

УДК 537.525

ДУГОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ В АРГОНЕ

© 2021 г. Б. А. Тимеркаев^а, *, Б. Р. Шакиров^а, А. А. Калеева^а, А. И. Сайфутдинов^а, **

^аКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева–КАИ, г. Казань, Россия

*E-mail: btimerkaev@gmail.com

**E-mail: as.uav@bk.ru

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

В работе представлены результаты по синтезу нанокристаллов германия в электродуговом разряде. В процессе синтеза поверхность германиевого анода нагревалась до состояния поверхностного кипения. Пары атомов германия осаждались на поверхности медной подложки. Полученный образец был проанализирован на электронном микроскопе. Осажденный материал сформирован в виде кристаллических наношариков (нанокристаллов) размерами от 20 до 200 нм.

Ключевые слова: плазмохимия, германий, нанокристаллы германия, электрическая дуга, электродуговая плазма, плазмохимический синтез

DOI: 10.31857/S0023119321050107

ВВЕДЕНИЕ

Плазменные технологии находят широкое применение в синтезе наноструктур [1–7]. В зарубежной литературе введен новый термин “плазменная наноинженерия или наноплазма” (plasma nanoscience) [5, 8, 9]. Хотя фронт исследований последней в настоящее время значительно расширился, но формировалась она именно как междисциплинарная область, находящаяся на стыке физики плазмы и газового разряда, нанотехнологий и наноинженерии, физики поверхности, материаловедения и структурной химии, посвященная различным аспектам плазменного синтеза наноструктур с необходимыми на практике геометрическими, механическими и физико-химическими свойствами.

Плазменный синтез имеет высокий потенциал, по сравнению с традиционными (CVD, метод высокой температуры и высокого давления, жидкофазными и др.) методами получения наночастиц, поскольку он обеспечивает высокую пропускную способность, короткое время роста наноструктуры, оптимизированные свойства материала и низкую стоимость (особенно при переходе к синтезу при атмосферном давлении). Эти замечательные особенности плазменного синтеза во многом обусловлены возможностью поддерживать производство наноструктур с более высоким выходом как в объеме плазмы, так и на ее границах (стенки, ограничивающие плазменный объем; границы открытого разряда: “плазма–газ”) [4]. Более того, получение наноструктур с помощью неравновесной плазмы, в которой частицы плаз-

мы, включая ионы, электроны, возбужденные и нейтральные частицы, а также радикалы, находятся при разных температурах, является особенно привлекательным, поскольку обеспечивается синтез широкого спектра наноматериалов, как с высокими, так и низкими температурами плавления [3–11] при низких и высоких давлениях.

На сегодняшний день в задачах плазменного синтеза применяются различные типы газовых разрядов [12–18]. При этом дуговая плазма при высоких давлениях является привлекательной с точки зрения простоты и низкой стоимости конструктивного оформления плазменных установок и возможности получения нанокристаллов из различных элементов. С помощью электродуговой плазмы уже были синтезированы нано- и микро-алмазы, кристаллы кремния и др. [13, 17, 18].

В последние годы наблюдается значительный интерес к синтезу нанокристаллов германия, как к экологически безопасной альтернативе кремниевым полупроводниковым нанокристаллам. Нанокристаллы германия могут использоваться в фотоприемниках больших площадей, которые обеспечивают им высокую производительность [19], в системах памяти, увеличивая срок службы и срок хранения до 10^4 циклов [20], в качестве анодного материала в литий-ионных батареях благодаря хорошей электрической проводимости, быстрой диффузии ионов лития и большой теоретической удельной емкости [21], а также в квантовых технологиях [22].

