

О.М. Заславський

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗ ВИСОКОГО ТИСКУ В ОКСИДНИХ ВАКУУМНИХ КОНДЕНСАТАХ

Рентгенографічно та електронографічно досліджені вакуумні конденсати оксидів металів III і IV груп та їх бінарні композиції $MO_2-M'_2O_3$, одержані методом лазерного випаровування. Утворення в цих конденсатах фаз високого тиску *B*-форм Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 та титанату самарію $Sm_2Ti_2O_7$ з шаруватою перовскітоподібною структурою пов'язується з виникненнями внутрішніх напружень у процесі формування за механізмом $P \rightarrow R \rightarrow K$ оксидних плівок на полікристалічних молібденових підкладках.

Вакуумні конденсати оксидів металів III і IV груп та їх бінарних композицій $MO_2-M'_2O_3$ завдяки цінним властивостям знаходять широке використання в оптиці, електронній техніці та машинобудуванні.

При нанесенні конденсатів методом лазерного випаровування в вакуумі, коли як джерело енергії використовується потужне імпульсне когерентне випромінювання, за короткий проміжок часу ($\sim 10^{-3}$ с) з поверхнею підкладки взаємодіє досить щільний потік високоенергетичної пари. Її подальша конденсація відбувається за механізмом $P \rightarrow R \rightarrow K$ (пара—рідина—кристал) [1]. Остигання високотемпературного розплаву відбувається зі швидкістю 10^7 К/с. За таких умов матеріал у плівках зазнає високих внутрішніх напружень [2], що значно збільшуються при використанні в якості підкладки металів з коефіцієнтом термічного розширення істотно більшим, ніж у оксидів.

Метою даної роботи було вивчення можливості та умов утворення фаз високого тиску в оксидних вакуумних конденсатах, а також з'ясування впливу особливостей надшвидкої конденсації на закономірності утворення цих фаз у плівках у порівнянні з масивними зразками аналогічного хімічного складу.

Об'єкти для досліджень готували у такий спосіб. Порошки оксидів титану, цирконію, гафнію, алюмінію, скандію, ітрію, лантану та лантанодів кваліфікації х.ч. ретельно диспергувалися. Для утворення бінарних композицій MO_2 і M'_2O_3 зважувалися у відповідних мольних співвідношеннях з інтервалом у 10 % мол. Отримані суміші гомогенізували. З порошків пресували таблетки, які для надання їм механічної міцності відпалювали на повітрі. Рентгенографічно показано, що під час приготування таблеток перетворень у їх матеріалі не відбувалось.

Випаровування таблеток проводили в камері, де створювався вакуум з залишковим тиском 10^{-3}

Па. Як джерело енергії використовували оптичний квантовий генератор, що працював у режимі вільної генерації. Когерентне випромінювання з енергією в імпульсі 300 Дж вводилося в камеру через кварцеве вікно і фокусувалося лінзою на підкладках з полікристалічної молібденової фольги. Підкладки підігрівались безінерційним танталовим нагрівачем в інтервалі температур 200—1500 °С через кожні 100 градусів. Нагрівач вимикався в момент лазерного імпульсу. Температуру контролювали Pt—Pt(Rh) термопарами. Нанесення плівок відбувалось за один лазерний імпульс. Їх товщина становила приблизно 0,5 мкм. Плівки досліджувалися рентгенографічно та електронографічно.

З літератури [3—5] відомо, що в досліджуваних об'єктах утворення фаз високого тиску характерно для систем $TiO_2-Sm_2O_3$ і $TiO_2-Eu_2O_3$, де утворюються титанат самарію $Sm_2Ti_2O_7$ та титанат європію $Eu_2Ti_2O_7$, а також для оксидів скандію, ітрію та лантанодів тербієвої підгрупи. Розрахункові методи свідчать, що за кристалохімічними критеріями фази високого тиску можуть утворюватися в системі $ZrO_2-La_2O_3$ цирконатом лантану $La_2Zr_2O_7$, а також у системах $HfO_2-La_2O_3$ та $HfO_2-Pr_2O_3$ гафнатами лантану та празеодиму $La_2Hf_2O_7$ і $Pr_2Hf_2O_7$ відповідно.

За звичайних умов титанати самарію $Sm_2Ti_2O_7$ та європію $Eu_2Ti_2O_7$ кристалізуються у структурі пірохлору з кубічною кристалічною ґраткою. При температурах 1660—2200 К та тисках 5,4—8 ГПа вони зазнають поліморфне перетворення з утворенням фаз із шаруватою перовскітоподібною структурою, що кристалізується у моноклінній сингонії [6, 7]. За нормальних умов ці фази метастабільні і при відпалюванні при температурах понад 1000 °С переходять у модифікації зі структурою пірохлору.

