

Sm₂O₃, Ho₂O₃ в расплаве фторидов натрия и циркония в температурном интервале 600—800 °С. Показано, что для исследуемых оксидов экспериментально полученные значения растворимости превышают рассчитанные. Между растворимостью Ln₂O₃ (где Ln — РЗЭ) и их кристаллографическими радиусами соблюдается прямо пропорциональная зависимость. Анализ ИК-спектров исследуемых систем не показал колебаний, характерных для связей М—О.

SUMMARY. The solubility of TiO₂, Cr₂O₃, NiO, Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃, Ho₂O₃ in sodium fluoride – zirconium fluoride melt has been studied by the methods of isothermal saturation, X-ray fluorescent analysis, IR spectrometry in a temperature range of 600—800 °C. It has been shown that the solubility of rare-earth oxides varies in direct proportion to their crystal-chemical radii. It has been found that the dissolution process is described by chemical interaction between the components of systems under investigation.

1. Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа В.Ф. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. -2008. -№ 1. -С. 195—201.
2. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. -2006. -76, № 12. -С. 1193—1211.
3. A "Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems" Issued by the U.S. DOE Nuclear Energy Res. Adv. Committee and the Generation IV Int. Forum. -December 2002.
4. Furukawa K., Lecocq A., Kato Y. et al. // In Envi-

romental Res. Forum—Trantec. Publ. Switzerland. -1996. -Vol. 1–2. -P. 143—160.

5. Ignatiev V.V., Feynberg O.S., Mjasnikov A.N., Zakirov R.H. // Proc. of ICAAPP'03. May 4–7, 2003. -Cordova, Spain. -2003.
6. Bowman C.D. // Annu. Rev. Part. Sci. -1998. -48. -P. 505—556.
7. Barton C.J., Grimes W.R., Insley H. et al. // J. Phys. Chem. -1958. -62. -P. 665—676.
8. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. -Л.: Наука, 1971.
9. Пишеничий Р.М., Бугаєнко В.В., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 9. -С. 28—33.
10. Кипнис А.Я. Развитие химической термодинамики в России. -М.;Л.: Наука, 1964.
11. Справочник. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Верятин и др. -М.: Атомиздат, 1965.
12. Бацапов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М: Диалог-МГУ, 2000.
13. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -32. -P. 751—767.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бабанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.
16. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. -М.: Химия, 1987.
17. Ambrova M., Jurisova J., Danielik V., Gabcova J. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. -2008. -91, №2. -P. 569—573.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 07.12.2009

УДК 541.49+544.72

А.И. Герасимчук, Л.И Железнова, Е.А. Мазуренко, Н. Мурафа, А.А. Роговцов, Я. Шубрт

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИД НИКЕЛЯ—ОКСИД ИНДИЯ МЕТОДОМ CVD

Методом химического осаждения из газовой фазы β-дикетонатов индия и никеля получены покрытия их оксидов на кремниевых подложках. Анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения показывает, что в результате осаждения образуются хорошо структурированные нанообъекты.

ВВЕДЕНИЕ. Нанокompозитные формы вещества привлекают повышенное внимание экспериментаторов и теоретиков и являются предметом крупномасштабных физико-химических исследо-

ваний. Методы получения наноструктур разнообразны. Один из них — осаждение из газовой фазы. Этот процесс состоит из нескольких этапов: перевод прекурсора в газовую фазу (получение ве-

© А.И. Герасимчук, Л.И Железнова, Е.А. Мазуренко, Н. Мурафа, А.А. Роговцов, Я. Шубрт, 2010

щества в виде атомов, ионов или молекул); перенос этих частиц через промежуточную среду; конденсация или химическая реакция образования новых частиц (пиролиз) и осаждение их на подложке [1—5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В процессах осаждения в качестве исходных используются разнообразные химические реагенты, имеющие высокое давление паров в газовой фазе. Нами были использованы летучие координационные соединения металлов, а именно β -дикетонаты.

Координационные соединения металлов переводили в газовую фазу и направляли полученный поток на нагретую подложку. При термической деструкции координационного соединения на подложке образовывалась пленка из продуктов их разложения. В зависимости от свойств исходных веществ, температуры подложки, скорости газа-носителя, концентрации прекурсора можно получить пленки или порошок того или иного состава, с хорошей или плохой адгезией, кристаллического или аморфного вида.

