

УДК 621.793:539.61:669.018:620.1

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И МЕХАНОХИМИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2016 г. А. А. Ковалевский, О. М. Комар

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Беларусь, 220013 Минск, ул. П. Бровки, 6

e-mail: a_kovalevsky@mail.ru

Поступила в редакцию 25.09.2015 г.

В процессе холодного сплавления наноразмерных порошков кремния с титаном и механохимической активации порошков $TiSi_2$, полученных в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, созданы наноструктурированные порошки дисилицида титана ($TiSi_2$) с полупроводниковыми свойствами. Установлено, что полупроводниковые свойства $TiSi_2$ определяются наномасштабом его кристаллитов. В основе механизма формирования $TiSi_2$ как полупроводникового материала лежит смена его зонной структуры при преобразовании проводника в полупроводник. Такая трансформация происходит при переходе структурной фракции кристаллитов микронных размеров к кристаллитам наноразмеров (≤ 70 нм), представляющим собой нанокластеры с нарушенным порядком упаковки атомов кремния и титана.

Ключевые слова: наноструктурированные материалы, дисилицид титана, коэффициент поглощения, ширина запрещенной зоны

DOI: 10.7868/S0002337X16090098

ВВЕДЕНИЕ

Наноиндустрия базируется на технологическом, машиностроительном, производственном и научном обеспечении процессов, связанных с манипуляциями атомами и молекулами. Квантовый характер нанотехнологических процессов делает их в высшей степени наукоемкими и стимулирует развитие таких направлений, как атомно-молекулярный дизайн, вычислительные разделы химии, физики, биологии, электроники, многоуровневое математическое моделирование.

Концепция основных направлений фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов обстоятельно изложена в [1]. Авторы особо акцентировали внимание на роль наноструктурирования материалов в проявлении уникальных функциональных свойств, необходимых для создания новых материалов. Выбор важнейших направлений исследований в области наноматериалов представляется авторами важной задачей. При этом без внимания не остались такие нанодисперсные материалы, как нанопорошки и нанокристаллы, получаемые в результате механического измельчения объемных объектов.

В этой публикации подчеркивается, что изменение химических свойств диктуется наличием

большой доли поверхностных атомов и, следовательно, значительным вкладом энергии границы раздела в термодинамические характеристики системы в целом. Большая площадь поверхности и наличие метастабильных фаз с большим числом потенциально активных центров гетерофазного взаимодействия способствует существенному повышению каталитической активности таких объектов. Разработка новых типов материалов — это приоритет и эффективность фундаментальных исследований в области создания принципиально новых основ новых нанотехнологий.

Свойства наночастиц сильно изменяются по сравнению с макрочастицами того же вещества, как правило, уже при размерах 10–100 нм [1–3]. Для различных характеристик (механических, электрических, магнитных, химических) этот критический размер может быть разным, как и характер их изменений.

Новые материалы являются основой технологий XXI в., а индустрия наносистем и наноматериалов — одно из приоритетных направлений развития науки и техники, влияющих сегодня почти на все научные направления и сферы деятельности [1]. Важным, бурно развивающимся направлением науки о материалах является инже-

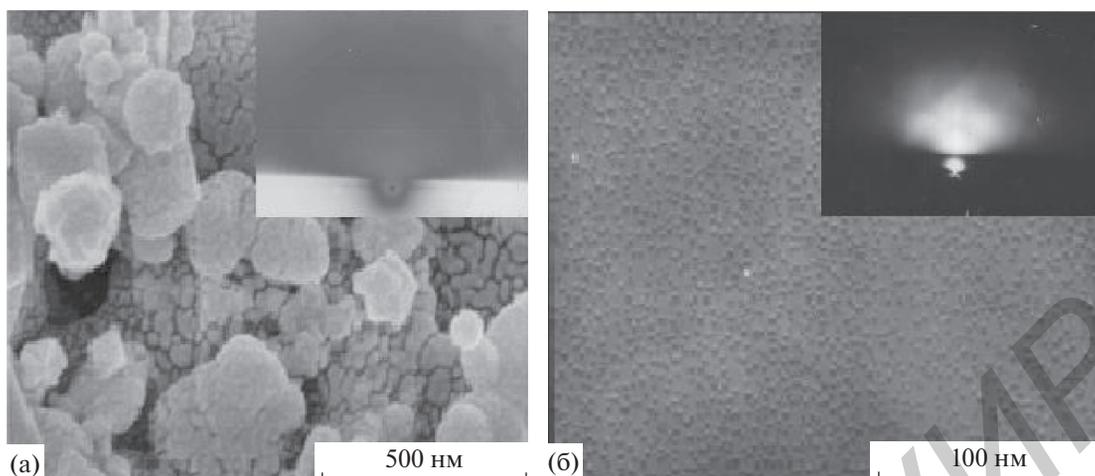


Рис. 1. Структура TiSi_2 с кристаллитами размером 15–20 (а) и 10–15 нм (б).

нерия поверхности применительно к созданию функциональных наноструктурированных порошков с характерным размером зерен от 10 нм (рис. 1) до нескольких десятков нанометров.

Внимание к наноструктурированным (построенным из отдельных объектов, но не превышающих суммарный размер 100 нм) наноразмерным порошкам дилицида титана вызвано как фундаментальным научным интересом к нанокристаллитам силицидов титана, так и возможностями их практического применения [2–10]. Использование порошков силицидов титана с полупроводниковыми свойствами в гетерогенном катализе при разложении воды только начинает апробироваться [7, 11–20]. По отношению к TiO_2 [21] он обладает более высокой чувствительностью к излучению в видимой области света.

