

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2017

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор
Бормонтов Евгений Николаевич

Официальные оппоненты: Калинин Юрий Егорович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», факультет радиотехники и электроники, кафедра физики твердого тела, заведующий

Тарасов Сергей Анатольевич, доктор технических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», факультет электроники, кафедра квантовой электроники и оптико-электронных приборов, заведующий

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов

Защита состоится "21" декабря 2017 года в 17:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, Воронежский государственный университет, ауд. № 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета, с авторефератом – на сайте ВУЗа <http://www.vsu.ru> и на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки РФ – <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан "20" ноября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Дрождин Сергей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 применения 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 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.

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 нанокompозитов 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 нанoeлектроники.

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 нанокompозитов 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 нанокompозитов 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации. Описаны основные задачи исследования, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов работы и публикациях.

Первая глава носит обзорный характер и состоит из двух разделов. В разделе 1.1 обобщены литературные данные по морфологии, структуре и свойствам слоистых материалов с разным типом межслоевого взаимодействия (графит, сурьма), 2D аллотропов на их основе на примере графена и антимонена, а также композитных материалов сурьма/углерод. Раздел 1.2 посвящен анализу технологий получения самоорганизованных наноструктур, среди которых выделены неравновесные методики, позволяющие получать фуллереноподобные кластеры элементов V группы, наноструктурированные порошки, тонкие пленки, ленты, сферические наночастицы, а также методики, применяемые для получения 2D аллотропа сурьмы - антимонена. На основе проведенного анализа литературы в заключении первой главы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию методик получения 2D и 3D аллотропов на основе слоистых прекурсоров (сурьма, графит), а также композитов на их основе и обоснованию выбора методов исследования полученных структур.

Для получения самоорганизованных 2D и 3D аллотропов использовались принципы самосборки, первоначально сформулированные Г.А. Мансури для молекулярных систем [5]. 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. Различия в структуре и типе межслоевого взаимодействия исходных слоистых прекурсоров порождают многообразие возможных аллотропов и методик их получения.

Основу методики получения планарных 2D аллотропов составляет жидкофазное расслоение сурьмы до монослоев, описанное в работе [6]. С целью получения планарных 2D структур сурьмы, графита и композитов на их основе коллоидные растворы изопропанол/сурьма и/или изопропанол/графит подвергались многочасовой ультразвуковой (УЗ) обработке на частоте 22 кГц с мощностью 100 Вт (диспергатор УЗД2-0,1/22). Длительность ультразвуковой обработки составляла 3 часа для графита и 5 часов для сурьмы. Для получения композитов сурьма/углерод предварительно диспергированные коллоидные растворы сурьмы и графита смешивались и подвергались повторной ультразвуковой обработке в течение часа. Принципиальным отличием применяемой методики получения 2D аллотропов от описанного в работе [6] является отсутствие заключительного этапа центрифугирования раствора.

Выделены режимы получения, приводящие к возникновению нелинейных гидродинамических процессов в коллоидных растворах слоистых прекурсоров, во время которых происходило взятие проб коллоидных растворов и осаждение на кремниевые монокристаллические подложки с помощью капельной методики.

3D сфероидальные аллотропы сурьмы, антимонидов индия и галлия получены в результате спонтанной кристаллизации соответствующих расплавов в вакуумированных до 10^{-4} Па кварцевых сосудах специальной формы с отростком для термопары (сосуд Степанова) при средних скоростях охлаждения расплавов 10^0 – 10^2 К/сек.

Исследование 2D и 3D аллотропов графита, сурьмы, антимонидов индия и галлия, а также композитов на их основе проводилось комплексом взаимодополняющих методов: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – микроскоп Jeol JSM-6380LV в режиме вторичных электронов; элементный анализ – система микроанализа INCA Energy 250;

дифракционные исследования – рентгеновский дифрактометр Empyrean B.V. PANalytica; спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) – спектрометр Senterra “Bruker”; квантово-химическое моделирование фрагментов многослойных структур сурьмы теорией функционала электронной плотности (DFT); атомно-силовая микроскопия (АСМ) – микроскоп Solver Next производства NT-MDT Spectrum Instruments с дополнительным гибридным контроллером и 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; измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) отдельных сфероидальных структур Sb проводилось на зондовой станции «Cascade Microtech» с характериографом «Agilent B1500A».