Тонкие пленки оксидов никеля и индия мы рассматриваем как перспективные в производстве элементов, чувствительных к легким углеводородам. Для получения таких пленок $\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ нами были использованы пентандионат-2,4 и 1,1,1-трифторпентандионат-2,4 индия и бис-2,4-иминопентанат никеля. Комплексы индия синтезировали путем взаимодействия хлорида индия с ацетилацетоном или с трифторацетилацетоном (их натриевой солью) в водном и водно-спиртовом растворах при контролируемом значении pH 4–7. Осадок комплекса отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из бензола. Синтез бис-2,4-иминопентаната никеля проводили аналогично, к раствору ацетата никеля доливали иминоацетилацетон, полученный при взаимодействии аммиака с ацетилацетоном. Образовавшийся осадок комплекса отфильтровывали и очищали сублимацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Термический анализ пентандионата-2,4 и 1,1,1-трифторпентандионата-2,4 индия и бис-2,4-иминопентаната никеля выполняли на дериватографе Q-1500 (в атмосфере воздуха) в интервале температур 20—500 °C при скорости нагрева 5 град/мин. Установлено, что пентандионат-2,4 и 1,1,1-трифторпентандионат-2,4 индия сублимируются при 140 и 110 °C соответственно. Интервал стабильного существования в газовой фазе — около 200 °C. Ими-

нопентанат-2,4 никеля сублимируется при 90 °C и имеет температурный интервал стабильности в газовой фазе приблизительно 170 °C. При температуре выше 300 °C начинается разложение комплекса, которое заканчивается при 345 °C. Дериватограммы приведены на рис. 1.

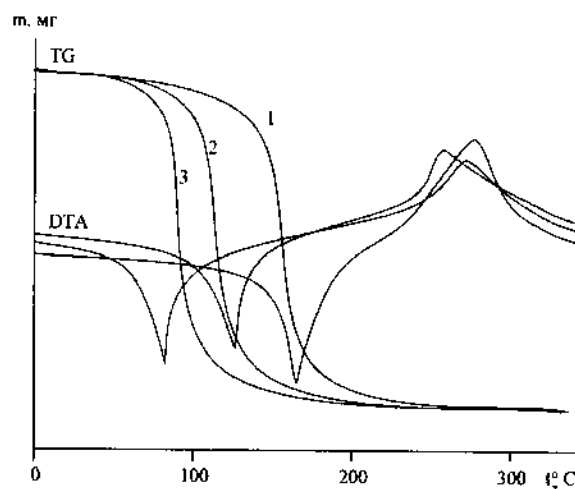


Рис. 1. Дериватограммы комплексов: $\text{In}(\text{AA})_3$ (1); $\text{In}(\text{TFA})_3$ (2); $\text{Ni}(\text{NAA})_2$ (3).

Высокая летучесть и термическая стойкость β -дикетонатов индия и β -иминокетонатов никеля дает возможность исследовать эти соединения спектроскопическими методами в газовой фазе (ИКС и ЭСП) для установления структуры этих веществ в условиях, не осложненных побочными явлениями — присутствием растворителя или собственной кристаллической решетки. Такие исследования были проведены ранее [5] и позволили заключить, что иминокетонатный лиганд создает более сильное поле, чем ацетилацетон, переводя ион никеля (II) из высокоспинового состояния в низкоспиновое. При этом образуется соединение мономерного состава, которое обладает высокой летучестью.

Одной из важнейших физико-химических характеристик для комплексов в газовой фазе является значение давления насыщенного пара при заданной температуре. На рис. 2 приведены температурные зависимости давления насыщенного пара β -дикетонатов индия и никеля, определенные газохроматографическим методом.

Нами проведен синтез пленок NiO и In_2O_3 из β -дикетонатов металлов в условиях классического химического осаждения из газовой фазы с термическим разложением реагентов на подложке.

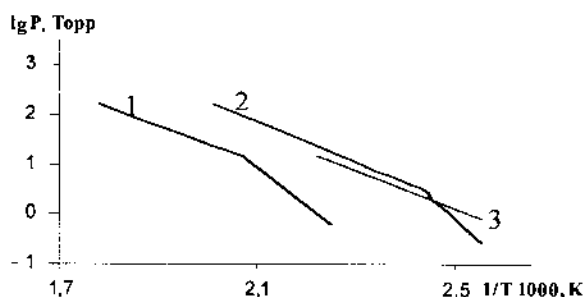
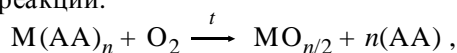


Рис. 2. Температурная зависимость давления насыщенного пара β -дикетонатов индия и β -иминокетоната никеля: $\text{In}(\text{AA})_3$ (1); $\text{In}(\text{TFA})_3$ (2); $\text{Ni}(\text{NAA})_2$ (3).

