

УДК: 621.039.531
DOI 10.18101/2306-2363-2018-2-3-98-103

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ РЬ-МО-О И СИНТЕЗ МОЛИБДАТА СВИНЦА $PbMoO_4$ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

© **Халтанова Валентина Михайловна**

кандидат физико-математических наук, доцент,
Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а;
Институт физического материаловедения СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: haltanovavm@mail.ru

© **Смирнягина Наталья Назаровна**

доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник,
Институт физического материаловедения СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: ionbeam@ipms.bsnet.ru

© **Кулибичева Кристина Денисовна**

аспирант,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

© **Михаэлис Андрей Вячеславович**

аспирант,
Институт физического материаловедения СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Рассмотрены закономерности синтеза тонких пленок молибдата свинца $PbMoO_4$, полученных методом распыления ионными пучками. Рассмотрен процесс синтеза тонких пленок $PbMoO_4$ с применением распыления с двумя ионными пучками. Данная методика позволяет проводить независимое распыление двух мишеней реагирующих компонентов (оксида свинца PbO и триоксида молибдена MoO_3) с образованием газобразных потоков частиц, которые поступают на поверхность подложек, где происходит синтез молибдата свинца. Смоделированы фазовые равновесия в системе РЬ-МО-О₂ при давлении 10^{-3} Па. Выявлены поля кристаллизации сосуществующих фаз. Выращенные тонкие пленки $PbMoO_4$ были ориентированные, поликристаллические, имели структуру шеелита. Обсуждена модель формирования слоев $PbMoO_4$ на поверхности плавленого кварца SiO_2 . Приводится анализ ростовых процессов. Был проведен рентгенофазовый анализ образцов. Исследование показало, что формирование тонких пленок $PbMoO_4$ является сложным физико-химическим процессом.

Ключевые слова: ионные пучки, лучевое распыление, формирование слоев пленок, тонкие пленки, подложка, молибдат свинца, поликристаллические пленки

Введение

Распыление ионными пучками широко применяется для выращивания тонких пленок [1]. Тонкие пленки молибдата свинца $PbMoO_4$ широко используются в науке и технике, но их строение недостаточно изучено. В связи с этим изучение строения тонких пленок молибдата свинца, полученных распылением ионными

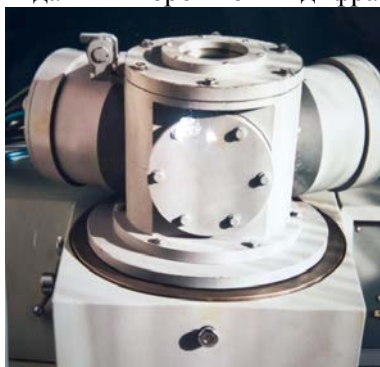
пучками, и исследование закономерностей их роста представляет научный и практический интерес.

Экспериментальная часть

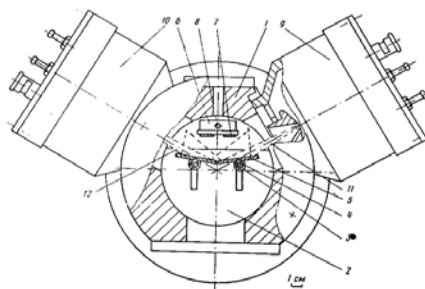
На рис. 1 представлены вид общей вакуумной камеры и схема компоновки двух ионных источников. Тонкие пленки молибдата свинца были получены с использованием различных методик распыления ионными пучками мишеней из оксидов свинца и молибдена [2].

В работе использовано независимое распыление двух мишеней реагирующих компонентов (оксида свинца PbO и триоксида молибдена MoO_3) с образованием газообразных потоков частиц, поступающих на поверхность подложек, где происходит реакция образования молибдата свинца.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре D2 Phaser Bruker, CuK_{α} -излучение). Для анализа и идентификации фаз применяли банк данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF 2012 Release.



а



б

Рис. 1 Внешний вид вакуумной камеры с двумя ионными источниками (а) и конструктивная схема устройства (б): 1-корпус; 2-сегмент; 3-стойка; 4-держатель; 5-мишень; 6-держатель подложек; 7-подложки; 8-валик; 9,10-источники ионов; 11,12-ионные пучки

Термодинамическое моделирование в тройной системе $Pb-Mo-O_2$ выполнено с использованием программного комплекса TERRA [3]. Расчеты проведены в температурном интервале 73 – 2073 К для общего давления в диапазоне $10^5 - 10^{-3}$ Па. Исследование стехиометрического состава $Pb:Mo:4O$ (молибдат свинца $PbMoO_4$) осуществляли в этих же условиях.

