Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Фізико-хімічний інститут
Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства

Ministry of Education and Science of Ukraine
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
Research & Education Center of Semiconductor Material Science

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 1
2017
Том 18
Vol.

Журнал «Фізика і хімія твердого тіла» визнаний фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук (Постанова президії ВАК України № 2-05/9 від 14.11.2001, № 1-05/4 від 26.05.2010 та наказ МОН України від 21.12.2015 р, № 1328)

Рекомендовано до друку Вченою радою ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2017
Фізико-хімічний інститут, 2017

Адреса редакції:
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76018, Україна
Тел.: +380 (342) 59-60-82
Факс.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: fcss@pu.if.ua
journal.pcss@gmail.com
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

Editorial address:
'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76018, Ukraine
Tel.: +380 (342) 59-60-82
Fax.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: fcss@pu.if.ua
journal.pcss@gmail.com
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Фізико-хімічний інститут
Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства

Науковий журнал
“Фізика і хімія твердого тіла”

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Прокопів В.В. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

РЕДАКТОРИ

Загороднюк А.В. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)
Остафійчук Б.К. (член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ, Україна)
Рувінський М.А. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Ащеулов А.А. (д.т.н., Чернівці), **Бойчук В.І.** (д.ф.-м.н., Дрогобич), **Борисова А.Л.** (д.т.н., Київ), **Будзуляк І.М.** (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Галущак М.О.** (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Гасюк І.М.** (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Гладишевський Р.Е.** (д.х.н, Львів), **Горічок І.В.** (к.х.н., Івано-Франківськ), **Готра З.Ю.** (д.т.н., Львів), **Гуцуляк Б.М.** (д.х.н., Івано-Франківськ), **Дмитрук М.Л.** (д.ф.-м.н., Київ), **Зінченко В.Ф.** (д.х.н., Одеса), **Кіндрачук М.В.** (д.т.н., Київ), **Когут І.Т.** (д.т.н., Івано-Франківськ), **Корбутяк Д.В.** (д.ф.-м.н., Київ), **Крючин А.А.** (член-кор. НАНУ, Київ), **Лакомський В.Й.** (член-кор. НАНУ, Київ), **Миронюк І.Ф.** (д.х.н., Івано-Франківськ), **Неділько С.А.** (д.х.н., Київ), **Никируй Л.І.** (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Новосядлий С.П. (**д.т.н., Івано-Франківськ**), Панчук О.Е.** (д.х.н., Чернівці), **Переш Є.Ю.** (д.х.н., Ужгород), **Проценко І.Ю.** (д.ф.-м.н., Суми), **Ромака В.А.** (д.т.н., к.ф.-м.н., Львів), **Салій Я.П.** (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Сизов Ф.Ф.** (член-кор. НАНУ, Київ), **Сіренко Г.О.** (д.т.н., Івано-Франківськ), **Томашик В.М.** (д.х.н., Київ), **Стасюк З.В.** (д.ф.-м.н., Львів), **Фодчук І.М.** (д.ф.-м.н., Чернівці), **Фочук П.М.** (д.х.н., Чернівці), **Чуйко Г.П.** (д.ф.-м.н., Херсон), **Шийчук О.В.** (д.х.н., Івано-Франківськ), **Штеменко О.В.** (д.х.н., Дніпропетровськ)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Анатичук Л. (Україна**), Ахіска Р. (Туреччина), Беляєв О. (Україна), Бродин М.** (Україна**), Булавін Л.** (Україна**), Гранде Д.** (Франція), **Грігоніс А.** (Литва), **Гуревич Ю.** (Мексика), **Жуковскі П.** (Польща), **Зломанов В. (**Росія), **Калінкін І.** (Росія), **Кікінеші О**. (Угорщина), **Коваленко О.** (Україна), **Литовченко В.Г.** (Україна), **Мазуренко Є. (**Україна), **Малашкевич Г.** (Білорусь), **Матолін В.** (Чехія), **Міттова І.** (Росія), **Мовчан Б.** (Україна), **Находкін М.** (Україна), **Стріха М.** (Україна), **Фістуль В. (**Росія), **Харченко М.** (Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ СЕКРЕТАР

Кланічка В.М. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

Юрчишин Л.Д. (к.х.н., Івано-Франківськ)

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
Research & Education Center of Semiconductor Material Science

Scientific Journal
"Physics and Chemistry of Solid State"

EDITORAL BOARD

EDITOR-IN-CHIEF

Prokopiv V. (Cand.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORS

Ostafiychuk B. (Corr.-Member NASU, Ivano-Frankivsk, Ukraine)
Ruvinskiy M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)
Zagorodnyuk A. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORAL BOARD MEMBERS

Ascheulov A. (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), **BoychukV.** (Dr.Phys.Math.Sci., Drogobych), **Budzulyak I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Borisova A.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Chuyko G.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kherson), **Dmytruk M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), **Fodchuk I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), **Fochuk P.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Galuschak M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk**), Gasyuk I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gladyshevskii R.** (Dr.Chem.Sci., Lviv), **Gotra Z.** (Dr.Techn.Sci., Lviv), **Gorichok I. (**Cand.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gutsulyak B.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Kindrachuk M.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Kogut I.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Korbutyak D.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), **Kryuchyn A.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Lakomsky V.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Myronyuk I.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Nedilko S.** (Dr.Chem.Sci., Kyiv), **Novosyadlyy S. (**Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk**), Nykyruy L.**(Cand.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), Panchuk **O.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Peresh E.** (Dr.Chem.Sci., Uzhgorod), **Protsenko I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Sumy), **Romaka V.** (Dr.Techn.Sci., Cand.Phys.-Math.Sci., Lviv), **Saliy Ya.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Schtemenko O.** (Dr.Chem.Sci., Dnipropetrovsk), **Shyichuk O.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Sirenko G.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Stasyuk Z.** (Dr.Phys.Math.Sci., Lviv), **Syzov F.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Tomashyk V.** (Dr.Chem.Sci., Kyiv), **Zinchenko V.** (Dr.Chem.Sci., Odessa)

INTERNATIONAL EDITORAL BOARD MEMBERS

Akhiska R. (Turkey), **Anatychuk L.** (Ukraine**), Belyaev O.** (Ukraine), **Brodyn M.** (Ukraine), **Bulavin L.** (Ukraine), **Fistulj V. (**Russia), **Grande D.** (France), **Grigonis A.** (Lithuania), **Gurevich Yu.** (Mexico), **Kalinkin I. (**Russia), **Kharchenko M.** (Ukraine), **Kikineshi O.** (Hungary), **Kovalenko O.** (Ukraine), **Litovchenko V.** (Ukraine), **Malashkevich G.** (Belarus), **Matolin V** (Czech Republic), **Mazurenko E.** (Ukraine), **Mittova I.** (Russia), **Movchan B.** (Ukraine), **Nakhodkin M.** (Ukraine), **Strikha M.** (Ukraine), **Zlomanov V.** (Russia), **Zukowski P.** (Poland)

EXECUTIVE SECRETAR

Klanichka V. (Cand.Phys.-Math.Sci., Ivano-Frankivsk),

TECHNICAL EDITOR

Yurchyshyn L. (Cand.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk)

Фізика і хімія твердого тіла
2017. – Т. 18. – № 1

Зміст

Фізико-математичні науки

Великий термодинамічний потенціал Гіббса в теорії кінетичних властивостей кристалів **7**
Я.С. Буджак

Особливості структуроутворення при спіканні порошкових сумішей системи TiH_2+TiB_2 **15**
О.М. Івасишин, Г. А. Баглюк, О.О. Стасюк, Д.Г. Саввакін

Формування фази розпорошення кристалів PbTe плазмою іонів Ar^+ і переосадження розпорошених елементів в умовах вторинної нейтральної мас спектрометрії **21**
Д.М. Заячук, В.Є. Слинько, А. Чік

Електрична нестабільність кристалів CdTe:Si **29**
Є.С. Никонюк, П.М. Фочук, С.В. Солодін, М.О. Ковалець, З.І. Захарук, О.Е. Панчук

Дослідження змін питомого опору n-Si з температурою і направленим тиском **34**
Г.П. Гайдар

Особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ **41**
Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А.Ромака, А.М. Горинь, П.-Ф. Рогль, В.Я. Крайовський, З.М. Рикавець

Релаксаційна поляризація у воденьмісних шаруватих кристалах GaSe **49**
В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов, В.В. Нетяга

Вплив термодифузії на границі гістерезису каталітичного горіння домішок водню на платиновому дротику **52**
В.В. Калінчак, О.С. Черненко, О.Н Софронков, А.Н. Федоренко

Фізичні та термодинамічні властивості боридів **58**
Н.Ю. Філоненко

Вплив плазмового стану речовини на дифузію атомів при електролізі **64**
Л.І. Федоренкова, Н.Ю. Філоненко

Індійзберігаючі тонкі плівки оксиду індію-олова, нанесенні методом магнетронного напилення при кімнатній температурі **69**
Леандро Воісін, Макото Отсука, С. Петровська, Б. Ільків, Р. Сергієнко, Такаші Накамура

Класичний розмірний ефект в тонких плівках SnTe, легованого Sb **75**
Салій Я.П.

Синтез та електричні властивості тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 **78**
І.В. Семків, Г.А. Ільчук, Т.О. Дубів, Р.Ю. Петрусь, Е.О. Змійовська, В.В. Кусьнеж,, Н.А. Українець

Вплив умов одержання і збудження на спектральні і кінетичні характеристики катодолюмінесценції тонких плівок Y_2O_3:Eu **84**
О.М. Бордун, І.О. Бордун, І.Й. Кухарський, І.І. Половинко

Крайове поглинання тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ **89**
О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, І.І. Медвідь, Ж.Я. Цаповська

Мінізонна електропровідність у надґратках кубічних квантових точок гетеросистеми $InAs/Ga_xIn_{1-x}As$ **94**
В.І. Бойчук, І.В. Білинський, Р.І. Пазюк

Магнітні і діелектричні властивості Mg заміщених нанокристалічних Li феритів, отриманих методом золь-гель авто спалювання **102**
Б.К. Остафійчук, Л.С. Кайкан, Ю.С. Кайкан, Т.О. Семко

Хімічні науки

Порожниста сферична молекула діоксиду силіцію $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$: теоретичні розрахунки ІЧ-спектру **111**
О.В. Філоненко, В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк

Травлення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ водними розчинами HNO_3 – HI – гліцерин **117**
Є.Є. Гвоздієвський, Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик

Кінетичні особливості нанокристалізації аморфних сплавів $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, легованих рідкісноземельними металами **122**
Л.М. Бойчишин, М.–О.М. Даниляк, Б.Я. Котур, Т.М. Міка

Вплив пластифікатора на процеси структуротворення та кристалізації у сумішах поліпропілен-полівініловий спирт **129**
Л.С. Дзюбенко, В.П. Плаван, Н.М. Резанова, О.І. Оранська, О.О. Сап'яненко, П.П. Горбик

Персоналії

Вакарчуку Івану Олександровичу – 70 років від дня народження **134**
Пам'яті професора Корнія Денисовича Товстюка **136**

Інформація для авторів **138**

Physics and Chemistry of Solid State
2017. – V. 18. – N 1

Content

Physical-Mathematical Sciences

Gibbs Grand Thermodynamic Potential in the Theory of Kinetic Crystal Properties **7**
J.S. Budjak
The Peculiarities of Structure Formation Upon Sintering of TiH_2+TiB_2 Powder Blends **15**
O.M. Ivasishin, G.A. Bagliuk, O.O. Stasiuk, D.G. Savvakin
Formation of the Sputtered Phase of PbTe Crystals by Ar^+Plasma and Re-deposition of the Sputtered Species at Secondary Neutral Mass Spectrometry Conditions **21**
D.M. Zayachuk, V.E. Slynko, and A. Csik
Electrical Instability of CdTe:Si Crystals **29**
Ye.S. Nykoniuk, P.M. Fochuk, S.V. Solodin, M.O. Kovalets, Z.I. Zakharuk, O.E. Panchuk
Investigation of Changes in Resistivity of n-Si with Temperature and Uniaxial Stress **34**
G.P. Gaidar
Features of Structural, Kinetic, and Energy Characteristics of $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ Solid Solution **41**
L.P. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, P.-F. Rogl, V.Ya. Krayovskyy, A.M. Horyn, Z.M. Rykavets
Relaxation polarization in hydrogenated GaSe layered crystals **49**
V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, V.I. Ivanov, V.V. Netyaga
Influence of Thermal Diffusion on the Hysteresis's Area of Hydrogen Impurities's Catalytic Combustion on Platinum Wire **52**
V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko, A.N. Sofronkov, A.V. Fedorenko
The Physical and Thermodynamic Functions of Borides **58**
N.Yu. Filonenko
Influence of plasma state of matter on the atoms diffusion at electrolysis **64**
L.I. Fedorenkova, N.Yu. Filonenko
Indium Saving Indium Tin Oxide thin Films Deposited by Sputtering at Room Temperature **69**
Leandro Voisin, Makoto Ohtsuka, S. Petrovska, B. Ilkiv, R.Sergiienko, Takashi Nakamura
Classical size effects in Sb doped SnTe thin films **75**
Ya.P. Saliy
Synthesis and Electrical Properties of Ag_8SnSe_6Argyrodite thin Films **78**
I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, T.O. Dubiv, R.Yu. Petrus, E.O. Zmiiovska, V.V. Kusnezh, N.A. Ukrainets
Influence of preparation conditions and excitation into spectral and kinetic characteristics of cathodoluminescence in thin films Y2O3:Eu **84**
O.M. Bordun, I.O. Bordun, I.Yo. Kukharskyy, I.I. Polovynko
Edge Absorption of Thin films $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ **89**
O.M. Bordun, I.Yo. Kukharskyy, I.I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska
Miniband Electroconductivity in Superlattices of Cubic Quantum Dots of the $InAs/Ga_xIn_{1-x}As$ Heterosystem **94**
V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, R.I. Pazyuk
Effect of pH of the Reaction Medium on the Structure and Properties of Spinel-Type Ferrite Nanopowder **102**
B.K. Ostafiychuk, L.S. Kaykan, Y.S. Kaykan, A.B. Hrubyak, M.O. Nykoliuk

Chemical Sciences

The Hollow Spherical Silica Molecule $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$: Theoretical Calculations of the IR spectrum **111**
O. Filonenko, V. Lobanov, A. Grebenyuk

Chemical polishig of CdTe and Solid Solution $ZnxCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ by the HNO_3 – HI – Glycerin acid aqueous solutions **117**
E.E. Hvozdiyevskyi, R.O.Denysyuk, V.M.Tomashyk, Z.F.Tomashyk

The Kinetic Peculiarities of the Nanocrystallization of Amorphous Alloys $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, which are Doped by Rare Earth Metals **122**
L. Boichyshyn, M.-O. Danyliak, B. Kotur, T. Mika

The Plasticing Effect on Structure Forming and Crystallization Processes in Polymer Blends of Polypropylene-Poly(Vinyl Alcohol) **129**
L.S. Dzubenko, V.P. Plavan, N.M. Rezanova, O.I. Orans'ka, O.O. Sapyanenko, P.P. Gorbyk

Personnel

Ivan Vakarchuk - 70 **134**

In memory of Professor Korney Denisovich Tovstyuk **136**

Information for Authors **138**

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 7-14
DOI: 10.15330/pcss.18.1.7-14

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 7-14

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Я.С. Буджак

Великий термодинамічний потенціал Гіббса в теорії кінетичних властивостей кристалів

Національний університет «Львівська політехніка», С. Бандери, 12, м. Львів, Україна,79013

В даній роботі за допомогою великого термодинамічного потенціалу Гіббса були обґрунтовані кінетичні тензори відомих в нерівноважній термодинаміці узагальнених рівнянь електропровідності та теплопровідності. Ці тензори визначають розрахункові алгоритми матеріальних тензорів провідних кристалів та коефіцієнтів різних гальваномагнітних і термомагнітних ефектів. Ці алгоритми – прагматичні формули в розрахункових задачах кінетичних властивостей кристалів та в задачах прогнозування напівпровідникових кристалів із заданими властивостями. Їх прагматичність підтверджується величезною кількістю наукових робіт присвячених дослідженням кінетичних властивостей напівпровідникових кристалів.