На сегодняшний день возможности применения наноструктур германия, их физико-химические свойства, а также методы их синтеза изучены не в полной мере. Поэтому целью представленной работы является разработка сравнительно быстрого и надежного метода получения германиевых нанокристаллов в плазме аргона высокого давления, генерируемой слаботочным дуговым разрядом.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Для зарождения и роста наноструктур, отличающихся от макроскопических тел, необходимы особые условия. При этом для каждого типа наноструктур (наночастиц, нанокристаллов, нанотрубок) эти условия должны быть специально подобраны: в частности, это касается температуры тяжелой компоненты плазмы, давления буферного газа, концентрации паров, наличие зародышей и прекурсоров и т.д. Обычно оптимальное давление газа определяют экспериментальным путем, а необходимую концентрацию паров регулируют путем повышения или понижения уровня теплоподвода. Для прогнозирования распределения температурных полей в плазмохимическом реакторе и создания условий необходимых для синтеза нанокристаллов германия были проведены предварительные численные эксперименты в рамках единой с точки зрения описания газоразрядного промежутка и электродов модели [23–26]. Было показано, что для дугового разряда нагрев электродов происходит преимущественно за счет потока тепла из разрядной зоны, а также благодаря бомбардировке электродов заряженными частицами [23–25]. При достижении (и превышении) температуры анода значения, соответствующего фазовому переходу (для германия $T = 1210$ К), происходит плавление и испарение атомов германия. Испарившиеся атомы образуют облако вблизи поверхности анода, которое наблюдалось в экспериментах. При этом наличие резких градиентов температуры, а также силы Архимеда, приводит к движению атомов германия вверх вдоль анода. Важным фактором для синтеза нанокристаллов оказывается наличие пространственных областей, в которых температурные поля оказываются ниже значений, соответствующих температуре кристаллизации германия. Только в этом случае подлетающие к боковой поверхности анода и к подложке атомы могут занять места в структуре, определенного для них затравкой.

Экспериментальные исследования были проведены в вакуумной камере цилиндрической формы диаметром 400 мм с круглыми двухслойными дверями. На стенках вакуумной камеры имеются токовводы, которые изготовлены из материала, имеющий малый коэффициент термического расши-

рения. Токовводы обеспечивают подачу высокого напряжения на электроды. Для визуального контроля, дверцы камеры снабжены смотровыми окнами. На боковых стенках камеры размещены патрубki для напуска и откачки газов. Кроме того, вакуумная камера снабжена резьбовыми регуляторами положения электродов, которые могут перемещать либо нижний, либо верхний электрод вдоль вертикальной плоскости.

В экспериментах в качестве катода использовался молибден, а в качестве анода — кристаллический германий с заостренным концом. Система электродов была установлена вертикально, при этом германиевый анод находился сверху.

Вакуумная камера предварительно откачивалась, а затем в нее напускался аргон до давлений 400–500 Торр. Для инициирования дугового разряда на первом этапе с помощью регулятора межэлектродного расстояния на короткое время электроды замыкались между собой и размыкались. Такая процедура проделывалась несколько раз подряд. После того, как германий нагревался до необходимой температуры, зажигалась стабильная электрическая дуга. При этом межэлектродное расстояние устанавливалось в интервале от 2 до 5 мм. С целью обеспечения возможности длительной работы и предотвращения капельной формы переноса германия электродуговой источник питания подключали к электродам через блок балластных сопротивлений, который позволял регулировать ток с шагом в 5 А. При межэлектродных расстояниях до 2 мм практически осуществлялся микродуговой разряд с током до 15 А, при больших расстояниях (до 5 мм) для поддержания дуги потребовались токи до 30 А.

В результате проведения серии экспериментов были получены образцы германиевых наноструктур. Отметим, что их рост наблюдался на боковой поверхности анода и на закрепленной вблизи анода подложке.

РЕЗУЛЬТАТЫ

После проведения серии экспериментов, синтезированные образцы на подложке, закрепленной вблизи боковой поверхности анода, были исследованы с помощью электронного микроскопа. На рис. 1, 2 представлены электронно-микроскопические снимки наночастиц германия в системе электродов молибден–германий в графитовой оправе. На рис. 1 присутствуют как отдельные наночастицы, так и агломераты.