Однако до сих пор нет полной определенности с методами получения наноструктурированных порошков дилицида титана с полупроводниковыми свойствами. Учитывая накопленный опыт и большие достижения в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механохимической активации [22–25] при создании новых материалов и отсутствие сведений по получению наноструктурированных порошков дилицида титана с полупроводниковыми свойствами этими методами, назрела необходимость их реализации. На наш взгляд, именно эти методы являются наиболее приемлемыми для создания наноструктурированных порошков дилицида титана, благодаря легкой адаптации относительно дешевого и доступного оборудования, используемого в электронике.

Цель работы – получение методами СВС и механохимии наноструктурированных порошков дилицида титана с полупроводниковыми свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения наноструктурированного (сформированного из наночастиц как структурных элементов) порошка TiSi_2 использовали порошки кремния и титана с исходным размером частиц 70–100 нм чистотой 99.5% фирмы Acros Organics.

Наноструктурированный порошок дилицида титана получали механическим смешиванием (холодным сплавлением) наноразмерных порошков кремния и титана в планетарных шаровых мельницах АГО-2 и РМ-100 в процессе длительного (3–12 ч) механохимической активации [13], а также в результате комбинирования механохимической активации и СВС с последующей механохимической активацией в течение 6–12 мин [8, 14, 15, 18].

Геометрические размеры частиц и их количественное распределение по размерам определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan) с разрешением 1.0 нм. Средние размеры наночастиц – дифракцией рентгеновских лучей на кристаллическом ядре частицы.

Для выбора оптимального состава наноразмерные порошки титана и кремния перемешивали в широком наборе соотношений их масс в атмосфере аргона при ускорении 400 м/с^2 при использовании алундовых шаров диаметром 5 мм. Соотношение массы шаров и массы порошков составляло 100 : 1. Фазовый состав TiSi_2 определяли рентгеновским анализом на установке ДРОН-4 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. С помощью электронографа ЭМР-102 и атомно-силового микроскопа Ntegra Prima исследовали структурно-морфологические характеристики наноструктурированного порошка TiSi_2 . Микроструктуру идентифицировали с ис-

пользованием электронной дифракции выбранного участка и электронной микродифракции.

Измерения удельного сопротивления проводили на шлифованных и полированных образцах из спрессованного наноструктурированного порошка TiSi_2 . Образцы готовили в виде параллелепипедов со средними размерами $0.1 \times 0.2 \times 6.0$ мм. Для получения омических контактов на образцы TiSi_2 наносили серебряную пасту или напыляли золотые пленки, перед нанесением которых поверхность химически полировали. Удельное электрическое сопротивление TiSi_2 определяли на структурах $\text{Au/TiSi}_2/\text{Au}$ четырех- и шестизондовыми методами.

Для снятия и анализа оптических спектров поглощения и отражения использовали двулучевой спектроанализатор, собранный на базе монохроматора МВР-23 и интегрирующей оптической сферы в диапазоне длин волн от 200 до 1200 нм, спектры пропускания в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометрах Cary-500 и СФ-26 при температуре 300 К.

Для исследований готовили образцы из наноструктурированных порошков TiSi_2 последовательным прессованием их цилиндрической и прямоугольной формы, вырезанием параллельных пластин, которые механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщины 10–500 мкм.

В качестве источника света использовали естественное солнечное излучение и эквивалентное излучение ксеноновых и галогеновых ламп со спектром излучения света 286–800 нм.

Показатель поглощения (α_d) рассчитывали по зарегистрированным спектрам пропускания и отражения по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [26]:

$$\alpha_d = 1/d \ln \left\{ (1-R)^2 / 2T^* + \left[((1-R)^2 / 2T^*)^2 + R^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (1)$$

где d – толщина образца, T^* – коэффициент пропускания, R – коэффициент отражения. В расчетах коэффициент отражения для наноструктурированных порошков дисилицида титана в исследуемом спектральном диапазоне был постоянным 0.04.

Ширину запрещенной зоны оценивали по спектрам поглощения света экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha_d \hbar \omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar \omega$) и по зависимости удельного электрического сопротивления (ρ) в логарифмических координатах от обратной температуры ($1/T$) до пересечения с осью абсцисс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дисилицид титана, как правило, является проводником [27, 28]. Для достижения преобразования проводника TiSi_2 в полупроводник необходима трансформация его кристаллической структуры в аморфную как неизбежный путь такого перехода [8].

Изучение механизма полиморфологической трансформации кристаллических наноструктурированных порошков дисилицида титана с базисно-центрированной орторомбической ($C49 \text{TiSi}_2$) и гранецентрированной орторомбической структурой ($C54 \text{TiSi}_2$) в псевдоаморфную и аморфную проводилось путем исследования особенностей их измельчения и влияния наномасштаба частиц на изменение удельного электрического сопротивления, коэффициента поглощения и ширины запрещенной зоны TiSi_2 [15]. Порошки TiSi_2 с различным наномасштабом частиц готовили измельчением наноразмерных порошков титана с кремнием и дисилицида титана при уменьшении исходного размера их кристаллитов от 100 до 10 нм. Скорость трансформации оказалась сильно зависимой от исходного размера кристаллитов, длительности процесса механохимической активации и отношения массы шаров к массе порошка. Структурный переход кристаллической фазы в аморфную начинался при достижении максимального размера кристаллитов $\text{TiSi}_2 \approx 70$ нм. Для образцов порошков с размером кристаллитов $\text{TiSi}_2 \leq 70$ нм трансформация происходила при образовании полиаморфных порошков. В процессе разрушения кристаллической решетки с потерей дальнего порядка и формированием псевдоаморфной и аморфной структуры происходило образование наночастиц размером ≤ 30 нм (рис. 1).