Ключові слова: потенціал Гіббса, електропровідність , теплопровідність, алгоритм, тензор.

Стаття поступила до редакції 22.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

I. Елементи загальної теорії кінетичних властивостей кристалів

Кінетичні властивості провідних кристалів зумовлюються концентрацією "вільних носіїв" заряду в кристалах і характером їх руху в міжвузлях кристалічної гратки.

В стані термодинамічної рівноваги "вільні" носії заряду рухаються хаотично, їх середня енергія зберігається, а ентропія всієї сукупності носіїв заряду має максимальне значення. Це термодинамічно рівноважний газ носіїв заряду.

Наявність в кристалі дрейфових збурень, а саме електричого поля з напруженістю $\vec{E}$, градієнта температури $\nabla_r T$, (ці збурення можуть існувати в кристалі одночасно) зумовлює вихід газу носіїв заряду із стану термодинамічної рівноваги і перетворює його на нерівноважний ансамбль частинок. В такому випадку на кожну частинку із зарядом ze діє дрейфова сила $\vec{F}_d$ [1-4]:

$$\vec{F}_d = ze\vec{E}_d; \quad \vec{E}_d = \vec{E} - \left(\frac{k}{ze}\right)\left(\frac{e-m}{kT}\right)\nabla_{\vec{r}} T \qquad (1)$$

де e – заряд електрона, z = ± 1 – знак заряду, ε – середня енергія носія заряду, k - постійна Больцмана, T - температура кристала.

Внаслідок дії дрейфової сили $\vec{F}_d$ всі носії струму починають рухатися спрямовано із швидкістю дрейфа $\vec{v}_d$, яка залежить як від $\vec{F}_d$, так і від властивостей кристалу.

Наявність дрейфової швидкості $\vec{v}_d$, спричиняє утворення потоку частинок. При цьому відбувається перенесення електрики, теплоти (енергії) тощо. Отже, сукупність носіїв зарядів у кристалах, за наявності дрейфових полів, перетворюється у великий канонічний нерівноважний ансамбль із змінною кількістю частинок.

Такий великий канонічний ансамбль, як показано в роботі [1], враховуючи спінове виродження, характеризується великим термодинамічним потенціалом Гіббса

$$\Omega = -2kT\sum_{\vec{p}} \ln\left\{1+\exp\left(\frac{m+\Delta m_{\vec{p}} - e_{\vec{p}}}{kT}\right)\right\}, \qquad (2)$$

В цій формулі $\vec{p}$ – хвильовий вектор носія заряду, $e_{\vec{p}}$ – закон дисперсії носіїв зарядів, а $\Delta m_{\vec{p}}$ – зміна хімічного потенціала однієї частинки під дією збурень, які виводять кристал із стану термодинамічної рівноваги; у відсутності таких збурень $\Delta m_{\vec{p}} = 0$.

Значення $\Delta m\left(\vec{p}\right)$ розраховане у роботі [1], в якій показано, що $\Delta m(\vec{p})$ є непарна функція вектора $\vec{p}$, а для ізотропного кристала вона має таке значення:

$$\Delta m(\vec{p}) = zp\left(u_{ij}(\vec{B},e)\right)E_d = z\vec{p}\left(\frac{u(e)d_{ij} + zu(e)^2 d_{ijl}B_l + u(e)^3 B_i B_j}{d\left(\vec{B}\right)}\right)\vec{E}_d =$$

$$= z\vec{p}\left(u_{ij}^{(s)}(\vec{B},e)\right)\vec{E}_d + z\vec{p}\left(u_{ij}^{(a)}(\vec{B},e)\right)\vec{E}_d;\left(u_{ij}^{(s)}(\vec{B},e)\right) = \left(\frac{u(e)d_{ij} + u(e)^3 B_i B_j}{d\left(\vec{B}\right)}\right); \quad (3)$$

$$\left(u_{ij}^{(a)}(\vec{B},e)\right) = \left(\frac{zu(e)^2 d_{ijl}B_l}{d\left(\vec{B}\right)}\right);\ \ d\left(\vec{B}\right) = 1 + \left(u(e)B\right)^2$$

Функція $u = u(e)$, яка входить в ці рівняння, має розмірність рухливості носія заряду $\left(m^2 \big/ V \cdot s\right)$. За допомогою цієї функції описується вплив механізмів розсіювання носіїв струму на кінетичні властивості кристалів. За своїм фізичним змістом $u(e)$ – неусереднена рухливість носія зряду, яка, для кристалів з ізотропним законом дисперсії $e\vec{p} = e(|\vec{p}|) = e(p)$, дорівнює [1]: $u = \frac{et}{p}\cdot\frac{\partial e}{\partial p}$

Квантово-механічні розрахунки показують, що в ізотропних кристалах для важливих механізмів розсіювання функцію розсіювання u можна описати такою загальною формулою [5, 6]:

$$u(e) = u^{(r)}(T)p^{(2r-3)}\left(\frac{de}{dp}\right)^2$$

де – $u^{(r)}(T)$ відомі для конкретного механізму розсіювання температурні функції, а r називається показником розсіювання і має такі значення: $r = 0$ для розсіювання на акустичних фононах і на точкових дефектах кристалічної гратки; $r = 1$ для розсіювання на оптичних фононах при високих температурах вищих від температури Дебая; $r = 2$ для розсіювання на іонах домішкових атомів.

В цій формулі верхніми індексами s та a в круглих дужках *(s),(a)* позначені симетрична та антисиметрична частина тензора $\left(u_{ij}(\vec{B},e)\right)$, а d_{ij} і $d\,ijl$ –це відомі функції Кронекера і Леві–Чівіта.

Далі, користуючись методами статистичної термодинаміки, розрахуємо загальну кількість частинок N цього нерівноважного ансамблю, його внутрішю енергію U, ентальпію H, вільну енергію F, та ентропію S:

$$N = -\left(\frac{d\Omega}{dm}\right)_T = 2\sum_{\vec{p}} f\vec{p}, \quad (4)$$

$$U = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial m}\right)_T m - \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_m T + \Omega = 2\sum_{\vec{p}}\left(e\vec{p} - \Delta e\vec{p}\right)f\vec{p} \quad (5)$$

$$H = Nm - \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_m T = -\Omega + 2\sum_{\vec{p}}\left(e\vec{p} - \Delta e\vec{p}\right)f\vec{p}, \quad (6)$$

$$F = Nm + \Omega, \quad (7)$$

$$S = -\left(\frac{d\Omega}{dT}\right)_m = -2k\sum_{\vec{p}}\left\{f\vec{p}\cdot\ln\left(f\vec{p}\right) + \left(1 - f\vec{p}\right)\cdot\ln\left(1 - f\vec{p}\right)\right\}, \quad (8)$$

де $f\vec{p}$ – одночастинкова нерівноважна функція розподілу, на якій грунтується нерівноважна статистика газу носіїв зарядів. Ця функція описується такою формулою

$$f\vec{p} = \frac{1}{\exp\left(\frac{e\vec{p} - m - \Delta m\vec{p}}{kT}\right) + 1}, \quad (9)$$

Із формули (8) видно, що ентропія нерівноважного газу відповідає відомим термодинамічним співвідношенням для ентропії рівноважного газу . Це означає, що термодинамічний потенціал (2) і функція розподілу (9) відповідають законам термодинаміки нерівноважних процесів.

Для невеликого відхилення кристала від стану термодинамічної рівноваги, коли має місце закон Ома для електричного струму, величина $\Delta m(\vec{p})$ мала в порівнянні з $(m - e\vec{p})$, тому термодинамічний потенціал Ω (2) і нерівноважну функцію розподілу $f\vec{p}$ (9) можна розкласти в ряд Тейлора по цій величині, обмежившись лінійним членом розкладу. Тоді маємо:

$$\Omega = -2kT\sum_{\vec{p}}\ln\left\{1 + \exp\left(\frac{m - e\vec{p}}{kT}\right)\right\} - 2kT\sum_{\vec{p}}\Delta e\vec{p}\,f_0(e\vec{p}), \quad (10)$$

$$f_{\vec{p}} = f_0(e_{\vec{p}}) + \left(-\frac{df_0(e_{\vec{p}})}{de_{\vec{p}}} \right) \Delta m(\vec{p}), \qquad (11)$$

де $f_0(e_{\vec{p}}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{e_{\vec{p}} - m}{kT} \right) + 1}$ – відома функція Фермі–Дірака (це парна функція вектора $\vec{p}$). В зв'язку з цим другий доданок справа у формулі (10) дорівнює нулю, як сума від непарної функції в симетричних межах сумування.

Якщо розвинення (10) і (11) використати для розрахунків величин (4)-(7), то вони набувають таких значень, як для великого рівновжного ансамблю частинок. Це фізично означає, що, при таких умовах спостереження, кількість частинок N і термодинамічні потенціали (5) - (7) нерівноважного фермі–газу в кристалах мають такі ж самі значення, як і для рівноважного.

У нерівноважному газі носіїв зарядів їх ентропія збільшується і відбуваються перенесення електрики і теплоти, які описуються першим та другим законами нерівноважної термодинаміки:

$$\frac{dU}{dt} = -div\vec{q} + \vec{j}\vec{E}, \qquad (12)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T}\left(\vec{j}\vec{E} - \frac{\vec{q}\nabla_{\vec{r}} T}{T} \right), \qquad (13)$$

де $\vec{j}, \vec{q}$ – вектори густини струму та теплового потоку.

Якщо для розрахунку похідної $\frac{dS}{dt}$ використати точні формули (8) та (9), то в результаті розрахунків отримаємо:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{d}{dt}\left(\frac{d\Omega}{dT} \right)_m = \frac{1}{T}\left[2ze\sum_{\vec{p}} \vec{v}_{\vec{p}} f_{\vec{p}} \vec{E} - 2\sum_{\vec{p}} \left(e_{\vec{p}} - m \right) \vec{v}_{\vec{p}} f_{\vec{p}} \frac{\nabla_r T}{T} \right]. \qquad (14)$$

де $\vec{v} = \nabla_{\vec{p}} e(\vec{p})$ – вектор швидкості носія заряду (струму) в кристалі.

Порівнюючи цей вираз з формулою (13), яка описує другий закон термодинаміки, приходимо до висновку, що вектори $\vec{j}$ і $\vec{q}$ дорівнюють

$$\vec{j} = 2ze\sum_{\vec{p}} \vec{v}_{\vec{p}} f_{\vec{p}}, \qquad (15)$$

$$\vec{q} = 2\sum_{\vec{p}} \left(e_{\vec{p}} - m \right) \vec{v}_{\vec{p}} f_{\vec{p}}. \qquad (16)$$

Рівняння (15) і (16) відповідно називають узагальненими рівняннями електропровідності та теплопровідності в кінетичній теорії.

В омічній області провідності кристала відхилення його енергетичного стану від стану термодинамічної рівноваги незначне. Тому в статистичних розрахунках для нерівноважної функції розподілу (9) можна використовувати наближення Тейлора (11).

Далі, у цьому наближенні підчас підсумовування за вектором $\vec{p}$ врахуємо те, що $\Delta m(\vec{p})$ і вектор швидкості заряду $\vec{v}_{\vec{p}} = \vec{v}(\vec{p})$ – непарні функції вектора $\vec{p}$.

Тоді в омічній області провідності кристала з точністю до квадратичних членів за збуренням, яке виводить газ носіїв струму із стану термодинамічної рівноваги, його концентрація n та термодинамічні потенціали мають такі самі значення, як і в стані термодинамічної рівноваги.