Расчеты фазовых равновесий проводили с использованием справочной базы данных (интерфейс INFO) для индивидуальных веществ, соединений, атомов, кластеров в нейтральном и ионизированном состоянии. Поскольку в этом банке данных отсутствовали сведения о термодинамических свойствах различных молибдатов свинца в конденсированном и газообразном состоянии, то они были внесены с учетом [4]. Образование твердых растворов в конденсированном состоянии не учитывали.

В расчетах учитывали следующие конденсированные фазы: оксиды PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , MoO_2 и MoO_3 ; молибдаты Pb_5MoO_8 , Pb_2MoO_5 , $PbMoO_4$. В состав газовой фазы включали: O , O_2 , Pb , PbO , PbO_2 , Mo , MoO_2 , MoO_3 , Mo_2O_6 , Mo_3O_9 .

Результаты и их обсуждение

Термодинамическое моделирование в системе Pb-Mo-O₂

На рис.2 представлен возможный вариант триангуляции тройной системы Pb-Mo-O₂. На стороны концентрационного треугольника нанесены оксиды PbO, Pb₃O₄, PbO₂, которые образуются в двойной системе Pb-O₂. Кроме того в двойной системе Mo-O₂ нанесены оксиды MoO₂ и MoO₃. В концентрационном треугольнике нанесены молибдаты свинца различных составов Pb₅MoO₈, Pb₂MoO₅, PbMoO₄. Эти молибдаты образуются в двойной системе PbO-MoO₃. На рис.3 представлена диаграмма состояния этой двойной системы PbO-MoO₃. Следует отметить, что эта система неоднократно исследовалась [5, 6]. В этой системе не обнаружено образование заметных областей гомогенности на базе молибдатов свинца различных составов.

Исследование двойной системы PbO-MoO₃ с помощью интерфейса Rectangle комплекса TERRA позволило выявить влияние общего давления на температуры устойчивости конденсированных фаз. Конденсированные фазы включают в себя кристаллические и жидкие фазы. В основе алгоритма программы предусмотрено присутствие газовой фазы.

Вероятно, значительное снижение температур фазовых равновесий в системе PbO-MoO₃ в условиях высокого вакуума связано с термическим поведением оксидов PbO и MoO₃ при пониженном давлении. Для доказательства этого на рис.4 представлены фазовые равновесия в конденсированном состоянии в стехиометрической смеси Pb:Mo:4O в диапазоне давлений 10⁻³ -10⁵ Па. Появление оксида молибдена MoO₂ и Pb связано термической диссоциацией оксидов свинца и молибдена, появлением газовой фазы паров оксидов MoO₂, MoO₃, Mo₂O₆, Mo₃O₉, Mo₄O₁₂, PbO, Pb₂O₂, PbO₂ и кислорода, атомарного кислорода O, свинца и молибдена

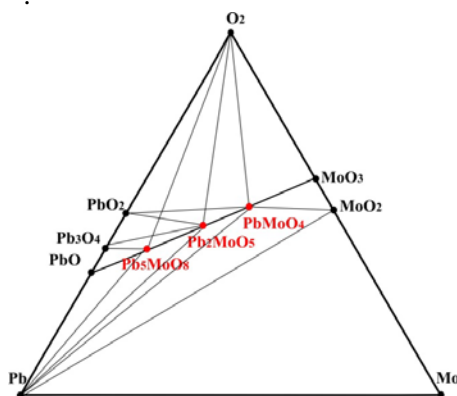


Рис. 2 Варианты триангуляции в тройной системе Pb- Mo-O₂

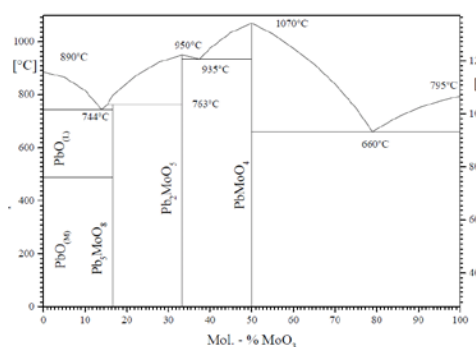


Рис. Диаграмма состояния двойной системы PbO-MoO₃

Исследование поведения молибдата свинца PbMoO₄ показало его термическую стабильность в конденсированной фазе его во всем диапазоне давлений.

Изучение фазовых равновесий в тройной системе Pb-Mo-O₂ показало, что оксиды свинца Pb₃O₄ и PbO₂ устойчивы при низких температурах и образуют квазибинарные разрезы с молибдатов Pb₅MoO₈ (до 673 К).

