

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА МОЛИБДАТА СВИНЦА $PbMoO_4$, ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ

© ***В. М. Халтанова***

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

© ***Н. Н. Смирнягина***

доктор технических наук, доцент
Институт физического материаловедения СО РАН
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: smirnyagina09@mail.ru

© ***А. В. Михаэлис***

магистрант,
Бурятский государственный университет
Россия, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

© ***А. П. Семенов***

доктор технических наук, доцент,
Институт Физического материаловедения СО РАН
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: semenov@ipms.bscnet.ru

© ***И. А. Семенова***

кандидат технических наук, доцент,
Институт Физического материаловедения СО РАН
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: Irene_sem@mail.ru

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 газообразных потоков частиц, которые поступают на поверхность подложек, где происходит синтез молибдата свинца. Смоделированы фазовые равновесия в системе $Pb-Mo-O_2$ 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. Ис-

следование показало, что формирование тонких пленок $PbMoO_4$ является сложным физико-химическим процессом.

Ключевые слова: ионные пучки, распыление, термодинамическое моделирование, тройная фазовая диаграмма Pb-Mo-O₂, формирование пленок, молибдат свинца

Среди существующих методов формирования тонких пленок особое внимание привлекает метод распыления ионными пучками [1]. К настоящему времени недостаточно полно изучено строение тонких пленок $PbMoO_4$, что требует продолжения исследований в этой области. 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

Синтезированы тонкие пленки молибдата свинца [2, 3] с использованием различных методик распыления. На рис. 1 представлены вид общей вакуумной камеры и схема компоновки двух ионных источников. На этой установке возможно независимое распыление двух мишеней реагирующих компонентов (оксида свинца PbO и триоксида молибдена MoO_3), далее формирование потоков газообразных частиц, затем перенос их на поверхность подложек, где и происходит синтез молибдата свинца.

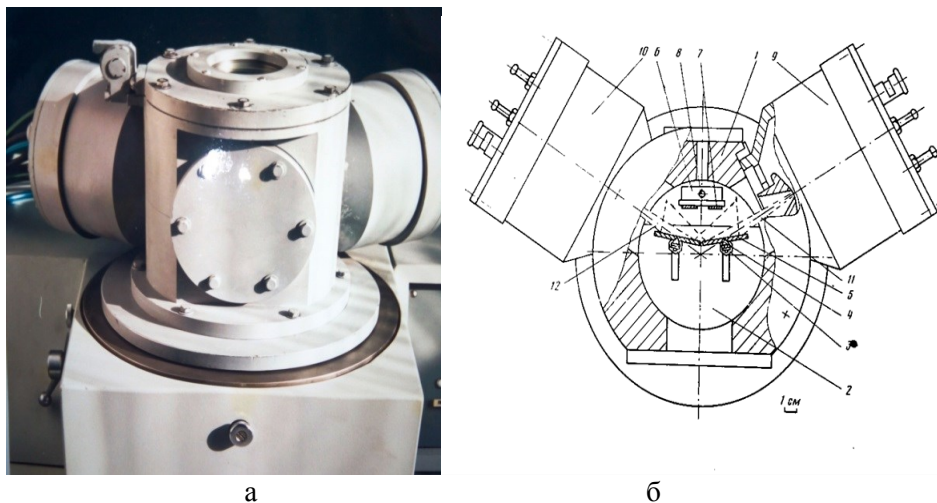


Рис. 1. Внешний вид вакуумной камеры с двумя ионными источниками (а) и конструктивная схема устройства (б): 1 — корпус; 2 — сегмент; 3 — стойка; 4 — держатель; 5 — мишень; 6 — держатель подложек; 7 — подложки; 8 — валик; 9, 10 — источники ионов; 11, 12 — ионные пучки