За цих умов розрахуємо в омічній області провідності вектори $\vec{j}$ та $\vec{q}$, враховуючи (11) маємо:

$$\vec{j} = 2ze\sum_{\vec{p}} \vec{v}_{\vec{p}} \Delta m_{\vec{p}} \left(-\frac{df_0}{de} \right) = ze2\sum_{\vec{p}} \frac{1}{p}\left(\frac{de}{dp} \right) \vec{p} \cdot \Delta m_{\vec{p}} \left(-\frac{df_0}{de} \right), \qquad (17)$$

$$\vec{q} = 2\sum_{\vec{p}} \left(e - m \right) \vec{v}_{\vec{p}} \Delta m_{\vec{p}} \left(-\frac{df_0}{de} \right) = ze\left(\frac{kT}{ze} \right) 2\sum_{\vec{p}} \left(\frac{e - m}{kT} \right) \frac{1}{p}\left(\frac{de}{dp} \right) \vec{p} \cdot \Delta m_{\vec{p}} \left(-\frac{df_0}{de} \right), \qquad (18)$$

Підставимо в ці рівняння значення функції $\Delta m_{\vec{p}} = \Delta m(\vec{p})$ за формулою (3). Далі використаємо відомий формальний метод переходу від сумування до інтегрування. Тоді узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності длля векторів $\vec{j}$ та $\vec{q}$ набувають такого вигляду :

$$\vec{j} = \left(s_{ij}(\vec{B}) \right) \vec{E} - \left(b_{ij}(\vec{B}) \right) \nabla_{\vec{r}} T, \qquad (19)$$

$$\vec{q} = \left(g_{ij}(\vec{B})\right)\vec{E} - \left(h_{ij}(\vec{B})\right)\nabla_{\vec{r}}T\,, \qquad (20)$$

В цих рівняннях коефіцієнти $\left(s_{ij}(\vec{B})\right), \left(b_{ij}(\vec{v})\right), \left(g_{ij}(\vec{B})\right), \left(h_{ij}(\vec{B})\right)$ називаються тензорами кінетичних коефіцієнтів і вони відповідно мають такі значення:

$$\left(s_{ij}(\vec{B})\right) = en\left(\left\langle u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right) = en\left(\left\langle u_{ij}^{(s)}(\vec{B})\right\rangle\right) + en\left(\left\langle u_{ij}^{(a)}(\vec{B})\right\rangle\right), \qquad (19,\text{ а})$$

$$\left(b_{ij}(\vec{B})\right) = en\left(\frac{k}{ze}\right)\left(\left\langle h\cdot u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right) = en\left(\frac{k}{ze}\right)\left(\left\langle h\cdot u_{ij}^{(s)}(\vec{B})\right\rangle\right) + en\left(\frac{k}{ze}\right)\left(\left\langle h\cdot u_{ij}^{(a)}(\vec{B})\right\rangle\right), \qquad (19,\text{ б})$$

$$\left(g_{ij}(\vec{B})\right) = en\left(\frac{k}{ze}\right)T\left(\left\langle h\cdot u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right) = en\left(\frac{k}{ze}\right)\left(\left\langle h\cdot u_{ij}^{(s)}(\vec{B})\right\rangle\right) + en\left(\frac{k}{ze}\right)\left(\left\langle h\cdot u_{ij}^{(a)}(\vec{B})\right\rangle\right), \qquad (20,\text{ а})$$

$$\left(h_{ij}(\vec{B})\right) = en\left(\frac{k}{ze}\right)^2 T\left(\left\langle h^2\cdot u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right) = en\left(\frac{k}{ze}\right)^2 T\left(\left\langle h^2\cdot u_{ij}^{(s)}(\vec{B})\right\rangle\right) + en\left(\frac{k}{ze}\right)^2 T\left(\left\langle h^2\cdot u_{ij}^{(a)}(\vec{B})\right\rangle\right), \qquad (20,\text{ б})$$

В цих рівняннях $n-$ концентрація носіїв струму

$$n = \int_0^\infty G(e)\left(-\frac{df_0}{de}\right)de\,, \qquad (21)$$

кутові дужки, для зручності записів, означають оператор усереднення компонент тензора $h^l\cdot u_{ij}(\vec{v})$:

$$\left\langle h^l\cdot u_{ij}(\vec{v},e)\right\rangle = \frac{\int_0^\infty h^l\cdot u_{ij}(\vec{v},e)G(e)\left(-\frac{df_0(e)}{de}\right)de}{\int_0^\infty G(e)\left(-\frac{df_0(e)}{de}\right)de}, \qquad (22)$$

$$h^l = \left(\frac{e-m}{kT}\right)^l,\ l = 0,1,2\,, \qquad (23)$$

$$G(e) = \int_0^e g(e)de\,, \qquad (24)$$

де $g(e)$ – густина енергетичних станів в енергетичній зоні.

$$u_{ij}(\vec{B}) = u_{ij}(u(e),\vec{B})\,, \qquad (25)$$

$u(e)$ – функція розсіювання.

Рівняння (19) і (20) – це загальновідомі рівняння термодинаміки необоротних процесів. Вони описують відгук провідного середовища на дію електричного поля, градієнта температури, і магнітного поля , яке характеризується вектором індукції $\vec{B}$.

В узагальнених рівняннях електропровідності (19) та теплопровідності (20) всі коефіцієнти, які стоять при відповідних векторах, називаються тензорами кінетичних коефіцієнтів. Матеріальні тензори кристалів визначаються через посередництво цих коефіцієнтів.

Рівняння (19) та (20) шляхом лінійного перетворення можна привести до такого вигляду:

$$\vec{E} = \left(s_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)^{-1}\vec{j} + \left(s_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)^{-1}\cdot\left(b_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)\ \nabla_{\vec{r}}T\,, \qquad (26)$$

$$\vec{q} = \left(g_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)\cdot\left(s_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)^{-1}\vec{j} - \left(\left(h_{ij}(\vec{B})\right) - \left(g_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)\cdot\left(s_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)^{-1}\cdot\left(b_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)\right)\ \nabla_{\vec{r}}T\,, \qquad (27)$$

В цих рівняннях тензори, які умножаються на вектори $\vec{j}$ та $\nabla_{\vec{r}}T$, згідно з теорією симетрії Онзагера, мають такі значення:

$$\left(r_{ij}\left(\vec{B}\right) + R_{ij}d_{ijl}B_l\right) = \left(s_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)^{-1} = \frac{1}{en}\left(\left\langle u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right)^{-1} \qquad (28)$$

$$\left(a_{ij}\left(\vec{B}\right) + N_{ik}d_{ijl}B_l\right) = \left(s_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)^{-1}\cdot\left(b_{ij}\left(\vec{B}\right)\right) = \left(\frac{k}{ze}\right)\left(\left\langle u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right)^{-1}\left(\left\langle h\cdot u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right) \qquad (29)$$

$$\left(p_{ij}\left(\vec{B}\right) + P_{ij}d_{ijl}B_l\right) = \left(g_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)\cdot\left(s_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)^{-1} = \left(\frac{k}{ze}\right)T\left(\left\langle u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right)^{-1}\left(\left\langle h\cdot u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right) \qquad (30)$$

$$\left(c_{ij}\left(\vec{B}\right) + S_{ij}d_{ijl}B_l\right) = \left(h_{ij}(\bar{B})\right) - \left(g_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)\cdot\left(s_{ij}\left(\vec{B}\right)\right)^{-1}\cdot\left(b_{ij}\left(\vec{B}\right)\right) =$$

$$=\left(\frac{k}{ze}\right)^2 T\left(s_{ij}(\vec{B})\right)\left\{\left(\left\langle u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right)^{-1}\left(\frac{e^2}{(kT)^2}u_{ij}(\vec{B})\right)-\left[\left(\left\langle u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right)^{-1}\left(\frac{e}{(kT)}u_{ij}(\vec{B})\right)\right]^2\right\}=$$

$$=\left(\frac{k}{ze}\right)^2 T\left(s_{ij}(\vec{B})\right)\cdot\left\{K_{ij}(\vec{B})\right\} \qquad (31)$$

Формула (31) громіздка і важка для аналізів, тому вона записується в скороченому вигляді, і в цьому вигляді вона описує закон Відемана–Франца для питомої теплопровідності носіїв зарядів в кристалі при наявності магнітного поля.

В рівняннях (28)-(31) симетричні тензори $\left(r_{ij}(\vec{B})\right)$, $\left(a_{ij}(\vec{B})\right)$, $\left(p_{ij}(\vec{B})\right)$, $\left(c_{ij}(\vec{B})\right)$ – це відповідно матеріальні тензори питомого опору, коефіцієнта ефекта Зеебека, ефекта Пельтьє і питомої теплопровідності кристала, які необхідно експериментально визначати, або теоретично розраховувати. Вони є парними функціями вектора магнітної індукції.

Коефіцієнти $R_{ij}(\vec{B})$ і $P_{ij}(\vec{B})$ –це коефіцієнти поперечних гальваномагнітних ефектів Холла і Еттінгсгаузена, а коефіцієнти $N_{ij}(\vec{B})$, і $S_{ij}(\vec{B})$ – коефіцієнти поперечних термомагнітних ефектів Нернста–Еттінгсгаузена і Рігі–Ледюка. Вони є парними функціями вектора магнітної індукції, а в ізотропних кристалах ці коефіцієнти є скалярними парними функціями магнітної індукції, тобто: $R_{ij}(\vec{B})=R(\vec{B})=R(-\vec{B})$; $P_{ij}(\vec{B})=P(\vec{B})=P(-\vec{B})$, $N_{ij}(\vec{B})=N(\vec{B})=N(-\vec{B})$, $S_{ij}(\vec{B})=S(\vec{B})=S(-\vec{B})$.

Отже, для ізотропних кристалів рівняння (26) і (27) можна записати в такому вигляді:

$$\vec{E}=\left(r_{ij}(\vec{B})\right)\vec{j}+R(\vec{B})\cdot\left[\vec{B}\times\vec{j}\right]+\left(a_{ij}(\vec{B})\right)\nabla_{\vec{r}}T+N(\vec{B})\left[\vec{B}\times\nabla_{\vec{r}}T\right], \qquad (32)$$

$$\vec{q}=\left(p_{ij}(\vec{B})\right)\vec{j}+P(\vec{B})\cdot\left[\vec{B}\times\vec{j}\right]-\left(c_{ij}(\vec{B})\right)\nabla_{\vec{r}}T+S(\vec{B})\left[\vec{B}\times\nabla_{\vec{r}}T\right], \qquad (33)$$

В цих рівняннях квадратними дужками позначені векторні добутки відповідних векторів, а симетричні тезори і відповідні коефіцієнти поперечних гальваномагнітних і термомагнітних ефектів описуються формулами (28-31).

Аналіз рівнянь (32), (33) та відношень (28)-(31) показує, що ізотропний кристал поміщений в магнітне поле стає анізотропним, а відносно прості явища електропровідності і теплопровідності в кристалі ускладнюються. В цьому випадку появляються додаткові поперечні гальваномагнітні і термомагнітні ефекти.

Гальваномагнітні ефекти зумовлені дією магнітного поля на омічну частину електричного струму, а термомагнітні – на теплову частину, згідно з узагальненим рівнянням електропровідності (19).

Кінетичні тензори і коефіцієнти, які входять в рівняння і відношення (28)-(33), крім визначення природи важливих матеріальних властивостей провідного середовища, мають широке прикладне значення в сучасній твердотілій електроніці, яка в своєму виробництві використовує кристали різної природи.

Всі кінетичні коефіцієнти, які входять в узагальнені рівняння електропровідності (26) і теплопровідності (27), згідно зформулами (19, а), (19, б), (20, а),(20, б) складаються із симетричної та антисиметричної частин тензора. Симетрина частина, згідно з формулою (3), є парна функція вектора магнітної індукції $\vec{B}$, а антисиметрична – непарна.

Розрахуємо тепер обернений тензор $\left(\left\langle u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right)^{-1}$ за правилами тензорної алгебри і запишемо ці розрахунки в такому загальному вигляді:

$$\left(\left\langle u_{ij}(\vec{B})\right\rangle\right)^{-1}=\left(r_{ij}(\vec{B})\right)=\left(r_{ij}^{(s)}(\vec{B})\right)+\left(r_{ij}^{(a)}(\vec{B})\right).$$

Це значення оберненого тензора підставимо у відношення (28-31). Тоді розкладемо всі тензори цих відношень на симетричну і антисиметричну частини і виконаємо елементарні тензорні множення в правій частині цих відношень та розділимо цю частину на симетричну і антисиметричну. Після цього, за допомогою простого метода ідентифікації легко можна обґрунтувати такі загальні фундаментальні розрахункові формули для симетричних тензорів та різних коефіцієнтів поперечних гальваномагнітних і термомагнітних ефектів:

$$\left(r_{ij}(\vec{B})\right)=\left(r_{ij}^{(s)}(\vec{B})\right) \qquad (34)$$

$$R(\vec{B})\left(d_{ijl}B_l\right)=\left(r_{ij}^{(a)}(\vec{B})\right) \qquad (35)$$

$$\left(a_{ij}(\vec{B})\right)=\left(r_{il}^{(s)}(\vec{B})b_{lj}^{(s)}(\vec{B})+r_{jl}^{(a)}(\vec{B})b_{li}^{(a)}(\vec{B})\right) \qquad (36)$$

$$N(\vec{B})\left(d_{ijl}B_l\right)=\left(r_{il}^{(s)}(\vec{B})b_{lj}^{(a)}(\vec{B})+r_{il}^{(a)}(\vec{B})b_{lj}^{(s)}(\vec{B})\right), \tag{37}$$

$$\left(p_{ij}(\vec{B})\right)=\left(g_{il}^{(s)}(\vec{B})r_{lj}^{(s)}(\vec{B})+g_{il}^{(a)}(\vec{B})r_{lj}^{(s)}(\vec{B})\right), \tag{38}$$

$$P(\vec{B})\left(d_{ijl}B_l\right)=\left(g_{ii}^{(s)}(\vec{B})r_{ij}^{(a)}(\vec{B})+g_{ij}^{(a)}(\vec{B})r_{jj}^{(s)}(\vec{B})\right), \tag{39}$$

$$\left(c_{ij}(B_3)\right)=\left(\frac{k}{ze}\right)^2\cdot T\cdot\left[\left(s_{ij}\left(B_3\right)\right)^{(s)}\cdot\left(K_{ij}(B_3)\right)^{(s)}+\left(s_{ij}\left(B_3\right)\right)^{(a)}\cdot\left(K_{ij}(B_3)\right)^{(a)}\right], \tag{40}$$

$$P(\vec{B})\left(d_{ijl}B_l\right)=\left(\frac{k}{ze}\right)^2\cdot T\cdot\left[\left(s_{ij}\left(B_3\right)\right)^{(s)}\cdot\left(K_{ij}(B_3)\right)^{(a)}+\left(s_{ij}\left(B_3\right)\right)^{(a)}\cdot\left(K_{ij}(B_3)\right)^{(s)}\right] \tag{41}$$

Формула (40) – це закон Відемана–Франца для питомої теплопровідності носіїв зарядів в кристалі при наявності магнітного поля, а формула (41) визначає коефіцієнт $P(\vec{B})$ поперечного термомагнітного єфекта Рігі–Ледюка.

Розрахункові формули (34-41) при довільному напрямку вектора магнітної індукції в кристалі мають дуже складну будову і симетрію.

Найпростішу будову і симетрію ці формули мають, коли вектор магнітної індукції спрямований вздовж однієї головної вісі енергетичної долини кристала. Тоді всі симетричні тензори стають діагональними, а антисиметричні мають найпростішу форму. В ізотропних кристалах будь- яку вісь можна вважати головною.