Размеры нанокристаллов германия зависят как от материала катода, так и от давления в камере. При увеличении давления размеры нанокристаллов уменьшаются. Размеры полученных нанокристаллов при давлении 500 Торр около 50 нм. Снимки электронного микроскопа не позволяют

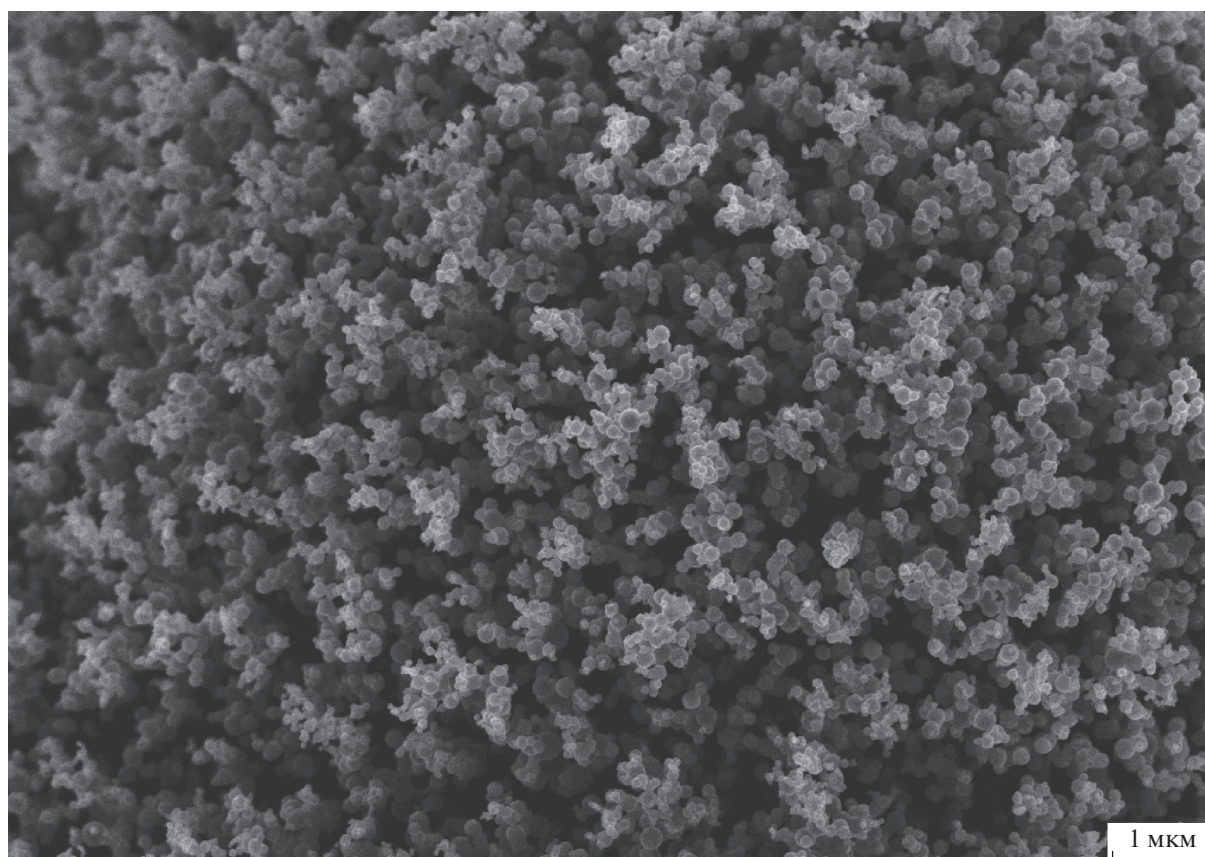


Рис. 1. Германиевые наноструктуры, синтезированные в плазме дугового разряда. Увеличение 25000 раз.

точно определить диаметры самых мелких частиц. Однако на снимке видно, что кроме нанокристаллов германия в экспериментах не образуются других структур. Весь образец состоит из скопления шаровидных наночастиц Ge.

