Фазовые равновесия в системе Pb-Mo-O и синтез молибдата свинца PbMoO_4 распылением PbO и MoO_3 ионными пучками

В.М. Халтанова^{1,2}, Н.Н. Смирнягина¹, А.В. Михаэлис¹

¹Институт физического материаловедения СО РАН
670047 Улан-Удэ, Россия
e-mail: haltanovavm@mail.ru

²Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, Россия

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-209-216

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, анализ с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа MultiMode 8. Исследование показало, что формирование тонких пленок PbMoO_4 является сложным физико-химическим процессом.

Введение

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

С использованием различных методик распыления были синтезированы тонкие пленки молибдата свинца [2, 3]. На рис.1 представлены вид общей вакуумной камеры и схема компоновки двух ионных источников.

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

Данная методика позволяет проводить независимое распыление двух мишеней реагирующих компонентов оксида свинца PbO и триоксида молибдена MoO₃ с

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D2 Phaser Bruker, Cu K α -излучение. Для идентификации фаз применяли банк данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF 2012 Realease.

Термодинамическое моделирование в тройной системе Pb-Mo-O₂ выполнено с использованием программного комплекса TERRA [4]. Расчеты проведены в температурном интервале 73 – 2073 К для общего давления в диапазоне 10⁵ – 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, Pb₃O₄, PbO₂, MoO₂ и MoO₃; молибдаты Pb₅MoO₈, Pb₂MoO₅, PbMoO₄. В состав газовой фазы включали: O, O₂, Pb, PbO, PbO₂, Mo, MoO₂, MoO₃, Mo₂O₆, Mo₃O₉.

Результаты и их обсуждение

Термодинамическое моделирование в системе Pb-Mo-O₂

образованием газообразных потоков частиц, которые поступают на поверхность подложек, где происходит синтез молибдата свинца.

На рис.2 представлена возможная триангуляция тройной системы Pb-Mo-O₂. На стороны концентрационного треугольника нанесены оксиды PbO, Pb₃O₄, PbO₂, которые образуются в двойной системе Pb-O₂, а также оксиды MoO₂, MoO₃ из системы Mo-O₂. Кроме того, указаны составы молибдатов Pb₅MoO₈, Pb₂MoO₅, PbMoO₄, которые образуются в двойной системе PbO-MoO₃. На рис.3 представлена диаграмма состояния этой системы. PbO-MoO₃. Следует отметить, что эта система неоднократно исследовалась [6, 7].

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 (рис.4).

Вероятно, значительное снижение 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.5 представлены фазовые равновесия в конденсированном состоянии в стехиометрической смеси Pb:Mo:O=1:1:4 в диапазоне давлений 10⁻³ - 10⁵ Па. Появление оксида молибдена MoO₂ и Pb связано с выносом в газовую фазу паров оксидов MoO₂, MoO₃, Mo₂O₆, Mo₃O₉, Mo₄O₁₂, PbO, Pb₂O₂, PbO₂ и кислорода, атомарного кислорода O, свинца и молибдена.

Рис. 2. Варианты триангуляций 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

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

Были построены изотермические разрезы тройной системы Pb-Mo-O₂ в диапазоне давлений. На рис. 6 и 7

представлены кристаллизационные поля при давлении 10⁵ Па (рис.6) и 10⁻³ Па (рис.7).

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

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

Молибдат PbMoO₄ образует квазибинарные разрезы с Pb, MoO₂, MoO₃ 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).

673 K

773 K

873 K

1173 K

1273 K

1473 K

1573 K

1773 K

1873 K

1973 K

Рис. 6. Изотермические разрезы в системе Pb-Mo-O₂ при давлении P=10⁵ Па

673 K

773 K

Рис. 7. Изотермические разрезы в системе Pb-Mo-O₂ при давлении $P=10^{-3}$ Па

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.

С целью изучения процессов синтеза тонких пленок $PbMoO_4$ они наращивались на подложки из плавленого кварца при температуре 293 К. Энергии распыляющих ионов для мишеней MoO_3 и PbO составляли соответственно 4 кэВ и 5 кэВ. Затем осуществлялся стадийный отжиг пленок на воздухе. Рентгенофазовый анализ пленок, полученных при различных температурах отжига, показал, что свежесинтезированные

пленки содержат триоксид молибдена и низкотемпературную тетрагональную модификацию оксида свинца. Отжиг при температуре 723 К приводит к укрупнению зерен MoO_3 и постепенному переходу оксида свинца в высокотемпературную ромбическую модификацию. При температуре отжига 823 К наряду с рефлексами оксидов, наблюдаются рефлексы, соответствующие молибдату свинца. При данной температуре идет процесс интенсивного образования тонкой пленки $PbMoO_4$. Однофазные пленки молибдата свинца формировались при температуре отжига 923 К. Увеличение температуры отжига до 973 К приводило к совершенствованию структуры слоев (рис. 8).

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

Выращенные тонкие пленки PbMoO_4 были текстурированными, поликристаллическими, имели структуру шеелита. Анализ полученных результатов позволяет предположить, 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, распылением оксида свинца и триоксида молибдена распылением ионными пучками.

Литература

- [1]. Семенов А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во БНЦСОРАН, 1999. - 207 с.
- [2]. Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Халтанова В.М., Белянин А.Ф. // Физика и химия обработки материалов. - 1993. - №4. - С. 99-104.
- [3]. Халтанова В.М., Смирнягина Н.Н. // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. - 2016. - №1. - С.28-32.
- [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>. Инженерный вестник.77-48211/48318608, август 2012.
- [5]. Binnewies, M. Thermochemical Data of Elements and Compounds / M. Binnewies, E. Milke. -Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH. - 2002. - 928 p.
- [6]. Nihtianowa D. D., Shumov D. P., Angelova S.S., Dimitriev Ya.B., Petrov L.L.// Journal of Crystal Growth. - 1997. - Vol. 179. - P. 161 - 167.
- [7]. Vassilev P., Nihtianova D. // Acta Crystallogr. - 1998. - C54. - P. 1062 - 1064.