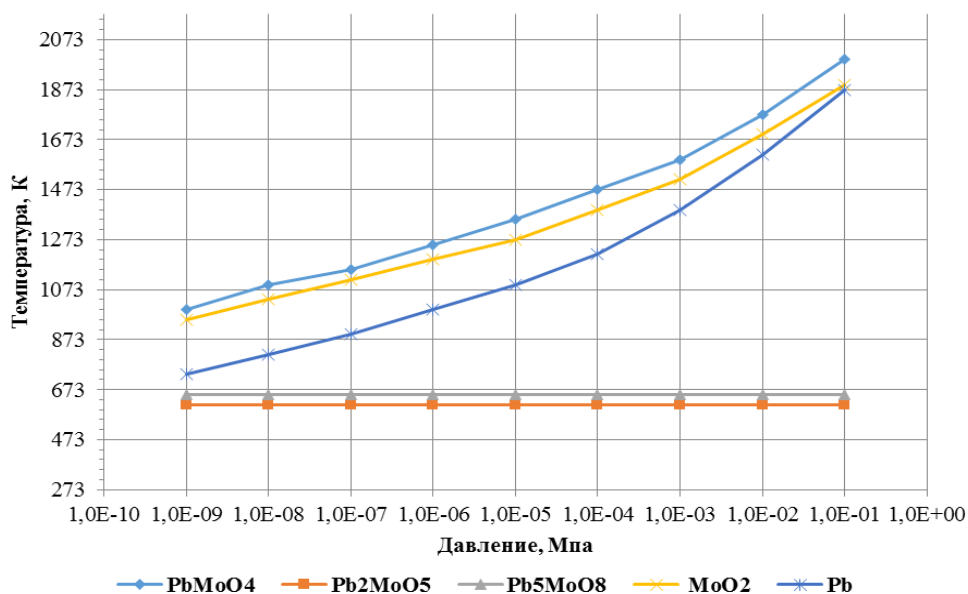


Рис. 4 Термическая стабильность молибдата свинца $PbMoO_4$ (смесь состава Pb:Mo:4O)

Установлено, что молибдат $PbMoO_4$ образует квазибинарные разрезы с Pb, MoO_2 , MoO_3 и кислородом, а также он устойчив до 1973 К. Снижение давления до 10^{-3} Па приводит к уменьшению температуры устойчивости до 1073 К.

Итак, в результате термодинамического моделирования оптимизированы условия синтеза молибдата свинца $PbMoO_4$ в условиях высокого вакуума.

Фазовый состав слоев молибдата свинца $PbMoO_4$, выращенных распылением ионными пучками.

Тонкие пленки $PbMoO_4$ выращивали на подложки из плавленого кварца при температуре 20°C (293 К) при распылении мишеней оксидов PbO и MoO_3 пучками ионов аргона. Энергии распыляющих ионов для мишеней MoO_3 и PbO составляли соответственно 4 кэВ и 5 кэВ, соответственно. В результате распыления свежеразращенные пленки были рентгеноаморфными (рис.5). При последующем нагреве в атмосфере кислорода можно было наблюдать формирование триоксида молибдена и низкотемпературной тетрагональной модификации оксида свинца. Отжиг при температуре 450°C (723 К) приводил к укрупнению зерен MoO_3 и постепенному переходу оксида свинца в высокотемпературную ромбическую модификацию. При температуре отжига 550°C (823 К) наряду с рефлексами оксидов, появлялись рефлексы, соответствующие молибдату свинца. При данной температуре наблюдалось интенсивное образование тонкой пленки молибдата свинца $PbMoO_4$. Однофазные пленки молибдата свинца формировались при температуре отжига 650°C (923 К). Увеличение температуры отжига до 700°C (973 К) приводило к совершенствованию структуры слоев (рис.5).