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

Термодинамическое моделирование в тройной системе $Pb-Mo-O_2$ выполнено с использованием программного комплекса TERRA [4]. Расчеты проведены в температурном интервале 73–2073 К для общего давления в диапазоне 10^5-10^{-3} Па. Исследование стехиометрических составов, в которых образуются молибдаты свинца, осуществляли в этих же условиях.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводили с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. В базе данных насчитывается более 3000 соединений. Поскольку в банке данных программы отсутствовали сведения о термодинамических свойствах молибдатов свинца, то они были внесены [5]. 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 $Pb-Mo-O_2$. На рис. 2 представлена возможная триангуляция тройной системы $Pb-Mo-O_2$. На стороны концентрационного треугольника нанесены оксиды PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , которые образуются в двойной системе $Pb-O_2$, а также оксиды MoO_2 , MoO_3 из системы $Mo-O_2$. Кроме того, указаны составы молибдатов Pb_5MoO_8 , Pb_2MoO_5 , $PbMoO_4$, которые образуются в двойной системе $PbO-MoO_3$. На рис. 3 представлена диаграмма состояния этой системы. $PbO-MoO_3$. Следует отметить, что эта система неоднократно исследовалась [6, 7].

Исследование двойной системы $PbO-MoO_3$ 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 (рис. 4).

Вероятно, значительное снижение фазовых равновесий в системе $PbO-MoO_3$ в условиях высокого вакуума связано с термическим поведением оксидов PbO и MoO_3 при пониженном давлении. Для доказательства этого на рис. 5 представлены фазовые равновесия в конденсированном состоянии в стехиометрической смеси $Pb : Mo : O = 1 : 1 : 4$ в диапазоне давлений $10^{-3}-10^5$ Па. Появление оксида молибдена MoO_2 и Pb связано с выносом в газовую фазу паров оксидов MoO_2 , MoO_3 , Mo_2O_6 , Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} , PbO , Pb_2O_2 , PbO_2 и кислорода, атомарного кислорода O , свинца и молибдена.

Исследование поведения молибдата $PbMoO_4$ выявило термическую стабильность в конденсированной фазе его во всем диапазоне давлений.

Были построены изотермические разрезы тройной системы $Pb-Mo-O_2$ в широком диапазоне давлений. На рис. 6 и 7 представлены кристаллизационные поля при давлении 10^5 Па (рис. 6) и 10^{-3} Па (рис. 7).

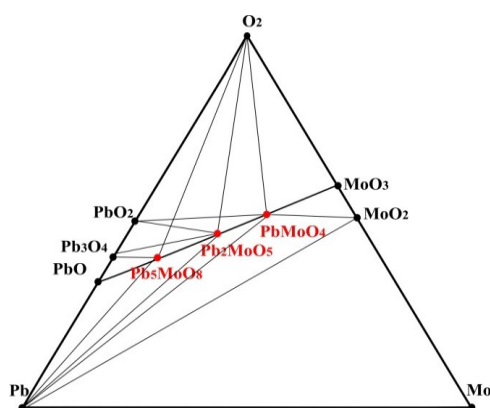


Рис. 2. Варианты триангуляции в тройной системе Pb-Mo-O₂

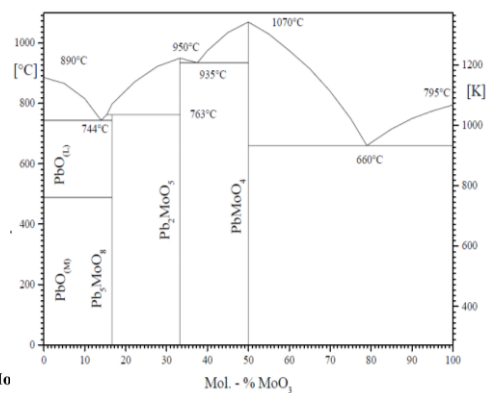
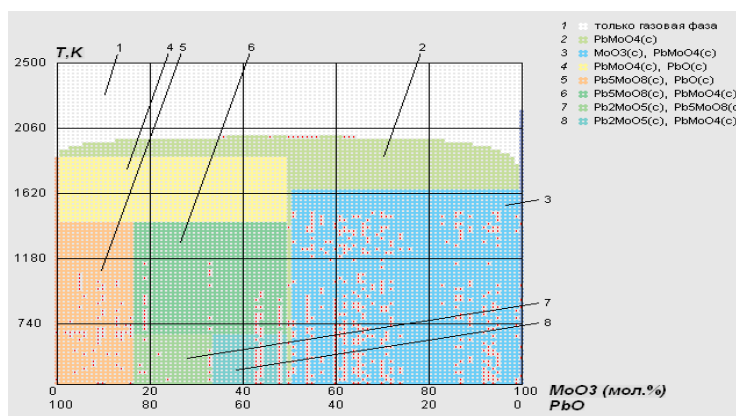
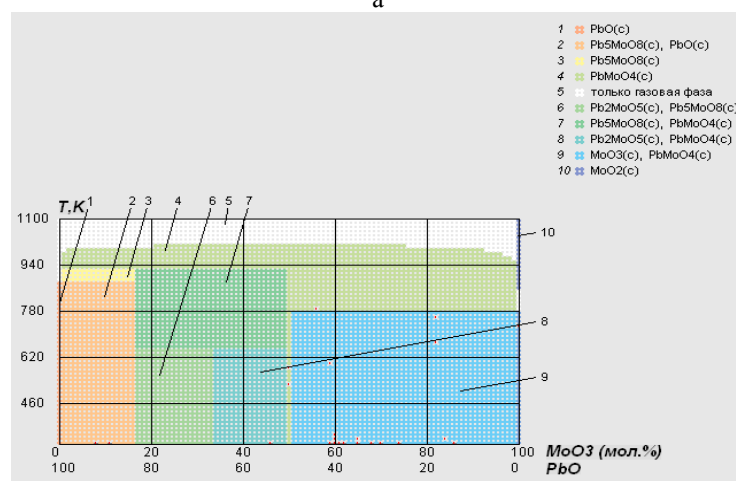