По результатам электронной микроскопии и рентгенографического анализа установлено уменьшение наномасштаба кристаллитов с образованием маленьких ядер (< 30 нм). Выявлено, что влияние поверхности и плотности маленьких ядер в процессе аморфизации порошков представляет важное значение для образования супермаленьких (≤ 5 нм) наночастиц в более наноразмерных порошках со значительно увеличенным соотношением их поверхности к объему (S/V). Переход по типу образования маленьких наночастиц (≤ 30 нм) сопровождается морфологическими и микроструктурными изменениями, связанными с масштабированием кристаллитов (рис. 2).

Рентгено- и электронографические исследования показали, что при растирации TiSi_2 , полученного как в результате механохимической активации исходных порошков кремния с титаном, так и механохимической активации и СВС с последующим измельчением, в основном формируются частицы орторомбического TiSi_2 с параметрами элементарной

ячейки, $a = 0.82671$ нм, $b = 0.48$ нм и $c = 0.85505$ нм. Кроме того, обнаружены отдельные частицы TiSi_2 с параметрами ячейки: $a = 0.362$ нм, $b = 1.376$ нм и $c = 0.3605$ нм [13]. Это свидетельствует о том, что в условиях механического сплавления наноразмерных порошков титана с кремнием и СВС образуется метастабильная фаза TiSi_2 . Это подтверждается расчетами термодинамических параметров реакции взаимодействия кремния с титаном, т.е. силицидации с образованием TiSi , TiSi_2 , Ti_5Si_3 [29]. Электронографические исследования показали, что мелкие наноразмерные частицы порошка характеризуется межплоскостными расстояниями: $d_1 = 0.248$ нм, $d_2 = 0.215$ нм и $d_3 = 0.356$ нм, которые характерны для метастабильной фазы TiSi_2 [13, 30].

Наблюдающееся на электронной дифрактограмме исчезновение дифракционных колец, а на рентгенограммах значительное снижение интенсивности и уширение линий, характерных для титана и кремния, свидетельствуют о диспергировании, т.е. измельчении исходных частиц как титана и кремния, так и дисилицида титана.

Степень полиаморфной трансформации определяется ее скоростью, которая представляет собой отношение трансформируемой кристаллической фазы в аморфную в течение заданного времени. В свою очередь скорость трансформации зависит от размера исходных частиц порошка и от соотношения массы шаров к массе порошка при измельчении. Степень перехода кристаллической фазы TiSi_2 в аморфную фазу возрастает с увеличением времени обработки. По мере достижения минимального размера кристаллитов скорость трансформации постепенно замедляется.

С кинетической точки зрения уровень полиаморфной трансформации зависит от энергетического барьера, препятствующего прохождению процесса. Другими словами, для того, чтобы трансформация проходила, необходима определенная временная активация. Это не противоречит постулату, приведенному в [1], что эволюция наносистемы на различных стадиях получения включает важнейший параметр – время.

В целом объем фракции аморфного дисилицида титана задается уровнем измельчения (образование наночастиц размером ≤ 30 нм), исходным размером кристаллитов TiSi_2 и временем измельчения. Чтобы полностью трансформировать кристаллическую фазу необходимо усилить процесс образования наночастиц размером ≤ 30 нм. По мере уменьшения размера исходных кристаллитов влияние поверхности на фазовый переход становится все более очевидным из-за резкого увеличения соотношения поверхности наночастиц к их объему (S/V). Аморфная фаза TiSi_2 , сформированная из кристаллической фазы TiSi_2 с исходным размером частиц ≤ 100 нм, имеет сред-

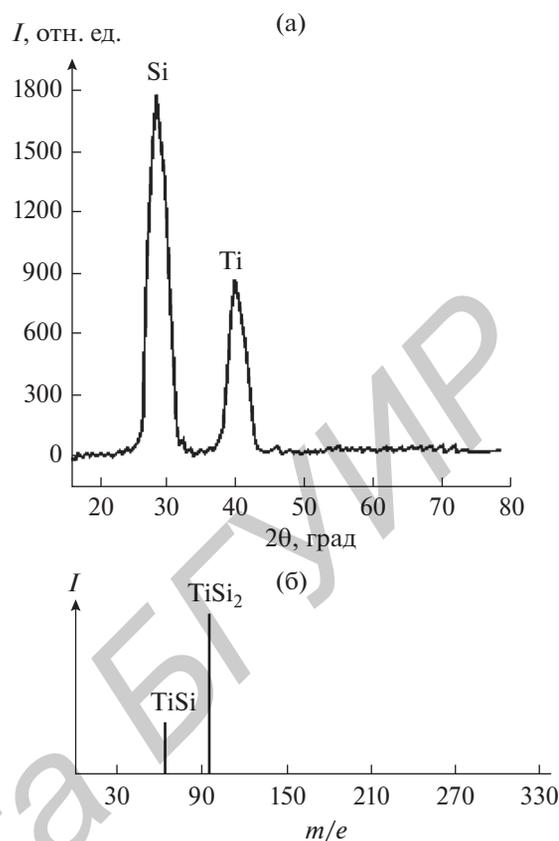


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и масс-спектрограмма (б) продуктов СВС в системе $0.86\text{Ti}-\text{Si}-0.005\text{S}$, прошедшей механохимическую активацию в течение 12 мин.