В третьей главе приводится теоретическое обоснование возможности формирования 2D аллотропов слоистых прекурсоров и композитов на их основе в жидкой среде в результате самосборки, проводится морфологический и структурный анализ полученных 2D аллотропов сурьмы, графита и композитов на их основе.

Квантово-химическое моделирование фрагментов слоев антимонена размером 5x5 элементарных ячеек, пассивированных с торцов водородом проводилось с помощью программного обеспечения Gaussian в рамках теории 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 $R=2.970 \text{ \AA}$.

В результате моделирования показано, что в многослойных (2 - 3 слоя) структурах сурьмы во внешних бислоях происходит перераспределение заряда так, что внешние грани заряжены положительно. Внутренние слои нейтральны, 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 (табл.1). 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, а также перераспределением заряда во внешнем электрическом поле.

Таблица 1. Кратчайшие внутрислоевые и межслоевые расстояния, приведенная энергия и эффективный заряд антимонена в зависимости от числа слоев

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
	2.978			-0.210
				0.210
3	2.977	3.590	0.499	0.147
	2.978			-0.156
		2.977	3.590	0.499
	-0.156			
			0.147	

Таким образом, зарядовая мультиплетность мультислоев сурьмы является основанием для разработки методов и технологии самосборки планарных 2D структур слоистых прекурсоров и композитов на их основе.

После диспергирования коллоидного раствора сурьмы с концентрацией 0.002 г/см^3 наблюдались длинновременные нелинейные гидродинамические эффекты: 1) образование вихрей в объеме коллоидного раствора, число которых зависело от концентрации и объема

раствора; 2) колебательное изменение прозрачности раствора, происходящее в течение 5 часов после окончания диспергирования; 3) 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).

Наблюдаемые эффекты характеризуют процесс самосборки 2D аллотропов сурьмы в коллоидном растворе за счет зарядовой мультиплетности фрагментов расслоившегося прекурсора и их электростатического взаимодействия, что создает предпосылки для получения композитных структур на основе коллоидного раствора сурьмы.

Многочасовое диспергирование коллоидного раствора сурьмы приводит к образованию планарных 2D структур различной толщины и латеральных размеров в диапазоне 0.5 – 10 мкм (рис. 1а). В изученных режимах расслоения сурьмы до моноатомных слоев не зафиксировано.

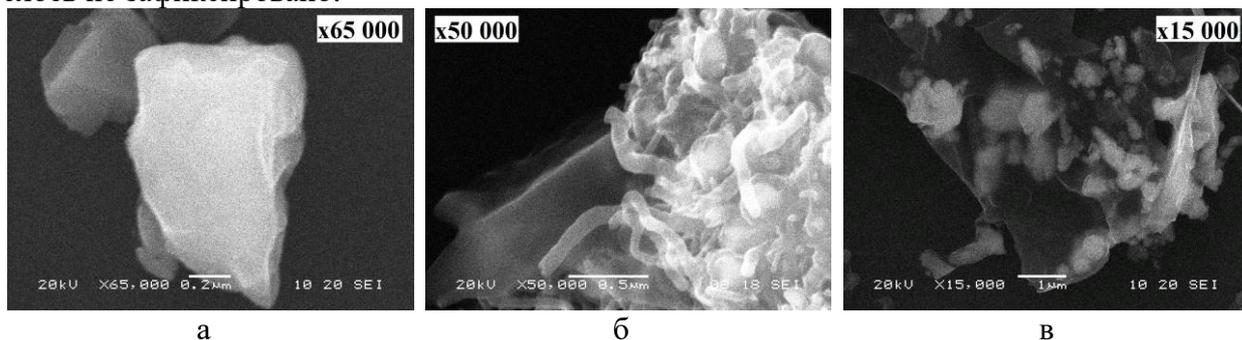


Рис.1. СЭМ изображения планарных структур сурьмы, полученных в результате УЗ воздействия на коллоидный раствор изопропанол/сурьма в течение 5 часов, $\times 65000$, 20 кВ (а); композита мультиграфен/нановолокна, полученного при УЗ воздействии на коллоидный раствор изопропанол/графит в течение 3 часов, $\times 50000$, 20 кВ (б); композита мультиграфен/сурьма, полученного при УЗ воздействии на коллоидный раствор изопропанол/графит/сурьма в течение 1 часа, $\times 15000$, 20 кВ (в)

