

05;06;12

Трехмерная решетка из параллельно ориентированных нанокластеров теллура в опаловой матрице

© В.Н. Богомолов, Л.М. Сорокин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 18 марта 1997 г.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии изучено структурное состояние теллура, введенного в пустоты опаловой матрицы из расплава под давлением. Показано, что когда опал представляет собой монокристалл (сферы SiO_2 образует плотную кубическую упаковку), при заполнении пустот теллуrom образуется упорядоченная кластерная решетка. Причем теллур в кластерах имеет монокристаллическую структуру, ориентация которой сохраняется в соседних кластерах в пределах значительной площади. Тем самым показана принципиальная возможность получения решетки из параллельно ориентированных нанокластеров.

В последнее время благодаря успехам технологии, разработанной в [1–3], стало возможным создание на основе синтетического опала трехмерных сверхрешеток, образованных кластерами субмикронных размеров. Эти сверхрешетки стали объектами интенсивного изучения как материалы электроники нового поколения. Синтетические опалы, равно как и природные, состоят из аморфных сфер SiO_2 , достаточно однородных по размерам 200–250 nm (в диаметре). Чтобы получить трехмерную решетку из кластеров, т. е. периодическую структуру, в которой можно было бы выделить элементарную ячейку с "квазиатомом" в виде кластера, необходимо, чтобы сферы SiO_2 в опале располагались упорядоченно с кубической или гексагональной плотной упаковкой. Тогда и пустоты между сферами будут иметь регулярное периодическое распределение, т. е. в опаловом "кристалле" имеется трехмерная подрешетка пустот. Поскольку размер сфер SiO_2 составляет доли микрона, то, как показывают геометрические рассуждения [2], пустоты (октаэдрические и тетраэдрические) будут иметь размеры 45–55 и ~ 85 –105 nm соответственно (при упомянутых выше размерах сфер).

Они и будут определять максимальный размер "квзиатома" кластерной решетки при введении в опаловую матрицу различных материалов тем или иным способом. При идеальной форме сфер SiO_2 пустоты в опале соединяются каналами, имеющими в сечении форму треугольника с вогнутыми сторонами. Диаметр вписанного в него цилиндра составляет $\sim 30\text{--}40$ нм. Такие капилляры обеспечивают заполнение всех пор наполнителями при помещении исходного опала в соответствующую среду. Для 100% заполнения всех пор, которые составляют до 22–26% от всего объема матрицы, необходимо, чтобы последняя представляла собой идеальный монокристалл, ибо наличие блоков, мало- и большеугловых границ и других дефектов будет приводить к блокированию части пустот.

В связи с изложенным представляет интерес изучение с помощью просвечивающей электронной микроскопии структурного состояния материала в кластере, возможности кристаллизации вещества в микрообъеме, влияния каналов (микрокапилляров) между пустотами на кристаллографическую ориентацию данного кластера, при его кристаллизации, по отношению к соседним.

В работе в качестве матрицы использовался синтетический опал, выращенный в ФТИ по способу, близкому к описанному в [4]. Используя свойство опала давать дифракционное отражение видимого света, был выбран образец, близкий к "монокристаллу". В него под давлением из расплава был введен теллур (Te) (T плавления $\sim 450^\circ\text{C}$). Поскольку нас интересовало состояние Te внутри пустот, приповерхностный слой образца, состоящий в основном из поликристаллического Te, удалялся с помощью шлифовальной бумаги с размером зерна абразива ~ 5 мкм. Далее образец промывался в дистиллированной воде и высушивался фильтровальной бумагой. Скальванием от образца отделялись кусочки, которые механически растирались, и самая мелкая фракция порошинок наносилась на медную сетку (100 меш/мм).

Из-за сильного поглощения электронов теллуrom ($z = 52$) использовался электронный микроскоп EM 4000 EX с ускоряющим напряжением 400 kV.

