

Идентификация промежуточных фаз в монокристалле кварца

В.С. Петров, Д.В. Быков, А.П. Лысенко*, А.Б. Соколов, К.А. Костин,
В.В. Васильевский*, Т.В. Прокофьева, А.В. Азафонов
Москва, ФГБУ «Научно-исследовательский институт микроэлектроники и
информационно-измерительной техники», пер. Большой Трехсвятительский, 3;
*Москва, ФГБОУ «Московский государственный институт электроники и математики
(технический университет)», пер. Большой Трехсвятительский, 3
E-mail: vspetrov@miem.edu.ru*

В настоящее время разработана технология выращивания высокосовершенных синтетических монокристаллов кварца с химической формулой SiO_2 . Особенностью кварца является наличие α - β фазового превращения I-го рода. В производстве электронных приборов используется только α -фаза, β -фаза не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Целью работы является определение температурных границ существования промежуточных фаз в матрице α -фазы, которые обладают пьезоэлектрическими свойствами.

На основании измерений теплоемкости, теплового расширения кварца и на основании характера изменения симметрии его кристаллической решетки при фазовом превращении α - β фазовый переход следует считать λ -превращением, близким к критической точке Кюри. Критической точкой Кюри принято называть ту точку на (p,T)-диаграмме вещества, в которой линия фазовых переходов второго рода переходит в линию фазовых переходов первого рода. При экспериментальном определении зависимости интенсивности рассеянного света α -фазы от температуры в температурном интервале ее существования ($20 \div 573$ °C) обнаружено появление оптического «тумана» или опалесценции, что однозначно указывает на протекание фазового превращения II-го рода [1]. При исследовании оптических свойств α -фазы были обнаружены две промежуточные несоизмерные фазы (структуры). Несоразмерные структуры (incommensurate structures)-модулированные структуры с увеличенным в иррациональное число раз трансляциями исходной ячейки, что вызвано несоизмерностью периодов ячейки и волны модуляции. Несоразмерная модуляция сопровождается появлением дополнительных слабых спутанных рефлексов на рентгенограммах, не укладывающихся в кратно увеличенную ячейку, и обычно возникает при полиморфном превращении типа смещения или порядок-беспорядок, а также при частичном упорядочении в нестехиометрических соединениях, интеркалировании или срастании фаз.

В теоретической работе [2] рассматривается последовательность фазовых переходов в кварце при охлаждении. Исходная р(«parent») - фаза (β -фаза симметрии $D_6=622$) переходит в несоизмерную s-фазу с «single-q» модуляцией, затем в несоизмерную t-фазу с «triple-q» модуляцией и, наконец, в соразмерную c-фазу (α -фаза симметрии $D_3=32$). Можно предположить, что p-s переход относится к фазовому превращению первого рода, а s-t и t-c относятся к фазовым превращениям второго рода с образованием промежуточных фаз в температурном интервале существования α -фазы.

Низкотемпературная модификация α -кварца принадлежит к ромбоэдрической системе. На элементарную ячейку, имеющую при комнатной температуре параметры, $a=4,90\text{ \AA}$, $c=5,39\text{ \AA}$, приходится три молекулы SiO_2 . При нагревании выше 573 °C α -фаза, имеющая точечную группу симметрии 32, претерпевает фазовое превращение I-го рода и приобретает структуру высокотемпературной гексагональной β -фазы с точечной группой 622.

Используя тот факт, что в процессе α - β перехода в кварце тетраэдры SiO_4 практически не деформируются, но их относительные повороты значительны, угол поворота тетраэдров относительно их ориентации в высоко-симметричной β -фазе нередко выбирается в качестве параметра порядка [3].

Технология выращивания синтетических монокристаллов кварца (гидротермальный способ) способствует интенсивному газонасыщению растущего кристалла, молекулярные и инертные газы адсорбируются на внутренних полостях создаваемых тетраэдрами, причем объемы этих полостей значительно изменяются при фазовых превращениях. Таким образом, синтетический монокристалл кварца можно отнести к нанопористым сорбентам с порами, которые изменяют свой размер при нагревании плавно, в соответствии коэффициентом термического расширения и скачкообразно, при данной температуре фазового превращения.

