

6-68-NSK

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ, ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И
ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДИФРАКТОМЕТРЕ ВТОРОГО КАНАЛА
ВЭПП-3**

Г.С.Юрьев^{aj}, С.Ф.Маренкин^b, В.Я.Шевченко^c, Г.Ф.Кузнецов^d, И.И.Яковлев^a, Л.М.Барков^e,
М.А.Шеромов^e, О.Л.Хасанов^f, В.Ю.Шитиков^g, М.А.Корчагин^h, Ю.Ф.Иванов^f,
Ю.П.Похолков[†], В.В.Астаховⁱ, В.А.Морозова^b, В.И.Тереховⁱ, С.С.Куменов^j, Е.В.Климкина^j,
А.Д.Шапоренко^k, Ю.М.Румянцев^a

^aИнститут неорганической химии СО РАН, пр.Лаврентьева, 3, 630090, Новосибирск, Россия

^bИнститут общей и неорганической химии РАН, Ленинский пр., 31, 117907, Москва, Россия

^cИнститут химии силикатов РАН, ул.Одоевского, 24/2, 199155, Санкт-Петербург, Россия

^dИнститут радиотехники и электроники РАН, пл.Одоевского, 24.2, 141120, Фрязино, Россия

^eИнститут ядерной физики СО РАН, пр.Лаврентьева, 11, 630090, Новосибирск, Россия

^fНаучно-исследовательский Центр «Спектр» при Томском политехническом университете,
пр.Ленина, 30, 634034, Россия

^gАО Новосибирский завод химконцентратов, 630010, Новосибирск, Россия

^hИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул.Кутателадзе, 18, 630128,
Новосибирск, Россия

ⁱМосковский институт стали и сплавов, Ленинский пр., 4, 117936, Москва, Россия

^jНовосибирский государственный архитектурно-строительный университет, Новосибирск,
ул.Ленинградская, 113, 630008, Новосибирск, Россия

^kНовосибирский государственный технический университет, пр.Маркса, 20, 630092,
Новосибирск, Россия

Целью работы является изучение широкого круга веществ и материалов на двухкристальном дифрактометре высокого разрешения отражений в дифракционных картинах. Высокая монохроматизация ($\Delta\lambda/\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$, $\lambda = 1,5405\text{Å}$) падающего и дифрагированного излучений позволяла регистрировать дифракционные картины веществ, подверженных предварительному конкретному воздействию, и, интенсивность картин которых отличалась на уровне процента.

Изучаемые вещества являлись в основном новыми материалами электронной техники, полученными новейшими технологиями. Аморфные тонкие пленки (am-ZnAs_2) используются как оптические отсекающие фильтры в ИК области спектров в интервале длин волн 1,4-16 мкм. Пленки были получены вакуумно-термическим испарением монокристаллического ZnAs_2 , выращенного по методу Бриджмена, на подложки как из сапфира, так и боросиликатного стекла при температуре 25°C . Пленки предварительно отжигались при различных температурах (в интервале $100-175^\circ\text{C}$) в течение 24 часов в атмосфере аргона. Тонкие слои Si_3N_4 и SiC на различных подложках используются как термически- и химически стойкие материалы в качестве компонентов композитов, в микроэлектронике. Слои $\beta\text{-SiC}$ - как покрытия стенок атомных реакторов. Тонкие слои Si_3N_4 и SiC были получены плазмохимическим разложением элементоорганических соединений и наносились на различные подложки при различных температурах подложек. Изучались также окислы тяжелого металла после термического воздействия на их двойную соль. Соединения ZrO_2 с окислами РЗМ используются при создании прочных керамик. Керамика $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ была получена на основе ZrO_2 , синтезированной золь-гель технологией при различных условиях. Нанопорошки ZrO_2 и $\text{ZrO}_2\text{-5\%Y}_2\text{O}_3$ со средним размером частиц 50 нм были активированы ультразвуковым воздействием мощностью 1, 2, 3 кВт. Наконец, изучался материал Сибит-ячеистый бетон (аналог материала ITONG).

