

Синтез и механизм образования янусподобных наночастиц силицида тантала-кремния (TaSi_2/Si)

А. В. Номоев¹, С. П. Бардаханов²

¹Бурятский государственный университет
670000 Россия, Улан-Удэ

¹Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

²Институт теоретической и прикладной механики СО РАН им. С. А. Христиановича
Россия, Новосибирск
e-mail:nomoevav@mail.ru

Высокопроизводительным методом испарения веществ релятивистским пучком электронов впервые синтезированы янусподобные наночастицы металл/полупроводник: силицид тантала-кремний (TaSi_2/Si). Выявлено, что получение таких частиц зависит от давления насыщенных паров испаряемых веществ, наличия химического взаимодействия между Ta и Si, режима мощности пучка ускорителя электронов. Предложен механизм образования наночастиц TaSi_2/Si .

Уникальные свойства композитных янусподобных (Janus-Like) наночастиц вызывают интерес исследователей к их синтезу, что обусловило большое количество публикаций в последнее время, например [1, 2]. Дипольный момент янусподобных наночастиц, наличие которого, в свою очередь, объясняется различной природой веществ из двух составных частей дает возможность дистанционного управления положением этих наночастиц с помощью электрического и магнитного полей с высоким пространственным разрешением. В случае частицы TaSi_2/Si металлической проводимостью обладает соединение TaSi_2 , а у кремния свободные электроны отсутствуют, что приводит к пространственному разделению электронов, к появлению поляризации зарядов и наличию дипольного момента. Изменение пространственной ориентации янусподобных наночастиц происходит в результате взаимодействия дипольного момента с управляемыми внешними магнитными полями. Известно, что гетерограница раздела сред двух веществ в янус-частице Au-TiO₂ приводит к усилению фотокаталитических свойств, по сравнению с TiO₂ или композитными наночастицами Au-TiO₂ [2]. Кроме того, силицид тантала (TaSi_2) имеет привлекательное сочетание свойств, включающее в себя высокую температуру плавления 2200 °С, низкое омическое сопротивление, высокий модуль упругости, высокое сопротивление окислению на воздухе, относительно низкую плотность, а также хоро-

шую совместимость с кремнием. Низкое сопротивление и устойчивость к окислению обусловили применение дисилицида тантала TaSi_2 в переключающих устройствах, в качестве барьеров Шоттки, омических контактов, соединителей в интегральных цепях [3, 4]. Приводятся данные [5] о создании трещиностойкой керамики на основе нанопорошков Ta и Si, в процессе горячего прессования которых образуется нанозернистая структура, содержащая фазы TaSi_2 и Si.

Композитные Ta/Si порошки получались с использованием электронного ускорителя прямого действия ЭЛВ-6. Схема установки и принцип работы описан в [6–8]. Энергия облучающих электронов – 1,4 МэВ, ток в пучке варьировался от 3 до 10 мА. Ускоритель оборудован системой выпуска пучка в атмосферу. Максимальная плотность мощности электронного пучка 10⁶ Вт/см². В работе использовалась следующая методика получения частиц TaSi_2/Si . Предварительно слиток чистого монокристаллического кремния расплавлялся электронным пучком в графитовом тигле. После прекращения действия электронного пучка, кремний остывал, принимая форму тигля и затвердевал. Сверху кремния помещались кусочки чистого тантала. Массовое соотношение Ta к Si составляло 1:1. Затем два вещества Ta и Si нагревались электронным пучком до температуры плавления, в результате получалась композитная жидкость. В соответствии с фазовой диаграммой Ta и Si [8]

при температурах выше 2500 °С основная часть Ta и Si смешивались в жидкой фазе. Далее ток пучка повышался до значения, при котором происходило интенсивное испарение смешанной композитной жидкости. График зависимости тока пучка электронов от времени приведен на (рис. 1). В качестве транспортного газа использовался аргон для перемещения паров кремния и серебра в холодную зону, где происходила его конденсация.

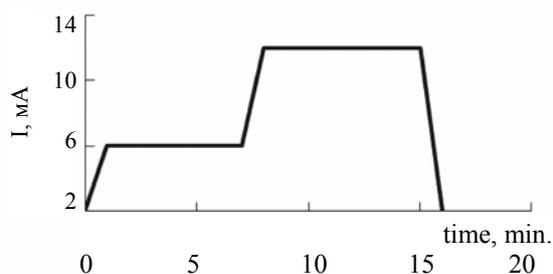


Рис. 1. Зависимость тока пучка электронов от времени

Смесь газа с частицами пропусклась через расширительную камеру, проходила через отверстие в этой камере. Далее газ с частицами, проходя через специальный тканый фильтр, осаждался на нем. Сбор образцов композитного TaSi₂/Si нанопорошка происходил с этого фильтра. В отличие от других способов получения данный метод является высокопроизводительным, по грубым оценкам, производительность может достигать 1–5 кг/ч нанопорошка. Характеризация полученных наночастиц проведена методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), микроскопии с высокой разрешающей способностью (HRTEM), селективной электронной дифракции (SAED), энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом (EDX). Перечисленные методики были реализованы на микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0,14 нм) оборудованный энергодисперсионным (EDX) спектрометром (разрешение по энергии 130 эВ, пространственным разрешением 1 нм). Для проведения измерений на микроскопе нанопорошки, разведенные в этаноле, подвергались диспергированию ультразвуком с последующим осаждением образца на углеродную пленку, зафиксированную на медной сетке.

