical Structure, and Outstanding Optical Limiting / C. Huo, X. Sun, Z. Yan, X. Song, S. Zhang, Z. Xie, J.-Z. Liu, J. Ji, L. Jiang, S. Zhou, H. Zeng. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V.139, Is.9. – P.3568–3568. DOI:10.1021/jacs.6b08698.
4. Zhao M. Strain-driven band inversion and topological aspects in Antimonene/ M. Zhao, X. Zhang, L. Li // *Scientific Reports*. – 2015. – 5:16108. DOI: 10.1038/srep16108.
5. Мошников В. А. Наночастицы, наносистемы и их применение. Часть II. Углеродные и родственные слоистые материалы для современной наноэлектроники: Учеб.пособие / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой // Уфа: Аэтерна. – 2016. – 330 с.
6. Беленков Е.А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский // Екатеринбург: УрО РАН. – 2008. –169 с.
7. Pawlyta M. Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: spectral analysis and structural information / M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, S. Duber // *Carbon*. – 2015. – V.84. – P.479–490. DOI 10.1016/j.carbon.2014.12.030.
8. Bokobza L. Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites / L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi // *Journal of Carbon Research*. – 2015. – V.1, Is.1. – P.77-94. DOI:10.3390/c1010077.

9. Beams R. Raman characterization of defects and dopants in graphene / R. Beams, L. G. Cançado, L. Novotny // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2015. – V.27. – 083002. DOI:10.1088/0953-8984/27/8/083002.
10. Cançado L. G. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy / L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V.88. – 163106. DOI: 10.1063/1.2196057.
11. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.М. Нахмансон // Новосибирск: Наука. – 1986. – 200 с.
12. Новоселов К.С. Графен: материал Флатландии / К.С. Новоселов // *УФН.* – 2011. – V.181. – P.1299–1311. DOI: 10.3367/UFNr.0181.201112f.1299.
13. Гейм А.К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену / А.К. Гейм // *УФН.* – 2011. – V.181. – P.1284–1298. DOI: 10.3367/UFNr.0181.201112e.1284.
14. Елецкий А.В. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков // *УФН.* – 2011. – V.181. – P. 233–268. DOI: 10.3367/UFNr.0181.201103a.0233.
15. Neto A.H.C. The Electronic Properties of Graphene / A.H.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim // *Rev. Mod. Phys.* – 2009. – V.81, No.1. – P.109-162. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
16. Bolotin K.I. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene / K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer // *Solid State Commun.* – 2008. – V.146, No.9-10. – P.351-355.
17. Du X. Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene / X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V.3, No.8. – P.491-495.
18. Hirai H. Electron mobility calculation for graphene on substrates / H. Hirai, H. Tsuchiya, Y. Kamakura, N. Mori, M. Ogawa // *Journal of Applied Physics.* – 2014. – V.116. – 083703. DOI: 10.1063/1.4893650.
19. Ooi N. Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride / N. Ooi, A. Rairkar, L. Lindsley, J.B. Adams // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V.18. – P.97–115. DOI: 10.1088/0953-8984/18/1/007.

20. Fujimoto Y. Electronic structures of hexagonal boron-nitride monolayer: strain-induced effects / Y. Fujimoto, T. Koretsune, S. Saito // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2014. – V.122, Is.5. –P.346-348.
21. Cassabois G. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor / G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil // *Nature Photonics*. – 2016. – V.10. –P. 262–266. DOI:10.1038/nphoton.2015.277.
22. Sofo J.O. Graphane: a two-dimensional hydrocarbon / J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber // *Phys. Rev. B*. – 2007. – V.75. –153401. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.153401.
23. Nejati H. Electron energy loss spectrum of graphane from first-principles calculations / H. Nejati, M. Dadsetani // *Micron*. – 2014. – V.67. – P.30–36. DOI: 10.1016/j.micron.2014.06.003.
24. Einollahzadeh H. Studying the electronic and phononic structure of pentagraphane /H. Einollahzadeh, S.M. Fazeli, R.S. Dariani // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2016. – V.17, Is.1. – P.610–617. DOI: 10.1080/14686996.2016.1219970.
25. Feng W. Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications / W. Feng, P. Long, Y. Feng, Y. Li // *Advanced Science*. – 2016. – V.3, Is.7. – 1500413. DOI: 10.1002/advs.201500413.
26. Castro E.V. Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect / E.V. Castro, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, N.M.R. Peres, J.M.B. Lopes dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A.K. Geim, A.H. Castro Neto // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V.99. – 216802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.216802.
27. Park C. Electronic Properties of Bilayer Graphene Strongly Coupled to Interlayer Stacking and an External Electric Field / C. Park, J. Ryou, S. Hong, B.G. Sumpter, G. Kim, M. Yoon // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V.115. – 015502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.015502.
28. Kishimoto K. Fermi-level pinning of bilayer graphene with defects under an external electric field / K. Kishimoto, S. Okada // *Appl. Phys. Lett.* – 2017. – V.110. – 011601. DOI: 10.1063/1.4973426.