ний размер частиц 10–20 нм. Время, необходимое для завершения трансформации, уменьшается при увеличении ускорения, соотношения масс шаров к массе порошков и уменьшении размера шаров при измельчении. Кроме того, по мере уменьшения размера наночастиц TiSi_2 возрастает время трансформации. Разница длительности процесса механоактивации, вызывающая структурный переход кристаллической фазы в аморфную фазу, может достигать 60 мин и более из-за различия в размерах частиц в объеме порошка.

Из наблюдений за изменением структуры TiSi_2 с использованием электронной микроскопии важно отметить, что большая часть наночастиц размером ≤ 30 нм аморфной фазы была обнаружена внутри кристаллической фазы на ранней (1–6 мин) стадии измельчения. После продолжительной механоактивации (≥ 12 мин) трудно обнаружить участки, где бы кристаллическая фаза была только частично трансформирована в аморфную. Плотность маленьких (≤ 30 нм) наночастиц в этих образцах со временем измельчения повышалась.

На основании результатов электроно- и рентгенографии, сравнивая аморфную и кристаллическую фазы порошков дисилицида титана, мож-

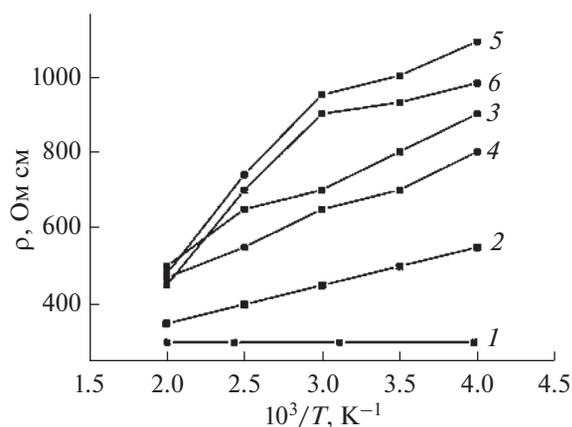


Рис. 3. Температурные зависимости наноструктурированного $TiSi_2$ с включениями Ti_5Si_3 без серы (1) и с включениями серы в количестве 0.005 мас. % (2), $TiSi_2$ с включениями $TiSi$ (3) и $TiSi$ и серы (4), чистого $TiSi_2$ (5) и $TiSi_2$ с добавкой 0.005 мас. % серы (6).

но сделать вывод, что аморфная фаза упакована более плотно, чем кристаллическая. Разница в удельном весе 8%. В обеих фазах структурные атомы титана расположены внутри гексагональной сети атомов Si на базовых плоскостях с десятикратной координацией атомов Si; но длина связей Ti–Si несколько больше в аморфной фазе. Эти показатели свидетельствуют о том, что разница в химической свободной энергии очень мала. Ведущая сила перехода кристаллической фазы в аморфную фазу кроется в основном в большей энтропии, присущей аморфной фазе порошков.

Таким образом, аморфизация $TiSi_2$ происходит в результате реконструирования исходной кристаллической фазы. Она создает границы раздела между наночастицами размером ≤ 5 и ≤ 30 нм. В этом случае генерированная энергия новой поверхности (межгранничная) наряду с энергией напряжения, вызванной межгранничным сцеплением, обуславливает основные энергетические барьеры, которые следует преодолеть для успешной аморфизации новой фазы $TiSi_2$ при измельчении. Она отвечает за оптические и электрофизические параметры измельченных порошков, в том числе за величины α_d , ρ , и E_g , которые определяют полупроводниковые свойства материала.

По знаку термо-ЭДС установлено, что в зависимости от размера кристаллитов и состава силицида происходит изменение типа проводимости в образцах таких наноструктурированных порошков, как $TiSi_2$, $TiSi$ и Ti_5Si_3 . Это позволяет предположить, что тип проводимости образцов, полученных в результате механохимической активации и последующего СВС, определяется размером кристаллитов и их атомным составом. Наблюдаемая зависимость типа проводимости от соотношения атомов титана и атомов кремния одновременно указывает

на изменение в характере межатомного взаимодействия в таких системах.

Представленные результаты оценки ρ полученных порошков подтверждают ее зависимость от состава. Важно отметить, что наиболее низкоомные 300 Ом см образцы порошков содержат включения Ti_5Si_3 , тогда как порошки $TiSi_2$ с включениями серы и $TiSi$ отличаются большим сопротивлением 1000 Ом см.

На рис. 3 представлены температурные зависимости для наноструктурированных порошков $TiSi_2$ в области 290–420 К. Следует заметить, что для образцов $TiSi_2$, содержащих включения Ti_5Si_3 , характерно относительно низкое сопротивление $\rho = 300$ Ом см. Его величина мало зависит от температуры испытаний (рис. 3, кривая 1, 2), тогда как для образцов $TiSi_2$ с включениями серы и $TiSi$ по мере изменения температуры испытаний в отношении величины ρ возникает выраженная зависимость. Она подчиняется типичному для компенсированных полупроводников закону [31]

$$\rho = \rho_0 \exp(E_{a(D)}/kT), \quad (2)$$

где $E_{a(D)}$ – энергия активации доминирующих акцепторных (донорных) центров, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Оцениваемая из зависимостей $\rho(T)$ (рис. 3, кривые 2–6) энергия активации донорных и акцепторных центров в предположении их сильной компенсации заполняет широкий диапазон 0.18–1.0 эВ. Наблюдаемое в случае наиболее высокоомных образцов ($TiSi_2$ с добавками серы и $TiSi$) (рис. 3, кривые 3–6) отклонение от закона (2) может быть связано с переходом к прыжковой проводимости по уровням дефектов, возникающим с понижением температуры.