Для оксидів РЗЕ, що за нормальних умов кристалізуються у С-формі, при температурах понад 1000 °С і тиску в декілька ГПа спостерігається обо-

ротне поліморфне перетворення з кубічної модифікації (*C*-тип) в моноклінну (*B*-тип). Найбільший тиск (~130 ГПа) потрібен для одержання *B*-форми Sc_2O_3 .

У досліджених нами конденсатах ніяких інших фаз високого тиску, крім описаних в літературі, виявлено не було.

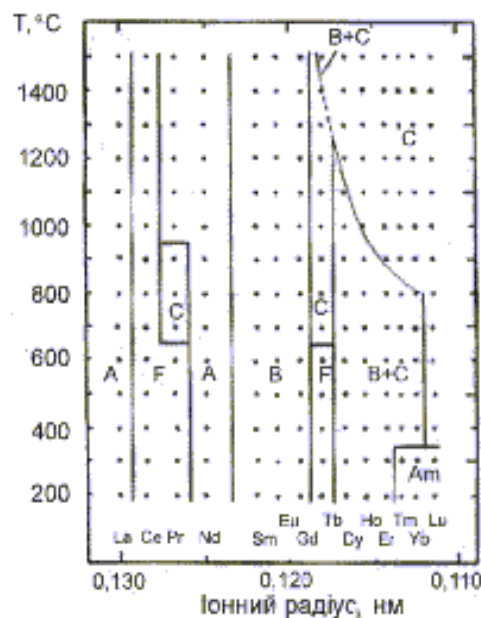
Оксид скандію в усьому інтервалі температур осадження кристалізується тільки у кубічній *C*-формі. У оксида ітрію утворення сумісно з кубічною моноклінною модифікацією виявлено при температурах осадження, нижчих від 500 °С. На рисунку наведені дані дослідження поліморфізму оксидів лантаноїдів у плівках в залежності від температури осадження. Оксиди лантаноїдів тербієвої підгрупи при високих температурах (1500 °С — для Tb_2O_3 і 900 °С — для Yb_2O_3) кристалізуються в плівках виключно у кубічній *C*-формі. При більш низьких температурах осадження вона співіснує з моноклінною *B*-формою. Інтенсивність дифракційних відбивань *B*-форми зростає зі зменшенням температури осадження.

Титанат самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ зі структурою пірохлору утворюється в плівках, отриманих при випаровуванні суміші оксидів титану та самарію стехіометричного співвідношення, на підкладках, нагрітих до температур понад 1000 °С. При більш низьких температурах осадження його синтез у плівках не відбувається. При температурах осадження 1400—1500 °С титанат самарію в плівках утворюється у двох поліморфних модифікаціях — зі структурою пірохлору та шаруватого перовскіту.

Титанат європію $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ синтезується у плівках при температурах осадження понад 1000 °С тільки у структурі пірохлору. В плівках систем $\text{ZrO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ та $\text{HfO}_2\text{—Pr}_2\text{O}_3$ також виявлено утворення сполук $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ виключно зі структурою пірохлору.

Таким чином, в результаті дослідження нами була встановлена можливість утворення в плівках за умов надшвидкої конденсації фаз високого тиску, а саме *B*-форм оксидів лантаноїдів тербієвої підгрупи та ітрію, а також титанату самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ із шаруватою перовскітоподібною структурою. Можна припустити, що внутрішні напруження, які виникають у процесі короткочасного формування оксидної півки на металевій підкладці, правлять за параметр тиску і спричиняють процеси структурних перетворень, наслідком яких є утворення фаз високого тиску.

Разом з тим, необхідно зазначити, що утворення титанату самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ з шаруватою пе-



Поліморфізм оксидів лантаноїдів у плівках в залежності від температури осадження і радіусу катіону.

ровскітоподібною структурою і *B*-форм оксидів лантаноїдів тербієвої підгрупи та ітрію відбувається в конденсатах за різними схемами.

При конденсації за механізмом $\text{P} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{K}$ на поверхні підкладки утворюється високотемпературний розтоп. Швидкість його остигання тим вища, чим нижча температура підкладки. Внаслідок високої швидкості остигання $\sim 10^7$ К/с при низьких температурах підкладки загартовується високотемпературна *B*-форма, але поліморфне перетворення відбувається не до кінця і тому вона співіснує з *C*-формою. На користь цього припущення свідчить факт утворення аморфних конденсатів Tm_2O_3 , Yb_2O_3 та Lu_2O_3 при температурах осадження 200 та 300 °С (рисунок). Відомо, що при сумісній кристалізації двох або більше фаз кристаліти кожної з них взаємно гальмують ріст один одного, що веде до утворення аморфних конденсатів у цілому.