Рис. 3. Фазовая диаграмма двойной системы PbO-MoO₃ [7]



а



б

Рис. 4. Фазовые равновесия в двойной системе PbO-MoO₃ при давлении:
а) $P = 10^5$ Па, б) $P = 10^{-3}$ Па

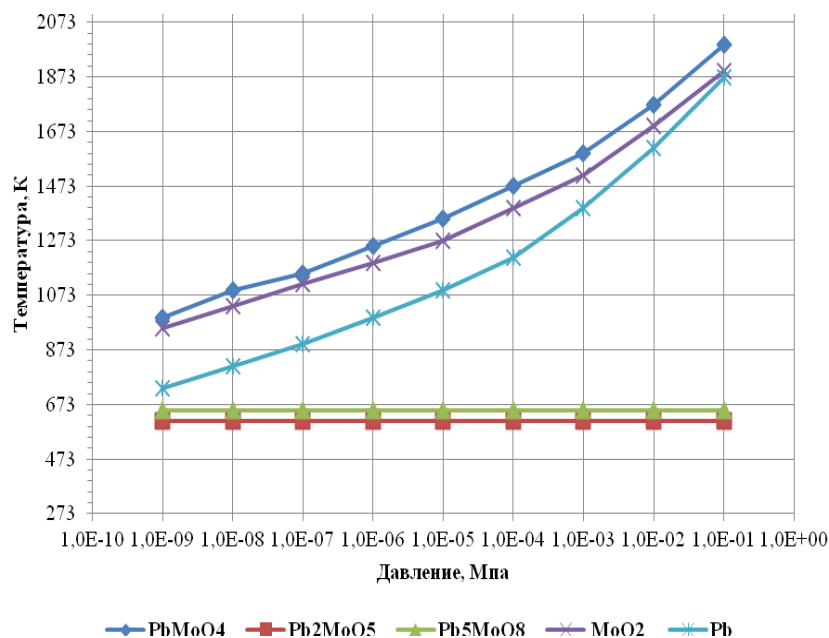
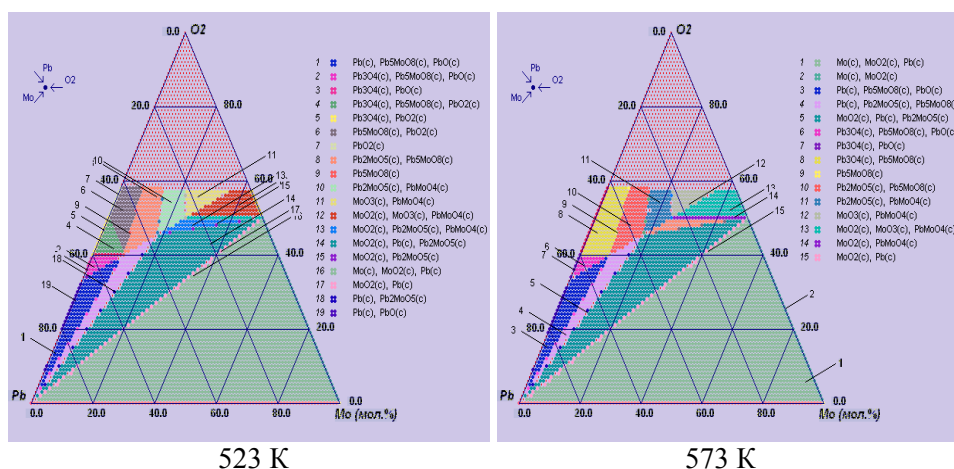