Комплекс, находящийся в газообразном состоянии, перемещали с помощью газа-носителя через кварцевое сопло непосредственно в зону осаждения, к подложке.

Пленки осаждали на подложки из кремния. Температура подложки составляла 450–500 °С. Осаждение оксидных пленок проводили по химической реакции:



где $\text{M} = \text{Ni}, \text{In}$.

Из Оже-спектров (Оже-спектрометр JAMP-10S, погрешность метода меньше 0.1 % ат.) полученных пленок и эталонных образцов определено, что состав оксидных пленок индия близок к стехиометрическому (рис. 3).

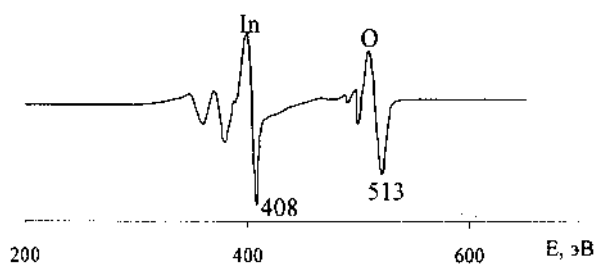


Рис. 3. Оже-спектр пленки оксида индия.

Полученные образцы пленок были исследованы с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, позволившей непосредственно оценить элементный состав и структуру оксидного слоя.

В работе использовали комбинированный прибор SEM PHILIPS XL 30 CP, находящийся в Институте неорганической химии Чешской академии наук. В этом приборе сканирующий электронный микроскоп связан с детекторами SE, BSE,

Робинсон и EDX. Микроскоп может работать в режиме слабого вакуума. Прибор предоставляет информацию о размере частиц, их внешнем виде и химическом составе (EDX).

На рис. 4, а показан EDX-анализ элементного состава пленки оксида индия в области образца, показанной на рис. 4, б. Анализ статистики по массовому и атомному распределению на основе интегрирования вкладов от K- и L-переходов соответствующих элементов позволяет заключить, что на фоне подложки (кремний) зафиксированы кислородсодержащие частицы индия. Это однозначно подтверждают результаты картирования, проведенные на той же установке для того же участка. Согласно соотношению атомных процентов кислорода и индия, стехиометрия этих элементов в сфероидных частицах соответствует результа-

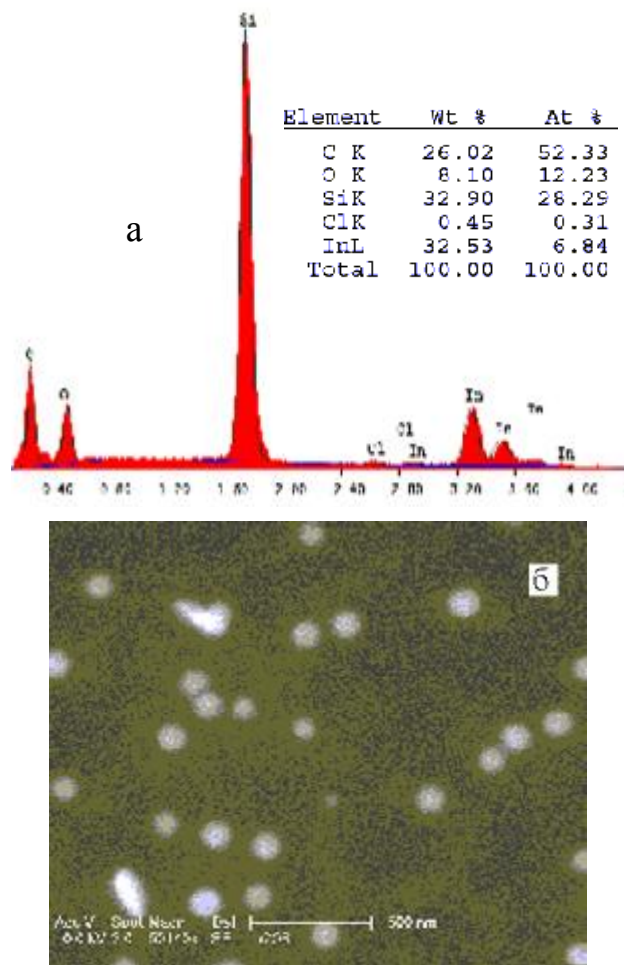


Рис. 4. EDX-распределение (а) и SEM-изображение (б) участка покрытия оксидом индия на подложке из кремния.