29. Lonkar S.P. Recent Advances in Chemical Modifications of Graphene / S.P. Lonkar, Y.S. Deshmukh, A.A. Abdala // *Nano Res.* – 2015. – V.8, Is.4. – P.1039–1074. DOI: 10.1007/s12274-014-0622-9.
30. Zhang L. Janus graphene from asymmetric two-dimensional chemistry / L. Zhang, J. Yu, M. Yang, Q. Xie, H. Peng, Z. Liu // *Nature Communications.* – 2013. – V.4. – 1443. DOI:10.1038/ncomms2464.
31. Georgakilas V. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications / V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim // *Chem. Rev.* – 2012. – V.112, Is.11. – P. 6156–6214. DOI: 10.1021/cr3000412.
32. Gui G. Band structure engineering of graphene by strain: First-principles calculations / G. Gui, J. Li, J. Zhong // *PHYSICAL REVIEW B.* – 2008. – V.78. – 075435. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.075435.
33. Si C. Strain engineering of graphene: a review / C. Si, Z. Suna, F. Liu // *Nanoscale.* – 2016. – V.8. – 3207. DOI: 10.1039/c5nr07755a.
34. Chen P.-Y. Multiscale Graphene Topographies Programmed by Sequential Mechanical Deformation / P.-Y. Chen, J. Sodhi, Y. Qiu, T.M. Valentin, R.S. Steinberg, Z. Wang, R.H. Hurt, I.Y. Wong // *Advanced Materials.* – 2016. – V.28, Is.18. – P. 3564–3571. DOI: 10.1002/adma.201506194.
35. Schaibley J.R. Valleytronics in 2D materials / J.R. Schaibley, H.Yu, G. Clark, P. Rivera, J.S. Ross, K.L. Seyler, W. Yao, X. Xu // *Nature Reviews Materials.* – 2016. – V.1. – 16055. DOI:10.1038/natrevmats.2016.55.
36. Evlashin S. Controllable Laser Reduction of Graphene Oxide Films for Photoelectronic Applications /S. Evlashin, P. Dyakonov, R. Khmel'nitsky, S. Dagesyan, A. Klovov, A. Sharkov, P. Timashev, S. Minaeva, K. Maslakov, S. Svyakhovskiy, N. Suetin // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V.8, Is.42. –P. 28880–28887. DOI: 10.1021/acsami.6b10145.
37. Gu T. Regenerative oscillation and four-wave mixing in graphene optoelectronics /T. Gu, N. Petrone, J.F. McMillan, A. van der Zande, M. Yu, G.Q. Lo, D.L.

Kwong, J. Hone, C.W. Wong // *Nature Photonics*. – 2012. – V.6. – P. 554–559. DOI:10.1038/nphoton.2012.147.

38. Kamal C. Arsenene: Two-dimensional buckled and puckered honeycomb arsenic systems / C. Kamal, M. Ezawa // *Phys. Rev. B*. – 2015. – V.91. – 085423. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.085423.

39. Xu W. Electronic and Optical Properties of Arsenene Under Uniaxial Strain / W. Xu, P. Lu, L. Wu, C. Yang, Y. Song, P. Guan, L. Han, S. Wang // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 2017. – V.23, NO.1. – 9000305. DOI: 10.1109/JSTQE.2016.2593106.

40. Carvalho A. Phosphorene: from theory to applications / A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A.S. Rodin, H. Su, A.H. Castro Neto // *Nature Reviews Materials*. – 2016. – V.1. – 16061. DOI:10.1038/natrevmats.2016.61.

41. Castellanos-Gomez A. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus / A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J.O. Island, K.L. Narasimha-Acharya, S.I. Blanter, D.J. Groenendijk, M. Buscema, G.A. Steele, J.V. Alvarez, H.W. Zandbergen, J.J. Palacios, H.S.J. van der Zant // *2D Materials*. – 2014. – V.1. – 025001. DOI:10.1088/2053-1583/1/2/025001.

42. Bagheri S. Phosphorene: A new competitor for graphene / S. Bagheri, N. Mansouri, E. Aghaie // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V.41, Is.7. – P.4085–4095. DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.01.034.

43. Ахметов Н.С. *Общая и неорганическая химия* / Н.С. Ахметов // М.: высшая школа, изд. Центр «Академия». – 2001. – 743 с.

44. Эмсли Дж. *Элементы* / Дж. Эмсли // М.: Мир. – 1993. – 258 с.

45. Iwasaki H. Structural Systematics of the High-Pressure Phases of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth / H. Iwasaki, T. Kikegawa // *Acta Cryst.* – 1997. – B53. – P.353-357. DOI 10.1107/S0108768196015479.