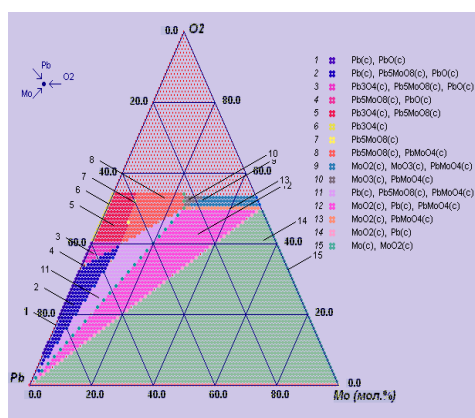
Рис. 5. Фазовые равновесия в стехиометрической смеси $Pb:Mo:O = 1:1:4$

Исследование фазовых равновесий в системе $Pb-Mo-O_2$ показало, что оксиды Pb_3O_4 и PbO_2 устойчивы при низких температурах и образуют квазибинарные разрезы с молибдатом Pb_5MoO_8 (до 673 К).

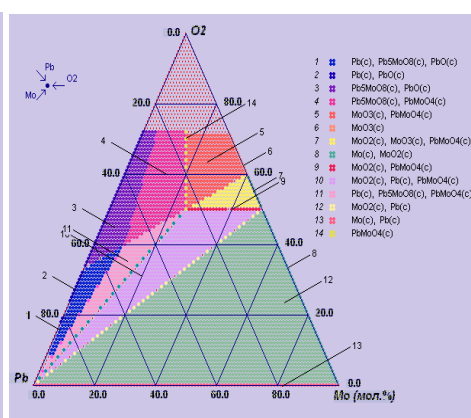
Молибдат $PbMoO_4$ образует квазибинарные разрезы с Pb , MoO_2 , MoO_3 и кислородом, а также он устойчив до 1973 К (поле 3, изотермы при 1973 К на рис. 6). Снижение давления до 10^{-3} Па приводит к уменьшению температуры устойчивости до 1073 К (поле 1, изотермы 1073 К на рис. 7).