там анализа на рис. 3. Структуру этих образований можно установить с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

Использование электронного микроскопа высокого разрешения HRTEM JEOL JEM 3010 позволило определить структуру и размер обнаруженных SEM сфероидных частиц. На рис. 5 показаны изображения, позволяющие оценить размер (а) и структуру (б) указанных частиц. Частицы разме-

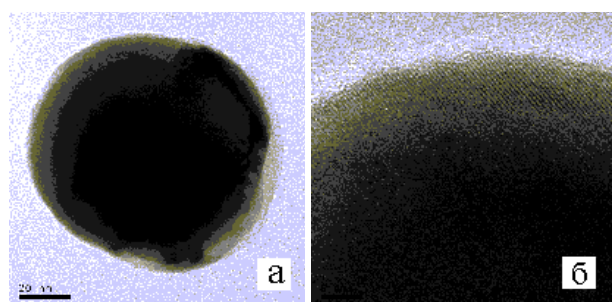


Рис. 5. Электронно-микроскопическое исследование сфероидных частиц In_2O_3 .

ром порядка 90 нм сплошной кристаллической структуры распределены по поверхности подложки случайным образом.

Пиролиз из газовой фазы состава, состоящего из β -дикетонатов индия и никеля, привел к образованию сплошной пленки цвета побежалости.

Исследование полученного покрытия с помощью установки SEM PHILIPS XL 30 CP позволило получить совершенно другую картину распределения элементов в поле изучаемого участка образца. На рис. 6, а показан EDX анализ элементного состава в области образца, представленной на рис. 6, б, и статистика по массовому и атомному распределению на основе интегрирования вкладов от K и L переходов соответствующих элементов. В отличие от предыдущего случая пики Si, по сравнению с пиками остальных элементов, малы и, соответственно, темная область подложки (б) занимает малую область. Рассмотрение указанной области показывает, что в результате осаждения образуется система хаотически сросшихся нанокристаллов окиси никеля с размером порядка 500 нм и отдельных наночастиц оксида индия сфероидной формы порядка 90 нм.

Таким образом, совместное осаждение оксидов индия и никеля не приводит к образованию каких-либо интероксидных кристаллитов, а образование массива NiO и сфероидных частиц In_2O_3

происходит независимо друг от друга.

Наноккомпозит In_2O_3 состоит из одинаковых сфероидных частиц, хаотически расположенных на подложке. Массив же NiO может рассматриваться как хаотически сращиваемые кубические нанокристаллы.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что при осаждении из газовой фазы летучих координационных соединений область размером порядка нескольких микрометров от поверхности подложки является открытой диссипативной системой, где в переносе вещества и энергии участвуют летучие продукты распада координационных соединений (прекурсоров). Указанная область является нанореактором, причем негга-энтропийные со-