При изучении структуры упомянутых веществ и материалов регистрировались картины дифракции на монохроматизированном синхротронном излучении (СИ) с разрешением отражений до $0.02a$ (a - параметр кристаллической решетки). Морфология изучалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-T20. Структура веществ определялась на основании сравнения экспериментальных и теоретически рассчитанных дифракционных

картин по предлагаемым гипотетическим пространственным моделям строения на основе известных модификаций изучаемых веществ.

В случае ам-ZnAs₂ пленок изучено изменение дифракционных картин ам-ZnAs₂ в зависимости от температуры отжига. Согласно совпадению положений размытых отражений от пленок ам-ZnAs₂ и групп дискретных отражений искаженной структуры типа пирита FeS₂ сделан вывод о сходстве структур ближнего порядка ам-ZnAs₂ и пирита. Это сходство подтверждено совпадением положений отражений экспериментальной и теоретически рассчитанной картин ам-ZnAs₂. Показано, что дифракционная картина отожженной (T = 175°C) пленки ам-ZnAs₂ соответствовала теоретически рассчитанной картине на основе структуры ближнего порядка NaCl, в которой Cl заменен гантелью Cl-Cl. Образование гантельных связей анион-анион в кристаллической структуре ZnAs₂ типа NaCl, как альтернативной структуре типа пирита, объясняет анизотропию свойств полупроводникового соединения ZnAs₂.

В случае тонких слоев Si₃N₄ и SiC установлена их поликристаллическая для Si₃N₄ и монокристаллическая для SiC структура и морфологические изменения в слоях в зависимости от температуры их осаждения на монокристалльные подложки (Si, GaAs, кварцевое стекло). Отмечено, что установленные параметры кристаллических решеток веществ в тонких слоях отличались очевидно, из-за деформации структуры тонкого слоя от аналогичных параметров известных для поликристаллических веществ. На подложках Si были получены текстурированные слои (h00) α-Si₃N₄/(400)Si, на подложках GaAs – как текстурированные, так и поликристаллические, на подложках плавленного кварца – поликристаллические. Изучено влияние экспозиционной дозы облучения СИ (265 мА мин) на структуру и морфологию слоев и показана возможность испарения (см. рисунок: слева - микрокристаллы до облучения, справа – следы с формой испарившихся микрокристаллов) микрокристаллов α-Si₃N₄, согласующаяся с прочностью ковалентной химической связи в структурных фрагментах [SiN₄] и слабостью связей между фрагментами в структуре α-Si₃N₄. На рисунке представлены различные участки слоя до и после облучения, т.к. применяемая методика электронной микроскопии не позволяет использовать один и то же образец дважды из-за нанесения тончайшего слоя золота для регистрации картин.

В случае окисла тяжелого металла впервые показано существование структуры закалки, т.е. существование в микрокристалле двух аналогичных кристаллических решеток с разницей 0.02a, что подтверждалось в электронной микроскопии при изучении морфологии микрокристаллов.

Регистрация аналогичной разницы на основе дифракционных картин использована при изучении других окислов тяжелого металла. На основании дифракционных картин керамик (ZrO₂)_{x-1}(Yb₂O₃)_x различного состава (x от 2 до 8) установлено, что в зависимости от содержания Yb₂O₃ образовывалось соединение Zr₄Yb₄O₁₂. Соединение было получено при конкретных условиях синтеза в газостате, и содержании 2%Yb₂O₃, что обеспечивало прочность керамики.

В случае нанопорошков ZrO₂ и ZrO₂ - 5%Y₂O₃ (YSZ) до активирования ультразвуком установлено разделение отражения (002) на два, отстоящих на величину 0.025° в дифракционных картинах. Это указывало, что до активации существовали микроискажения кубической структуры YSZ. Микроискажения структуры нанокристаллитов возрастали с увеличением мощности активирования. Показано в активированных нанокристаллитах присутствие нескольких метастабильных фаз (полиморфных m-, t-модификаций) с близкими параметрами кристаллических решеток одной сингонии, что согласовывалось с результатами электронографии.