Важно отметить, что термоциклирование образцов не вызывает каких-либо гистерезисных явлений. Это обстоятельство позволяет сделать предположение об отсутствии фазовых переходов в $TiSi_2$ в пределах указанных температур. Структурные и фазовые превращения, приводящие к образованию наноструктурированного дисилицида титана с активацией и без нее, хорошо подтверждаются закономерностями изменения удельного электрического сопротивления в зависимости от соотношения Ti/Si (рис. 4).

Из полученных зависимостей следует, что удельное электрическое сопротивление $TiSi_2$, сформированного при соотношении массы титана к массе кремния 0.86 и при наличии серы в их составе в количестве 0.005 по массе, прошедших механохимическую активацию в течение 12 мин, значительно превышает 1000 Ом см. Это свидетельствует о явном снижении проводящих свойств $TiSi_2$.

На рис. 5 представлены оптические характеристики наноструктурированного порошка $TiSi_2$. В

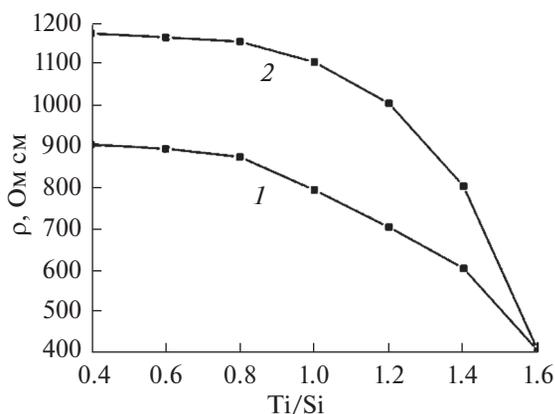


Рис. 4. Изменение удельного сопротивления наноструктурированного TiSi_2 , полученного в результате СВС и механохимической активации в зависимости от соотношения Ti/Si при содержании серы 0.005 мас. % по отношению к массе титана с кремнием: 1 – СВС без механической активации, 2 – с механической активацией в течение 12 мин.

качестве примера приведены коэффициенты поглощения (α) TiSi_2 по сравнению с кварцем, который отличается полным пропусканием видимого света. Очевидно, что наноструктурированный порошок TiSi_2 имеет несравненно большее, чем у кварца, значение коэффициента оптического поглощения. Коэффициент поглощения TiSi_2 в видимой области спектра приблизительно постоянен, приближается к 1 и не зависит от длины волны видимого излучения. Это означает, что

наноструктурированный порошок TiSi_2 в области видимого света при температуре 273–373 К, является серым телом, приближающимся к абсолютно черному телу, что определяет один из его важных параметров как фотокатализатора – чувствительность.

Поглощающие характеристики наноструктурированного порошка TiSi_2 по величине α идеальны (0.90–0.96) и являются основным фактором, определяющим его использование с видимым излучением солнечной радиации. Последний критерий обусловлен тем, что TiSi_2 , как прямозонный полупроводник, имеет большее значение показателя оптического поглощения вблизи края собственного поглощения по сравнению с непрямозонными материалами. Увеличение показателя поглощения (α_d) с повышением энергии фотонов ($\hbar\omega$) в области энергий 1.4 до 2.2 эВ связано с началом межзонных переходов в созданных образцах. Резкое увеличение показателя поглощения в области энергий 2.2–3.6 эВ указывает на то, что край собственного поглощения как в кристаллах силицидов TiSi , TiSi_2 , Ti_5Si_3 , так и в наноструктурированных порошках обусловлен прямыми межзонными переходами.

На рис. 6 представлены зависимости квадрата произведения ($\alpha_d \hbar\omega$)² от энергии фотонов ($\hbar\omega$) и удельного электрического сопротивления от температуры для наноструктурированного порошка TiSi_2 без серы и содержанием серы 0.005 мас. %. По ним определяли энергии оптических переходов экстраполяцией прямолинейного участка за-