46. Degtyareva O. Crystal structure of simple metals at high pressures / O. Degtyareva // *High Pressure Research*. – 2010. – V.30, No.3, P.343–371. DOI: 10.1080/08957959.2010.508877.

47. Katzke H. Displacive mechanisms and order-parameter symmetries for the A7-incommensurate-bcc sequences of high-pressure reconstructive phase transitions in Group Va elements / H. Katzke, P. Tolédano // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V.77. – 024109.
48. McMahon M.I. High-pressure structures and phase transformations in elemental metals / M.I. McMahon, R.J. Nelmes // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – V.35. – P.943-963. DOI: 10.1039/B517777B.
49. Евдокимова В.В. Некоторые закономерности фазовых Р-Т диаграмм и полиморфные превращения элементов при высоких давлениях / В.В. Евдокимова // *УФН.* – 1966. – Т.88, В.1. – С.93-123.
50. Кузьмичева Г.М. Кристаллохимические закономерности в Периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Простые вещества / Г.М. Кузьмичева // М.: МИТХТ. – 2000. – 37 с.
51. Богдан Т. В. Кристаллические структуры простых веществ-неметаллов/ Т.В. Богдан // Типография филиала МГУ им. М.В.Ломоносова в г. Баку. – 2015. – 31 с.
52. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура / А. Уббелоде // М.: Мир. – 1969 . – 420 с.
53. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и металловедение / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский // М.: Metallurgia. – 1973. – 497 с.
54. Ащеулов А.А. Особенности химической связи сурьмы. Технологические аспекты / А.А. Ащеулов, О.Н. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Билинский-Слотыло // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2011. – №4. – С.39-42
55. Мисочко О.В. Зависимость амплитуды когерентных фононов сурьмы от длительности возбуждающего лазерного импульса / О.В. Мисочко // *ЖЭТФ.* – 2016. – Т.150, Вып.2 (8). – С. 337–349. DOI: 10.7868/S0044451016080149.
56. Shima T. Refractive indices change at 633 nm of antimony thin films prepared by heliconwaveplasma sputtering method / T. Shima, J. Kim, J. Tominaga, N. Atoda // *Journal of Vacuum Science and Technology A.* – 2001. – V.19, Is.3 – P. 826-829. DOI: 10.1116/1.1368841.

57. Hashimoto M. Effect of Substrate Temperature on Crystallization of Amorphous Antimony Film / M. Hashimoto, T. Niizeki, K. Kambe // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1980. – V.19, No.1. – P.21-23. DOI: 10.1143/JJAP.19.21.
58. Kaiser N. Influence of the amorphous state on the structure of crystalline antimony films / N. Kaiser, H. Muller, Ch. Gloede // *Thin Solid Films*. – 1981. – V.85. – P.293-296.
59. Hoareau A. Study of the crystallization of antimony thin films by transmission electron microscopy observations and electrical measurements / A. Hoareau, J.X. Hu, P. Jensen, P. Melinon, M. Treilleux, B. Cabaud // *Thin Solid Films*. – 1992. – V.209, Is.2. –P.161-164.
60. Hallr T.W. Photoelectric Properties of Amorphous and Crystalline Films of Antimony / T.W. Hallr, M. Eastmen, C.H.B. Mee // *Phys. Stat. Sol. A*. – 1970. – V.2, Is.2.– P.327-334.
61. Кузьменко В.М. Переход металл-полупроводник по толщине аморфного слоя Sb / В.М. Кузьменко, А.Н. Владычкин, Ю.В. Навозенко // *Письма в ЖЭТФ*. – 1993. – Т.57, Вып.10. – С. 638 - 640.
62. Lannin J.S. Vibrational properties of amorphous arsenic and antimony / J.S. Lannin // *AIP Conference Proceedings*. – 1976. – V.31. – P.123-129. DOI: 10.1063/1.30740.
63. Liang N.T. Surface effects on Raman scattering from Sb deposited on Ag-island films / N.T. Liang, T.T. Chen, H. Chang, Y.C. Chou, S.-Y. Wang // *Optics Letters*. – 1983. – V.8, Is.7. – P.374-376. DOI 10.1364/OL.8.000374.
64. Войт Е.И. Исследование оксида сурьмы (III) методами колебательной спектроскопии и квантовой химии / Е.И. Войт, А.Е. Панасенко, Л.А. Земнухова // *Журнал структурной химии*. – 2009. – Т.50, №1. – С. 66-72.
65. Kamal C. Arsenene: Two-dimensional buckled and puckered honeycomb arsenic systems / C. Kamal, M. Ezawa // *Phys. Rev. B*. – 2015. – V.91. – 085423. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.085423.
66. Xu Y. First-principle calculations of phononic, electronic and optical properties of monolayer arsenene and antimonene allotropes/ Y. Xu, B. Peng, H. Zhang, H.