Так, наприклад, якщо позначити головні координатні осі Декартової системи кординат індексами “123”, а вектор магнітної індукції спрямувати вздовж вісі “3”, яка направлена вздовж головної вісі енергетичної долини кристала і нормальна до векторів $\vec{E}_d$ і $\nabla_{\vec{r}}T$, то при таких умовах спостережень всі тензори і коефіцієнти у рівняннях (34-40) залежать від вектора індукції B_3, симетричні тензори стають діагональними, а антисиметричні мають найпростішу форму. В цьому випадку, враховуючи структуру тензорів узагальнених рівнянь електропровідності та теплопровідності (19), (20), рівняння (34)-(41) можна привести до такого вигляду:

$$\left(r_{ij}\left(B_3\right)\right)=\left(r_{ii}\left(B_3\right)d_{ij}\right),$$

$$r_{11}\left(B_3\right)=r_{22}\left(B_3\right)=\frac{1}{en}\cdot\frac{J(0,0,m^{\bullet},T)}{J(0,1,B_3,m^{\bullet},T)\Delta(B)},$$

$$r_{33}\left(0\right)=\frac{1}{en}\cdot\frac{J(0,0,m^{\bullet},T)}{J(0,1,m^{\bullet},T)}, \tag{34, a}$$

$$R(B_3)=\frac{1}{zen}\cdot\frac{J(0,0,m^{\bullet},T)J(0,2,B_3,m^{\bullet},T)}{J(0,1,B_3,m^{\bullet},T)^2\Delta(B_3)}, \tag{35, a}$$

$$\left(a_{ij}\left(B_3\right)\right)=\left(a_{ii}\left(B_3\right)d_{ij}\right),\ a_{11}(B_3)=a_{22}(B_3)=$$

$$=\frac{k}{ze}\cdot\left\{\left[\frac{J(1,1,B_3,m^{\bullet},T)}{J(0,1,B_3,m^{\bullet},T)}-m^{\bullet}\right]+\frac{J(0,2,B_3,m^{\bullet},T)^2}{J(0,1,B_3,m^{\bullet},T)^2}\cdot\left[\frac{J(1,2,B_3,m^{\bullet},T)}{J(0,2,B_3,m^{\bullet},T)}-m^{\bullet}\right]\cdot B_3^2\right\}\frac{1}{\Delta(B_3)}$$

$$\left(a_{33}\left(0\right)\right)=\frac{k}{ze}\cdot\left[\frac{J(1,1,m^{\bullet},T)}{J(0,1,m^{\bullet},T)}-m^{\bullet}\right], \tag{36, a}$$

$$N(B_3)=\left(\frac{k}{e}\right)\cdot\frac{J(0,2,B_3,m^{\bullet},T)}{J(0,1,B_3,m^{\bullet},T)\cdot\Delta(B_3)}\cdot\left[\frac{J(1,2,B_3,m^{\bullet},T)}{J(0,2,B_3,m^{\bullet},T)}-\frac{J(1,1,B_3,m^{\bullet},T)}{J(0,1,B_3,m^{\bullet},T)}\right], \tag{37, a}$$

$$\left(p_{ij}(B_3)\right)=T\cdot\left(a_{ij}(B_3)\right), \tag{38, a}$$

$$P(B_3)=T\cdot N(B_3), \tag{39, a}$$

$$\left(c_{ij}(B_3)\right)=\left(\frac{k}{ze}\right)^2\cdot T\cdot\left[\left(s_{ij}\left(B_3\right)\right)^{(s)}\cdot\left(K_{ij}(B_3)\right)^{(s)}+\left(s_{ij}\left(B_3\right)\right)^{(a)}\cdot\left(K_{ij}(B_3)\right)^{(a)}\right], \tag{40, a}$$

$$P(\overset{\mathbf{r}}{B})\left(d_{ijl}B_l\right)=\left(\frac{k}{ze}\right)^2\cdot T\cdot\left[\left(s_{ij}\left(B_3\right)\right)^{(s)}\cdot\left(K_{ij}(B_3)\right)^{(a)}+\left(s_{ij}\left(B_3\right)\right)^{(a)}\cdot\left(K_{ij}(B_3)\right)^{(s)}\right], \quad (41, \text{а})$$

В цих рівняннях для головного розрахункового функціонала використано таке позначення :

$$J(i,j,B_3,m^{\bullet},T)=\int_0^{\infty}\left(\frac{e}{kT}\right)^i\frac{u(e)^j}{d(B_3)}G(e)\left(-\frac{df_0}{de}\right)de\,, \quad (42)$$

Цей функціонал має такі очевидні властивості:

$$J(i,j,B_3,m^{\bullet},T)_{(uB_3)>>1}=\frac{1}{B_3^2}\int_0^{\infty}\left(\frac{e}{kT}\right)^i u(e)^{(j-2)}G(e)\left(-\frac{df_0}{de}\right)de=\frac{1}{B_3^2}J(i,(j-2),m^{\bullet},T) \quad (42, \text{а})$$

$$J(i,j,B_3,m^{\bullet},T)_{(uB_3)<<1}=\int_0^{\infty}\left(\frac{e}{kT}\right)^i u(e)^j G(e)\left(-\frac{df_0}{de}\right)de=J(i,j,m^{\bullet},T) \quad (42, \text{б})$$

$$J(0,0,m^{\bullet},T)=\int_0^{\infty}G(e)\left(-\frac{df_0}{de}\right)de=\int_0^{\infty}g(e)\,f_0\,de=n(m^{\bullet},T)\,,\;\; G(e)=\int_0^{e}g(e)de\,, \quad (41, \text{в})$$

Рівняння (34)-(41) з функціоналом (42) обгрунтовують загальні розрахункові алгоритми важливих кінетичних властивостей однодолинних кристалів з довільним ізотропним законом дисперсії $e\overset{\mathbf{r}}{p}=e(p)$ носіїв зарядів, що розсіюються на довільних дефектах кристалічної ґратки. Для розрахунків властивостей (34, а-41, а) в класично сильному магнітному полі треба використовувати функціонал (42, а), а в слабкому магнітному полі – функціонал (42, б). В зв'язку з цим ці рівняння можна називати *визначальними рівняннями***.**

Алгоритми цих рівнянь допускають розрахунки кінетичних властивостей 2D (плівкових з мікроскопічною товщиною) кристалів, в яких може спостерігатися просторове квантування енергетичного спектру носіїв зарядів [11].

II. Кінетичні властивості ізотропних кристалів в магнітному полі

Показано, що нерівноважний великий канонічний ансамбль частинок характеризується великим термодинамічним потенціалом (2), ентропією (8) та похідною ентропії по часу, яка описує другий закон нерівноважної термодинаміки (13). Згідно з цим законом нерівноважний ансамбль носіїв зарядів в кристалі зумовлює виникнення в ньому потоку електрики з густиною $\overset{\mathbf{r}}{j}$ та потоку теплоти з густною $\overset{\mathbf{r}}{q}$. Ці потоки описуються рівняннями (19), (20).

Тензори кінетичних коефіцієнтів, які входять в ці рівняння, згідно з теорією симетрії Онзагера, описують визначальними рівняннями (34)-(41) матеріальні тензори кінетичних властивостей кристала, які необхідно або теоретично розраховувати, або експериментально вимірювати.

Аналіз цих формул показує, що при наявності параметрів електронного спектру, приведеного хімічного потенціалу $m^{\bullet}$ і механізму розсіювання носіїв зарядів на дефектах кристалічної ґратки , тобто функції розсіювання з показником розсіювання r, всі кінетичні властивості кристалів, що описуються формулами (34, а)–(41, а), можна теоретично розрахувати, а також експериментально виміряти. Крім того ці формули показують, що анізотропія набута кристалом під дією магнітного поля зникає, якщо вектор магнітної індукції $\overset{\mathbf{r}}{B}$ цього поля дорівнює нулю.

Такі методи розрахунків і вимірювань в слабкому магнітному полі детально описані в роботах[8-11], для селенистого свинцю з ізотропним законом дисперсії Кейна. Всі розрахунки в даних роботах виконувались в комп'ютерному пакеті MathCAD, а збіжність розрахованих і експериментальних значень різних кінетичних властивостей кристала оцінювалась за допомогою вписаного в пакет коефіцієнта кореляції Пірсона $corr(K_e,K_t)$. В цьому кореляторі K_e – вектор експериментальних значень кінетичної властивості K, а K_t – вектор теоретичних значень цієї властивості.

При добрій кореляції експериментальних і розрахованих значень, тобто при добрій збіжності цих значень, коефіцієнт кореляції Пірсона дуже близький до одиниці, а при слабкій збіжності цей коефіцієнт замітно менший від одиниці.

В цитованих роботах [8–11] коефіцієнт кореляції Пірсона в аналізах мав значення в такому числовому інтервалі: $corr(K_e,K_t)\cong 0,975\div 0,99$. Такі значеня коефіцієнта кореляції засвідчували добру збіжність експериментальних і теоретичних даних в аналізах відповідних робіт.

Буджак Я.С. - професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри напівпровідникової електроніки. .

[1] Я.С. Буджак, Исследование явлений переноса в полупроводниках со сложным зонным спектром. Автореферат докторсккой диссертации фізико - математических наук (Ленинград, 1985).
[2] Я.С. Буджак, Термодинамика и материаловедение полупроводников. Четвертая всесоюзная конференция (Тезисы докладов). Часть 1 июнь 1989 г. (Москва, 1989). С. 56.
[3] J.S. Budjak, New approach in the Kinetic Theory of Crystal Properties. Statistical Physics and Phase Transitions. Phys. in Ukraine. Inter. Conference, 22- 27 June, 1993 (Kiev, 1993).
[4] Я.С. Буджак, Елементи теорії кінетичних властивостей кристалів (Львівська політехніка, Львів, 1996).
[5] Б.М. Аскеров, Кинетические эффекты в полупроводниках (Наука, Ленинград, 1970).
[6] Б.М. Аскеров, Электронные явления переноса в полупроводниках (Наука, Главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1985).
[7] J.S. Budjak, International research and practice konference :nanotechnologe and nanomaterials (nano–2016), 24–27 August 2016 (Lviv, Ukraine). P. 576.
[8] Я.С. Буджак, О.В. Зуб, Вісник Національного університету «Львівська політехніка», Електроніка 681, 173 (2010).
[9] Я.С. Буджак, О.В. Зуб, Східноєвропейський журнал передових технологій 3/7(45), 4 (2010).
[10] Я.С. Буджак, О.В. Зуб, VII міжнародна школа–конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників», 28 вересня – 1 жовтня 2010 року. Тези доповідей (Дрогобич, Україна, 2010). С. 91.
[11] Я.С. Буджак, О.В. Зуб, VII міжнародна школа-конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників», 28 вересня – 1 жовтня 2010 року. Тези доповідей (Дрогобич, Україна, 2010).

J.S. Budjak

Gibbs Grand Thermodynamic Potential in the Theory of Kinetic Crystal Properties

Lviv Polytechnic National university, S.Bandery st., 12, Lviv, Ukraine, 79013

In this paper, using Gibbs grand thermodynamic potential, kinetic tensors of electrical and thermal conductivity generalized equations known in non-equilibrium thermodynamics have been proven. These tensors determine calculation algorithms of the material tensors of conductor crystals and various galvanomagnetic and thermomagnetic effects coefficients. These algorithms are pragmatic formulas in calculation problems of crystals kinetic properties and in the problems for prediction of semiconductor crystals with preset properties. Their pragmatism is proven by the huge number of scientific papers dedicated to kinetic properties of semiconductor crystals study.

Keywords. Gibbs potential, electrical conductivity, thermal conductivity, algorithm, tensor.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 15-20
DOI: 10.15330/pcss.18.1.15-20

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 15-20

УДК 621.762

ISSN 1729-4428

О.М. Івасишин, Г.А. Баглюк[1], О.О. Стасюк[1], Д.Г. Саввакін

Особливості структуроутворення при спіканні порошкових сумішей системи TiH_2+TiB_2

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36, Київ, 03142 Україна, ivas@imp.kiev.ua;
[1]Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ-142, Україна, olek.stasiuk@gmail.com

В роботі наведені результати досліджень особливостей фазо- та структуроутворення та кінетики спікання пресовок з порошкових сумішей системи TiH_2 - TiB_2. Показано, що найбільш інтенсивна усадка при нагріві відбувається в температурному інтервалі дегідрування TiH_2 (400 ÷ 650 ^{0}C). Нагрів порошкової суміші до температури спікання (1350 ^{0}C) призводить до утворення в титановій матриці голкоподібних частинок моноборида титану, вміст яких в структурі підвищується із збільшенням часу витримки до 20 хв. При подальшому збільшенні часу ізотермічної витримки кількість голок моноборида титану залишається практично сталою без помітної зміни їх розмірів. Рентгенофазовий аналіз спечених зразків із суміші TiH_2+TiB_2 вказує на наявність у сплаві основної матричної фази титану, ліній фази TiB з орторомбічною граткою, та слідів сполук титану з бором іншої концентрації (Ti_3B_4 та Ti_2B_5). Результати дилатометричних досліджень показали, що введення в склад шихти боридних сполук та збільшення їх вмісту в шихті призводить до помітного зменшення усадки в процесі спікання по відношенню до усадки пресовок із порошку гідриду титану без боридних фаз.

Ключові слова: титан, борид, гідрид, спікання, структура, порошок, дегідрування, металоматричний композит, шихта.

Стаття поступила до редакції 24.10.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Сучасні сплави на основі титану володіють унікальною комбінацією властивостей, таких як низька питома вага у порівнянні зі сталями та жароміцними нікелевими сплавами, стійкість до корозії, висока питома міцність в широкому інтервалі температур. Ці характеристики стають вирішальними, визначаючи перевагу використання титану в таких високотехнологічних галузях, як авіабудування, медицина, хімічна і нафтова промисловості [1-4]. В той же час, більшість титанових сплавів відзначаються відносно низькими триботехнічними характеристиками, шлях до покращення яких пов'язаний із створенням на їх основі металоматричних композитів, армованих високомодульними сполуками, такими, зокрема, як карбіди, бориди та силіциди титану, карбід кремнію, тощо [5-7]. Технологічні схеми виготовлення таких композитів базуються, головним чином, на використанні методів порошкової металургії [8-10].

Однією з ефективних технологій отримання спечених матеріалів на основі титану, що успішно розвивається останнім часом, є використання в якості вихідної сировини порошків гідриду титану TiH_2 замість титанового порошку. Така заміна забезпечує відчутну активацію дифузійних процесів під час спікання, а також дає можливість очищення матеріалу завдяки атомарному водню, що виділяється з кристалічної ґратки гідриду титану при вакуумному нагріванні [11, 12]. Завдяки водневому впливу на матеріал досягаються унікальні структурні стани спечених титанових сплавів з високим рівнем фізико-механічних характеристик. Використання TiH_2 в якості вихідної сировини, крім того, має економічний аспект, оскільки гідрид титану є дешевшим від серійних порошків титану, отриманих методом гідрування/дегідрування.

Попередній доробок авторів даної статті дозволив встановити, що спіканням порошкових сумішей на основі гідриду титану можна успішно створювати матричні композити з різним типом зміцнюючих частинок. Найбільш перспективні результати з точки зору забезпечення

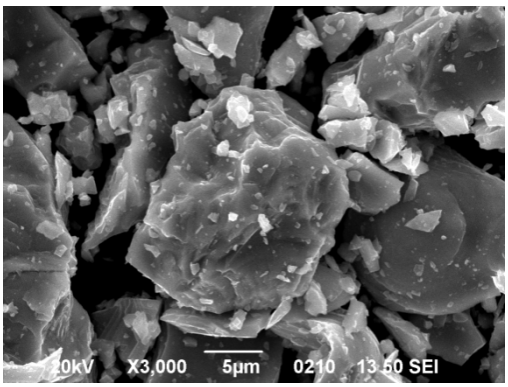


Рис. 1. Морфологія вихідних порошків гідриду титану.

мікроструктурної однорідності і зниження залишкової пористості було досягнуто для титанових композитів, зміцнених частинками TiB, отриманих спіканням порошкових сумішей TiH_2 та дибориду титану TiB_2.

Метою даної роботи було встановлення основних закономірностей формування структури та фазового складу при спіканні композиційного матеріалу на основі титанової матриці, зміцненої боридними частинками TiB, з порошкових сумішей системи TiH_2+TiB_2.

