

06:07:08

Формирование микротрубок в кристаллах CdI_2 , легированных примесью BiI_3

© И.М. Болеста, И.Н. Ровецкий, И.Д. Карбовник, М.В. Партыка

Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Украина
Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
научно-образовательный центр „Фрактал“, Украина
E-mail: ivan.rovetskyj@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 января 2013 г.

Методом электронной сканирующей микроскопии впервые обнаружены микротрубки прямоугольного сечения, формирующиеся в объеме слоистых кристаллов CdI_2 , легированных трехвалентными примесными ионами Bi^{3+} . Они вырастают преимущественно в порах, которые возникают в объеме кристаллов CdI_2-BiI_3 вследствие различия валентности ионов Cd^{2+} и замещающих их ионов Bi^{3+} в регулярных узлах кристаллической решетки. Формирование микротрубочных структур связывается со свертыванием тройных слоев $I-Cd-I$, содержащих ионы примесные из-за существования на их краях нескомпенсированных зарядов, а отклонение профиля трубки от круглого связывается с неоднородностью упругих свойств слоев $I-Cd-I$ с примесью Bi из-за возникновения вакансий в катионной подсистеме при замещении иона Cd^{2+} ионом Bi^{3+} .

Открытие фуллереноподобных структур и нанотрубок в слоистых сульфидах MoS_2 и WS_2 [1,2] показало, что нестабильность плоского слоя с нескомпенсированными связями относительно деформации изгиба с образованием полых структур и нанотрубок является универсальным свойством, характерным не только для графитового слоя, обусловленного sp^2 -гибридизацией, но и для иных слоев с более сложной структурой. Такой вывод был подтвержден последующими исследованиями, во время которых было экспериментально открыто образование фуллереноподобных структур и нанотрубок в слоистых сульфидах и селенидах других металлов (Nb, Hf, Zr, Ti), в оксидах TiO_2 , ZrO_2 , нитридах BN и GaN, металлах Ni, Cu, Te, Co, Fe, Bi [3,4]. Нанотрубки выявлены также в слоистых галогенидах щелочноземельных и переходных металлов $NiCl_2$, PbI_2 и $CdCl_2$ [5–7].

В работе [8] сообщается о формировании микротрубок в водном растворе кристаллов, состоящих из отрицательно заряженных оксидов металлов и положительно заряженных флуоресцентных молекул. Авторами [9] сообщается об образовании тонкостенных кварцевых микротрубок в макропористом кремнии со слоем термического оксида, после его травления в горячей щелочи.

Кристаллы $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ выращивались из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера. Примесь в виде соли BiI_3 вводилась в шихту в количестве 1 mol.%. Образцы для микроскопических исследований выкалывались по плоскостям спайности непосредственно перед измерениями. Исследования структуры свежесколотых поверхностей $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ проводились на растровом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JCM-5000 фирмы JEOL, а также на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver P47-PRO.

Нами впервые обнаружено формирование микротрубок в слоистых кристаллах CdI_2 , легированных трехвалентными примесными ионами Bi^{3+} . Установлено, что такие структуры формируются преимущественно на стенках макроскопических пор (A на рис. 1, a, b), существующих в объеме кристаллов $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$, а также на ступеньках (B, C, D на рис. 1, a). Изображения с большим разрешением показывают, что образовавшиеся микротрубки (преимущественно прямоугольной формы) являются полыми (A на рис. 1, c) и существуют как с закрытыми (B на рис. 1, d), так и с открытыми торцами (A на рис. 1, c, d). Длина трубок достигает $60\ \mu\text{m}$, а размеры их сечений составляют в среднем один микрон. Например, для трубки, представленной на рис. 1, c , размеры сечения приблизительно равны $0.9 \times 0.7\ \mu\text{m}$. Толщина стенок трубок лежит в пределах $90\text{--}100\ \text{nm}$.