В случае диспергирования коллоидного раствора графита нелинейных гидродинамических эффектов не наблюдается. Расслоение происходит достаточно эффективно, 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. 1б). Латеральные размеры композита 7×2.5 мкм, диаметр волокон составляет величину порядка 50 нм.

При диспергировании коллоидного раствора сурьмы и графита образуется многослойная композитная структура мультиграфен/сурьма с латеральными размерами порядка десятков микрон (рис. 1в).

Таким образом, теоретически и экспериментально показана возможность формирования аллотропов слоистых прекурсоров и композитов на их основе самосборкой в жидкой среде, активация которой происходит за счет электростатических взаимодействий фрагментов расслоившегося прекурсора с ковалентным типом межслоевого взаимодействия.

Четвертая глава посвящена изучению морфологии, структуры и свойств 3D сфероидальных структур сурьмы, полученных из расплава.

При охлаждении расплава сурьмы происходит его самопроизвольная грануляция с образованием массива несвязанных между собой сфероидальных частиц в диапазоне размеров $10^{-4} - 10^{-6}$ м. Количество частиц в массиве, полученном в одном технологическом цикле, составляет величину порядка 17000, при этом более 50% частиц размером 10^{-6} м. Полученные в результате спонтанной кристаллизации частицы химически, морфологически и функционально устойчивы при длительном хранении на открытом

воздухе и не образуют агломератов. Методами СЭМ и КРС показано, что сфероидальные частицы представляют собой структуру типа «ядро-оболочка».

Ядро представляет собой кристаллическую слоистую структуру, которая легко скалывается по плоскости спайности сурьмы (0001), образуя гладкий скол (рис.2б). В других случаях при скалывании обнаруживается слоистая ступенчатая структура с высотой ступенек порядка 10 мкм. По данным рентгено-структурного анализа каждая фракция 3D сфероидальных структур сурьмы характеризуется наличием ориентации вдоль определенного направления, отличной от других фракций и от кристаллического прекурсора (рис.3). Наличие различных ориентаций сфероидальных структур можно объяснить с позиции особенностей процесса кристаллизации расплава и неэквивалентности химических связей в структуре сурьмы. В работе [7] 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. 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.

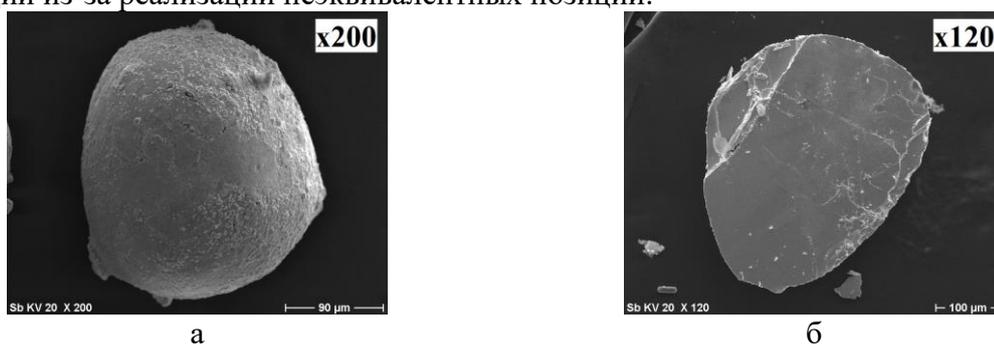


Рис.2. Морфология поверхности, x200, 20 кВ (а) и скола структур Sb, x120, 20 кВ (б)