Рентгенофазовый анализ автоклавного (12 кГ/см², 150°C) ячеистого бетона позволил установить ряд веществ в поликристаллическом (JPDS №43-605, 606; 45-848; 19-52, 29-287; 21-816; 19-287; COL ICS D Coll.Code 79527) и аморфном состоянии, включая как капиллярную, так

и жидкую воду, количество обеих изменялось по мере высыхания предварительно оводненного бетона. Выявлена возможность определения алюмосиликатов кальция по дифракционным отражениям при регистрации картин с шагом Δ2θ = 0.01° с использованием высоко монохроматизированного излучения.

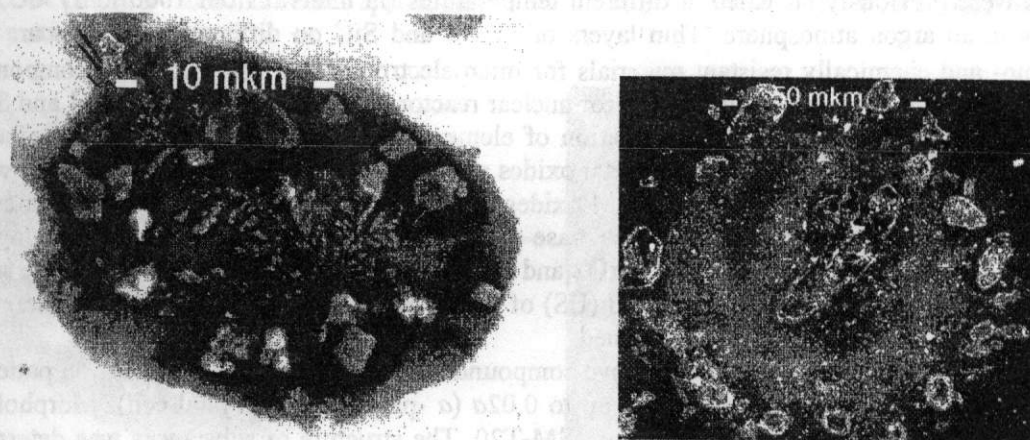


Рис.1. Представлены различные участки слоя: слева - микрокристаллы α - Si_3N_4 до облучения, справа - следы с формой испарившихся микрокристаллов α - Si_3N_4 .

Геннадий Степанович Юрьев yurjev@inp.nsk.su

ADDITION IN CHAPTER 4

STUDY OF THE STRUCTURE OF AMORPHOUS, POLYCRYSTALLINE AND TEXTURED SUBSTANCES WITH DIFFRACTOMETER OF VEPP-3 SECOND CHANNEL

G.S.Yurjevaj, S.F.Marenkinb, V.Ya.Shevchenkoc, G.F.Kuznetsovd, L.M.Barkove,
M.A.Sheromove, I.I.Yakovleva, O.L.Khasanovf, V.Yu.Shitikovg, M.A.Korchaginh, Yu.F.Ivanovf,
Yu.P.Poholkovf, VV.Astakhovi, V.A.Morozovab, B.I.Terekhovj, S.S.Kuminovj, E.V.Klimkinaj,
A.D.Shaporenkok, Yu.M.Rumyantseva

aInstitute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Lavrentyev av., 3, 630090, Novosibirsk, Russia

bInstitute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Leninskii pr., 31, 117907, Moscow, Russia

cInstitute of Chemistry of Silicates, RAS, Odoevskii str., 24/2, 199155, Snt-Peterburg, Russia

dInstitute of Radiotechnics and Electronics, RAS, Vedenskogo sq., 1, 141120, Fryazino, Russia

eInstitute of Nuclear Physics, SB RAS, Lavrentyev av., 11, 630090, Novosibirsk, Russia