Shao, R. Zhang, H. Lu, D.W. Zhang, H. Zhu // arXiv:1604.03422v1 [cond-mat.mtrl-sci]. – 2016.

67. Xu Y. First-principle calculations of optical properties of monolayer arsenene and antimonene allotropes / Y. Xu, B. Peng, H. Zhang, H. Shao, R. Zhang, H. Zhu // *Ann. Phys. (Berlin)*. – 2017. – V.529, Is.4. – 1600152. DOI: 10.1002/andp.201600152.

68. Bian G. Passage from Spin-Polarized Surface States to Unpolarized Quantum Well States in Topologically Nontrivial Sb Films / G. Bian, T. Miller, T.-C. Chiang // *Physical Review Letters PRL*. – 2011. – V.107. – 036802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.036802.

69. Kim S.H. Topological phase transition and quantum spin Hall edge states of antimony few layers / S.H. Kim, K.-H. Jin, J. Park, J.S. Kim, S.-H. Jhi, H.W. Yeom // *Scientific Reports*. – 2016. – V.6. – 33193. DOI: 10.1038/srep33193.

70. Yao G. Evolution of Topological Surface States in Antimony Ultra-Thin Films / G. Yao, Z. Luo, F. Pan, W. Xu, Y.P. Feng, X.-S. Wang // *Scientific Reports*. – 2013. – V.3. – 2010. DOI: 10.1038/srep02010.

71. Zhang S. Atomically Thin Arsenene and Antimonene: Semimetal–Semiconductor and Indirect–Direct Band-Gap Transitions / S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen, H. Zeng // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V.54. – P.1 – 5. DOI: 10.1002/anie.201411246.

72. Liang J. Effects of biaxial strain on the electronic structures and band topologies of group-V elemental monolayers / J. Liang, L. Cheng, J. Zhang, H. Liu // arXiv:1502.01610. – 2015.

73. Nie Y. Strain induced topological phase transitions in monolayer honeycomb structures of group-V binary compounds / Y. Nie, M. Rahman, D.Wang, C. Wang, G. Guo // *Scientific Reports*. – 2015. – V.5. – 17980. DOI: 10.1038/srep17980.

74. Zhang S. Semiconductor-topological insulator transition of two-dimensional SbAs induced by biaxial tensile strain / S. Zhang, M. Xie, B. Cai, H. Zhang, Y. Ma, Z. Chen, Z. Zhu, Z. Hu, H. Zeng // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93. – 245303. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.245303.

75. Jin K.-H. Quantum anomalous Hall and quantum spin-Hall phases in flattened Bi and Sb bilayers / K.-H. Jin, S.-H. Jhi // *Scientific Reports*. – 2015. – V.5. – 8426. DOI: 10.1038/srep08426.
76. Qian J. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries / J. Qian, Y. Chen, L. Wu, Y. Cao, X. Ai, H. Yang // *Chem. Commun.* – 2012. – V.48. – P.7070-7072. DOI: 10.1039/C2CC32730A.
77. Nithya C. rGO/nano Sb composite: a high performance anode material for Na⁺ ion batteries and evidence for the formation of nanoribbons from the nano rGO sheet during galvanostatic cycling / C. Nithya, S. Gopukumar // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – V.2. – P.10516-10525. DOI:10.1039/C4TA01324G.
78. Zhu Y. Electrospun Sb/C Fibers for a Stable and Fast Sodium-Ion Battery Anode / Y. Zhu, X. Han, Y. Xu, Y. Liu, S. Zheng, K. Xu, L. Hu, C. Wang // *ACS Nano*. – 2013. – V.7, Is.7. – P.6378–6386. DOI: 10.1021/nn4025674.
79. Wu L. Sb–C nanofibers with long cycle life as an anode material for high-performance sodium-ion batteries / L. Wu, X. Hu, J. Qian, F. Pei, F. Wu, R. Mao, X. Ai, H. Yang, Y. Cao // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V.7. – P.323-328. DOI: 10.1039/C3EE42944J.
80. Zhou X. Sb nanoparticles decorated N-rich carbon nanosheets as anode materials for sodium ion batteries with superior rate capability and long cycling stability / X. Zhou, Y. Zhong, M. Yang, M. Hu, J. Wei, Z. Zhou // *Chem. Commun.* – 2014. – 50. – P.12888-12891. DOI: 10.1039/C4CC05989A.
81. Hou H. Sodium/Lithium Storage Behavior of Antimony Hollow Nanospheres for Rechargeable Batteries / H. Hou, M. Jing, Y. Yang, Y. Zhu, L. Fang, W. Song, C. Pan, X. Yang, X. Ji // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – V.6, Is.18. – P.16189–16196. DOI: 10.1021/am504310k.
82. He M. Monodisperse Antimony Nanocrystals for High-Rate Li-ion and Na-ion Battery Anodes: Nano versus Bulk / M. He, K. Kravchyk, M. Walter, M.V. Kovalenko // *Nano Lett.* – 2014. – V.14, Is.3. – P.1255–1262. DOI: 10.1021/nl404165c.