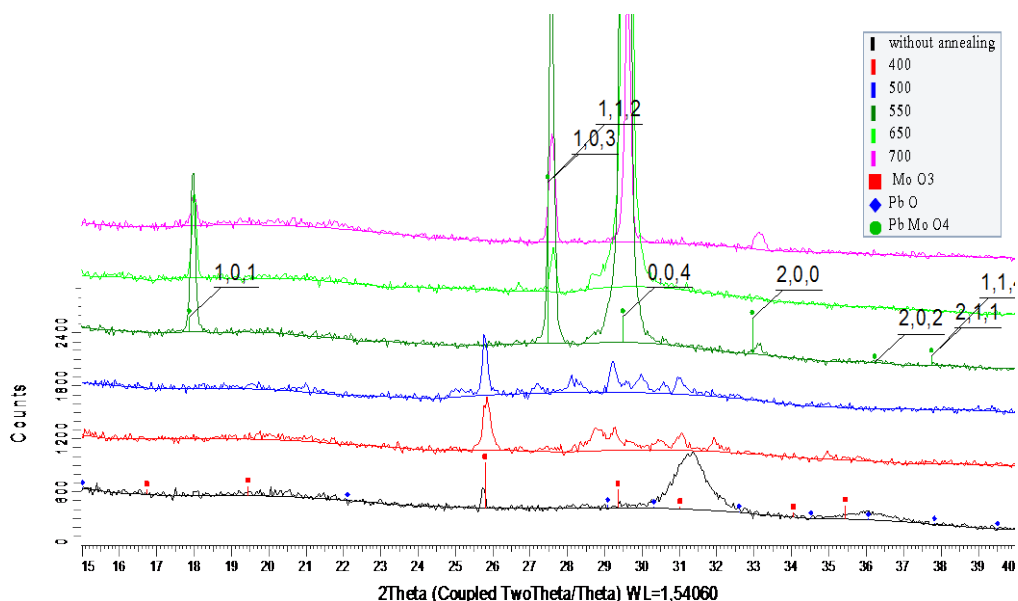


Рис. 5 Рентгенограммы слоев PbMoO_4 , выращенных на подложках из плавленого кварца и отожженных при различных температурах

Таким образом, в результате проведенных исследований были смоделированы фазовые равновесия и превращения в системе Pb-Mo-O_2 в условиях вакуума и осуществлен синтез тонких пленок молибдата свинца при распылении ионными пучками.

Литература

1. Семенов А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. — 207 с.
2. Халтанова В.М., Смирнягина Н.Н., Михаэлис А.В. Фазовые равновесия в системе Pb-Mo-O и синтез молибдата свинца PbMoO_4 распылением PbO и MoO_3 ионными пучками // Плазменная эмиссионная электроника. — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. — С. 209-216.
4. Трусов Б.Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Московский государственный технический университет Н.Э. Баумана. — Электронный ресурс. — Режим доступа: <http://engbul.bmstu.ru/doc/483186>. август 2012.
5. Binnewies M., Milke E., Binnewies M. Thermochemical Data of Elements and Compounds. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. — 928 p.
6. Nihtianova D.D., Shumov D.P., Angelova S.S., Dimitriev Ya. B., Petrov L.L. Investigation of Pb_5MoO_8 crystal growth in PbO-MoO_3 system // J. of Crystal Growth. 1997. V. 179. P. 161-167.
7. Vassilev P., Nihtianova D. $\text{Pb}_5\text{O}_4\text{MoO}_4$ // J. Acta Crystallogr. 1998. V. 54. P. 1062–1064.

PHASE FORMATION IN THE SYSTEM OF Pb-Mo-O AND SYNTHESIS OF LEAD MOLYBDATE PbMoO₄ BY SPUTTERING ION BEAM

Valentina M. Khaltanova

candidate of Physical and Mathematical Sciences, associate Professor,
Buryat State University
24a Smolina Str., Ulan-Ude, 670000, Russia
E-mail: haltanovavm@mail.ru

Natalya N. Smirnyagina

Doctor of Technical Sciences, associate Professor, chief Researcher
Institute of Physical Materials Science SB RAS
8 Sakhianovoy St., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: ionbeam@ipms.bsnet.ru

Kristina D. Kulibicheva

postgraduate,
Institute of Physical Materials Science SB RAS
8 Sakhianovoy St., Ulan-Ude, 670047, Russia

Andrei V. Mikhaelis

postgraduate,
Institute of Physical Materials Science SB RAS
8 Sakhianovoy St., Ulan-Ude, 670047, Russia

The laws governing the synthesis of PbMoO₄ lead molybdate thin films obtained by the ion beam sputtering method are considered. The synthesis of thin PbMoO₄ films using sputtering with two ion beams is considered. This technique allows independent sputtering of two targets of the reacting components (lead oxide PbO and molybdenum trioxide MoO₃) with the formation of gaseous particle fluxes that arrive on the surface of the substrates, where the synthesis of lead molybdate occurs. Modeled phase equilibriums in the Pb-Mo-O₂ system at a pressure of 10⁻³ Pa. The fields of crystallization of coexisting phases are revealed. The grown thin PbMoO₄ films were oriented, polycrystalline, and had scheelite structure. A model of the formation of PbMoO₄ layers on the surface of fused silica SiO₂ is discussed. An analysis of growth processes. An X-ray phase analysis of the samples was carried out. The study showed that the formation of thin films of PbMoO₄ is a complex physicochemical process.

Keywords: ion beam; beam sputtering, film target substrate, thin films, substrate, lead molybdate; polycrystalline films.