Микротрубки выявлены только в $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ и не наблюдаются в кристаллах CdI_2 , легированных иными одно- или двухвалентными примесями (например, PbI_2 , SnI_2 и др.). Это, вероятно, обусловлено тем, что в объеме кристаллов $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ в процессе роста формируются поры, существование которых подтверждено электронно-микроскопическими и атомно-силовыми исследованиями морфологии свежесколотых поверхностей $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$.

На рис. 2 представлено СЭМ-изображение морфологии $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$, на котором зафиксированы A, B, C, D — поры макроскопического масштаба и преимущественно каналоподобной формы. Протяженность каналов B, C, D составляет 130, 189 и $236\ \mu\text{m}$ соответственно. Про-

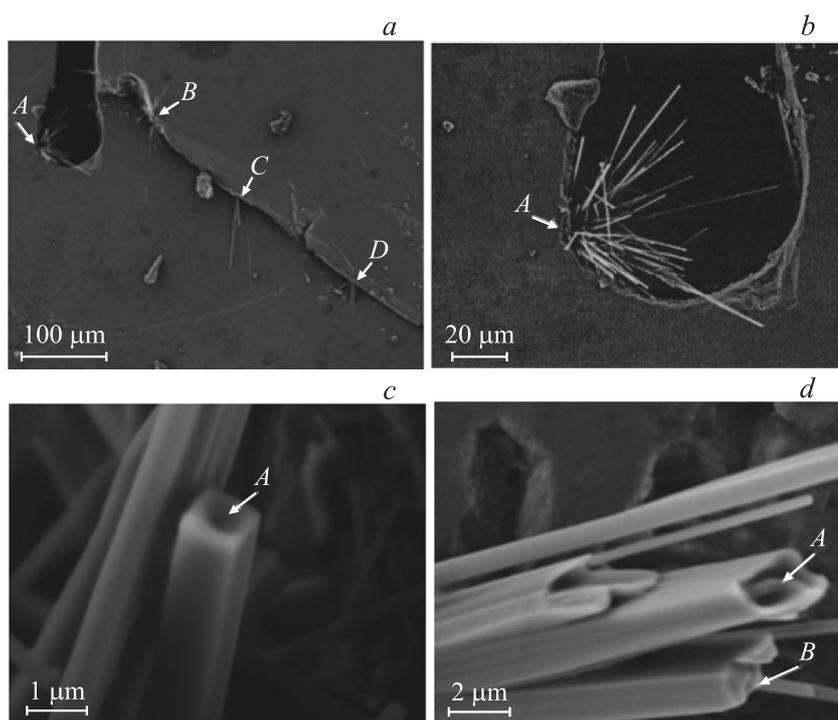


Рис. 1. СЭМ-изображения микротрубок на поверхности кристаллов $\text{CdI}_2\text{-Vi}_3$, выращенных из расплава (1 mol.% Vi): *a* — микротрубки, сформированы на стенке поры (A) и вдоль ступеньки кристалла (B, C, D); *b* — микротрубки, сформированы на стенке (A) макроскопической поры; *c* — микротрубка (A) с открытым торцом; *d* — формирование микротрубки (A); трубка (B) с закрытым торцом.

тяжесть канала A составляет приблизительно 1 mm, а его ширина уменьшается от центра до краев примерно наполовину (от 71 до 35 μm).

Результаты АСМ-исследований подтверждают, что в $\text{CdI}_2\text{-Vi}_3$, выращенных из расплава, существуют поры различных размеров: от десятков нанометров до сотен микрон (макропоры). При этом микротрубки формируются только в макропорах.