83. Zhou X. Wet milled synthesis of an Sb/MWCNT nanocomposite for improved sodium storage / X. Zhou, Z. Dai, J. Bao, Y.-G. Guo // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V.1. – P.13727-13731. DOI: 10.1039/C3TA13438E.
84. Luo W. Facile synthesis of one-dimensional peapod-like Sb@C submicron-structures / W. Luo, S. Lorget, B. Wang, C. Bommier, X. Ji // *Chem. Commun.* – 2014. – V.50. – P.5435-5437. DOI: 10.1039/C4CC01326C.
85. Luo W. Antimony nanoparticles anchored in three-dimensional carbon network as promising sodium-ion battery anode / W. Luo, P. Zhang, X. Wang, Q. Li, Y. Dong, J. Hua, L. Zhou, L. Mai // *Journal of Power Sources.* – 2016. – V.304. – 340e345. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.047.
86. Wan F. In-situ-binding Sb Nanospheres on Graphene via Oxygen Bonds as Superior Anode for Ultrafast Sodium Ion Batteries / F. Wan, J.-Z. Guo, X.-H. Zhang, J.-P. Zhang, H.-Z. Sun, Q. Yan, D.-X. Han, L. Niu, X.-L. Wu // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V.8, Is.12. – P.7790–7799. DOI: 10.1021/acsami.5b12242.
87. Ramireddy T. Stable anode performance of an Sb–carbon nanocomposite in lithium-ion batteries and the effect of ball milling mode in the course of its preparation / T. Ramireddy, Md M. Rahman, T. Xing, Y. Chen, A.M. Glushenkov // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V.2. – P.4282–4291. DOI: 10.1039/c3ta14643j.
88. Zhang N. Spherical nano-Sb@C composite as high-rate and ultra-stable anode material for sodium ion batteries / N. Zhang, Y. Liu, Y. Lu, X. Han, F. Cheng, J.Chen // *Nano Res.* – 2015. – V.8. – 3384. DOI: 10.1007/s12274-015-0838-3.
89. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанообъектов / Н.И. Минько, В.В. Строкова, И.В. Жерновский, В.М. Нарцев // М.: Флинта: Наука. – 2009. – 168 с.
90. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, П.В. Турбин // Учебное пособие, Х.:ХНУ им. В.Н. Каразина. – 2009. – 209 с.
91. Булгаков А.В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество / А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, И.М. Бураков и др. // Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН. – 2009. – 462 с.

92. Маткасымова А.А. Нанотрубки сурьмы из импульсной плазмы в жидкости / А.А. Маткасымова, А.С. Маметова, С.К. Сулайманкулова, Р.Х. Дженлода // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т.12, №9 (89). – С. 39-45.
93. Маткасымова А.А. Наноструктуры на основе висмута и сурьмы из импульсной плазмы / А.А. Маткасымова // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, Бишкек. – 2012. – 27 с.
94. Мелентьев С.В. Анализ технологий в получении наноматериалов: учеб. пособие / С.В. Мелентьев, Т.Д. Малиновская, А.А. Клопотов, В.Е. Громов, С.В. Коновалов // Томск: Изд-во Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – 60 с.
95. Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов / В.А. Поздняков // М.: МГИУ. – 2007. – 424 с.
96. Бузник В.М. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника // Томск: изд-во НТЛ. – 2009. – 192 с.
97. Л.С. Палатник Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич // М.: «Наука», Главная редакция физико-математической литературы. – 1972. – 320 с.
98. Мельников С.М. Сурьма / под ред. С.М. Мельникова // М.: «Металлургия». – 1977. – 536 с.
99. Герман Г. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / под ред. Германа Г. // Сб. науч. трудов, М: Metallurgia. – 1986. – 375 с.
100. Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов / В.А. Поздняков // Учебное пособие, М.: МГИУ. – 2007. – 424 с.
101. Ares P. Mechanical Isolation of Highly Stable Antimonene under Ambient Conditions / P. Ares, F. Aguilar-Galindo, D. Rodríguez-San-Miguel, D.A. Aldave, S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, F. Martín, J. Gómez-Herrero, F. Zamora // Advanced Materials. – 2016. – V.28, Is.30. – P.6332–6336. DOI: 10.1002/adma.201602128.
102. Gibaja C. Few-Layer Antimonene by Liquid-Phase Exfoliation / C. Gibaja, D. Rodriguez-San-Miguel, P. Ares, J. Gomez-Herrero, M. Varela, R. Gillen, J.