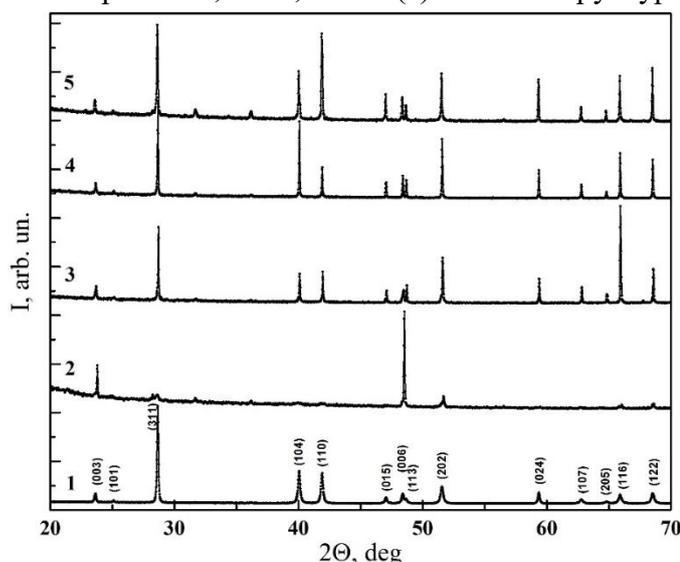


Рис.3. Дифрактограммы фракций сфероидальных структур сурьмы в сравнении с исходным прекурсором: 1 - прекурсор серая кристаллическая сурьма; 2 - фракция 0.36 - 0.5 мм.; 3 - фракция 0.21 - 0.355 мм.; 4 - фракция 0.05 - 0.2 мм.; 5 - фракция ≥ 0.04 мм.

Поверхность сфероидальных структур сурьмы существенно отличается от объема структуры. При исследовании поверхности методом СЭМ в интервале увеличений 5000–200000х, повсеместно на всех участках поверхности обнаруживается слой, формирующий оболочку сфероидальной структуры сурьмы. Морфология слоя демонстрирует деформированную «сморщенную» поверхность (эффект «мокрой скатерти»), характерную для графеновых листов (рис. 4а,б). Поверхностный слой содержит разрывы сплошности и имеет переменную толщину. При увеличениях порядка 100000х слой полупрозрачен для электронов и по оценке длины свободного пробега электрона по Канайе и Окаяме [8] и максимальной глубины выхода вторичных электронов, толщина поверхностного слоя составляет величину не более 20 нм.

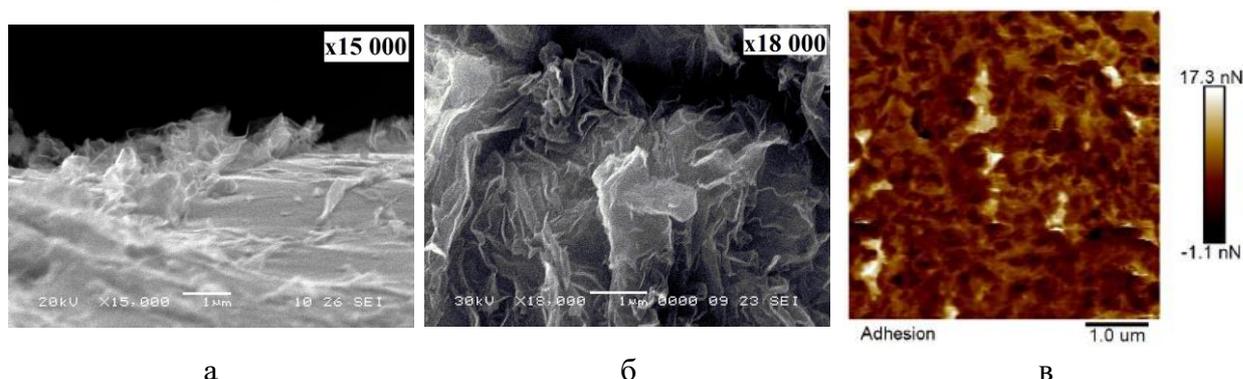


Рис.4. СЭМ изображения оболочки 3D сфероидального аллотропа сурьмы, x15000, 20 кВ (а), x18000, 30 кВ (б) и карта адгезии АС зонда к поверхности 3D сфероидального аллотропа сурьмы (в)

Для диагностики состава и структуры поверхности 3D сфероидальных аллотропов сурьмы применялась спектроскопия КРС. Спектр КРС объема сфероидальной структуры сурьмы совпадает со спектром исходного кристаллического прекурсора. Спектр поверхности сфероидальной структуры сурьмы характеризуется наличием высокочастотных особенностей в области свыше 1200 см^{-1} . По литературным данным положение высокочастотных особенностей совпадает с D и G модами 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.5). 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.