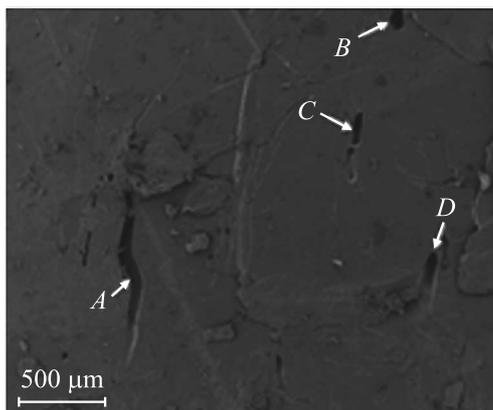


Рис. 2. СЭМ-изображение макроскопических пор в виде каналов (*A, B, C, D*) на поверхности кристаллов $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$, выращенных из расплава.

Механизм формирования пор непротиворечиво объясняется в рамках следующей модели. Замещение трехвалентным ионом Bi^{3+} иона Cd^{2+} в узлах кристаллической решетки с неизбежностью приводит к возникновению вакансий V_{cd} для компенсации избыточного заряда. Оптические исследования показывают, что ионы Bi^{3+} входят в решетку парами, образуя димерные центры ($2\text{Bi}^{3+} + V_{cd}$) с характерной полосой поглощения в области 2.59 eV [10,11]. При большой концентрации примеси возможно образование иных комбинаций, например 4 иона Bi^{3+} замещают 6 ионов Cd^{2+} , при этом в катионной подсистеме будут существовать 2 вакансии [11]. В общем случае $2n$ ионов Bi^{3+} замещают $2m$ ионов Cd^{2+} с образованием $(m-n)$ вакансий. При достаточно большом m формируется значительное число вакансий, которые могут коагулировать с образованием пор.

Формирование трубок в порах $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ можно описать такой моделью. В слоистых кристаллах CdI_2 слоевой пакет I-Cd-I формируется плотной упаковкой ионов I^- , в октаэдрических пустотах которой расположены ионы Cd^{2+} . Вследствие этого формируются идеальные ван-дер-ваальсовы поверхности (0001), характеризующиеся низкой плотностью оборванных связей [12]. Однако на краю слоя возникают нескомпенсированные заряды, поскольку ион Cd^{2+} в этом положении

имеет координационное число 4, а не 6 [3]. По мнению авторов [13], этот нескомпенсированный заряд является причиной несоответствия высоты ступеньки роста и значения c -параметра кристаллической решетки Cd_2 .

Эффект возникновения нескомпенсированного заряда существенно усиливается в CdI_2-BiI_3 , поскольку из-за действия в первую очередь упругих сил ионы Bi^{3+} будут выстраиваться на краях тройных слоев $I-Cd-I$, а соответствующие им вакансии — на противоположном. Компенсация избыточного заряда посредством реакций с окружающей средой в процессе выращивания кристаллов CdI_2-BiI_3 из расплава исключается, поэтому единственным механизмом уменьшения свободной энергии слоя с нескомпенсированным зарядом является его свертывание в трубчатую структуру.

Рост микротрубочных структур происходит по механизму „пар–твердое тело“. Действительно, при высокой температуре в порах растущего кристалла существует пар, содержащий атомы основного вещества (Cd, I) и примеси (Bi). При понижении температуры происходит конденсация пара на стенках пор (т.е. послойный рост кристалла), в результате чего формируются структуры. Вследствие неустойчивости слоев $I-Cd-I$ с примесью Bi относительно деформации изгиба они скручиваются в трубку (A на рис. 1, d). Вероятность такого процесса будет существенной, поскольку рост идет при достаточно высокой температуре, так что тепловой энергии достаточно для преодоления энергетического барьера, связанного с упругой энергией, возникающей при изгибе слоя. Отклонение формы сечения трубок от круговой связано с неоднородностью упругих свойств слоя $I-Cd-I$ с примесью Bi вследствие неоднородного вхождения примеси: существуют участки слоя с повышенной концентрацией Bi , а также участки с вакансиями Cd (для компенсации избыточного заряда). При этом изгиб слоя происходит в областях, где локализованы вакансии.