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

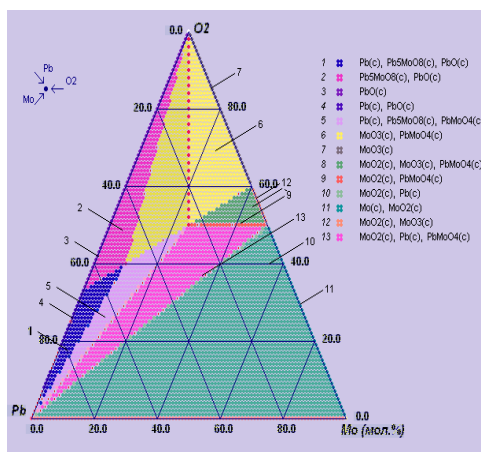




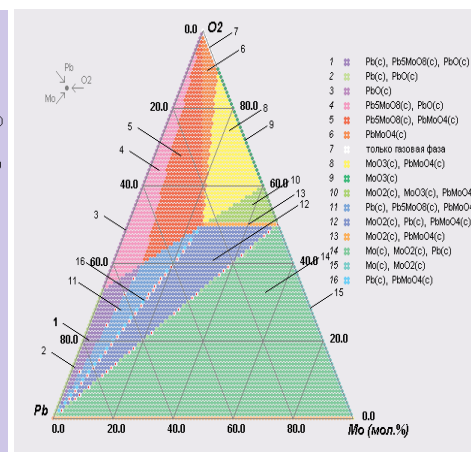
673 К



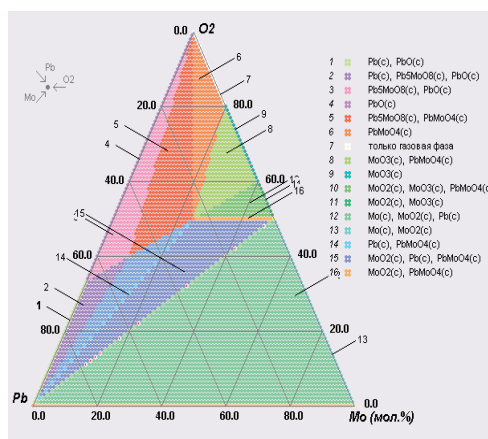
773 К



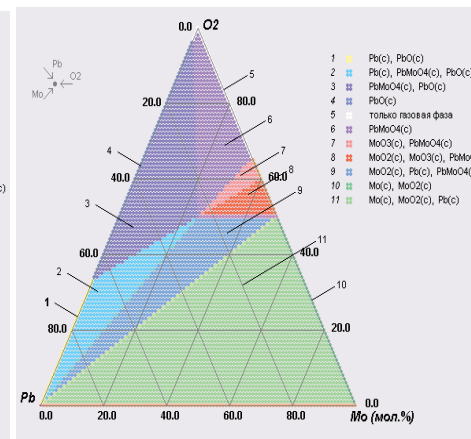
873 К



1173 К



1273 К



1473 К

В. М. Халтанова и др. Термодинамическое моделирование синтеза молибдата свинца $PbMoO_4$, оптимизация условий формирования тонких пленок ...