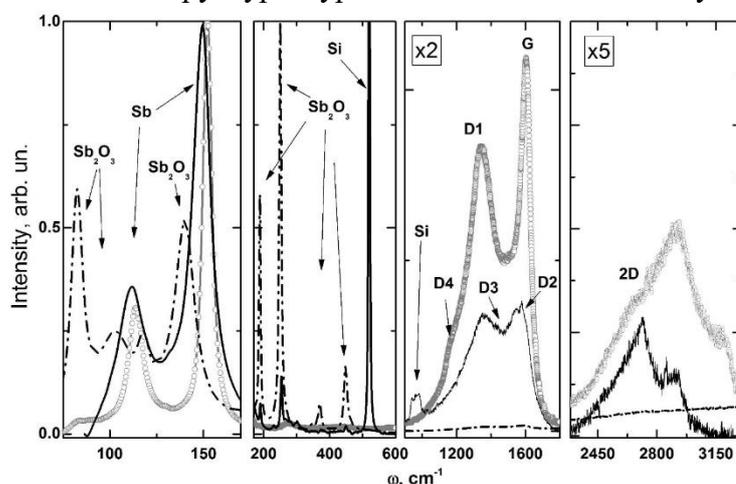


Рис.5. Спектры КР 2D (черная сплошная) и 3D (серая прерывистая) композитов графен/сурьма и оксида сурьмы Sb_2O_3 (черная прерывистая)

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. 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.2).

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

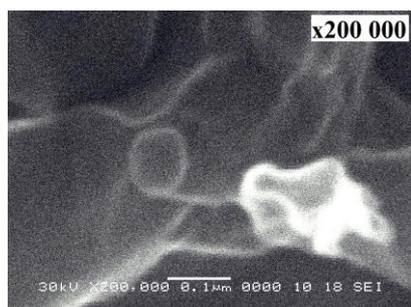
Элемент	3D композит		2D композит	
	Весовой %	Атомный %	Весовой %	Атомный %
C K	6.37	33.21	67.68	84.21
O K	4.45	17.21	4.63	4.32
Sb L	89.18	49.58	7.98	0.98
Si K			19.72	10.49
Итоги	100.00		100.00	

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 [10].

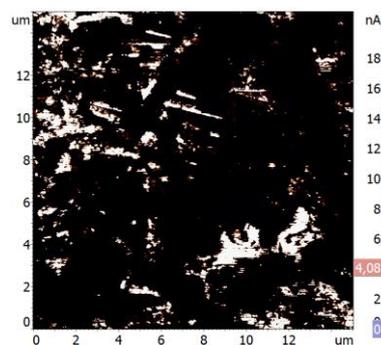
Однако, на основании данных квантово-химического моделирования спектров КРС слоев сурьмы было показано, что высокочастотные особенности в области $1300-1600\text{ см}^{-1}$ характерны также для дефектных антимоненовых слоев с высокой долей граничных атомов и оборванных связей. Так как интенсивные высокочастотные 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.

Наличие на поверхности сфероидальной структуры сурьмы различных фаз подтверждается структурированным различием адгезионных свойств фрагментов поверхности, полученных с помощью АС микроскопии при картировании механических свойств (рис.4в).

Различие составов и структуры ядра и оболочки 3D сфероидальной структуры сурьмы приводит к различию свойств. При исследовании методом СЭМ в режиме вторичных электронов на поверхности 3D сфероидальных структур обнаруживается локализованный зарядовый контраст (рис.6а), обычно возникающий вследствие накопления избыточного заряда диэлектриками, следовательно, фрагменты поверхностного слоя сфероидальной структуры Sb уже не являются полуметаллическими, а проявляют диэлектрические свойства.