I. Матеріали та методика експерименту

В якості основного компонентного складу порошкової шихти для формування дослідних зразків використовували порошок наводненого титану фракції -100 мкм, морфологія якого показана на рис. 1. Концентрація водню в порошку і його фазовий склад відповідали однофазному гідриду титану (TiH_2). Дисперсність і розподіл за розмірами частинок порошків були визначені за допомогою лазерного аналізатору Malvern Mastersizer 2000. Для оцінки можливості коагуляції частинок порошку вимірювання розмірів частинок проводили як у вихідному стані, так і з накладанням ультразвуку.

Для формування в титановій матриці включень TiB, бор вводили у вихідну шихту у вигляді порошку дибориду титану TiB_2, які активно взаємодіють при підвищених температурах з титановою матрицею згідно реакції $TiB_2 + Ti = 2TiB$ з виділенням частинок моноборида в процесі синтезу композиту.

Вихідні порошкові суміші на основі порошку гідриду титану, що вміщали 5 ÷ 20 % TiB_2, змішували у барабанному змішувачі, з отриманих шихт в сталевій матриці під тиском 650 МПа шляхом двостороннього пресування пресували циліндричні зразки діаметром 10 мм. Спікання отриманих пресовок проводили у вакуумі при температурі 1350 ^{0}C з різною ізотермічною витримкою (1 хв. ÷ 5 год.). Швидкість нагрівання до температури спікання складала 10 ^{0}C/хв. Після ізотермічної витримки зразки охолоджували в печі.

Щільність та пористість заготовок після пресування та спікання визначалась методом гідростатичного зважування. Мікроструктура досліджувалась методом оптичної (Olympus GX71) та скануючої електронної мікроскопії (РЭМ 106И). Дослідження фізичних процесів, що відбуваються при нагріванні порошкових компактів, відбувалося на автоматизованому дилатометричному комплексі [14]. Фазовий склад визначався за допомогою рентгенівського аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М у відфільтрованому в CoKα випромінені з покроковим скануванням.

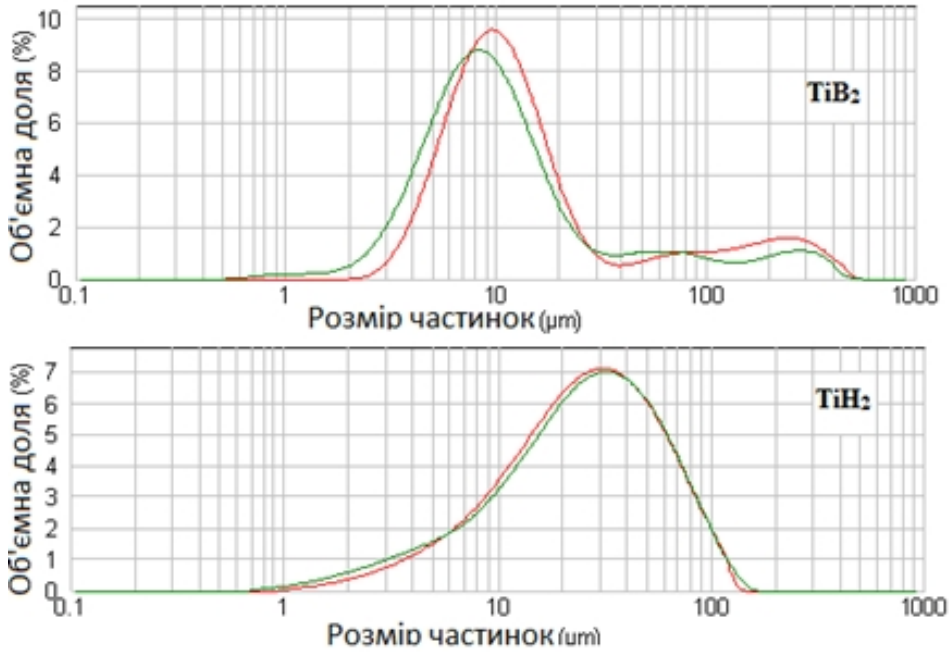


Рис. 2. Розподіл за розмірами частинок порошків, використаних в роботі: 1 – вихідні порошки; 2 – порошки після ультразвукової обробки.

Рис. 3. Залежність густини пресовки із порошкової шихти складу TiH_2 + 5 % (мас.) TiB_2 від тривалості ізотермічної витримки при 1350 ^{0}C.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Як показали результати оцінки гранулометричного складу вихідних порошків, середній розмір частинок дибориду титану не перевищував 10 мкм, тоді як максимум кривої розподілу за розмірами часток порошку гідриду титану знаходиться близько значень 30 – 40 мкм (рис. 2). Ультразвукова обробка дещо зміщує точку максимуму в сторону зменшення розміру часток для суттєво більш дисперсного порошку дибориду титану (рис. 2, а), тоді як вплив ультразвукової обробки на порошок гідриду титану практично не відчувається (рис. 2, б).

Дослідження кінетики процесу спікання пресовок з порошкової суміші TiH_2 + 5 % (мас.) TiB_2 показало, що ріст густини зразків відбувається ще на стадії їх нагрівання в інтервалі температур 400 – 800 ^{0}C, що супроводжується дегідруванням порошку основи, при якому відбувається фазове перетворення δ-$TiH_2 \rightarrow \beta$-Ti $\rightarrow \alpha$-Ti. При температурах, що перевищують 800 ^{0}C, матрична фаза складається вже практично лише з дегідрованих титанових частинок.

Оцінка впливу тривалості ізотермічної витримки при 1350 ^{0}C на густину матеріалу показала (рис. 3), що усадка відбувається найбільш активно протягом перших 1 – 2 годин ізотермічної витримки завдяки активації дифузійних процесів, що ініціюється за рахунок збільшення щільності дефектів кристалічної решітки внаслідок проходження вказаних фазових перетворень на першому етапі спікання (під час десорбції водню). На стадії ізотермічної витримки спікання відбувається при температурах, коли титанова матриця знаходиться в β стані, а ріст густини після 2-х годин витримки поступово уповільнюється при наближенні до її теоретичного значення.

Аналіз впливу тривалості ізотермічної витримки на еволюцію мікроструктури спеченого матеріалу показав, що частинки TiB_2 у вихідній шихті не є стабільними: при підвищенні температури вони

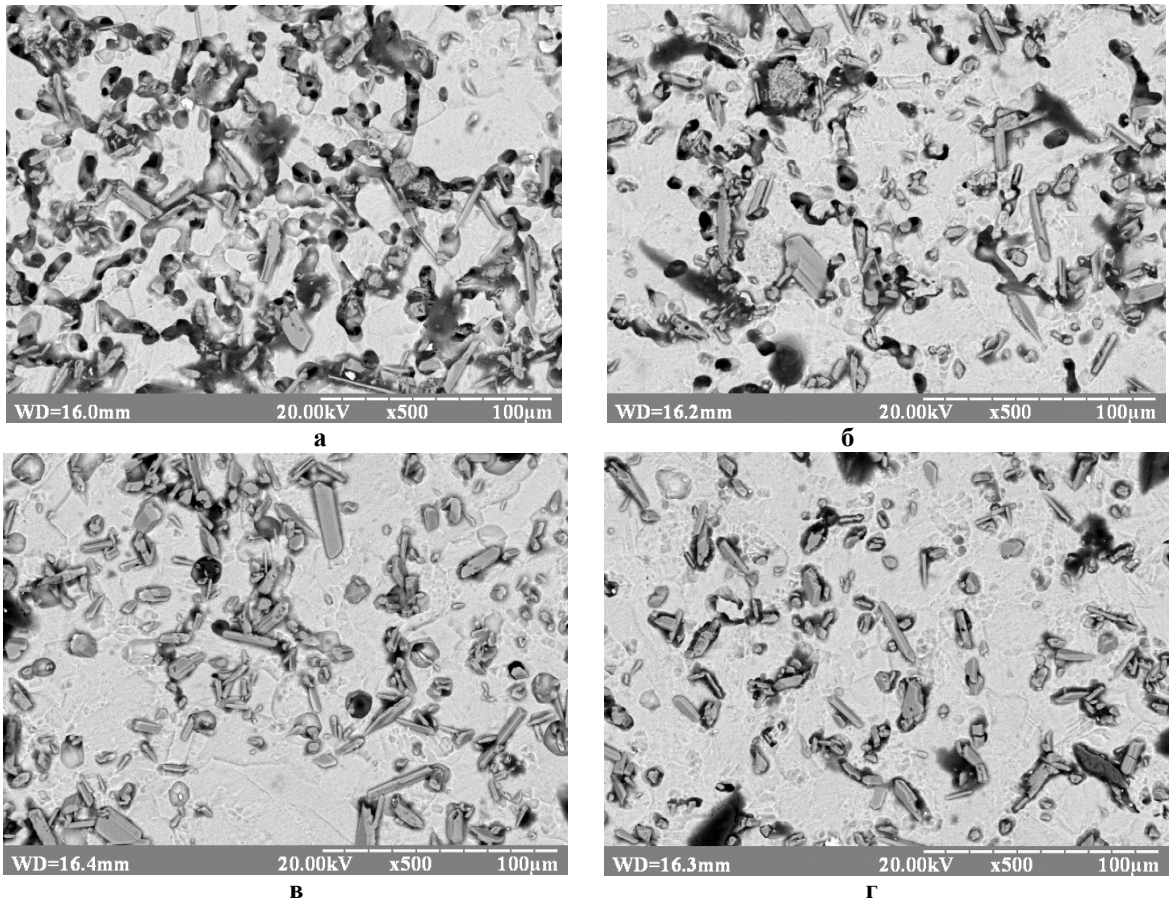


Рис. 4. РЕМ зображення мікроструктур композиту TiH_2 + TiB_2 після ізотермічної витримки при 1350 ^{0}C на протязі: а - 1 хв.; б - 20 хв.; в – 60 хв., г - 300 хв.

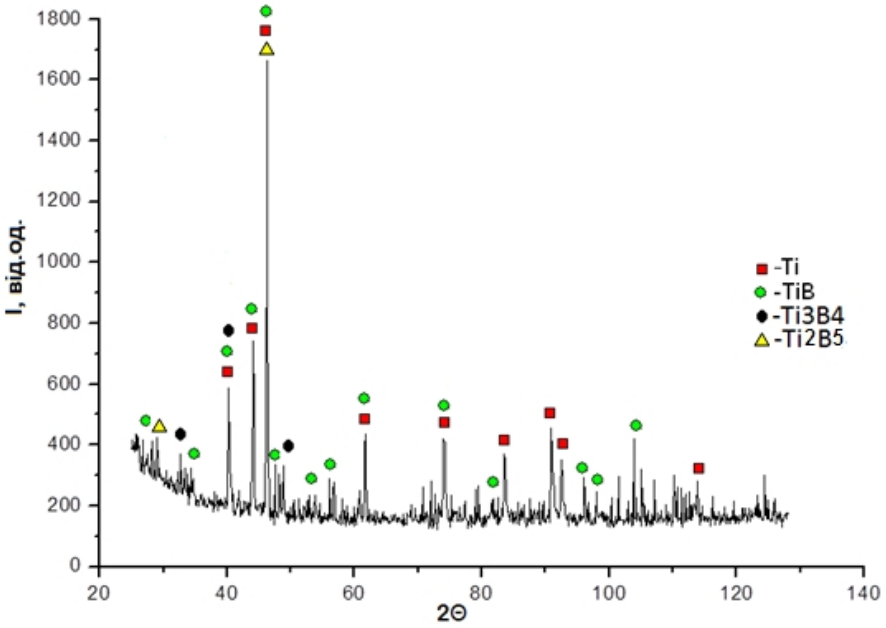
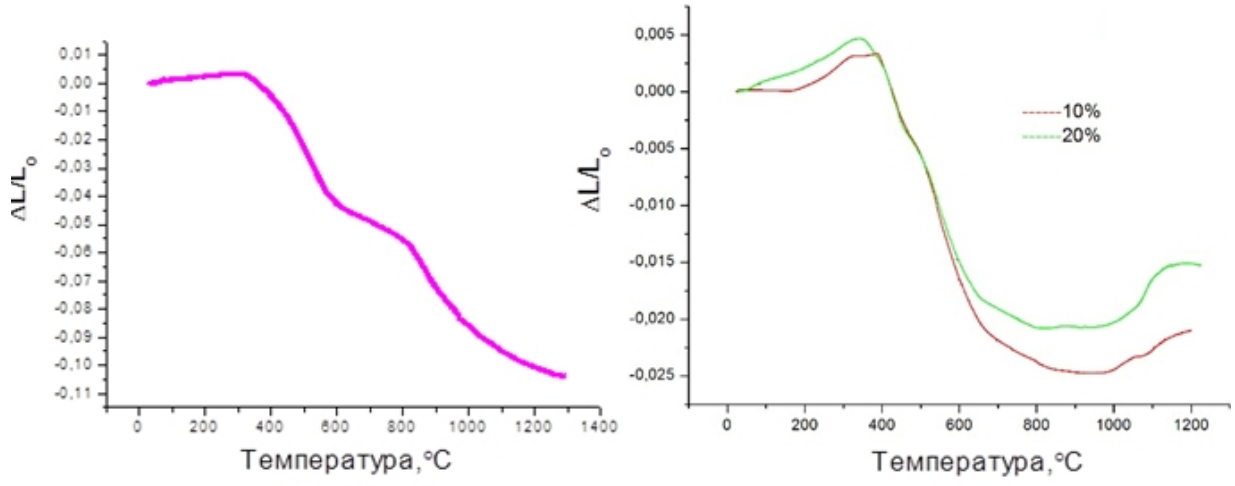


Рис. 5. Рентгенограма спеченого при 1350 ^{0}C композиту, отриманого із порошкової суміші TiH_2 + 5 % TiB_2



а **б**

Рис. 6. Дилатометричні криві: TiH_2 (а), TiH_2 + (10 та 20 %) TiB_2 (б)

активно взаємодіють з титановою матрицею за реакцією: $TiB_2 + Ti \rightarrow 2TiB$, що супроводжується виділенням часток моноборида титану, кількісний та якісний склад яких суттєво обумовлюється тривалістю ізотермічної витримки.

Процес еволюції мікроструктури, який включав одночасне спікання титанової матриці і проходження вказаної реакції з розчиненням частинок TiB_2, зародженням і ростом частинок TiB, досліджувався для зразків, які витримували при температурі ізотермічної витримки (1350 ^{0}C) від 1 хвилини до 5 годин. Як видно з рис. 4, а, за час нагріву зразків до даної температури і витримці навіть 1 хв., в титановій матриці встигають утворитися голкоподібні частинки моноборида титану. Із збільшенням часу витримці до 20 хв. спікання частинок титану супроводжується ростом густини (рис. 3) з одночасним збільшенням кількості голок TiB (рис. 4, б). При подальшому збільшенні часу ізотермічної витримки кількість голок моноборида титану залишається практично сталою без помітної зміни їх розмірів. При ізотермічній витримці 1 ÷ 5 год (рис. 4, в-г) еволюція структури проходить тільки за рахунок підвищення рівня густини матеріалу, який досягає значення 4,45 г/см^3 після 5 год. витримки (рис. 3).