В десорбционных измерениях принято различать десорбцию поверхностной фазы от десорбционных потоков из объемов пор нанопористого монокристалла. Десорбционный пик формируется при прямом вылете десорбирующихся молекул с открытой поверхности, тепловой эффект десорбции определяется по формуле Редхеда при математической обработке формы пика.

Десорбционные пики из объема пористого тела при условии сквозной пористости характеризуют потоки молекул или атомов инертных газов диффундирующих из ограниченных источников диффузии по механизму Кнудсеновской диффузии.

В измерениях использовали образец α -фазы кварца в виде монокристаллической пластинки, рабочая грань которой с точностью около трех градусов соответствовала плоскости (001) в установке Бравэ.

Измерения проводились на времяпролетном масс-спектрометре MS-200 в интервале давления остаточных газов $P=5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-5}$ Па. В данном сообщении научные выводы формировались только для неизотермического участка десорбционной кривой и только для молекулярного водорода.

Результаты измерения парциального давления молекулярного водорода представлены на рис.1.

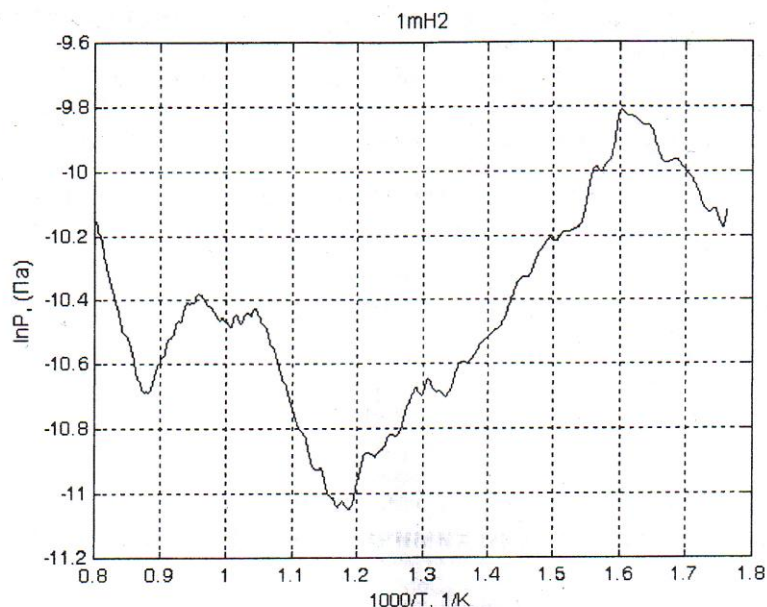


Рис. 1. Температурная зависимость изменения парциального давления молекулярного водорода над поверхностью образца, определенная на времяпролетном масс-спектрометре для участка нагрева от 20 °С до 700 °С.

Выводы.

Характер пиков на десорбционной кривой указывает на 11 специфических участков.

1. При нагревании от 20 °С до 289 °С происходит десорбция водорода с открытой поверхности. Парциальное давление водорода изменяется от $3,7 \cdot 10^{-5}$ Па при 20 °С до $5,5 \cdot 10^{-5}$ Па при 85 °С и снижается до $1,7 \cdot 10^{-5}$ Па при 289 °С, тепловой эффект десорбции, определенный по формуле Редхеда равен $1,3$ кДж·моль⁻¹;

2. При нагревании от 289 °С до 315 °С проявляется период индукции, который при скорости нагревания 10 °С/мин составляет 2,6 мин, при этом парциальное давление водорода не изменяется и составляет $1,6 \cdot 10^{-5}$ Па.

3. При нагревании от 315 °С до 329 °С происходит десорбция водорода с Кнудсеновским диффузионным контролем, при этом парциальное давление водорода изменяется от $1,6 \cdot 10^{-5}$ Па до $1,8 \cdot 10^{-5}$ Па; тангенс отрицательного угла пропорционален теплоте образования соразмерной низкотемпературной модификации β-фазы, характеризующейся сквозной пористостью, $\Delta H_T = 37,8$ кДж·моль⁻¹.