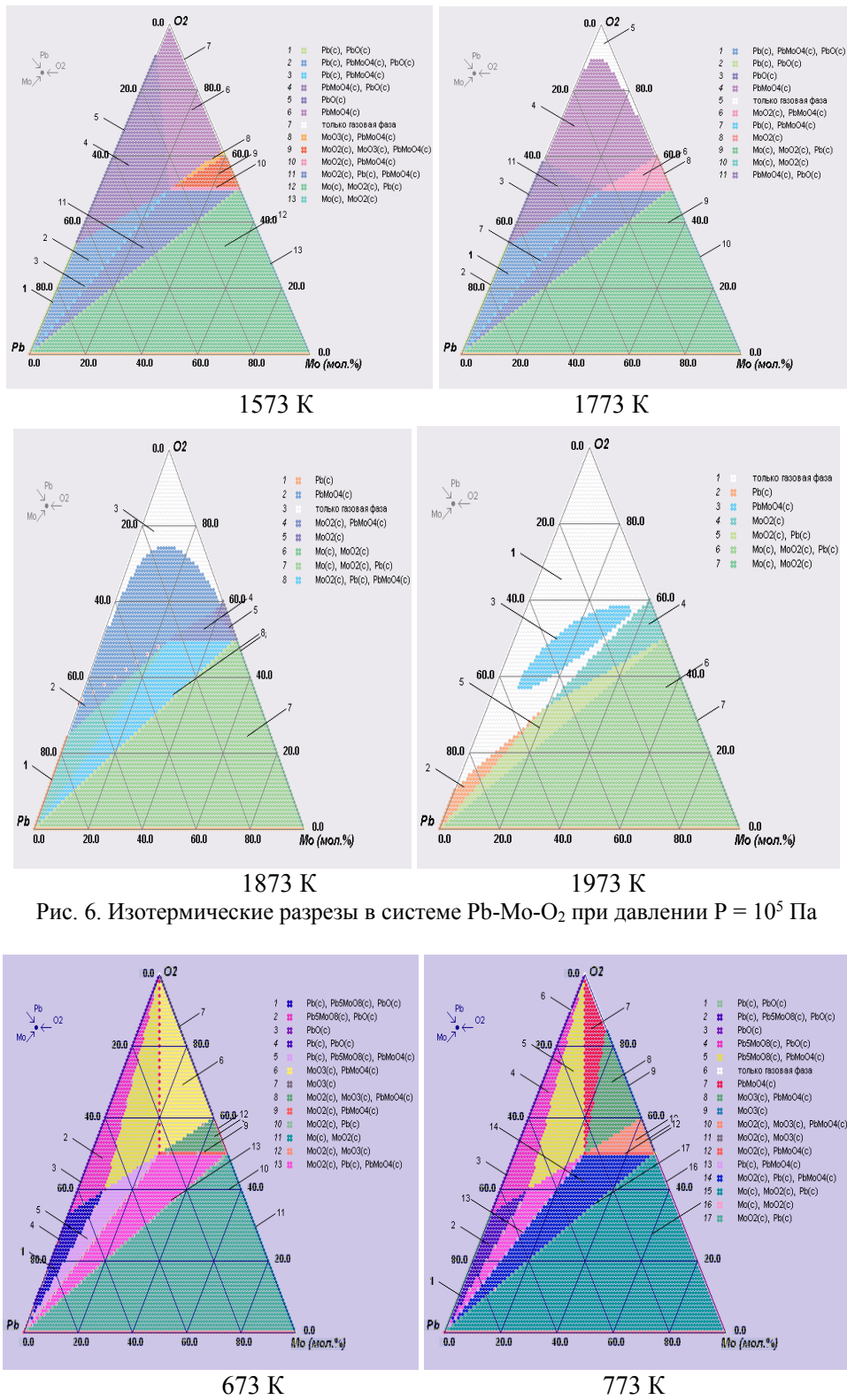


Рис. 6. Изотермические разрезы в системе $Pb-Mo-O_2$ при давлении $P = 10^5$ Па

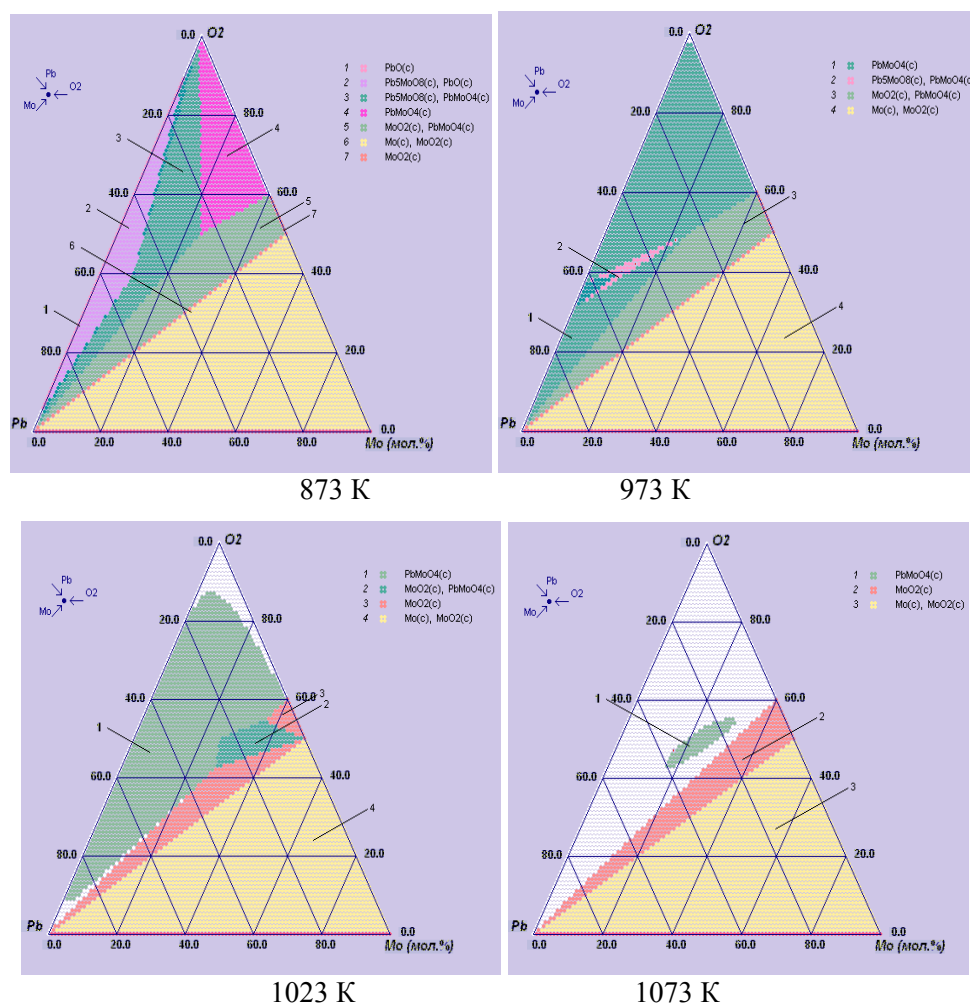


Рис. 7. Изотермические разрезы в системе Pb-Mo-O₂ при давлении P = 10⁻³ Па

Фазовый состав слоев молибдата свинца PbMoO₄

Тонкие пленки PbMoO₄ выращивали на подложках из плавленого кварца при температуре 20 °С (293 К). Энергии распыляющих ионов аргона для мишеней MoO₃ и PbO составляли соответственно 4 кэВ и 5 кэВ. Затем осуществляли стадийный отжиг пленок на воздухе. Рентгенофазовый анализ пленок, полученных при различных температурах отжига, показал, что свежеращенные пленки содержат триоксид молибдена и низкотемпературную тетрагональную