У випадку титанату самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ перетворення пірохлорної структури в шарувату перовскітоподібну відбувається за вторинними механізмами у вже сформованій півці. Для активації цих процесів потрібна висока температура і певний час термічного впливу, але навіть при високих температурах осадження час остигання півки виявляється недостатнім для повного проходження процесів перебудови кристалічної ґратки складних сполук. Крім того, паралельно відбувається і конкуруючий процес. Чим вища темпера-

тура підкладки, тим довше остигає система підкладка—конденсат і тим довше конденсат знаходиться під впливом високої температури. Це, певною мірою, аналогічно процесу відпалення, який призводить до утворення в системі виключно термодинамічно стабільних фаз.

Отже, утворення фаз високого тиску в плівках, одержаних надшвидкими методами випаровування, можна пояснити внутрішніми напруженнями, що виникають у процесі конденсації. Метод вакуумної конденсації може бути застосований для синтезу та дослідження фаз високого тиску.

РЕЗЮМЕ. Рентгенографічески и электроннографічески исследованы вакуумные конденсаты оксидов металлов III и IV групп и их бинарные композиции $MO_2-M'_2O_3$, полученные методом лазерного испарения. Образование в этих конденсатах фаз высокого давления B-форм Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 и титаната самария $Sm_2Ti_2O_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой объяснено возникновением внутренних напряжений в процессе формирования по механизму П → Ж → К оксидных пленок на поликристаллических молибденовых подложках.

SUMMARY. Vacuum condensates of the oxides of III and IV metal groups and their binary compositions $MO_2-M'_2O_3$, obtained by laser evaporation method, were investigated by X-ray and electron diffraction. High pressure phases of the B-forms Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 and samarium titanate $Sm_2Ti_2O_7$ with layered perovskit-like structure are formed in these condensates. It is connected with occurrence of internal pressure during oxide films formation on the polycrystalline molybdenum substrates according to Vapour → Liquid → Crystal mechanism.

1. Палатник Л.С., Быковский Ю.А., Панчева П.А. и др. // Докл. АН СССР. -1980. -**254**, № 3. -С. 632—635.
2. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. -М.: Энергоиздат, 1982.
3. Vocquillon G., Queyroux F., Susse C., Collongues R. // С. г. Acad. Sci. -1971. -**C272**, № 7. -Р. 572—575.
4. Сыч А.М., Стефанович С.Ю., Титов Ю.А. и др. // Неорган. материалы. -1991. -**27**, № 12. -С. 2597—2599.
5. Глушкова В.Б. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов. -Л.: Наука, 1987.
6. Никифоров Л.Г., Шувалов В.В. // Журн. физ. химии. -1977. -**51**, № 8. -С. 1935—1938.
7. Урбанович С.И., Никифоров Л.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1982. -**18**, № 6. -С. 1017—1019.

Національний авіаційний університет, Київ

Надійшла 30.09.2005

УДК 541.183 + 543.08

А.П. Филиппов, П.Е. Стрижак, Т.Г. Серебряный, А.И. Трипольский, Б.А. Снопко, В.А. Хаврус, Т.С. Иващенко

МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА В КОМПЛЕКСЕ С ГАЗОВЫМ ХРОМАТОГРАФОМ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

Объединением проточной ячейки типа ELECTRONIC NOSE с 8-ю пьезокварцевыми сенсорами и газового хроматографа ЛХМ-80 с короткой колонкой создана установка NOSE-CHROM, с помощью которой возможна быстрая и надежная идентификация паров углеводородов и других летучих веществ. В качестве химических сенсорных покрытий использованы стеараты кобальта (II), никеля (II) и меди (II), их комплексы с октадециламином, а также углеродные нанотрубки.

Известно, что пьезокварцевые резонаторы (ПКР) с нанесенными на их электроды химическими покрытиями чувствительны по отношению к парам летучих веществ. Вместе с тем такие сенсоры обладают только частичной селективностью

даже в отношении соединений, существенно отличающихся между собой по химической природе. Сборка из нескольких ПКР (ELECTRONIC NOSE) позволяет более или менее успешно решать проблему идентификации парообразного органического

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій", а также гранта Министерства образования и науки Украины.

© А.П. Филиппов, П.Е. Стрижак, Т.Г. Серебряный, А.И. Трипольский, Б.А. Снопко, В.А. Хаврус, Т.С. Иващенко, 2007