fScience-Investigation Centre "Spectrum" at Tomsk Polytechnical University, Lenin pr., 30, 634034, Tomsk, Russia

gNovosibirsk Chemical Concentrates Plant INC, 630110, Novosibirsk, Russia

hInstitute of Solid State Chemistry and Mechano-Chemistry, SB RAS, Kutateladze str., 18, 630128, Novosibirsk, Russia

iMoscow Institute of Steel and Alloys, Leninskii pr, 4, 117936, Moscow, Russia

jNovosibirsk State University of Architecture and Building, Leningradskaja str., 113, 630008, Novosibirsk, Russia

kNovosibirsk State Technical University, Marx pr., 20, Novosibirsk, 630092, Russia

The aim of this work is to study of wide variety of substances and materials using three crystal diffractometer of high resolution in diffraction reflections. High-monochromatized ($\Delta\lambda/\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$, $\lambda = 1.5405\text{\AA}$) incident and diffracted radiations allowed to register a minor change (at a level of about 1%) in intensity of diffraction pattern from substances previously exposed to SR and temperature.

Substances studied were largely novel materials for electronic technics which were obtained by the latest technology. Amorphous thin films of am-ZnAs₂ are used as optical cut-off filters in IR range 1.4 to 16 mkm. The films were obtained by thermal vacuum evaropation of single crystal of ZnAs₂ by Bridgman method on the substrates of both sapphire and borosilicate glasses at 250C. The

films were previously annealed at different temperatures (in interval from 1000 to 1750C) for 24 hours in an argon atmosphere. Thin layers of Si₃N₄ and SiC on different substrates are used as thermo- and chemically resistant materials for microelectronics and for composite components. β-SiC films are used as protective coating for nuclear reactor walls. Thin layers of Si₃N₄ and SiC were obtained by plasmochemical decomposition of elemento-organic compounds on various substrates and at different temperatures. Heavy metal oxides after thermal effect on their double salts were also studied. Compounds of ZnO₂ with REM oxides are used for creation of strength ceramics. ZrO₂-Yb₂O₃ ceramics were obtained on the base of ZrO₂ synthesized by zol-gel technology under different conditions. Nanopowders of ZrO₂ and ZrO₂-5%Y₂O₃ were particles of average size of 50 nm, they were activated with ultrasound (US) of 1, 2, 3 Kwt power. At last, cellular concrete SIBIT (analog of material ITONG) was examined.

During structural study of the above compounds and materials the SR diffraction patterns were recorded with resolution in reflections up to 0.02*a* (*a* -parameter of crystal cell). Morphology was studied by scanning electron microscope JSM-T20. The structure of substances was determined by comparison of experimental and theoretically calculated diffraction patterns from hypothetical spatial structures, using known modifications of the substances under study.

For am-ZnAs₂ films modification of the diffraction patterns depending on the anneal temperature was revealed. The structural similarity of short-range order in am-ZnAs₂ and pyrite positions of diffuse reflections from am-ZnAs₂ am-ZnAs₂ films and group of discrete reflections from a distorted structure of FS₂ pirite. This similarity was also supported by agreement between reflection positions in experimental and calculated patterns from am-ZnAs₂. It is shown that diffraction pattern from annealed (T =1750C) am-ZnAs₂ film corresponded to theoretically calculated one using structure of the short-range order of NaCl in which Cl was replaced by dumb-bell of Cl-Cl. Formation of anion-anion dumb-bell bonds in crystal ZnAs₂ structure of NaCl type being alternative to pyrite type structure provides an explanation for anysotropic properties of semiconductor ZnAs₂ compound.