Maultzsch, F. Hauke, A. Hirsch, G. Abellan, F. Zamora // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V.55, Is.46. – P.14345–14349. DOI: 10.1002/anie.201605298.

103. Ji J. Two-dimensional antimonene single crystals grown by Van der Waals epitaxy / J. Ji, X. Song, J. Liu, Z. Yan, C. Huo, S. Zhang, M. Su, L. Liao, W. Wang, Z. Ni, Y. Hao, H. Zeng // *Nature Communications.* – 2016. – V.7. – 13352. DOI: 10.1038/ncomms13352.

104. Мансури Г.А. Принципы нанотехнологий / Г.А. Мансури // М.:Научный мир. – 2008. – 320 с.

105. Куликова Т.В. Межслоевая самосборка 2D нанокomпозитов на основе слоистых прекурсоров / Т.В. Куликова, А.В. Тучин, Д.А. Тестов, Л.А. Битюцкая // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2017. – Т. 19. №3. – С. 368-375.

106. Zhukalin D.A. Synthesis of silicon carbide at room temperature from colloidal suspensions of silicon dioxide and carbon nanotubes / D.A. Zhukalin, A.V. Tuchin, T.V. Kulikova, L.A. Bityutskaya // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2015. – V. 643. No. 1. – P. 012011.

107. Куликова Т.В. Эффект самоорганизации при кристаллизации сурьмы из расплава / Т.В. Куликова, Л.А. Битюцкая // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2016. – Т. 18. № 1. – С. 61-66.

108. Куликова Т.В. Формирование нанонитей на поверхности сфероидальных структур InSb при спонтанной кристаллизации расплава / Т.В. Куликова, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2016. – Т. 18. №4. – С. 530-535.

109. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т1 / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин // М.: Мир. – 1984. – 303 с.

110. Криштал М. М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный микроанализ в примерах практического применения / Криштал М. М., Ясников И. С., Полуниин В. И., Филатов А. М., Ульяненок А. Г. // М.:Техносфера. – 2009. – 208 с.

111. Балоян Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов // М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна» Филиал «Угреша». – 2007. – 125 с.
112. Жу У. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применения / год.ред. У. Жу, Ж.Л. Уанга // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2016. – 582 с.
113. Скотт В. Количественный электронно-зондовый микроанализ / В. Скотт, Г. Лав // М.: Мир. – 1986. – 352 с.
114. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото // М.: Мир. – 1991. – 536 с.
115. Мошников В. А. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование: лаб. практикум / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2015. – 248 с.
116. Витязь П.А. Наноматериаловедение : учеб. пособие / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис. // Минск: Высшая школа. – 2015. – 511 с.
117. Золотарев В.М. «Современные методы исследования оптических материалов» Часть 1. Учебное пособие, курс лекций / В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И. Игнатъев // СПб: НИУ ИТМО. – 2013г. – 266 с.
118. Hajiyev P. Contrast and Raman spectroscopy study of single- and few-layered charge density wave material: 2H-TaSe₂ / P. Hajiyev, C. Cong, C. Qiu, T. Yu // Scientific Reports. – 2013. – V.3. – 2593. DOI:10.1038/srep02593.
119. Мошников В.А. Диагностика материалов методами сканирующей зондовой микроскопии: Учеб. пособие / под ред. проф. В. А. Мошникова. // СПб.: Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2012. – 172 с.
120. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие / В.Л. Миронов // Российская академия наук, Институт физики микроструктур г. Нижний Новгород. – 2004. – 110 с.

121. Янченко Л.И. Механизм образования и структура фрактальных агрегатов фуллерита: дис. канд. физ.-мат. Наук: 01.04.07 / Янченко Лариса Ивановна. - Воронеж. - 1999. – 115 с.
122. Куликова Т.В. Формирование аллотропной наномодификации Sb - мультиантимонена при спонтанной кристаллизации расплава / Т.В. Куликова, Л.А. Битюцкая, А.В. Тучин, А.А. Аверин // Перспективные материалы. – 2017. – № 3.– С.5-13.
123. Kulikova T.V. Structural heterogeneities and electronic effects in self-organized core-shell type structures of the Sb / T.V. Kulikova, L.A. Bityutskaya, A.V. Tuchin, E.V. Lisov, S.I. Nesterov, A.A. Averin, B.L. Agapov // Letters on materials. – 2017. – V.7. No.4. – P. 350-354
124. Kaniyoor A. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene / A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu // AIP Advances. – 2012. – V.2. – 032183. DOI: 10.1063/1.4756995.
125. Lv H. Nanostructured Antimony/carbon Composite Fibers as Anode Material for Lithium-ion Battery / H. Lv, S. Qiu, G. Lu, Y. Fu, X. Li, C. Hu, J. Liu // Electrochimica Acta. – 2015. – V.151. – P.214–221 (). DOI 10.1016/j.electacta.2014.11.013.
126. Wang G. Atomically Thin Group V Elemental Films: Theoretical Investigations of Antimonene Allotropes / G. Wang, R. Pandey, S.P. Karna // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – V.7, Is.21. – P.11490–11496. DOI: 10.1021/acsami.5b02441.
127. Li T.-Y. Novel varistor material based on terbium oxide / T.-Y. Li, H.-W. Zhao, L. Dong, N. Guo, Y. Wang // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V.42. – 035401. DOI: 10.1088/0022-3727/42/3/035401.
128. Pillai S.C. High performance ZnO varistors prepared from nanocrystalline precursors for miniaturised electronic devices / S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, R. Ramesh // J. Mater. Chem. – 2008. – V.18. – P.3926–3932. DOI: 10.1039/b804793f.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. МОРФОЛОГИЯ НЕДЕСПЕРГИРОВАННОГО ОСТАТКА И ПЕРЕХОДНЫХ ФОРМ