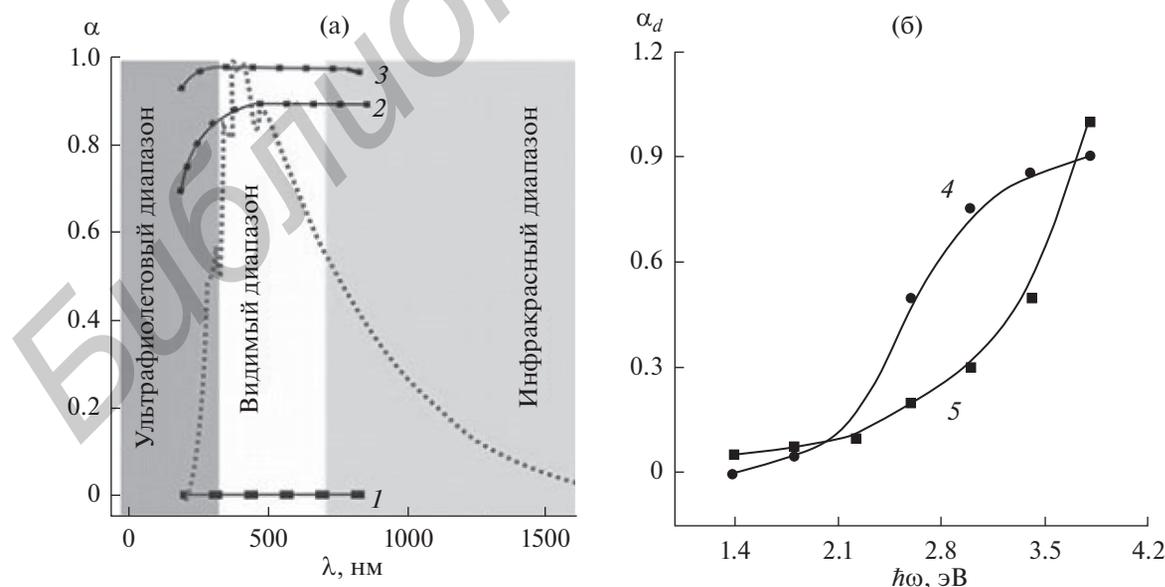


Рис. 5. Зависимости коэффициента поглощения (α) кварца (1) и наноструктурированного порошка TiSi_2 (2, 3) от длины волны (λ) видимого света (а) и показателя поглощения (α_d) от энергии фотонов ($\hbar\omega$) (б); без серы (2, 4) и содержанием серы 0.005 мас. % (3, 5).

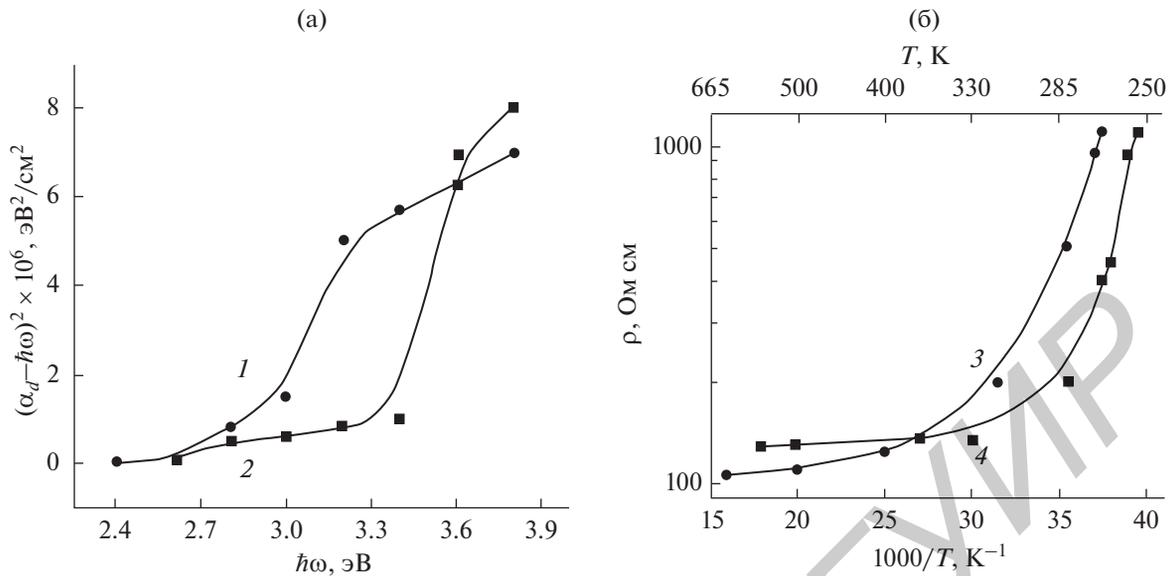


Рис. 6. Зависимости $(\alpha_d \hbar\omega)^2$ от энергии фотонов ($\hbar\omega$) (а) и удельного электрического сопротивления от температуры (б) для наноструктурированного порошка TiSi_2 без серы (1, 3) и содержанием серы в количестве 0.005 мас. % (2, 4).