На рис. 3, 4 представлены электронно-микроскопические снимки наноструктур германия, синтезированные в системе графитовый катод—германиевый анод при давлении 400 Торр. Образовавшиеся структуры имеют некоторые отличия от представленных на рис. 1, 2, а именно, грани образовавшихся наноструктур становятся четче. Уже можно определить диапазон размеров нанокристаллов от 50 до 200 нм. Каждая частица полностью сформирована в виде шарика. В то же время каждая наночастица связана со всеми остальными и они создают скопление. Это говорит о сильной связи между образовавшимися нанокристаллами.

На некоторых участках снимков, представленных на рис. 3, 4 наблюдается выстраивание в линию нанокристаллов германия. Кроме того, наблюдаются и грани нанокристалликов, расположенных в нижней части рис. 3, 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе плазмохимическим методом осуществлен синтез нанокристаллов германия. На первом этапе в рамках предварительных численных экспериментов были спрогнозированы условия, необходимые для синтеза нанокристаллов германия, на основе которых в реакторе был инициирован слаботорочный дуговой разряд с германиевым анодом, расположенным над молибденовым катодом. Были определены условия поверхностного испарения германиевого анода и потенциальные области роста нанокристаллов германия. На втором этапе был осуществлен плазмохимический синтез нанокристаллов германия в аргоновой среде при давлениях 400–500 Торр в диапазоне токов 15–30 А.

В результате инициирования дугового разряда с поверхности анода наблюдалось интенсивное испарение атомов германия, которые в результате тепловых потоков за счет сильных градиентов температуры и архимедовой силы поднимались вверх вдоль анода и осаждались на медной подложке, расположенной вблизи анода. Полученный осадок был проанализирован на электронном микроскопе. Было показано, что осажденный материал представляет собой кристаллические нанопartikel (нанокристаллы) германия размерами от 20 до