4. При нагревании от 329 °С до 337 °С проявляется период индукции, который при скорости нагревания 10 °С/мин составляет 0,8 мин, при этом парциальное давление водорода не изменяется и составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$ Па.

5. При нагревании от 337 °С до 407 °С происходит десорбция водорода с Кнудсеновским диффузионным контролем, при этом парциальное давление водорода изменяется от $1,8 \cdot 10^{-5}$ Па до $2,9 \cdot 10^{-5}$ Па; тангенс отрицательного угла пропорционален теплоте образования t-несоразмерной фазы, характеризующейся сквозной пористостью, $\Delta H_T = 22,4$ кДж·моль⁻¹.

6. При нагревании от 407 °С до 441 °С проявляется период индукции, который при скорости нагревания 10 °С/мин составляет 3,4 мин, при этом парциальное давление водорода не изменяется и составляет $2,9 \cdot 10^{-5}$ Па.

7. При нагревании от 441 °С до 496 °С происходит десорбция водорода с Кнудсеновским диффузионным контролем, при этом парциальное давление водорода изменяется от $2,9 \cdot 10^{-5}$ Па до $3,0 \cdot 10^{-5}$ Па; тангенс отрицательного угла пропорционален теплоте образования s-несоразмерной фазы, характеризующейся сквозной пористостью, $\Delta H_T = 10,0$ кДж·моль⁻¹.

8. При нагревании от 496 °С до 508 °С проявляется период индукции, который при скорости нагревания 10 °С/мин составляет 1,2 мин, при этом парциальное давление водорода не изменяется и составляет $3,0 \cdot 10^{-5}$ Па.

9. При нагревании от 508 °С до 573 °С происходит десорбция водорода с Кнудсеновским диффузионным контролем, положительный угол наклона характеризует повышение диффузионного сопротивления для молекул водорода из-за такого поворота кислородных октаэдров, при котором в нанопорах α-фазы постепенно образуется система с замкнутой пористостью и диффузионный поток прекращается, причем температура 573 °С является максимальной температурой существования α-фазы.

10. При нагревании от 573 °С до 605 °С проявляется период индукции, который при скорости нагревания 10 °С/мин составляет 3,2 мин, за этот период происходит такой поворот кислородных октаэдров, при котором об-

разуется кристаллическая решетка β -фазы, вновь характеризующаяся сквозной пористостью, при этом парциальное давление водорода не изменяется и составляет $3,0 \cdot 10^{-5}$ Па.

11. При нагревании от 605°C до 700°C происходит десорбция водорода с Кнудсеновским диффузионным контролем при этом парциальное давление водорода изменяется от $3,0 \cdot 10^{-5}$ Па до $3,9 \cdot 10^{-5}$ Па; тангенс отрицательного угла пропорционален теплоте образования высокотемпературной модификации β -фазы, которая характеризуется сквозной пористостью, $\Delta H_T = 37,8$ кДж·моль $^{-1}$.

Таким образом, применение термодесорбции в режиме неизотермической кинетики позволило определить температурные интервалы существования промежуточных фаз и тепловые эффекты их образования в монокристалле кварца.

Список литературы:

1. Самсонов А.В. Атомистическое моделирование несоразмерной фазы в кварце. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Барнаул, 2010.

2. Яковлев И.А., Величкина Т.С. Два новых явления при фазовых превращениях второго рода. Успехи физических наук, Т. LXIII, вып. 2, 1957.

3. Санников Д.Г. Теоретическая последовательность s- и t-несоразмерных фаз в кварце. Физика твердого тела, 2008, том 50, вып. 3, с. 490-492.

Состав пара над карбидами химических элементов в вакууме

*Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков, *В.П. Марин, *Н.П. Есаулов,
В.А. Волченкова, Г.К. Астахова*

*Москва, 119991, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), Ленинский пр-т, д. 49
E-mail: kazenas@ultra.imet.ac.ru*

**Москва, 119454 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования. Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики (МГТУ МИРЭА), пр-т Вернадского, д. 78
E-mail: esaulov@mirea.ru*

Приведенный нами термодинамический анализ процессов испарения карбидов показал, что все элементы таблицы Менделеева образуют химические соединения с углеродом как в конденсированном, так и в паровом (газовом) состоянии (см. табл.).