На рис. 1 приведена модель подрешетки пустот (кластерная решетка) для случая кубической упаковки сфер (шаров) в проекции (100). При разработке этой модели тетраэдрические пустоты были аппроксимированы тетраэдрами, а октаэдрические — кубами, причем в соответствии с геометрией последние в поперечнике превышали первые примерно

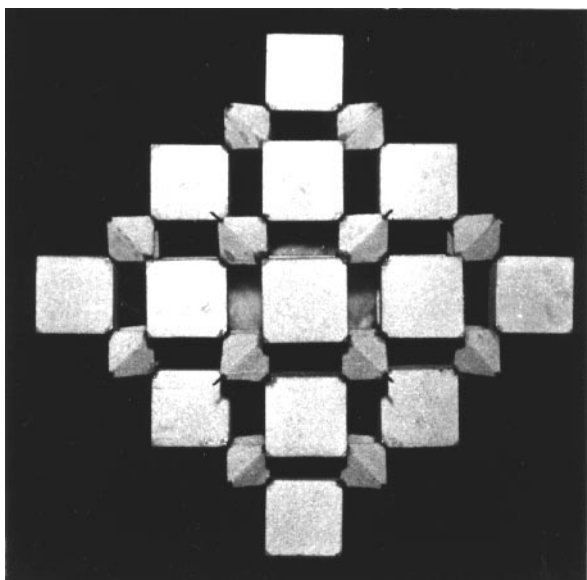


Рис. 1. Модель кластерной решетки на основе октаэдрических (O) и тетраэдрических (T) пустот в опаловой матрице, представляющей собой кубическую плотную упаковку сфер SiO_2 . Проекция (100).

в два раза. При таком приближении для проекции (100) оба типа пустот и соответственно кластеров будут видны как квадраты разного размера, ориентированные сторонами параллельно друг другу. Если в реальном объеме с наполнителем реализуется предложенная модель, на электронно-микроскопических изображениях для проекции (100) опаловой матрицы должны наблюдаться кластеры Те в виде упорядоченных квадратов, отличающихся по размерам примерно в два раза.

Поскольку способ приготовления образца для исследования не позволял фиксировать ориентацию порошинок, наблюдаемые их изображения отвечали разным проекциям опаловой матрицы. Поэтому наблюдение изображений кластеров с необходимой ориентацией зависело в какой-то мере от степени везения. Не помогало в данном случае и использование гониометра, ибо он позволял изменять ориентацию порошинок только на 20° .

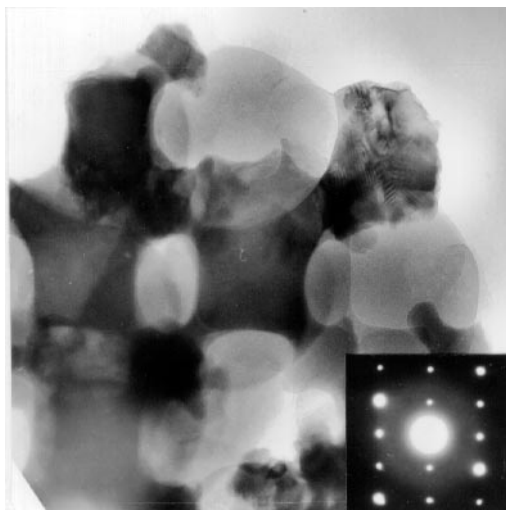


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение теллуровых кластеров (О и Т), образующих упорядоченную трехмерную решетку в опаловой матрице (А-сферы SiO₂). На вставке представлена микродифракционная картина с (1 $\bar{2}$ 10) ориентацией, полученная с параллельно ориентированных теллуровых кластеров.