а



б

Рис.6. Иллюстрация накопления избыточного заряда фрагментом диэлектрического поверхностного слоя сфероидальных структур Sb, x200000, 30 кВ (а); АСМ изображение поверхности сфероидальной структуры Sb в режиме токов растекания (б)

Диэлектрические свойства композитной оболочки 3D сфероидальных структур сурьмы подтверждены данными АС микрокопии (рис.6б).

При визуальном наблюдении макроскопически наблюдается электростатическое взаимодействие отдельных 3D сфероидальных структур сурьмы между собой, проявляющиеся в отталкивании структур 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 структур. Для отдельных сфероидальных структур также характерно взаимодействие с полимерами и металлами и сохранение избыточного заряда длительное время.

ВАХ одной сфероидальной структуры сурьмы фракции 355 мкм имеет нелинейный симметричный характер, сходный с характером зависимости варисторов на оксидах металлов. Коэффициент нелинейности ВАХ одной сфероидальной структуры составляет величину порядка 2.1 при значениях токов 0.01 и 0.1 мА.

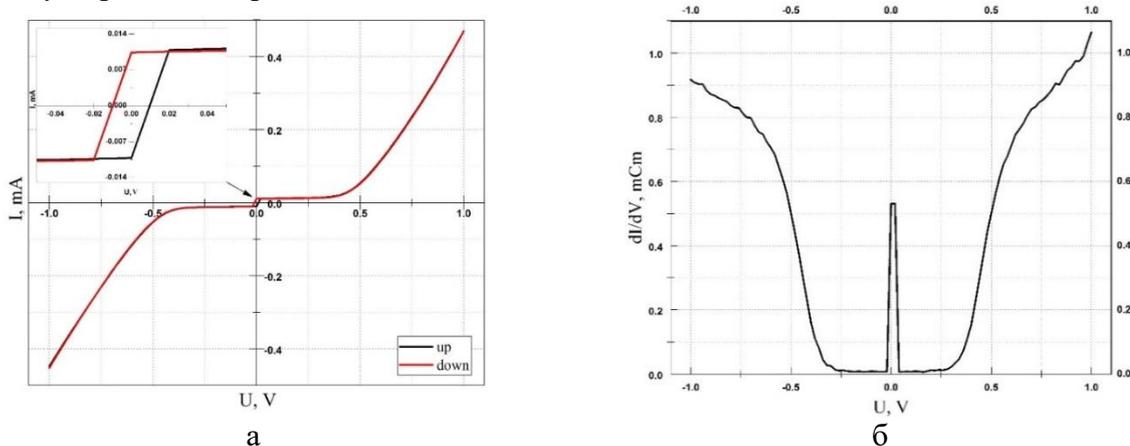


Рис. 7. ВАХ одной сфероидальной структуры сурьмы фракции 355 мкм (а); дифференциальная проводимость (б)

Таким образом, в результате межслоевой самосборки в расплаве образуется новый тип слоистой оболочечной структуры, оболочка которой морфологически, структурно и по составу отлична от ядра структуры и представляет собой нанослой, состоящий из 2D аллотропов сурьмы и углерода. Подобная структура оболочки приводит к появлению свойств не характерных для исходного кристаллического материала и открывает новые перспективы его применения для источников питания и защиты электронных схем.

Для выяснения закономерностей формирования такого рода структур эксперимент проводился с расплавами антимонидов индия и галлия.

Пятая глава посвящена исследованию морфологии 3D сфероидальных структур антимонидов индия и галлия, полученных из расплава.

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 выявлено, что наиболее характерной формой структур, как и в случае сурьмы, является эллипсоидальная. С уменьшением размера структур отношение осей эллипсоида стремится к единице, и форма приобретает более сфероидальный вид.

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.8а).