In case of thin layers of Si₃N₄ and SiC there were revealed polycrystalline Si₃N₄ and single crystal SiC structures and morphological changes in layers with the temperatures of their deposition on single crystal substrates (Si, GaAs, quartz glass). Crystal lattice parameters of substances in thin layers were found to differ from those known for bulk polycrystalline samples due to deformation of thin layer structure. Textured (h00) layers of α-Si₃N₄/(400)Si were obtained on Si substrates; both textured and polycrystalline layers- on GaAs; polycrystalline layers- on fused quartz. The changes in the structure and morphology of layers were studied depending on SR exposition (265 mA min) dose and it was shown a possibility of evaporation of α-Si₃N₄ microcrystals which agrees with covalent bond strength in structural fragments of [Si₃N₄] and weak coupling between fragments in the structure of α-Si₃N₄. Fig. displays the different parts of the layer before (left) and after irradiation (right -traces with shapes of evaporated microcrystals), because experimental procedure of obtaining electron microscopy micrographs specific excluded the study of the same parts in this case due to specific treatment of samples before each registration.

For heavy metal oxides an existence of hardening structure was first found, that is, in microcrystal there were two similar crystal lattices with above difference of 0.02*a* in the parameter, supported by electron microscopy data. Like difference obtained from diffraction patterns was used for the study of another oxides of heavy metal. On the base of diffraction patterns from (ZrO₂)_x-1 (Yb₂O₃)_x ceramics of variable composition (x from 2 to 8) it was established that compound of Zr₄Yb₄O₁₂ was formed at definite conditions of synthesis in gasostate and at 2% content of Yb₂O₃ which provided ceramics strength.

On the base of separation of (220) reflection into two parts spaced at 0.0250 in diffraction patterns distortions in cubic structure of ZrO₂ and ZrO₂*5%Y₂O₃ (YSZ) were revealed before US activation. In case of nanopowders of ZrO₂ and YSZ these structural distortions increased with activation power and in US treated nanocrystallites few metastable phases (polymorphic m-, t-modifications) with close lattice parameters of the same syngony were established. This observation agreed with the results of electronography.

X-ray phase analysis of autoclave (12 kG/cm², 1500C) cellular concrete allowed us to determine a set of substances in polycrystalline (JPDS №43-605, 606; 45-848; 19-52; 21-816, 29-287; 19-287; COL ICSD Coll.Code 79527) and amorphous states, including both capillar and liquid water. The quantity of both substances changed when previously waterfilled concrete drying. Simultaneous occurring in concrete the phases of aluminiferous silicates of calcium was evident from

the diffraction patterns recorded with a spatial resolution of $\Delta 2\theta = 0.010$ ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$) using high-monochromatized radiation.

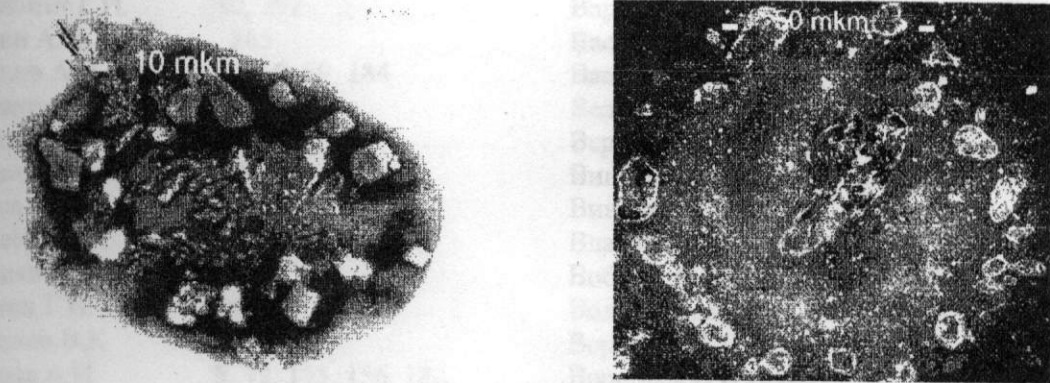


Fig.1. The different parts of the layer: left - $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ microcrystals before irradiation, right - traces revealing the shape of evaporated microcrystals $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Gennady Yurjev yurjev@inp.nsk.su