Из-за сильного различия в поглощении электронов элементами, входящими в исследуемый объект, кластеры Te будут изображаться в виде темных квадратов на фоне сфер SiO₂ светлого контраста. На рис. 2 приведено электронно-микроскопическое изображение порошинки опала с Te в качестве наполнителя. На нем характер расположения темных квадратов-кластеров соответствует проекции (100) модели кластерной решетки в опаловой матрице (рис. 1). Реальная форма кластеров с вогнутыми сторонами квадратов на изображении отличается от модельной, ибо она обусловлена кривизной сферы SiO₂, что в свою очередь свидетельствует о полном заполнении пустот Te. На этом же рисунке видно, что кластеры соединяются "мостиками" такого же темного контраста. Такие изображения подтверждают, что Te из расплава под влиянием давления заполняет все пустоты, через лабиринт каналов поры сообщаются друг с другом. Несмотря на очень малое

сечение каналов, что вызывает большое сопротивление протеканию Те, он "просачивается" через капиллярные каналы, чтобы заполнить следующие за ними пустоты.

Было проведено микродифракционное исследование наблюдаемой совокупности кластеров в опаловой матрице. Получены точечные электронограммы, которые расшифровываются на основе Те со стандартными параметрами решетки ($a = 0.4457 \text{ nm}$, $b = 0.5929 \text{ nm}$) [5]. Точечные электронограммы были получены с различных участков кластерной решетки в пределах площади в несколько квадратных микрон. В качестве примера одна из таких электронограмм приведена на вставке рис. 2. Причем они характеризовались одной и той же кристаллографической зоной и одинаковой ориентацией по азимуту в плоскости зоны. Этот результат свидетельствует о том, что кластеры кристаллизуются с монокристаллической структурой не только в пределах одного кластера, а по достаточно большой площади, причем соседние кластеры имеют одинаковую кристаллографическую ориентацию. Это позволяет предположить, что при охлаждении данной системы после введения Те идет направленная кристаллизация его в пустотах, причем она захватывает последовательно одни кластеры за другими через узкие каналы. Однозначным подтверждением предложенного механизма затвердевания Те в пустотах опала служат электронно-микроскопические изображения данного объекта, полученные в режиме высокого разрешения. На них хорошо видно, что атомные плоскости Те типа (0001) с $d = 0.5929 \text{ nm}$ в соседних кластерах параллельны этим плоскостям в "мостиках", т. е. сохраняется единая монокристалличность как в кластерах, так и в межсоединениях.

Систему — кластеры в опаловой матрице — можно рассматривать как совокупность диодов Шотки. Тогда полученные данные в настоящем исследовании демонстрируют принципиальную возможность получения среды нового типа, представляющей собой систему параллельно ориентированных диодов Шотки.

На основании вышеизложенного можно заключить:

1. При введении Те в поры опала образуется трехмерная кластерная решетка. Пространственное расположение кластеров является копией регулярно распределенных пустот в опаловой матрице.

2. Те заполняет весь объем пустоты, в результате чего кластер принимает форму пустоты.

3. Теллуровые кластеры имеют монокристаллическую структуру, причем соседние кластеры сохраняют одну и ту же кристаллографическую ориентацию, что достигается за счет направленной кристаллизации через каналы между аморфными сферами SiO_2 .

4. Впервые показана принципиальная возможность получения трехмерной сверхрешетки в опаловой матрице, состоящей из параллельно ориентированных монокристаллических кластеров Те.

Данная работа частично была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ), грант N 96-02 16948-а.

Список литературы

- [1] Балакирев В.Г., Богомолов В.Н., Журавлев В.В. и др. // Кристаллография. 1993. В. 36. С. 111–120.
- [2] Богомолов В.Н., Павлова Т.М. // ФТП. 1995. Т. 29. С. 826–841.
- [3] Богомолов В.Н., Ктиторов С.А., Курдюков Д.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. В. 9. С. 738–742.
- [4] Stober W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid Interface Sc. 1968. V. 26. P. 62–71.
- [5] Гинье А. Рентгенография кристаллов, М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. С. 604 (пер. под ред. акад. Н.В. Белова).