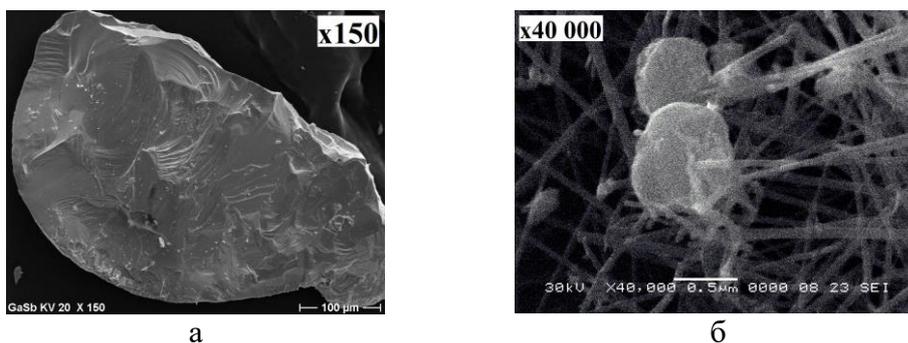


Рис.8. СЭМ изображение морфологии скола сфероидальной структуры GaSb, x150, 20 кВ (а) и СЭМ изображение нанонитей, микро- и наносфер на поверхности сфероидальной структуры InSb, x40000, 30 кВ (б)

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 (рис8б). Нанонити полупрозрачны для электронов и представляют собой клубкообразный неупорядоченный массив с диаметром нитей порядка 50 нм.

Спектр КРС сфероидальных структур антимонидов индия и галлия также, как и в случае сурьмы, содержит низкоинтенсивные высокочастотные особенности в области выше 1200 см^{-1} .

Для сфероидальных структур антимонидов индия и галлия, также, как и для структур сурьмы, макроскопически наблюдается эффект электростатической зарядки образца.

Таким образом, образование сфероидальных структур типа «ядро-оболочка» в жидкой активной среде расплава характерно для слоистых материалов с ковалентным типом межслоевого взаимодействия: сурьмы и антимонидов индия и галлия.

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 изопропанол/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 $10^{-4} - 10^{-6} \text{ м}$;

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 антимонидов индия и галлия.

Основные публикации автора по теме диссертационного исследования в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертации:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Куликова Т.В. Межслоевая самосборка 2D нанокомпозитов 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.
5. 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.

Статьи в научных журналах и сборниках трудов:

6. 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.
7. Куцельк Т.В. Морфология 3D-модуляторных наноструктур GaSb / Т.В. Куцельк, Л.А. Битюцкая // 12-я Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике: тез. докл.— СПб., 2010.— С. 63.
8. Битюцкая Л.А. Фрактальность полупроводниковых 3D модулярных наноструктур антимонида галлия (GaSb) / Л.А. Битюцкая, Т.В. Куцельк // Кибернетика и высокие технологии XXI века: XII Междунар. науч.-техн. конф. — Воронеж, 2011.— Т. 2. - С. 698-703.
9. Битюцкая Л.А. Морфология 3D модулярных наноструктур GaSb, полученных неравновесной кристаллизацией из расплава / Л.А. Битюцкая, Т.В. Куцельк // Структурные основы модификации материалов (МНТ-ХI): тез. докл. — Обнинск, 2011. — С. 50-51.