Над карбидами щелочных металлов при испарении не обнаружено химических соединений в газообразном состоянии, т.е. происходит их полная диссоциация и в паре присутствуют только атомы металлов, но при испарении с помощью лазера смеси графита с щелочными металлами образуют в паре ионы MeC_{60}^+ .

Карбиды щелочноземельных металлов $\text{Be}_2\text{C}_{(r)}$, $\text{MgC}_{3(r)}$, $\text{MgC}_{2(r)}$, $\text{CaC}_{2(r)}$, $\text{SrC}_{2(r)}$, $\text{BaC}_{2(r)}$ при нагревании в вакууме диссоциируют и образуют в паре только атомы соответствующих металлов. Из газообразных молекул карбидов над системой BeC найдена молекула $\text{BeC}_{2(r)}$, давление пара которой меньше в 500 раз, чем давление пара $\text{Be}_{(r)}$. Над системами Mg-C , Ca-C , Ba-C найдены в паре молекулы и ионы $\text{MgC}_{60(r)}$, $\text{CaC}_{60(r)}$, $\text{CaC}_{70(r)}$, $\text{CaC}_{62(r)}$, $\text{CaC}_{84(r)}$, Ba_2C_2^+ .

Карбиды элементов IIIB подгруппы (B, Al, Ga) испаряются с образованием в паре газообразных карбидов Me , MeC , Me_2 , Me_2C_2 , Me_2C , MeC_2 . Информация по испарению карбидов индия и таллия отсутствует.

В подгруппе IVB сам углерод образует в паре $\text{C}_{n(r)}$ (где $n=1-7$), $\text{C}_{60(r)}$, $\text{C}_{70(r)}$, $\text{C}_{76(r)}$, $\text{C}_{84(r)}$, а над системой Si-C в паре найдены SiC , SiC_2 , Si_2C , Si_2C_2 , Si_2C_3 , Si_3C . Однако с германием углерод образует только газообразные соединения GeC , GeC_2 , Ge_2C , Ge_2C_2 , Ge_3C . Для олова с углеродом кристаллических соединений не найдено, но по оценкам в паре существует молекула $\text{SnC}_{(r)}$. Для свинца с углеродом в твердом состоянии указывается на существование карбида PbC_2 , но газообразных соединений в этой системе не установлено.

Углерод с элементами V подгруппы образует: 1) В системе N-C в газообразном состоянии существуют: CN , NCN , CNN , CNC , CCN , C_2N_2 , C_3N , C_4N , C_5N , C_4N_2 , C_nN . 2) В системе P-C в газообразном состоянии найдены молекулы: CP , C_2P , CP_2 , C_2P_2 , C_nP . 3) В системе As-C сообщается о существовании конденсированных карбидов $\text{AsC}_{2(r)}$, $\text{AsC}_{3(r)}$. Из газообразных соединений найдены ионы кластеров AsC_n^- . 4) В системе Sb-C из газообразных соединений найдены ионы кластеров SbC_n^- , Sb_4C_3^+ , Sb_5C_3^+ . 5) В системе Bi-C из газообразных соединений найдены ионы кластеров BiC_n^- , $\text{Bi}_n\text{C}_{2n}^+$ (где $n=3-11$).

Углерод с элементами VIB подгруппы в газообразном состоянии образует: 1) В системе углерод-кислород установлено существование CO , CO_2 , C_2O , C_3O_2 , C_{60}O . 2) В системе углерод-сера два газообразных карбида CS , CS_2 . 3) В системе селен-углерод в газообразном состоянии известны SeC , Se_2C . 4) В системах Te-C и Po-C ни в конденсированном, ни в газообразном состоянии соединений с углеродом не найдено.

Соединения углерода с водородом, а также углерода с элементами VIIIB подгруппы в газообразном состоянии включают: 1) Углерод с водородом образует газы HC_n (где $n=1-4$); C_2H_n (где $n=1-6$). 2) В системе углерод-фтор в газообразном состоянии образуются CF_n (где $n=1-4$), C_2F_n (где $n=1-6$), а также C_6F_{14} , C_{60}F_n (где $n=18, 36$).