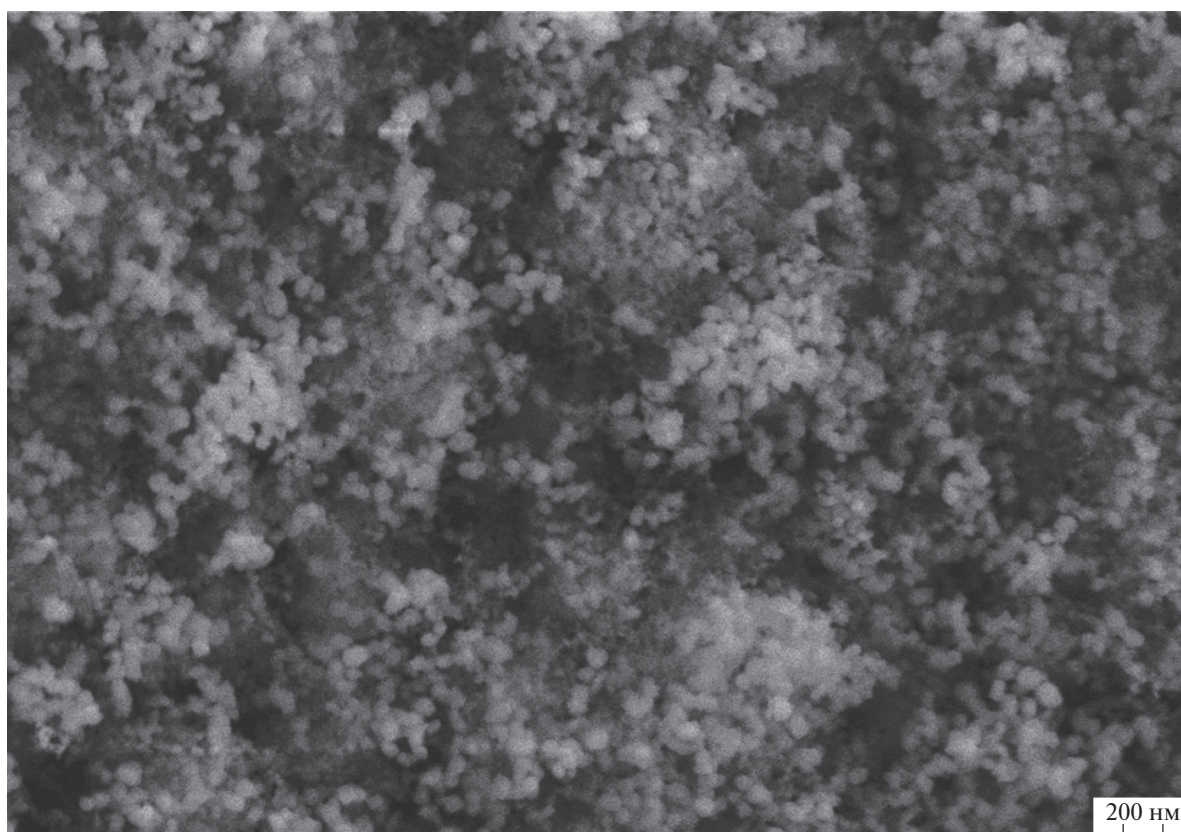


Рис. 2. Германиевые наноструктуры, синтезированные в плазме дугового разряда. Увеличение 50000 раз.

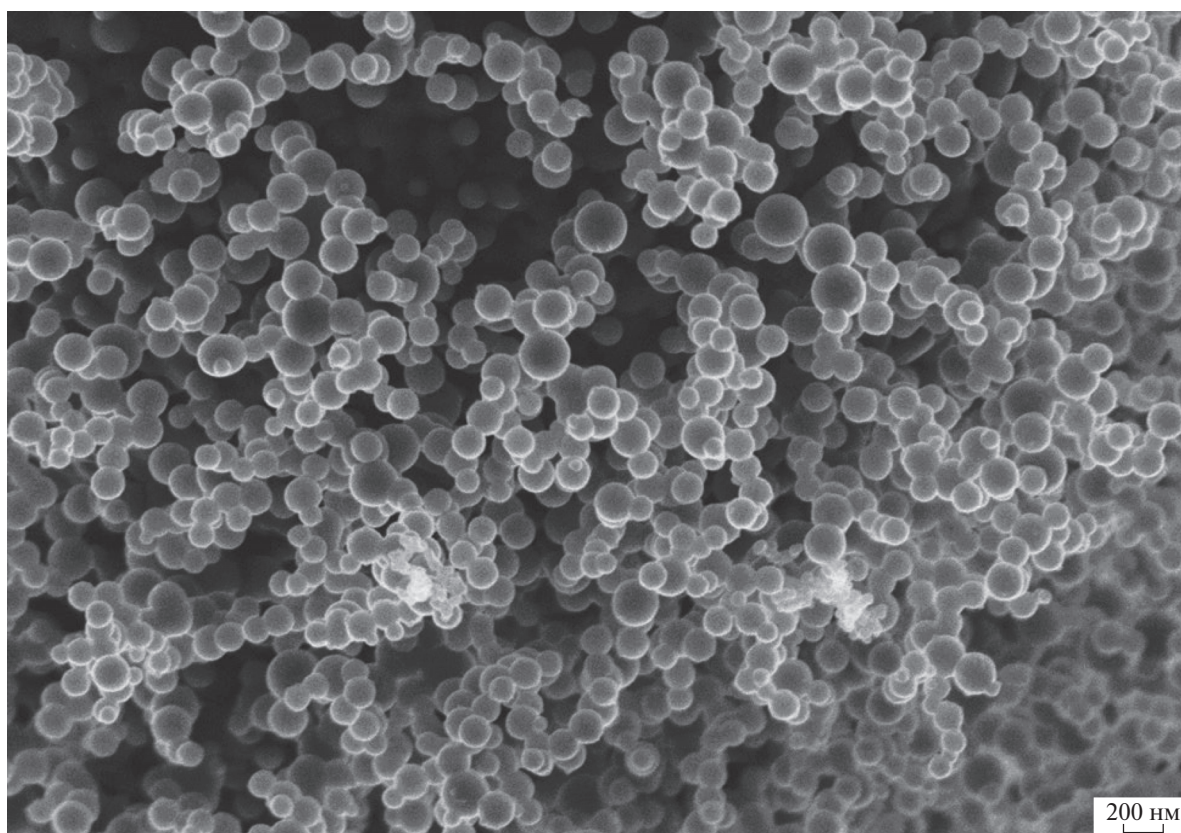


Рис. 3. Германиевые нанокристаллы при увеличении 50000 раз. Размеры нанокристаллов колеблются от 60 до 200 нм.