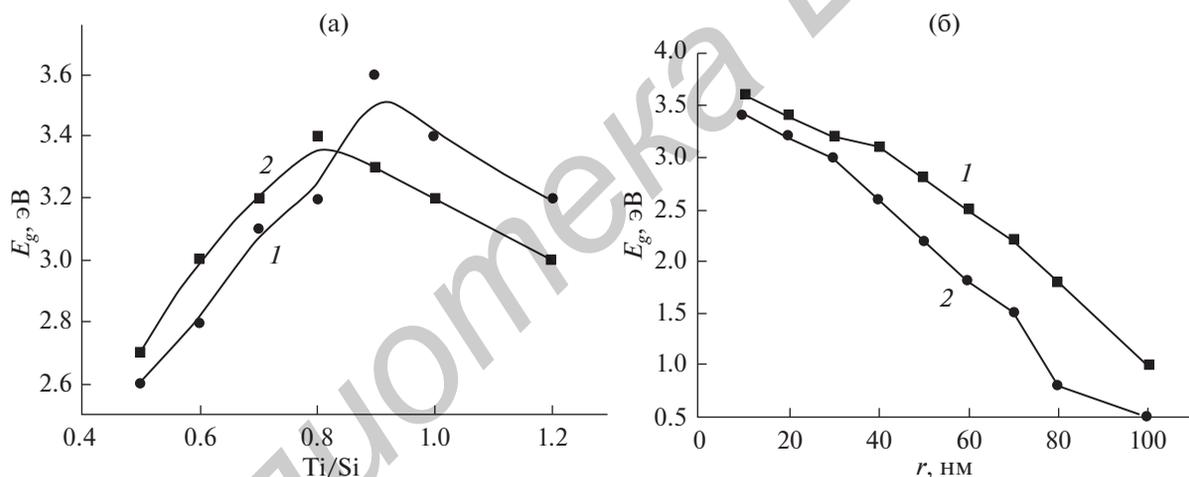


Рис. 7. Зависимости ширины запрещенной зоны наноструктурированного TiSi_2 с серой в количестве 0.005 мас. % (1) и без нее (2) от его состава (а) и от масштаба кристаллитов (б).

висимости $(\alpha_d \hbar\omega)^2$ от энергии ($\hbar\omega$) фотона и ρ в логарифмических координатах $1/T$ до пересечения с осью абсцисс. Максимальная ширина запрещенной зоны наноструктурированного порошка TiSi_2 , содержащего 0.005 мас. % серы, по данным оптических исследований равна 3.3 эВ (рис. 6а), а по данным электрофизических исследований 3.25 эВ (рис. 6б) и может изменяться от 1.0 до 3.6 эВ в зависимости от состава и наномасштаба кристаллитов TiSi_2 (рис. 7).

По полученным экспериментальным величинам ширины запрещенной зоны из семейства зависимостей $(\alpha_d \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) для

разных составов TiSi_2 и при различном размере наночастиц наноструктурированного порошка TiSi_2 получены зависимости ее от соотношения титана к кремнию $E_g(\text{Ti/Si})$ и от размера наночастиц $E_g(r)$ при 300 К. Из рис. 7а очевидно, что концентрационная зависимость имеет нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных сложными соединениями. В свою очередь зависимости, представленные на рис. 7б, свидетельствуют о главном вкладе наномасштаба кристаллитов в величину запрещенной зоны дисилицида титана. Так, с уменьшением размера кри-

сталлитов от 100 до 10 нм ширина запрещенной зоны увеличивается от 0.5–1.0 до 3.4–3.6 эВ.

Следует отметить, что моносилицид TiSi, который чаще всего сопутствует дисилициду титана [5, 8, 11, 14, 15], обладает множеством переходов между верхней по энергии валентной зоной и нижней по энергии зоной проводимости, имеющих существенную силу осцилляторов. Характер орбитальных состояний локальных экстремумов валентной зоны и зоны проводимости определен как *s*-, *p*- и *d*-состояниями атомов металла, так и атомов кремния. По этой причине он влияет на изменение ширины запрещенной зоны наноструктурированного дисилицида титана в зависимости от его состава (рис. 7а). Для эффективной работы фотокатализатора необходимо, чтобы ширина запрещенной зоны поглощающего материала находилась в диапазоне 1.5–3.4 эВ, и он был прямозонным полупроводником [5, 7, 11, 17]. Этим требованиям в полной мере отвечает полученный наноструктурированный порошок TiSi₂.

Принимая во внимание результаты, приведенные в [7], что ширина запрещенной зоны в TiSi₂ с полупроводниковыми свойствами находится в диапазоне 1.5–3.4 эВ, в нашем случае 1.1–3.6 эВ, он может использоваться как фотокатализатор при разложении воды до водорода и кислорода.

В результате СВС и механохимии удалось получить наноструктурированный порошок TiSi₂ с полупроводниковыми свойствами. Установлено, что основополагающая роль при создании наноструктурированного TiSi₂ с полупроводниковыми свойствами принадлежит размерному эффекту, заключающемуся в том, что смена зонной структуры дисилицида титана, характеризующей его как проводник, в зонную структуру, характеризующую его как полупроводник, происходит при переходе структурной фракции кристаллитов микронных размеров к кристаллитам наноразмеров (≤70 нм). В основе процесса его создания лежит механохимическая активация, в ходе которой разрушается кристаллическая структура материала с потерей дальнего порядка. Материал измельчается до псевдоаморфного и аморфного состояний, но уже с более активной поверхностью частиц твердой фазы и с другими электрофизическими и оптическими свойствами. Экспериментально установлено, что коэффициент поглощения света и ширина запрещенной зоны обратно пропорциональны размеру кристаллитов и зависят от химического состава и соотношения масс титана и кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые обнаружено и исследовано проявление полупроводниковых свойств у дисилицида титана при его измельчении до размера наноча-

стиц. Показано, что для созданных наноструктурированных образцов TiSi₂ с уменьшением размера кристаллитов до ≤70 нм происходит смена зонной структуры, характеризующей его как проводник, в зонную структуру, характеризующую его как полупроводник. Путем оптических и электрофизических исследований TiSi₂ оценены коэффициенты поглощения и ширина запрещенной зоны дисилицида титана как полупроводника.

В результате проведенных исследований впервые изучены особенности трансформации TiSi₂ проводника в полупроводник.