Морфология поверхности слитка, образовавшегося на дне сосуда Степанова одновременно со сфероидальными структурами, еще более развитая и неоднородная. К ее особенностям можно отнести наличие крупных выпуклых образований, возможно связанных с анизотропией скорости роста кристалла вдоль различных кристаллографических направлений. Среди характеристических элементов можно выделить большое число сфероидальных образований микронных и субмикронных размеров (рис.1.1).

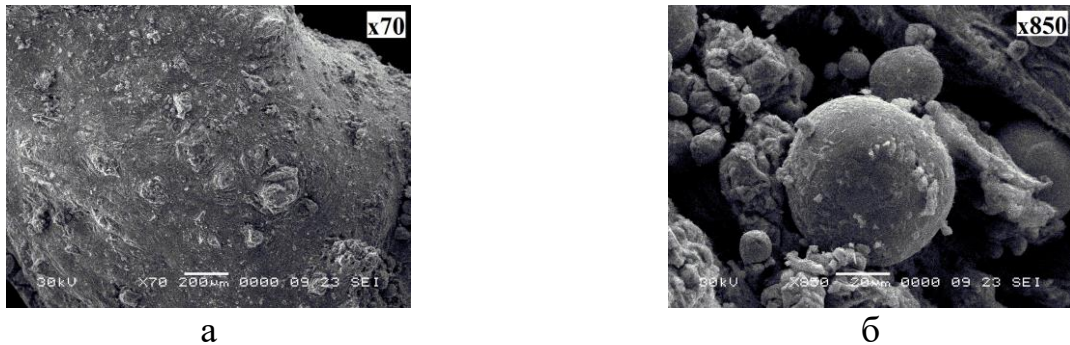


Рис.1.1. Морфология поверхности слитка сурьмы, образовавшегося на дне сосуда Степанова, а) 70х, 30 кВ; б) 850х, 30 кВ.

Скол слитка имеет ярко выраженную рыхлую слоистую структуру (рис. 1.2).