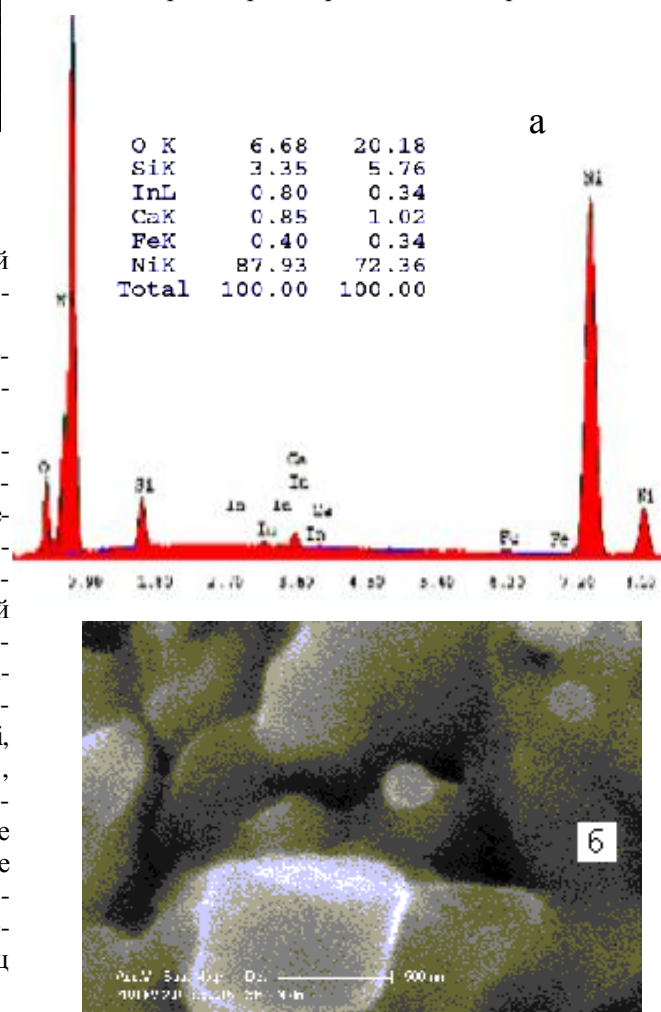


Рис. 6. EDX-распределение (а) и SEM-изображение (б) образца покрытия, полученного совместным осаждением β -дикетонатов индия и никеля.

ставляючі незалежні один від одного для компонентів прекурсора (в даному випадку $-\Delta s$ для In_2O_3 і $-\Delta s$ для NiO). Вся сукупність протікаючих процесів для кожного з оксидів відбувається в два етапи: самоорганізоване утворення елементарних нанокристалів, а потім їх стохастичне позиціонування (розміщення в хаотичному порядку на поверхні підкладки сферичних частинок In_2O_3 і зрощування при довільних взаємних положеннях нанокристалітів NiO).

РЕЗЮМЕ. Методом хімічного осадження з газової фази β -дикетонатів нікелю та індію отримані покриття їх оксидів на кремнієвих підкладках. Аналіз з допомогою скануючої електронної мікроскопії та електронної мікроскопії високої роздільної здатності показує, що в результаті осадження утворюються добре структуровані наноб'єкти.

SUMMARY. The method of chemical vapor deposition β -diketonates of indium and nickel coating obtained

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт неорганической химии
Чешской академии наук, Прага

Поступила 13.11.2009

УДК 546.124

О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій

МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ПОТРІЙНИХ СПОЛУК У СИСТЕМІ $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$

Методами диференційного термічного та рентгенівського фазового аналізу досліджено механізм взаємодії порошкоподібних талій (I) та станум (IV) селенідів у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$. Показано, що утворення потрійних сполук у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ незалежно від мольного співвідношення вихідних компонентів проходить через стадію утворення сполуки Tl_4SnSe_4 .

ВСТУП. Твердофазним реакціям, які лежать в основі процесів отримання, експлуатації та регенерації більшості сучасних матеріалів, у порівнянні з реакціями у газовій чи рідкій фазах, у науковій літературі приділяється мало уваги. Обумовлено це рядом об'єктивних причин, серед яких — труднощі якісної та, особливо, кількісної оцінки елементарного акту взаємодії. Особливостями такого роду хімічних реакцій є локалізація реакційної зони на поверхні розділу фаз, велика (невизначена) кількість “частинок-учасників”, а також багатостадійність процесу. Відсутність даних

their oxides on silicon substrates. Analysis by scanning electron microscopy and electron microscopy, high resolution shows that as a result of the formation of well-structured nanoobjects.

1. Грибов Б.Г., Родионова Н.А. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Под ред. Г.А. Разуваева. -М.: Наука, 1981.
2. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы / Пер. с англ. с сокращ. -М.: Мир, 1986.
3. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. -Л.: Химия, 1971.
4. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Сб. статей под ред. Г.А. Разуваева. -М.: Мир, 1986.
5. Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Кинь Т.В., Посильский О.А. // Укр. хим. журн. -1985, -51, № 7. -С. 683—685.
6. Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. -New-York: Springer, 2003.

щодо характеру таких процесів спонукала авторів до дослідження і встановлення деяких термодинамічних та кінетичних параметрів твердофазної взаємодії порошкоподібних талій (I) і станум (IV) селенідів, перспективних щодо отримання складних фаз з високими термоелектричними показниками, що і складало мету даної роботи.

У системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ утворюються три сполуки: Tl_4SnSe_4 ($T_{\text{пл}}=718\text{ K}$), Tl_2SnSe_3 ($T_{\text{пл}}=735\text{ K}$), а також $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, яка існує у вузькому температурному інтервалі (утворюється при 732 K по перитектичній реакції: $\text{L}+\text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ і роз-

© О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, 2010