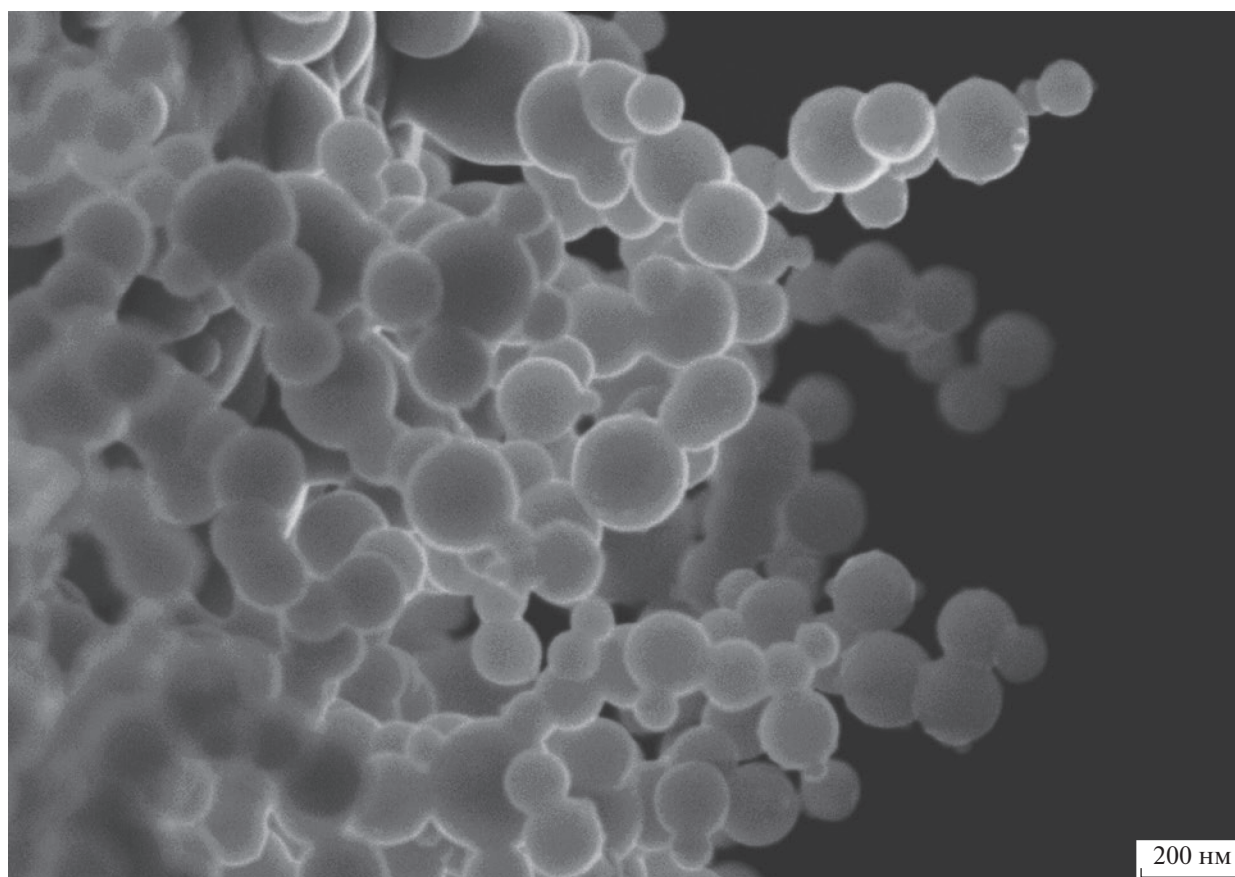


Рис. 4. Германиевые нанокристаллы при увеличении 125000 раз. Размеры нанокристаллов колеблются от 50 до 120 нм.