Дифракційна картина спечених зразків із суміші TiH_2+TiB_2 (рис. 5, б) вказує на наявність у сплаві, крім основної матричної фази титану, ліній фази TiB з орторомбічною граткою та присутність слідів сполук титану з бором іншої концентрації (Ti_3B_4 та Ti_2B_5). Вихідні фази TiB_2 на рентгенограмах спечених сплавів не ідентифікуються.

Для більш детального дослідження кінетики формування моноборида титану TiB в процесі нагрівання були проведені дилатометричні дослідження при нагріві чистого (без TiB_2) гідриду титану та модельного складу порошкової суміші TiH_2 з (10 ÷ 20 %) TiB_2. Модельний склад з підвищеним вмістом TiB_2 було використано для кращого виявлення термічних ефектів в процесі нагрівання зразків.

Як показали результати дилатометричних досліджень (рис. 6), при нагріві зразка до $300 \div 350\ ^0C$ відбувається незначне термічне розширення пресовок як для чистого гідриду титану (рис. 6, а), так і для його сумішей з дибoридом титану (рис. 6, б). Наступне інтенсивне зменшення лінійних розмірів пов'язане з початком процесу дегідрування гідридної складової сумішей, який закінчується близько $600 \div 650\ ^0C$ для всіх досліджуваних сумішей. В той же час, величина усадки на даному етапі нагрівання залежить від наявності в шихті та вмісту TiB_2: введення в склад шихти дибориду титану та збільшення його вмісту (з відповідним зменшенням вмісту гідриду титану) призводить до зменшення лінійної усадки з ~ 5 % для TiH_2 без боридів (рис. 6, а), до $2,3 \div 1,8$ % для сумішей з $10 \div 20$ % TiB_2 (рис. 6, б).

Звертає на себе увагу те, що як для вихідної шихти з чистого гідриду титані, так і з його суміші з TiB_2 найбільш інтенсивна усадка відбувається в інтервалі температур $400 \div 650\ ^0C$, що відповідає температурному інтервалу найбільш інтенсивного дегідрування. В температурному інтервалі $600 \div 850\ ^0C$ інтенсивність усадки суттєво знижується для шихти без боридів (рис. 6, а), або навіть практично припиняється для пресовок з TiB_2 (рис. 6, б).

При температурах, що перевищують $800\ ^0C$, коли дегідрування TiH_2 завершується, дифузійні процеси активуються внаслідок підвищення температури, що прискорює усадку зразків, які не вміщують TiB_2, величина якої досягає при $1200\ ^0C$ близько 10 % (рис. 6, а). Водночас, за наявності у вихідній шихті порошку TiB_2 в температурному діапазоні $800 \div 1000\ ^0C$ усадка матеріалу при підвищенні температури помітно гальмується, а при подальшому нагріванні з 900 - 1000 до $1200\ ^0C$ лінійні розміри пресовки навіть дещо збільшуються (рис. 6, б). Таким чином, лінійна усадка матеріалу з добавками TiB_2 при досягненні температур спікання є значно меншою, ніж для порошку гідриду титану, і не перевищує $1,5 \div 2$ % на відміну від ~ 10 % для гідриду титану без боридів. При цьому, із збільшенням вмісту боридної фази в титановій матриці усадка в процесі спікання зменшується по відношенню до усадки пресовок із порошку гідриду титану.

Відмічений ефект вочевидь може бути обумовлений реалізацією в процесі спікання реакції між частинками дибориду титану та титановою матрицею, в результаті якої вихідні частинки TiB_2 розчиняються в титані, одночасно утворюючи моноборид титану, який випадає в матричній фазі у вигляді голкоподібних включень.

Теоретичний розрахунок показує, що в результаті реакції $TiB_2 + Ti = 2TiB$ об'єм боридної фази повинен зменшуватися на ~ 11 %. Однак, той факт, що об'єм пресовки при 1000 - $1200\ ^0C$ навпаки - збільшується (рис. 6, б), можна пояснити реалізацією ефекту вторинного пороутворення. Оскільки коефіцієнт дифузії Ті в бор мізерно малий порівняно з коефіцієнтом дифузії бору в титан [15], в процесі спікання відбувається практично одностороння дифузія атомів бору в титанову матрицю з утворенням голкоподібних частинок TiB, в той час як потік вакансій дифундує в протилежному напрямку, що і призводить до утворення вторинної пористості (ефект Френкеля).

Водночас, автори роботи [16] вважають, що механізм вторинного пороутворення при спіканні систем $TiB_2 + Ti$ обумовлений переважно ефектом вичерпання ресурсу пластичності в локальних об'ємах титанової матриці на міжфазній границі останньої з боковими поверхнями голкоподібних частинок моноборида титану, довжина яких збільшується з підвищенням температури.

Звертає на себе увагу, що тоді як за даними вказаної роботи [16] при нагріві зразків з порошкових сумішей $TiB_2 + Ti$ з 5 та 10 % (об.) TiB до $\sim 840 \div 910\ ^0C$ та $1185\ ^0C$ для 20 % (об.) TiB відбувається монотонний ріст лінійних розмірів пресовок, то для сумішей з гідридом титану за нашими даними такий характер залежності прослідкується лише до $\sim 400\ ^0C$, а вже при більш високих температурах реалізується хоч і незначна, але – усадка матеріалу. Відмічений ефект може бути обумовлений значною активацією дифузійних процесів при спіканні за рахунок впливу атомарного водню, що виділяється з кристалічної гратки гідриду титану при його дегідруванні за рахунок збільшення щільності дефектів кристалічної решітки внаслідок проходження фазових перетворень на першому етапі спікання під час десорбції водню.

Висновки

1. Дослідження кінетики процесу спікання пресовок з порошкової суміші TiH_2 + 5 % (мас.) TiB_2 показало, що ріст густини пресовок відбувається ще на стадії їх нагрівання в інтервалі температур 400 - $800\ ^0C$, що супроводжується дегідруванням порошку основи. В процесі спікання при $1350\ ^0C$ помітна усадка відбувається найбільш активно протягом перших 1-2 годин ізотермічної витримки, після чого ріст густини поступово уповільнюється при наближенні до її теоретичного значення.

2. Нагрів порошкової суміші TiH_2 - TiB_2 призводить до утворення в титановій матриці голкоподібних частинок моноборида титану. Із збільшенням часу витримці до 20 хв. спікання частинок титану супроводжується збільшенням кількості голок TiB, а при подальшому збільшенні часу ізотермічної витримки кількість голок моноборида титану залишається практично сталою без помітної зміни їх розмірів.

3. Рентгенофазовий аналіз спечених зразків із суміші TiH_2+TiB_2 вказує на наявність у сплаві крім основної матричної фази титану, ліній фази TiB з орторомбічною граткою та присутність слідів сполук титану з бором іншої концентрації (Ti_3B_4 та Ti_2B_5). Вихідні фази TiB_2 на рентгенограмах спечених сплавів не ідентифікуються.

4. Результати дилатометричних досліджень показали, що лінійна усадка матеріалу з добавками TiB_2 при досягненні температур спікання є значно

меншою, ніж для порошку гідриду титану, і не перевищує 1,5 ÷ 2 % на відміну від ~ 10 % для гідриду титану без боридів. Із збільшенням вмісту боридної фази в титановій матриці усадка в процесі спікання зменшується по відношенню до усадки пресовок із порошку гідриду титану.

Івасишин О.М. - професор, доктор технічних наук, академік НАН України, директор ІМФ НАН України;
Баглюк Г.А. – старший науковий співробітник, доктор технічних наук, заступник директора з наукової роботи;
Стасюк О.О. – аспірант;
Саввакін Д.Г. - доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник.

[1] А.А. Ильин, Титановые сплавы. Состав, структура, свойства (ВИЛС – МАТИ, Москва, 2009).
[2] Б.А. Колачев, И.С. Елисеев, А.Г. Братухин, В.Д. Таталаев, Титановые сплавы в конструкциях авиадвигателей и авиационно-космической технике (Изд-во МАИ, Москва, 2001).
[3] Titanium´ 2003: Science and Technology: Proc. of 10th World Conf. On Titanium, (Gamburg, Germany. Vol. 1-5, 2003). P. 3425.
[4] H.W. Wang, J.Q. Qi, C.M. Zou, D.D. Zhu, Z.J. Wei, Materials Science and Engineering 545, 209 (2012).
[5] H.K.S. Rahoma, X.P. Wang, F.T. Kong, Y.Y. Chen, J.C. Han, Materials & Design 87, 488 (2015).
[6] C. Poletti, Composites Science and Technology 68, 2171 (2008).
[7] S. Li, K. Kondoh, H. Imai, B. Chen, L. Jia, J. Umeda, Materials Science and Engineering 628, 75 (2015).
[8] В.Н. Анциферов, Спеченные сплавы на основе титана (Металлургия, Москва, 1984).
[9] M. Sumida, Materials Transactions 46(10), 2135 (2005).
[10] О.М. Ивасишин, Порошковая металлургия 9/10, 63 (1999).
[11] Г.А. Баглюк, А.Г. Богачева, А.А. Мамонова, И.Б. Тихонова, Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля 9(1), 240 (2013).
[12] T. Saito, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society May, 33 (2004).
[13] О.М. Ивасишин, В.Т. Черепин, В.Н. Колесник, Н.М. Гуменяк, Приборы и техника эксперимента 3, 147 (2010).
[14] Z. Fan, Z.X. Guo, B. Cantor, Applied Science and Manufacturing 1, 131 (1997).
[15] H.W. Jeong, S.J. Kim, Y.T. Hyun, Y.T. Lee, Metals and Materials International 8(1), 25 (2002).

O.M. Ivasishin, G.A. Bagliuk[1], O.O. Stasiuk[1], D.G. Savvakin

The Peculiarities of Structure Formation Upon Sintering of TiH_2+TiB_2 Powder Blends

Institute for Metal. GV Kurdyumov NAS of Ukraine, Academician Vernadsky Boulevard, 36, Kyiv, 03142 Ukraine, ivas@imp.kiev.ua;
[1]Institute of Materials Science I.M.Frantsevych NAS of Ukraine st. Krzhizhanovskogo 3, Kyiv-142, Ukraine, olek.stasiuk@gmail.com

The investigation results on peculiarities of phase and structure formation as well as sintering kinetic of compacted TiH_2 - TiB_2 powder blends. It was shown, the most intensive shrinkage upon heating took place within temperature range of TiH_2 dehydrogenation (400 ÷ 650 ^{0}C). Heating of powder blend up to sintering temperature (1350 ^{0}C) resulted in formation of acicular TiB particles in titanium matrix, the amount of particles is increased with increase in exposure to 20 min. The longer duration of isothermal exposure did not lead to increase in amount and size growing of TiB particles. X-ray analysis of sintered TiH_2+TiB_2 powder blend demonstrated the presence of titanium matrix phase, orthorhombic TiB phase, and traces of Ti-B compounds of different concentrations (Ti_3B_4 and Ti_2B_5). The dilatometric investigations proved that addition of boride compounds and increase in boride content in powder blend led to decrease in shrinkage upon sintering as compared to shrinkage of single TiH_2 powder compacts.

Key words: titanium, boride, hydride, sintering, structure, powder, dehydrogenation, metal matrix composite, powder blend.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 21-28
DOI: 10.15330/pcss.18.1.21-28

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 21-28

PACS codes: 61.82.Fk; 64.60.Qb; 81.15.Cd; 81.70.Jb

ISSN 1729-4428

Д.М. Заячук[1], В.Є. Слинько[2], А. Чік[3]

Формування фази розпорошення кристалів PbTe плазмою іонів Ar^+ і переосадження розпорошених елементів в умовах вторинної нейтральної масспектрометрії

[1]*Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, e-mail:zayachuk@polynet.lviv.ua*
[2]*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Чернівецьке відділення, Чернівці, Україна, slynko_vasily@yahoo.com*
[3]*Інститут ядерних досліджень, Угорська Академія Наук (ATOMKI), Дебрецен, Угорщина, csik.attila@atomki.mta.hu*

Досліджено формування фази розпорошення та переосадження розпорошених Pb і Te при опроміненні іонами Ar^+ в умовах вторинної нейтральної масспектрометрії бічних поверхонь кристалів PbTe, вирощених з розплаву методом Бріджмена. Наведено експериментальні докази взаємного впливу один на одного цих процесів підчас профілювання вглиб кристалів PbTe. Розпорошення кристалічної поверхні PbTe формує сильно пересичену фазу розпорошених Pb і Te. Переосадження розпорошених атомів Pb і Te на поверхню кристалу PbTe, що розпорошується, веде до коливань у часі швидкості розпорошення кристалу, а також змін середніх інтенсивностей розпорошення Pb і Te. Обговорена можлива роль докритичних зародків переосаджуваної фази і її поверхневих структур посткритичних розмірів у формуванні особливостей розпорошення кристалів PbTe. Зроблено висновок, що формування і повторне розпорошення докритичних зародків переосаджуваної фази веде до коливань в часі виходів розпорошення Pb і Te. Ріст і повторне розпорошення переосаджених поверхневих структур посткритичних розмірів спричиняє зміни середніх значень виходів розпорошення Pb і Te з часом.

Ключові слова:розпорошення,переосадження,зародкоутворення,напівпровідникові сполуки свинцю.

Стаття поступила до редакції 13.12.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Іонне розпорошення різних матеріалів широко використовується для вирощування тонких шарів і самоорганізованих наноструктур на різноманітних підкладках [1-3]. Воно також ефективно використовується у вторинній нейтральний масспектрометрії (ВНМС) для аналізу складу і профілювання вглиб багатокомпонентних твердих тіл [4-6]. Висока (аж до мільйонної долі) чутливість методу ВНМС робить його придатним для успішного аналізу твердих поверхонь і тонких плівок та елементної характеризації різного роду зразків [7-11].

Однією з передумов успішного застосування ВНМС для правильного кількісного аналізу складу є плоский характер поверхні, що розпорошується. Проте, для багатьох практичних цілей ця вимога не може бути виконана апріорі. Зокрема, така ситуація виникає при боковому профілюванні кристалічних зливків, що мають конічно-циліндричну форму. Необхідність таких досліджень виникає, перш за все, при вивченні розподілу легуючих домішок в поверхневих шарах кристалів, вирощених з легованих розплавів [12].