В настоящей работе впервые получены композитные янусподобные (Janus-like) наночастицы TaSi₂/Si. Из проведенного рентгенофазового анализа следует, что композитный нанопорошок, содержащий эти частицы состоит из смеси двух фаз: фазы TaSi₂ (номер карточки 38–483) и фазы Si (номер карточки 27–1402). В таблице приведены данные РФА композитного нанопорошка TaSi₂/Si и сплава, образующегося в графитовом тигле после испарения. Фотография сплава в тигле представлена на рис. 2.

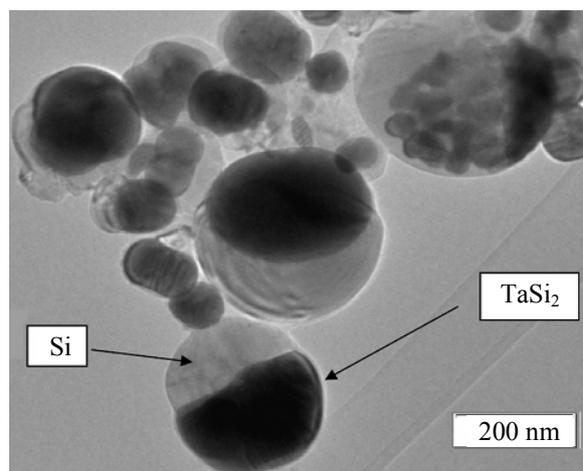


Рис. 2. ТЕМ-изображения янусподобных наночастиц TaSi₂/Si

Изображение этих частиц, полученное на просвечивающем электронном микроскопе (ТЕМ) (см. рис. 2), показывает, что сфероподобная частица состоит из двух частей. Черная половина — это, очевидно, силицид тантала TaSi₂, вторая, более светлая, — кремний. Подтверждением этому предположению служат проведенные SAED-исследования наночастиц TaSi₂/Si (см. рис. 2). В спектрах SAED линии кремния и силицида тантала перекрываются, однако в танталсодержащей части наночастицы наблюдается интенсивная линия в диапазоне 7,7–8,8 кэВ, очевидно, соответствующая силициду тантала TaSi₂. В используемом SAED приборе отсутствует информационная база по силицидам тантала, поэтому в спектре эта линия обозначена как Cu. Таким образом, на основании данных РФА, SAED, ТЕМ следует, что под облучением электронным пучком в результате испарения и конденсации создаются янусподобные наночастицы силицида тантала-кремния TaSi₂/Si.

Как показали данные ТЕМ, композитные наночастицы не создаются, когда испаряются механически перемешанные два вещества Ta и Si. Так как давление насыщенных паров Si при всех температурах намного выше, Si помещался внизу, а Ta – сверху в графитовом тигле. Если не учитывать эту значительную разницу в давлениях насыщенных паров и облучать пучком электронов равномерно распределенную по объему тигля механическую смесь веществ Ta и Si, концентрация паров Si в испарительной камере будет значительно превышать концентрацию паров Ta. В результате складываются условия для синтеза обособленных наночастиц Ta и Si, а композитные наночастицы TaSi₂/Si не создаются. Аналогичная схема расположения веществ, учитывающая разницу в давлениях паров испаряемых веществ, использовалась нами при получении Cu@SiO₂ [7, 8] и Ag@Si [9]. При испарении Ta и Si использовались близкие к Cu@SiO₂ и Ag@Si условия получения: ступенчатый подъем мощности электронного пучка, расход транспортного газа, геометрия установки. Однако создание частиц ядро-оболочка не происходит, как в случае образования Cu@SiO₂, Ag@Si, а образуются янусподобные композитные наночастицы TaSi₂/Si. Согласно расчетам [11], сегрегация атомов к поверхности наночастицы типа ядро-оболочка происходит вследствие уменьшения поверхностной энергии системы. Поверхностное натяжение Ta намного выше поверхностного натяжения Si, размеры атомов приблизительно одинаковы. Следовательно, сегрегации на поверхности Si и образованию оболочки препятствует межмолекулярное взаимодействие (химическое) между частицами Ta и Si. В результате при высоких температурах образуется соединение TaSi₂, а при более низких температурах происходит взаимодействие TaSi₂ и Si с образованием композитных янусподобных наночастиц. Как следует из фазовой диаграммы, система Ta-Si образует непрерывный ряд твердых растворов. Этим сплав отличается от системы Cu-Si и особенно Ag-Si, в котором не образуются какие-либо химические соединения. Для пары веществ Ag-Si отсутствуют какие-либо соединения между собой, для Cu-Si – соединения создаются в узком диапазоне концентраций. В