10. Куцельк Т.В. Фрактальная организация квантовых точек в наноструктурированном антимониде галлия / Т.В. Куцельк, Л.А. Битюцкая // 14-я научная молодежная школа "Физика и технология микро- и наносистем": тез. докл. — СПб., 2011. — С. 74.
11. Куцельк Т.В. Нелинейный анализ фрактальных наноструктур антимонида галлия / Т.В. Куцельк, Л.А. Битюцкая // материалы международной междисциплинарной научной конференции Восьмые Курдюмовские чтения «Синергетика в естественных науках» с элементами научной школы для молодежи. – Тверь, 2012. – С. 130-133.
12. Битюцкая Л.А. Фрактальная организация суперкластеров GaSb, полученных неравновесной кристаллизацией из расплава / Л.А. Битюцкая, Т.В. Куцельк // НАНО 2013: V Всероссийская конференция по наноматериалам, 23-27 сент. 2013 г., Звенигород: сборник материалов. — Звенигород, 2013.
13. Kutcelyk T.V. Obtainment and Properties of Selforganized Gallium Antimonide Superclusters / T.V. Kutcelyk, L.A. Bityutskaya // International conference on Nanoscience and Technology (IVC-19 /ICN+T). — Paris (France), 2013. — С.1176-1177.
14. Bityutskaya L.A. Hierarchy of the Scales of Fractal GaSb Superclusters / L.A. Bityutskaya, T.V. Kutcelyk // ECASIA'2013: 15th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis. — Cagliari, Sardinia (Italy), 2013. — С. 164.
15. Куликова Т.В. Зарядовые свойства наноструктурированного GaSb / Т.В. Куликова, Л.А. Битюцкая // сборник тезисов Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "Инновации в материаловедении" Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – г. Москва, 2015 г. – С. 210 – 211.
16. Куликова Т.В. Иерархия масштабов структурных элементов самоорганизованных глобулярных частиц GaSb / Т.В. Куликова, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормونت // в сборнике: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2015 материалы VII Всероссийской конференции. – Воронеж, 2015. – С. 218-220.
17. Куликова Т.В. Структурная и электрофизическая характеристика массива сфероидальных наноструктур на основе сурьмы / Т.В. Куликова, Л.А. Битюцкая // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тезисы докладов XI Всероссийской конференции молодых ученых. – г.Саратов, 2016. – С. 104-105.
18. Куликова Т.В. Формирование, строение и зарядовые свойства самоорганизованных гранул Sb и InSb / Т.В. Куликова, Л.А. Битюцкая // Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике: 5-я Международная научно-техническая конференция. — Москва, 2016. — С. 105-107.
19. Куликова Т.В. Характеризация структуры типа «ядро-оболочка» на основе сурьмы / Т.В. Куликова // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017» [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2017.
20. Куликова Т.В. Структурные неоднородности и электронные эффекты в самоорганизованных структурах типа ядро-оболочка на основе сурьмы / Т.В. Куликова, Л.А. Битюцкая // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тезисы докладов XII Всероссийской конференции молодых ученых. – г.Саратов, 2017. – С. 139-140.
21. Тестов Д.А. Формирование композитных наноструктур графен/нановолокна и графен/сурьма из самоактивированных коллоидных растворов / Д.А. Тестов, Т.В. Куликова, Ю.В. Каспер, Л.А. Битюцкая // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тезисы докладов XII Всероссийской конференции молодых ученых. – г.Саратов, 2017. – С. 282-283.
22. Куликова Т.В. Морфологическая и структурная диагностика самоорганизованных 2D и 3D композитных наноструктур сурьмы/углерод / Т.В. Куликова,

А.А. Аверин // Труды IX всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». – г.Рязань, 2017. – С. 46-50.

Список цитируемой литературы

[1] PengFei Zhang. Topological and electronic transitions in a Sb(111) nanofilm: The interplay between quantum confinement and surface effect / PengFei Zhang, Zheng Liu, Wenhui Duan, Feng Liu, Jian Wu // PHYSICAL REVIEW B. – 2012. – V.85. – 201410(R).

[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.

[3] Chengxue Huo. Few-Layer Antimonene: Large Yield Synthesis, Exact Atomical Structure, and Outstanding Optical Limiting / Chengxue Huo, Xingming Sun, Zhong Yan, Xiufeng Song, Shengli Zhang, Zheng Xie, Ji-Zi Liu, Jianping Ji, Lianfu Jiang, Shuyun Zhou, Haibo Zeng. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V.139. Is.9. – P.3568–3568.

[4] Mingwen Zhao. Strain-driven band inversion and topological aspects in Antimonene/ Mingwen Zhao, Xiaoming Zhang, Linyang Li // Scientific Reports. – 2015. – 5:16108.

[5] Мансури Г.А. Принципы нанотехнологий / Г.А. Мансури. – М.: Научный мир, 2008. – 320 с.

[6] 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.

[7] 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

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

[9] Beams R. Raman characterization of defects and dopants in graphene / R. Beams, L. G. Cancado, L. Novotny // J. Phys.: Condens. Matter. – 2015. – V. 27. – 083002.

[10] Мельников С.М. Сурьма / под. ред. С.М. Мельникова. – М.: Металлургия, 1977. – 536 с.