Выдерживание кристаллов CdI_2-BiI_3 на воздухе в течение длительного времени (несколько дней) приводит к формированию наноразмерных структур (рис. 3), которые образуются на поверхности как кристалла, так и микротрубок. Средний диаметр наноструктур, образованных на поверхности CdI_2-BiI_3 , составляет 100 nm. Размеры (длина и ширина) объемных наноструктур, сформированных на поверхности микротрубочных структур, лежат в пределах 0.2–0.4 μm , а их высоты — 80–100 nm. Формирование наноразмерных структур на поверхности кристалла и микротрубок происходит по механизму

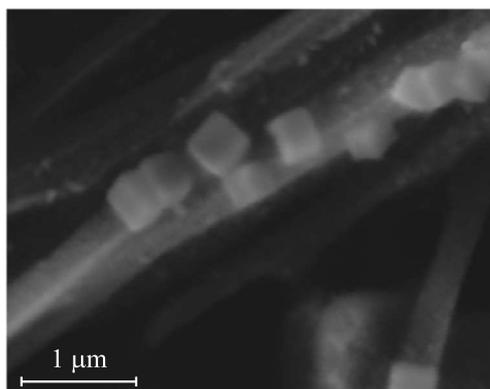


Рис. 3. Наноструктуры на поверхности микротрубок после выдерживания кристалла $\text{CdI}_2\text{--BiI}_3$ на воздухе в течение нескольких дней.

Фолмера–Вебера [14]. Адсорбированные из воздуха атомы формируют на поверхности кластеры, которые разрастаются за счет присоединения других атомов. Местами зарождения кластеров являются нанопоры, существующие на поверхности $\text{CdI}_2\text{--BiI}_3$.

Таким образом, в данной работе впервые выявлены микротрубочные структуры в слоистых кристаллах $\text{CdI}_2\text{--BiI}_3$ и предложен механизм их роста в порах, которые формируются в объеме $\text{CdI}_2\text{--BiI}_3$ вследствие различия валентностей Cd^{2+} и примеси Bi^{3+} .

Список литературы

- [1] Tenne R., Matfulis L., Genut M., Hodes G. // *Nature*. 1992. V 360. P. 444.
- [2] Tenne R. // *Adv. Mater.* 1995. V. 7. P. 965.
- [3] Tenne R., Rao C.N.R. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2004. V. 362. P. 2099.
- [4] Tenne R., Zettl A. // *Appl. Phys.* 2001. V. 80. P. 81.
- [5] Hacohen Y.R., Grunbaum E., Tenne R., Sloan J., Hutchison J.L. // *Nature*. 1998. V. 395. P. 336.
- [6] Kreizman R., Hong S.Y., Popovitz-Biro R., Yaron A.A., Tobias G., Ballesteros B., Davis B.G., Grenn M.L.H., Tenne R. // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 1230.

- [7] Zeng J., Liu C., Huang J., Wang X., Zhang S., Li G., Hou J. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 1318.
- [8] Ritchie C., Cooper G.J.T., Song Y., Streb C., Yin H., Parenty A.D.C., MacLaren D.A., Cronin L. // Nature Chemistry. 2009. V. 1. P. 47.
- [9] Астрова Е.В., Боровинская Т.Н., Перова Т.С., Заморянская М.В. // ФТП. 2004. Т. 38. С. 1121.
- [10] Kondo S., Kato A., Saito T. // Phys. Status. Solidi. A. 2000. V. 182. P. 661.
- [11] Kondo S., Suzuki T., Saito T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 2733.
- [12] Дмитриев А.И., Вишняк В.В., Лашкарев Г.В., Карбовский В.Л., Ковалюк З.Д., Бахтинов А.П. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 3. С. 579.
- [13] Singh R., Samanta S.B., Narlikar A.V., Trigunayat G.C. // Surface Science. 1999. V. 422. P. 188.
- [14] Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Слынько Е.И. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 53. С. 579.