Недавно, вивчаючи процеси профілювання вглиб кристалів PbTe, ми виявили вкрай нетривіальні особливості їх розпорошення. Найбільш вражаючим з них є аперіодичні осциляції виходів розпорошення Pb і Te; гігантське преференційне розпорошення Te, що сягає більше двох порядків величини на початку процесу розпорошення; значне перевищення інтегрального виходу розпорошення Te над таким для Pb при тривалому розпорошенні аргоновою плазмою низької енергії 50 - 160 еВ. Коротко про ці результати ми повідомили в роботі [13]. У даній роботі ми подаємо розширену картину цих нетривіальних явищ розпорошення з акцентом на їх взаємозв'язок з процесами повторного осадження розпорошених атомів Pb і Te на поверхню кристалу PbTe, що розпорошується пучками Ar^+ плазми в умовах ВНМС. Для вивчення стану розпорошених поверхонь кристалів PbTe використовувалася сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ).

Результати аналізу, проведеного методами ВНМС і СЕМ, доповнені даними енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС).

I. Експеримент

Кристалічний зливок PbTe, що використовувався для дослідження, був вирощений методом Бріджмена з розплаву вихідних компонентів високої степені чистоти. Розпорошенню піддавалася його бокова поверхня. Експерименти розпорошення проводили з використанням системі ВНМС типу INA-X виробництва SPECS GmbH, Берлін. Морфологію поверхні зразків після іонного розпорошення аналізували за допомогою СЕМ Hitachi S-4300 CFE. Склад різних поверхонь зразків аналізувався методом ЕДРС. Експериментальні умови були такими ж, як це описано детально в [14].

II. Результати

Щоб отримати загальну картину преференційного і осцилюючого розпорошення кристалів PbTe, розглянемо перш за все початкову стадію процесів розпорошення за різних його умов. На прикладі двох зразків, розпорошених Ar^+ плазмою з енергією пучків 50 і 350 еВ, ці стадії процесу показано на Рис. 1.

Наведені дані наочно ілюструють преференційний і осцилюючий характер розпорошення кристалічних поверхонь PbTe. Крім того, вони показують, що ступінь преференційності сильно залежить від енергії іонів, що розпорошують поверхню. За найменшої енергії в 50 еВ у розпорошеній фазі повністю домінує Te (рис. 1, *a*). При цьому протягом перших семи секунд розпорошення інший компонент кристалів PbTe Pb взагалі не проявлявся у розпорошеній фазі. Звичайно, перші кілька секунд після початку розпорошення плазма ще не стабілізувалася, але умови для розпорошення як Te, так і Pb були однаковими. До того ж, аналогічний стан речей спостерігався і на більш пізніх стадіях розпорошення плазмою Ar^+ мінімальної енергії 50 еВ, коли Pb час від часу не виявлявся у розпорошеній фазі протягом досить тривалих проміжків часу, аж до 5-6 секунд. У той же час атоми Te завжди були присутні у розпорошеній фазі. Ці особливості розпорошення кристалів PbTe за найменшої енергії розпорошення чітко видно з

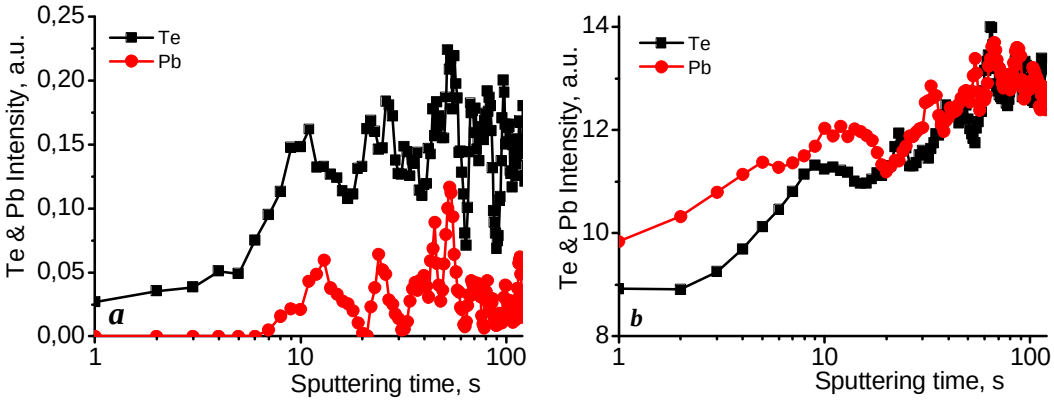


Рис. 1. Залежності інтенсивності розпорошення Te і Pb від часу при розпорошенні протягом початкових 100 с пучками Ar^+ з енергією 50 (*a*) і 350 еВ (*b*) бічної поверхні кристалу PbTe, вирощеного з розплаву методом Бріджмена.

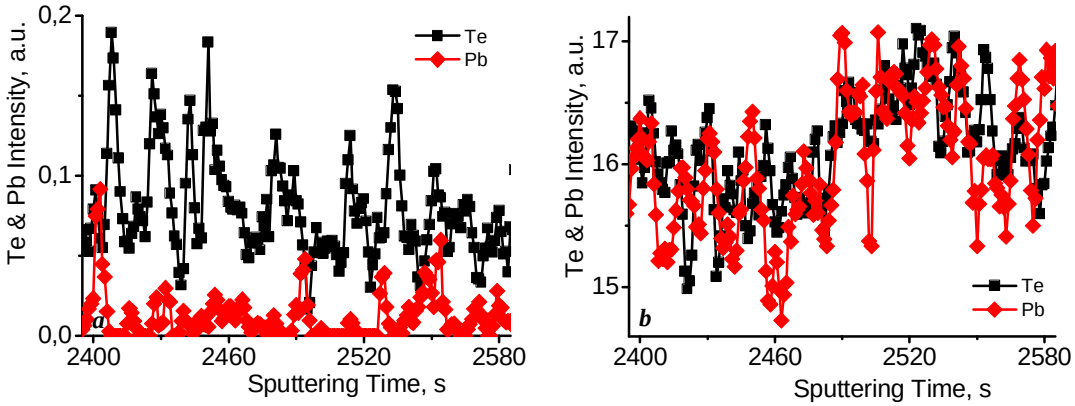


Рис. 2. Залежності інтенсивностей розпорошення Te і Pb від часу для тих же кристалічних поверхонь PbTe, що і на рис. 1, за енергій пучків Ar^+ 50 (*a*) і 350 еВ (*b*).

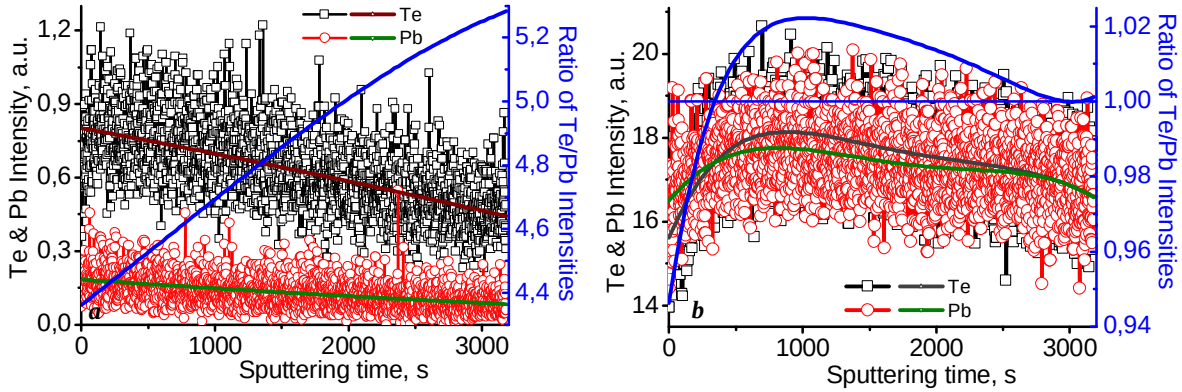


Рис. 3. Залежності інтенсивностей розпорошення Te і Pb і відношення їх усереднених значень від часу розпорошення кристалу PbTe пучками Ar^+ з енергією 80 (*a*) і 550 еВ (*b*). Значки - експериментальні дані; суцільні лінії – усереднені криві. Сині лінії показують відношення інятенсивностей розпорошення Te і Pb.

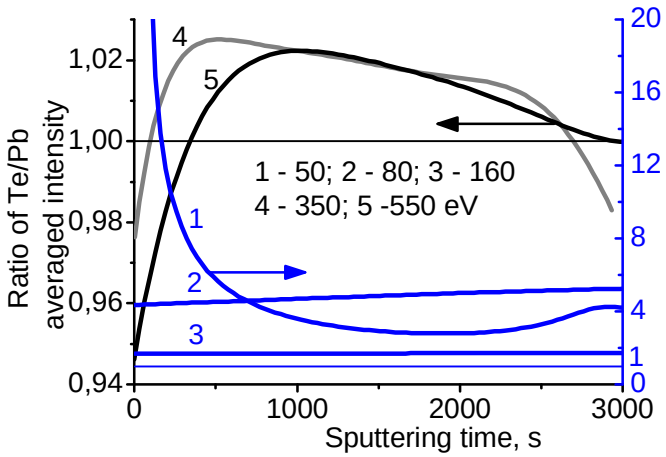


Рис. 4. Залежність відношення усереднених інтенсивностей розпорошення Te і Pb від часу розпорошення на різних енергіях.

даних, наведених на рис. 2, *a*.

При енергії розпорошення 350 еВ спостерігалася абсолютно протилежна картина. На початку процесу розпорошення вже Pb явно домінує в розпорошеній фазі (рис. 1, *b*). На заключних етапах розпорошення кристалу PbTe інтенсивності сигналівPb і Te в розпорошеній фазі близькі одна до одної (рис. 2, *b*).

Більш наглядно специфічні особливості преференційного розпорошення кристалів PbTe можуть бути отримані шляхом усереднення експериментальних даних. Приклади такого усереднення для двох із досліджених зразків, розпорошених іонними пучками Ar^+ з енергією 80 і 550 еВ, наведені на рис. 3. На рис. 4 показано зміну усереднених значень ступеня преференційного розпорошення індивідуальних атомів Te і Pb при тривалому розпорошенні кристалічних поверхонь PbTe іонними пучками Ar^+ різної енергії.

Формування розпорошеної фази Pb і Te при розпорошенні кристалічного PbTe плазмою Ar^+ супроводжується значними змінами стану поверхні кристала, що зазнає розпорошення. Як ми показали недавно [13, 14], поверхня, що розпорошується, покривається масивом поверхневих структур, густина і середні розміри яких сильно залежать від енергії розпорошення. Чим менша енергія розпорошення, тим більша густина переосаджених поверхневих структур і менші їх середні розміри.

Для того, щоб перевірити вплив тривалості розпорошення на стан поверхні кристалів PbTe, одні і ті ж самі кристалічні поверхні були розпорошені тричі підряд. Тривалість першого етапу іонного розпорошення становила 5 хвилин; тривалість кожного з двох наступних етапів розпорошення становила 10 хвилин. Для прив'язки з кожним наступним розпорошенням маску Та, крізь отвір в якій велося опромінення, зміщали на невелику відстань. Експериментальні результати представлені на рис. 5. Хрестиками позначено "реперні точки" на поверхні.

Час розпорошення, як і його енергія, впливає на параметри переосаджених структур. Чим він довший, тим більші середні розміри структур, що формуються на поверхні, яка зазнає розпорошення, і нижча їх поверхнева густина.

Розглянемо збільшені фрагменти поверхні, однократно і двічі розпорошеної протягом 10 хвилин (рис. 6).

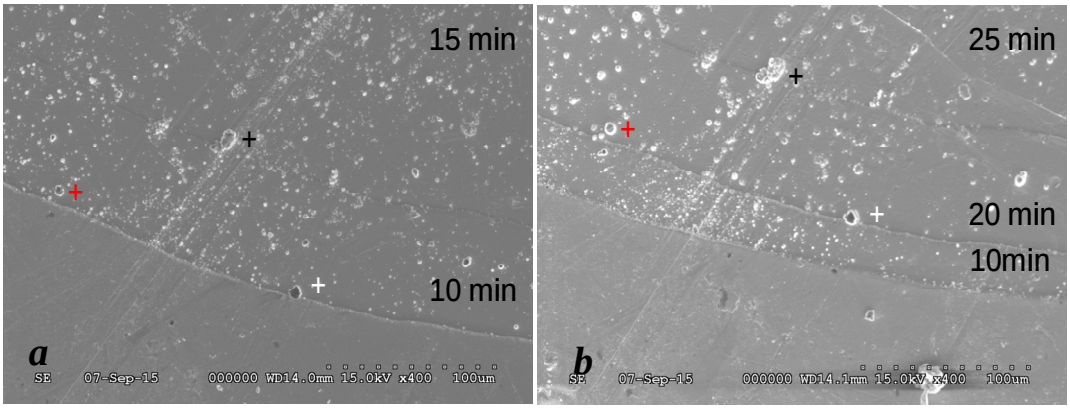


Рис. 5. СЕМ зображення приблизно одного і того ж фрагменту поверхні кристалу PbTe після двох (*a*) і трьох (*b*) послідовних розпорошень Ar плазмою з енергією іонів 350 еВ. Час розпорошення різних ділянок поверхні вказаний на рисунку.

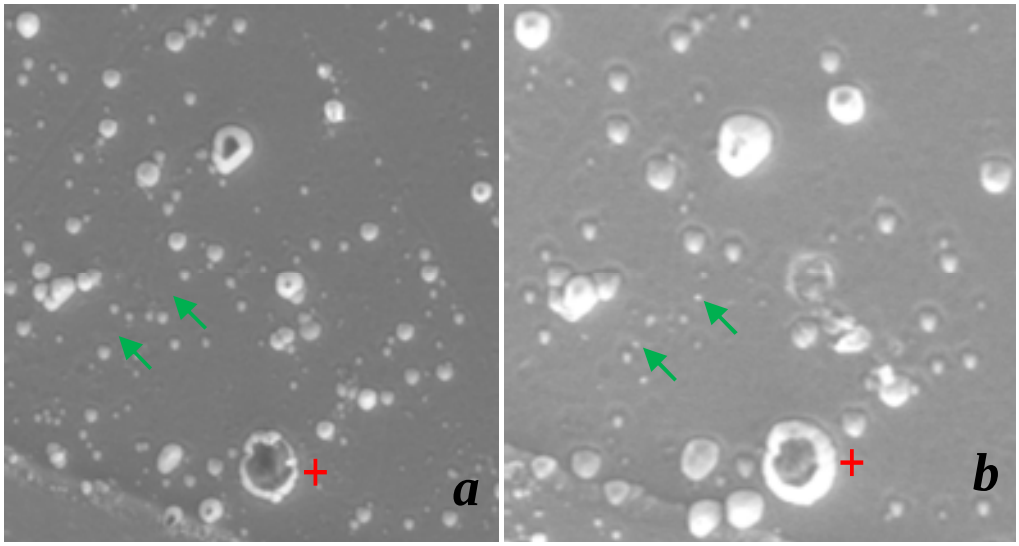


Рис. 6. Збільшені фрагменти однієї і тієї ж частини поверхні, показаної на рис. 5 (область червоного хрестика), після її розпорошення протягом 10 (*a*) і 10+10 (*b*) хвилин. Збільшення обох фрагментів однакове.