Результаты исследований показывают корреляцию между полнотой трансформации кристаллической фазы в аморфную фазу и исходным размером кристаллитов, а также между длительностью механохимической активации и соотношением масс шаров и порошка при измельчении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2005. Т. 78. № 9. С. 867–888.
2. Rittner M.N. Market Analysis of Nanostructured Materials: New Data // Proc. 4th conf. "Fine, Ultrafine and Nano Particles 2004", Chicago, USA. 2004.
3. Суздальев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. С. 592.
4. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications. Tokyo: BKC Inc., 1999.
5. Lin Yongjing, Zhou Sa, Liu Xiaohua, Sheehan Stafford, Wang Dunwei. TiO₂/TiSi₂ Heterostructures for High-Efficiency Photoelectrochemical H₂O Splitting // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131(8). P. 2772–2773.
6. Sa Zhou, Xiaohua Liu, Dunwei Wang. Si/TiSi₂ Heteronanostructures as High-Capacity Anode Material for Li Ion Batteries // Nano Lett. 2010. V. 10(3), P. 860–863.
7. Ritterskamp P., Kuklya A., Wüstkamp M. A Titanium Disilicide Derived Semiconducting Catalyst for Water Splitting under Solar Radiation – Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen // Angewandte Chemie Int. Ed. 2007. V. 46(41). P. 7770–7774.
8. Kovalevskii A.A., Labunov V.A., Strogova A.S., Komar O.M. Obtaining and Application Areas of Nanostructured Powders of Silicon and Titanium Disilicide // Eng. Technol. 2015. V. 2(2). P. 13–22.
9. Zuwei Liu, Wenbo Hou, Prathamesh Pavaskar, Mehmet Aykol, Stephen B. Cronin. Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination // Nano Lett. 2011. 11(3). P. 1111–1116.
10. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. 1972. V. 238. P. 37–38.
11. Пат. США US №0043877 А1, кл. C25B9/00, опубл. 25.02.2010 г.

12. Ковалевский А.А., Цыбульский В.В., Власукова Л.А., Строгова А.С., Лученок А.Р., Строгова Н.С. Механизм разложения воды на полупроводниковом дисилициде титана, полученном комбинированием механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Материалы. Технологии. Инструмент*. 2012. Т. 17. № 4. С. 48–53.
13. Ковалевский А.А., Строгова А.С., Цыбульский В.В. и др. Наноструктурированный твердый раствор TiSi_2 как фотокатализатор разложения воды // *Нано- и микросистемная техника*. 2011. № 1. С. 6–13.
14. Ковалевский А.А., Власукова Л.А., Строгова А.С., Лученок А.Р., Шевченко А.А., Цыбульский В.В. Наноразмерный дисилицид титана. синтез, структура, свойства (часть 1) // *Нано- и микросистемная техника*. 2012. № 5. С. 15–21.
15. Ковалевский А.А., Власукова Л.А., Строгова А.С., Лученок А.Р., Шевченко А.А., Цыбульский В.В. Наноразмерный дисилицид титана: синтез, структура, свойства (часть 2). Нано- и микросистемная техника. 2012. № 6. С. 6–11.
16. Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Долбик А.В., Сауров А.Н., Басаев А.С., Строгова А.С. Исследование особенностей синтеза водорода при разложении воды на микро- и наноструктурированных порошках кремния // *Инженерно-физический журнал*. 2008. Т. 81. № 3. С. 587–591.
17. Ковалевский А.А., Строгова А.С., Борисевич В.М. и др. Распад воды на смесях микро- и нанодисперсных порошков кремния и титана // *V Российская конф. "Физические проблемы водородной энергетики"*, СПб., 2009. С. 23–24.
18. Ковалевский А.А., Цыбульский В.В., Строгова А.С. и др. Состав и структура дисилицида титана, полученного комбинированием механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Материалы. Технологии. Инструменты*. 2011. Т. 16. № 3. С. 37–42.
19. Климов В.В. Фотосинтез и биосфера // *Соровский образовательный журн*. 1996. № 8. С. 6–13.
20. Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Строгова А.С. Получение и области использования наноструктурированных порошков кремния и дисилицида титана // *Материалы. Технологии. Инструмент*. 2014. Т. 19. № 2. С. 27–35.
21. Огарев В.А., Рудой В.М., Дементьева О.В. Источники получения водорода и фотокатализ воды на диоксиде титана // *Материаловедение*. 2008. № 5. С. 47–55.
22. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Черноголовка: ИСМАН, 1989. 91 с.
23. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / Под ред. Мержанова А.Г. Черноголовка: Территория, 2003. 368 с.
24. Болдарев В.В. Использование механохимии в создании "сухих" технологических процессов // *Соровский образовательный журн*. 1997. № 12. С. 48–52.
25. Болдарев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 3. С. 203–216.
26. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977.
27. Мьюрарка М. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986.
28. Ma Z., Allen L.H. Kinetic Mechanism of the C49-to-C54 Polymorphic Transformation in Titanium Disilicide Thin Films: A Microstructure-Scaled Nucleation—Mode Transition // *Phys. Rev*. 1994. V. 49(19). P. 501–511.
29. Strogova A.S., Kovalevskii A.A., Komar O M. Thermodynamic Analysis of Main Reactions in the Silicon-Titanium System during Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *AASCIT J. Materials*. 2015. V. 1(4). P. 123–127.
30. Mahammadi F., Saraswat K.C. Properties of Sputtered Tungsten Silicide for MOS Integrated Circuit Application // *J. Electrochem. Soc*. 1980. V. 41. № 3. P. 102–103.
31. Sze S.M. *Physics of Semiconductor Devices*. N.Y.: Wiley Interscience Publ., 1981. P. 848–849.