модификацию оксида свинца. Отжиг при температуре 450 °С (723 К) приводит к укрупнению зерен MoO₃ и постепенному переходу оксида свинца в высокотемпературную ромбическую модификацию. При температуре отжига 550 °С (823 К) наряду с рефлексами оксидов, появляются линии молибдата свинца. При данной температуре идет процесс интенсивного образования тонкой пленки PbMoO₄. Однофазные пленки молибдата свинца формируются при температуре 650 °С (923 К). Увеличение температуры отжига до

700⁰C (973 K) приводило формированию однофазного молибдата свинца $PbMoO_4$ (рис. 8).

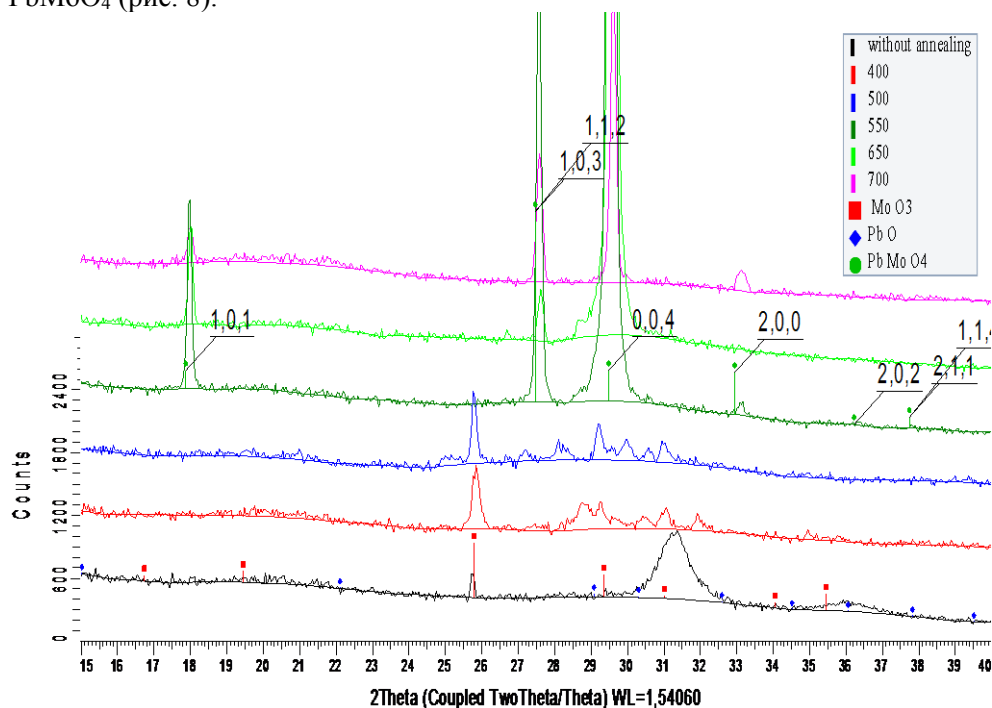


Рис. 8. Дифрактограммы слоев $PbMoO_4$, выращенных на подложках из плавленного кварца при различных температурах