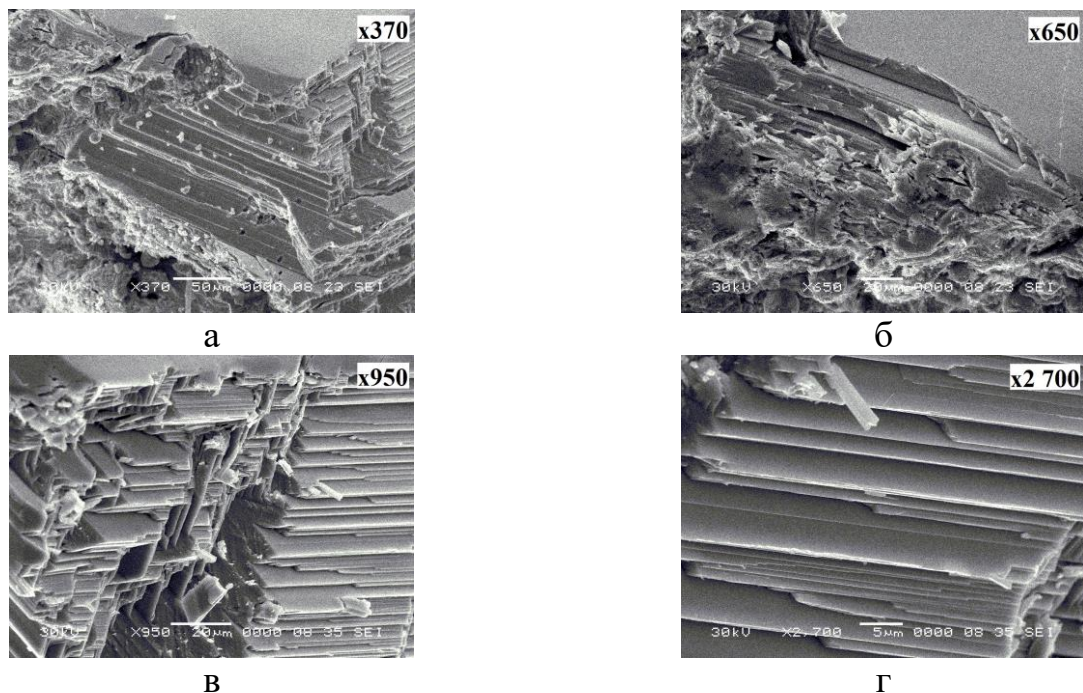


Рис.1.2. Слоистая структура слитка сурьмы, образовавшегося на дне сосуда Степанова: а) 370х, 30 кВ; б) 650х, 30 кВ; в) 950х, 30 кВ; г) 2700х, 30 кВ

Скол слитка иллюстрирует промежуточный этап формирования оболочечной структуры, состоящей из монокристаллического рыхлого ядра и пленки на поверхности, причем между ядром и пленкой в слитке существует субмикронный зазор, а толщина пленки сопоставима с толщиной различного слоя и составляет величину порядка 5 мкм (рис.1.3).

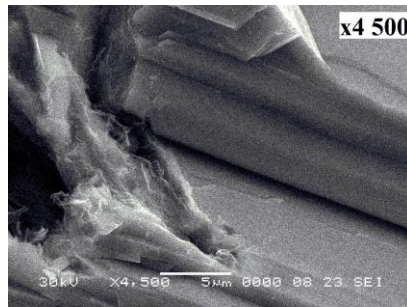
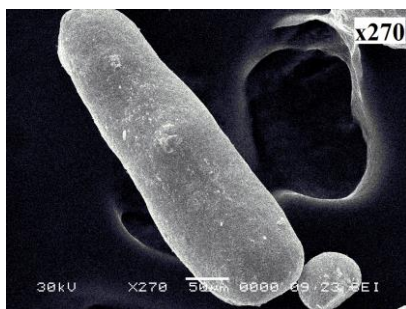


Рис.1.3. Пленка на поверхности слитка сурьмы, 4500х, 30 кВ.

Для процесса самоорганизации сфероидальных структур сурьмы характерно образование переходных форм, которые условно можно подразделить на:

- цилиндрические;
- гантелеобразные;
- живоподобные;
- лентообразные (рис.1.4).



а



б



в



г

Рис.1.4. Иллюстрация разнообразия переходных самоорганизованных форм сурьмы: а) цилиндрическая форма, 270х, 30 кВ; б) гантелеобразная, 250х, 30 кВ; в) живоподобная, 430х, 30 кВ; г) лентообразная, 330х, 30 кВ.

Лентообразные структуры представляют собой протяженные волокнистые слои микронной толщины, морфология которых характеризуется наличием сфероидальных структур различных размеров и сходна в этом смысле с морфологией слитка, образующегося на дне сосуда Степанова (рис.1.5). Структуры подобного типа встречаются реже всех остальных.

По процентному соотношению, наибольшее количество структур переходных форм можно встретить во фракции с размером структур в диапазоне 0,355 – 0,5 мм.

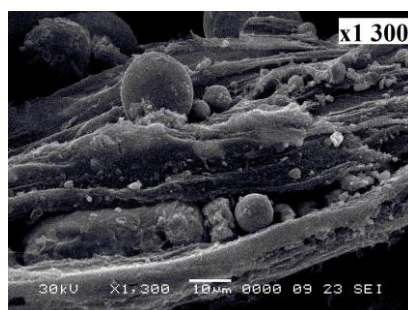
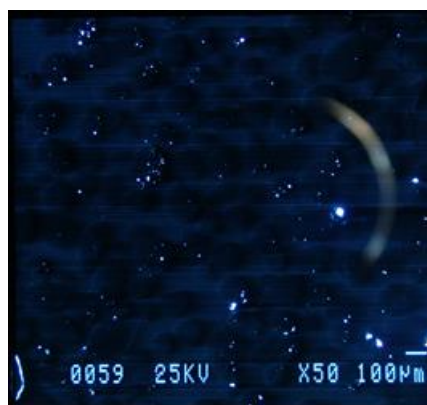


Рис.1.5. Морфология поверхности структур сурьмы переходных форм лентообразного типа, 1300х, 30 кВ.

Структурные дефекты поверхности сфероидальных структур сурьмы характеризуются полосой катодолюминесценции с максимумом излучения 2,5 – 3 эВ (рис.1.6).



а



б

Рис.1.6. Катодолюминесценция структурных дефектов поверхности сфероидальных структур сурьмы, а) 50х, 25 кВ; б) 80х, 25 кВ.