200 нм. Представленный в статье способ по дуговому синтезу нанокристаллов германия является относительно простым в плане конструирования плазмохимических реакторов, легко воспроизводимым и позволяет достаточно быстро получить нанокристаллы германия.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и РТ в рамках научного проекта № 18-43-160005 p_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy M. de la Chapelle, Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E. // *Nature*. 1997. V. 388. P. 756.
2. Berkowitz A.E., Walter J.L. // *J. Mater. Res.* 1987. V. 2. P. 277.
3. Meeyappan M. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 174002.
4. Sankaran M., ed. "Plasma Processing of Nanomaterial" // CRC Press Taylor & Francis Group. 2011. P. 432.
5. Ostrikov K. "Plasma Nanoscience: Basic Concepts and Applications of Deterministic Nanofabrication" // Wiley-VCH Verlag. 2008. P. 563.
6. Journet C., Picher M., Jourdain V. // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. № 142001.
7. Shigeta M., Murphy A.B. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 174025.
8. Ostrikov K., Cvelbar U., Murphy A.B. // *J. Physics D: Applied Physics*. 2011. V. 44. P. 7.
9. Ostrikov K., Neyts E.C., Meeyappan M. // *Advances in Physics*. 2013. V. 62. № 2. P. 113–224.
10. Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J.C., Murphy A.B., Gutso A.F., Starikovskaia S. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. № 253001.
11. Adamovich I. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 323001.
12. Kumar A., Lin P.A., Xue A., Hao B., Yap Y. Kh., Sankaran R.M. // *Nature Communications*. 2013. V. 4. № 2618.
13. Timerkaev B.A., Kaleeva A.A., Timerkaeva D.B., Saifutdinov A.I. // *High Energy Chemistry*. 2019. V. 53. № 5. P. 390–395.
14. Chen H.N., Seong L.Y., Teck Y.T., Huan C.C., Seong S.Y. // *Sci Rep*. 2016. V. 6. P. 33966.

15. *Vekselman V., Raitses Y., Shneider M.N.* // Physical review E. 2019. V. 99. № 6. № 063205.
16. *Lebedev Y.A., Averin K.A., Borisov R.S. et al.* // High Energy Chem. 2018. V. 52. P. 324–329.
17. *Timerkaev B.A., Kaleeva A.A., Timerkaeva D.B., Saifutdinov A.I.* // Russian J. Physical Chemistry A. 2020. V. 94. № 3. P. 613–617.
18. *Timerkaev B.A., Shakirov B.R., Timerkaeva D.B.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. № 2. P. 162.
19. *Lu X., Korgel B.A., Johnston K.P.* // Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 389.
20. *Lee J.-H., Lee E.-K., Kang S.-G., Jung S.-H. et al.* // Applied Surface Science. 2018. V. 440. P. 553.
21. *Dag Öm., Kuperman A., Ozin G.A.* // Advanced Materials. 1994. V. 6. № 2. P. 147.
22. *Hendrickx N.W., Lawrie, W.I.L., Russ M. et al.* // Nature. 2021. V. 591. P. 580–585.
23. *Saifutdinov A.I., Fairushin I.I., Kashapov N.F.* // JETP Letters. 2016. V. 104. P. 180.
24. *Saifutdinov A.I., Timerkaev B.A., Saifutdinova A.A.* // JETP Letters. 2020. V. 112. № 7. P. 405–412.
25. *Saifutdinov A.I.* // J. Applied Physics. 2021. V. 129. № 093302.
26. *Saifutdinov A.I., Timerkaev B.A., Ibragimov A.R.* // Technical Physics Letters. 2018. 44.2. P. 164–166.