процессе образования композитных частиц, создающихся при конденсации паров двух веществ возможно создание частицы ядро-оболочка [10]. Такое разделение веществ происходит вследствие сегрегации вещества с меньшим значением поверхностного натяжения с образованием оболочки. Поверхностное натяжение Ta в зависимости от температуры $\sigma(T) = 2,15 \times 10^3 - 0,21(T - T_m)$ мН×м⁻¹ в области 2970–3400 К [9, 10]. Расчет поверхностного натяжения тантала дает значение $\sigma = 2,07 \pm 0,06$ Н×м⁻¹ в точке плавления [11, 12]. Расчет σ кремния при T=1688 °К дает значение $\sigma = 0,763$ Н/м. Следовательно, поверхностное натяжение Ta превышает поверхностное натяжение Si в 2,7 раза. Учитывая, что с увеличением температуры поверхностное натяжение уменьшается и стремится к нулю при критической температуре, с повышением температуры до температуры плавления Ta поверхностное натяжение кремния еще более уменьшится. Вследствие такой разницы в величинах поверхностного натяжения кремний должен сегрегировать к поверхности частицы, образуя оболочку. Однако создается химическое соединение TaSi₂, что, очевидно, препятствует сегрегации Si вследствие разницы энергий поверхностного натяжения Ta и Si. Возможны два пути образования янусподобной композитной наночастицы Ta-Si. Первый – образование частицы происходит в процессе образования TaSi₂, стехиометрический избыток кремния выходит наружу частицы, т. е. процесс идет по реакции $Ta + 4Si \rightarrow TaSi_2 + 2Si$. Второй путь – это коагуляция частиц TaSi₂ и Si с образованием янусподобных наночастиц.

РФА анализ твердого сплава создающегося под облучением электронным пучком в графитовом тигле дает дифракционную картину соединения Ta₅Si₃. Остается непонятным отсутствие других соединений тантала с кремнием, например TaSi₂, Ta₂Si, Ta₅Si₃, в соответствии с фазовой диаграммой Ta-Si, выяснение этого вопроса требует проведения дополнительных исследований.

Получение ультрадисперсных порошков при быстром нагреве вещества возможно по двум механизмам: жидкокапельному и конденсационному. В первом случае, когда недостаточно энергии для полного испарения

вещества формируются жидкие капельки, покидающие поверхность нагреваемого вещества без фазового перехода жидкость – пар. Во втором случае, происходит образование пара над нагреваемым веществом с последующей его конденсацией и образованием наночастиц. Когда преобладает жидкокапельный механизм, происходит конденсация испаренных частиц на этих каплях. Жидкокапельный механизм проявляется в наличии максимума при больших размерах частиц в спектре их распределения по размерам. Маловероятно, что создающиеся капли состоят только из $TaSi_2$, без других соединений системы Ta-Si, поэтому, по нашему мнению, под облучением электронным пучком электронов двух веществ Ta и Si с последующим образованием наночастиц $TaSi_2/Si$ преобладает механизм конденсации-испарения.

Литература

1. Sotiriou G. A., Hir A. M., Lozach P.-Y., Teleki A., Krumeich F., Pratsinis S. E. // *Chem. Mater.* 2011. 23 (7). P. 1985–1992.
2. Fu X., Liu J., Yang H., Sun J., Li X., Zhang X., Jia Y. // *Mater. Chem. and Phys.* 2011. Vol. 130. Is. 1–2. P. 334–339.
3. Ravindra N. M., Jin L., Ivanov D., Menta V. R., Dieng L. M., Popov G., Gokce O. H., Grow J., Fiory A. T. // *J. of Electronic Materials.* 2002. Vol. 31. № 10. P. 1074–1079.
4. Hao Chen // *Dissertation.* DAI-B 67/11. P. 6668. May 2007. University of Illinois at Urbana-Champaign. Publication № 324814.
5. Ko I.-Y., Park J. H., Nam K.-S., Shon I.-J. // *J. of Ceramic Research.* 2010. Vol. 11. № 1. P. 69–73.
6. Temuujin J., Bardakhanov S., Nomoev A., Minjigmaa A., Dugersuren G. // *Bull. Mater. Sci.* 2009. Vol. 32. № 5. P. 1–5.
7. Номоев А. В., Бардаханов С. П. // Патент Способ получения композитных медьсодержащих нанопорошков. № 2412784 (13) C2 RU (11). 2009.
8. Номоев А. В., Базарова Д. Ж., Бардаханов С. П. // *Изв. вузов. Серия Физика.* 2009. № 12/3. С. 228–232.
9. Номоев А. В., Бардаханов С. П. // *Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38. Вып. 8. С. 46–53.
10. Иванов А. С., Борисов С. А. // *Поверхность.* 1982. № 10. С. 140–145.
11. Miiller A. P., Cezairliyan A. // *Int. J. of Thermophysics.* Vol. 14. Is. 5. P. 1063–1075.
12. Paradis P.-F., Ishikawa T., Yoda S. // *J. Appl. Phys.* 1997. 053506 (2005); doi:10.1063/1.1854211 (3 pages).