Выращенные слои $PbMoO_4$ были текстурированными, поликристаллическими, имели структуру шеелита. Анализ полученных результатов позволяет предполагать, что синтез тонких пленок молибдата свинца происходит через стадии формирования и укрупнения зерен оксидов свинца и триоксида молибдена. Затем на границах зерен в результате одностороннего массопереноса MoO_3 образуется продукт реакции — $PbMoO_4$. Подтверждением данного механизма синтеза является совпадение температур начала образования, интенсивного взаимодействия и образования конечного продукта.

Таким образом, в результате проведенных исследований были изучен процесс синтеза тонких пленок молибдата свинца, полученных ионно-лучевым методом.

Литература

1. Семенов А. П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. -Улан-Удэ: изд-во БНЦ СО РАН, 1999. — 207 с.
2. Семенов А. П., Смирнягина Н. Н., Халтанова В. М., Белянин А. Ф. О выращивании тонких пленок металлооксидов распылением ионным пучком // Физика и химия обработки материалов. — 1993. — №4. — С. 99-104.
3. Халтанова В. М., Смирнягина Н. Н. Тонкие пленки молибдата свинца: получение и свойства // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. — 2016. — № 1. — С. 28-32

4. Трусов Б. Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Инженерный вестник (МГТУ им. Н.Э.Баумана). Электронный журнал. — 2012. — № 8. — Режим доступа: <http://engbul.bmstu.ru/doc/483186>.
5. Binnewies M., Milke E. 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-MoO₃ system // Journal of Crystal Growth. — 1997. — V. 179. — P. 161-167.
7. Vassilev P., Nihtianova D. $Pb_5O_4MoO_4$ // Acta Crystallogr. — 1998. — V. 54. — P. 1062–1064.

THERMODYNAMIC MODELING OF LEAD $PbMoO_4$ MOLYBDATE SYNTHESIS,
OPTIMIZATION OF FORMATION CONDITIONS
OF THIN FILMS AT SPUTTERING BY ION BEAMS,
PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE

V. M. Khaltanova

candidate of Physical and Mathematical Sciences, associate Professor,
Buryat State University, Institute of Physical Materials Science SB RAS
Russia, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi, Str., 6
E-mail: haltanovavm@mail.ru

N. N. Smirnyagina

doctor of Technical Sciences, associate Professor,
chief researcher, Institute of Physical Materials Science SB RAS
Russia, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi, Str., 6
E-mail: smirnyagina09@mail.ru

A. V. Mikhaelis

undergraduate, Buryat State University,
Russia, 670000, Ulan-Ude, Smolina, Str., 24a

A. P. Semenov

doctor of Technical Sciences, Professor,
Institute of Physical Materials Science SB RAS
Russia, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi, Str., 6
E-mail: semenov@ipms.bscnet.ru

I. A. Semenova

candidate of Technical Sciences, associate professor,
Institute of Physical Materials Science SB RAS
Russia, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi, Str., 6
E-mail: irene_sem@mail.ru

Regularities of lead molybdate thin films synthesis were considered, being obtained by ion beam sputtering. The process of $PbMoO_4$ thin films synthesis by sputtering with two ion beams is considered. This technique allows for independent targets sputtering of two reactive components (lead oxide PbO and molybdenum trioxide MoO₃) with formation of gaseous streams of particles that come to the surface of the substrate, where the synthesis of lead molybdate is carried out. Simulated are phase balances in system Pb-

Mo-O_2 at pressure 10^{-3} Pa. Fields of crystallization of co-existing phases are revealed. Grown PbMoO_4 thin films were oriented, polycrystalline and had scheelite structure. The model of PbMoO_4 layers formation on the surface of fused silica SiO_2 is discussed. The analysis of growth processes is provided. X-ray analysis of samples was conducted. Research has shown that the formation of the PbMoO_4 thin films is a complex physical-chemical process.

Keywords: ions beam, sputtering, thermodynamical modeling, ternary phase diagram Pb-Mo-O_2 , films formation, lead molybdate.