Порівнюючи в деталях СЕМ зображення, представлені на рис. 6, *a* і рис. 6, *b*, бачимо, що велика кількість дрібних структур, сформованих на поверхні протягом перших 10 хвилин розпорошення, зникла при повторному її розпорошенні. Поряд зі зникненням раніше сформованих структур підчас другої стадії розпорошення на досліджуваній ділянці поверхні сформувалися нові структури (дві, які вдалося чітко ідентифікувати, відзначено стрілками на рис. 6). Це вказує на те, що процеси конденсації розпорошених елементів і утворення зародків нової фази на поверхні PbTe, що розпорошується, є неперервними, але тривале розпорошення поверхні кристалу PbTe погіршує умови для зародкоутворення.

Для того, щоб прояснити це питання, ми провели розпорошення протягом тривалого часу двох сусідніх ділянок поверхні кристалу, що частково перекривалися. Результати експерименту представлені на рис. 7. Сегмент (*a*) поверхні був розпорошений першим, сегмент (*b*) розпорошувався наступним. Область перекриття цих сегментів, розпорошена двічі внаслідок їх перекриття – фрагмент поверхні(*c*).

Два абсолютно різні результати були отримані. На вихідній поверхні кристалу в області обох сегментів (*a*) і (*b*) сформувалися дуже багаті і практично однакові масиви поверхневих структур. Водночас в області перекриття цих сегментів (фрагмент (*c*)) при розпорошенні попередньо модифікованої аргоновою плазмою ділянки кристалу ми спостерігали тільки ямкову структуру поверхні, по суті вільну від переосаджених поверхневих формувань. Таким чином, не зважаючи на те, що умови розпорошення всього сегменту (*b*) одні і ті ж, результат повторного осадження розпорошених атомів абсолютно різний в залежності від вихідної поверхні PbTe, що розпорошується. Вихідна бокова поверхня кристалу PbTe забезпечує ефективні умови для зародження переосаджуваних поверхневих структур. Поверхня кристалу, попередньо модифікована плазмою Ar^+, значною мірою втрачає ці властивості.

Для порівняння складів кристалічної поверхні, що розпорошується, і переосаджених на неї поверхневих структур ми провели ЕДРС аналіз

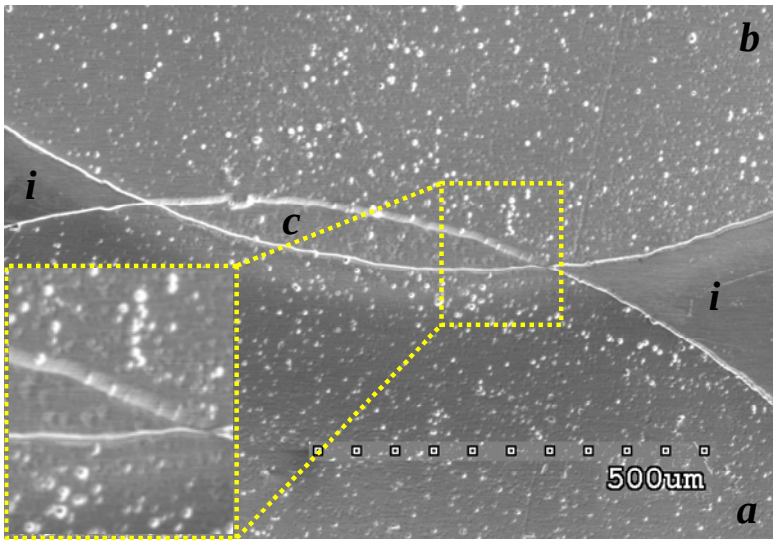


Рис. 7. СЕМ зображення бічної поверхні кристалу PbTe після розпорошення її сегментів (*a*)(розпорошений першим) і (*b*) (розпорошений другим) Ar плазмою з енергією іонів 350 еВ протягом 50 хвилин кожен: (*i*) – не розпорошена вихідна поверхня, (*a*) і (*b*) – сегменти однократно розпорошеної поверхні, (*c*) – двічі розпорошена внаслідок перекриття сегментів (*a*) і (*b*) ділянка. Вставка: збільшене зображення розпорошених сегментів в області перекриття.

зразка, підданого розпорошенню протягом 50 хвилин Ar плазмою з енергією 50 еВ. Були досліджені десять статистично випадкових точок не розпорошеної і розпорошеної поверхонь, та десять переосаджених пірамідальних поверхневих структур. У межах точності методу не розпорошена поверхня була стехіометричною. Склад розпорошеної поверхні, усереднений за результатами десяти вимірювань, виявився дещо збагачений свинцем, а саме $Pb_{0.517}Te_{0.483}$. Такий результат був очікуваний, враховуючи сильне збагачення Te розпорошеної фази PbTe [13]. Склад домінуючих пірамідальних структур займав проміжне положення між складами не розпорошених і розпорошених поверхонь – його середнє значення було $Pb_{0.508}Te_{0.492}$.

III. Обговорення

Як випливає з наведених вище експериментальних даних, під час профілювання вглиб бічної поверхні кристалів PbTe, вирощених з розплаву методом Бріджмена, поверхня кристалу одночасно є мішенню для розпорошення і ефективною підкладкою для переосадження розпорошених елементів. Таким чином, можна з упевненістю стверджувати, що розпорошена фаза кристалів PbTe і вихід розпорошення Pb і Te, що аналізується у вимірах ВНМС, формуються як результат суперпозиції двох одночасних процесів – розпорошення кристалу PbTe плазмою Ar^+ і осадження розпорошених елементів на поверхню, що розпорошується.

Відповідно до лінійної теорії каскадних зіткнень Зігмунда [15, 16], вихід розпорошення Y будь-якого елемента, що розпорошується, пропорційний до його поверхневої концентрації C_S та залежить від маси елемента M і поверхневої енергії зв'язку U:

$$Y \sim C^S / M^{2m} U^{1-2m}, \quad (1)$$

де m – показник степені залежності поперечного перерізу пружного розсіювання від енергії.

Розпорошення кристалів PbTe є преференційним. Преференційне розпорошення змінює поверхневі концентрації всіх компонентів кристалу. Воно збіднює поверхню, що зазнає розпорошення, на елементи з високим виходом розпорошення, і збагачує її елементами з низьким виходом. В результаті виходи розпорошення Pb і Te в процесі профілювання кристалу PbTe вглиб змінюються з часом. Якщо розпорошення кристалу є єдиним процесом формування його розпорошеної фази, ці зміни мають бути монотонними [17].

Ситуація може різко змінитися, якщо ми розглянемо переосадження розпорошених елементів на поверхню кристалу, що розпорошується. Є три фізичні процеси, необхідні для осадження атомів на підкладку, але які, як ми вважаємо, відіграють абсолютно різну роль у процесі нетипового розпорошення поверхні кристалів PbTe в умовах ВНМС – адсорбція атомів, утворення докритичних зародків переосаджуваної фази і формування переосаджених поверхневих структур посткритичних розмірів.

Осадження атомів на підкладку починається з їх адсорбції, першим етапом якої є фізична адсорбція. На стадії фізичної адсорбції адсорбовані атоми не утворюють хімічних зв'язків. Таким чином, їх поверхнева енергія зв'язку U_{ads} повинна бути значно меншою, ніж поверхнева енергія зв'язку власних атомів кристалу U. Це означає, що заново адсорбовані атоми будуть перерозпорошуватися з високою швидкістю і їх час життя в умовах неперервного бомбардування іонами Ar^+ буде набагато меншим, ніж час накопичення сигналу в умовах ВНМС. Таким чином, якщо всі адсорбовані

атоми вибиваються знову, наявність адсорбції практично не впливатиме на результат вимірювання.

Зовсім інша справа, якщо якась частина переосаджених і адсорбованих атомів утримується на поверхні, що розпорошується, протягом деякого часу. Це можливо, якщо адсорбовані атоми мають достатньо часу для формування зародків нової фази завдяки поверхневій дифузії.

На першому етапі зародкоутворення на поверхні підкладки формуються докритичні зародки [18]. Як ми бачили вище, склад переважаючих поверхневих структур, сформованих на поверхні кристалу PbTe, що розпорошується, близький до стехіометричного. Розумно припустити, що також близькими до стехіометричного PbTe повинні бути і докритичні зародки. Формування стехіометричних докритичних зародків на поверхні, збагаченій одним з власних компонентів, буде змінювати склад цієї поверхні в напрямку до її початкового стану. Преференційне перерозпорошення заново сформованих структур повторно веде до збагачення загальної поверхні кристала. Формування наступних стехіометричних докритичних зародків знову знижує ступінь її збагачення, і так далі. Таким чином, у зв'язку з формуванням докритичних зародків і їх перерозпорошенням склад поверхні кристалу PbTe, що розпорошується, буде безперервно і випадковим чином коливатися. Відповідно до (1), виходи розпорошення Pb і Te також мають аперіодично коливатися, що й спостерігалося на експерименті.

Перерозпорошення докритичних зародків повинно бути досить швидким процесом. Тому логічно очікувати, що чим вищою буде енергія іонів Ar^+, які розпорошують поверхню, тим більшою буде також і швидкість перерозпорошення докритичних зародків. Висока швидкість розпорошення веде до високого ступеня пересичення розпорошеної фази. Чим вище ступінь пересичення розпорошеної фази Pb і Te, чим вище швидкість переосадження розпорошених елементів. Таким чином, ми можемо очікувати збільшення середньої частоти коливань розпорошення Pb і Te, коли енергія розпорошення кристалу PbTe збільшується, що ми і спостерігали раніше [13].

На додачу до змін поверхневих концентрацій Pb і Te є ще одна причина, чому формування докритичних зародків веде до коливань розпорошеної фази кристалів PbTe. Для формування близького до стехіометричного зародку на поверхні, що розпорошується, атоми Pb і Te повинні бути вилучені з розпорошеної фази PbTe і переосаджені на поверхню приблизно у рівних кількостях. Це змінить склад нестехіометричного залишку розпорошеної фази, яка аналізується в ВНМС. Ці додаткові зміни проявлятимуть себе тим сильніше, чим менша інтенсивність сигналів розпорошених Pb і Te, тобто чим менша енергія розпорошення. Очевидно, це є причиною того, чому відносні зміни інтенсивностей сигналів Pb і Te зростають, коли енергія розпорошення поверхні кристалу PbTe зменшується [13]. Це може також може пояснити, чому під час розпорошення кристалів PbTe при мінімальній енергії іонів 50 еВ, коли інтенсивності сигналів Pb і Te є досить малими, а ступінь преференційного розпорошення Te перевищує два порядки, Pb час від часу не спостерігається у розпорошеній фазі протягом досить тривалих проміжків часу (рис. 2, *а*).

На подальших етапах зародкоутворення і росту зародків, коли потенціальний бар'єр формування критичного зародку подолано, докритичні зародки перетворюються у посткритичні. Це стійкі формування, здатні розростатися [18].

Для того, щоб сформувати стабільні переосаджені структури на поверхні кристалу, що розпорошується, деяка кількість розпорошених атомів повинна покинути розпорошену фазу. Це знизить вихід розпорошення поверхні у порівнянні з таким за відсутності переосадження. Повторне розпорошення деякої частини переосаджених структур буде виступати як компенсуючий фактор. Поєднання цих двох процесів визначатиме зміни середньої інтенсивності сигналів розпорошених елементів. У загальному випадку втрати розпорошеної фази внаслідок утворення стабільних поверхневих структур і її поповнення за рахунок перерозпорошення цих структур не будуть рівними між собою. Співвідношення між ними буде визначати напрям зміни середньої інтенсивності розпорошення елементів з часом.

Виходячи з цих положень, розглянемо зміни середніх виходів розпорошення Pb і Te при розпорошенні поверхні кристалу PbTe [13].

Для того, щоб середні інтенсивності розпорошення Pb і Te зменшувалися з часом, втрати розпорошеної фази внаслідок розростання великих переосаджених структур посткритичних розмірів на даній стадії розпорошення повинні переважити надходження від перерозпорошення поверхневих структур, переосаджених на попередньому етапі. Така ситуація виникає, коли енергія розпорошення досить мала – порядку 160 еВ і менше. В іншому випадку середні інтенсивності розпорошення Pb і Te будуть збільшуватися з часом, що ми спостерігаємо, якщо енергія розпорошення порядку 350 еВ і вище [13].

Ми також вважаємо, що формування і ріст посткритичних структур на поверхні кристалу PbTe, що розпорошується, є відповідальними за значне відхилення відношення інтегральних виходів Te/Pb від одиниці при великих часах і низьких енергіях розпорошення порядку 160 еВ і менше (криві 1-3, рис. 4). Ці процеси постійно зміщають склад поверхні, збагаченої преференційним розпорошенням, від того, яке забезпечує співвідношення між виходами розпорошення компонентів, що дорівнюють відношенню їх об'ємних концентрацій, тобто одиниці у випадку кристалу PbTe.

Висновки

В умовах ВНМС в процесі профілювання вглиб бічних поверхонь кристалів PbTe, вирощених з розплаву методом Бріджмена, поверхня кристалу є одночасно як мішенню для розпорошення, так

ефективною підкладкою для переосадження розпорошених елементів. Внаслідок цього розпорошена фаза кристалів PbTe і вихід розпорошення Pb і Te, які аналізуються при вимірюваннях методом ВНМС, є результатом суперпозиції двох одночасних процесів – розпорошення кристалу PbTe плазмою Ar^+ і переосадження розпорошених елементів на поверхню, що розпорошується. Вихідна поверхня кристалів PbTe забезпечує ефективні умови для зародження нової фази переосаджуваних поверхневих структур. На поверхні кристалу PbTe, попередньо модифікованій плазмою Ar^+, імовірність переосадження розпорошених елементів набагато нижча.

Нетипове розпорошення кристалів PbTe іонами Ar^+ і процеси переосадження розпорошених Pb і Te на поверхню, що розпорошується, тісно зв'язані між собою. Осциляції виходів розпорошення Pb і Te ми пояснюємо формуванням докритичних зародків переосаджуваної фази на поверхні, що розпорошується, і їх перерозпорошенням. Зміни середніх значень виходів розпорошення Pb і Te можна пояснити ростом і перерозпорошенням переосаджених поверхневих структур посткритичних розмірів.

Заячук Д.М.- професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій;
Слинько В.Є.- кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Чік А. - доктор філософії, старший науковий співробітник.

[1] A.R. González-Elipe, F. Yubero and J.M. Sanz: Low Energy Ion Assisted Film Growth (Imperial Collage Press, London, 2003).
[2] O. Auciello,J. Engemann, Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices(Springer Science & Business Media,2012).
[3] Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering: Fundamentals and Applications, Ed. by Tapobrata Som, Dinakar Kanjilal (Pan Stanford Publishing, 2013).
[4] H. Oechsner, Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS) and Its Application to Depth Profile and Interface Analysis. In: Thin Film and Depth Profile Analysis, Ed. by Oechsner H, Springer-Verlag, 1984, p. 63-86.
[5] H. Oechsner, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 33,918(1988).
[6] I.V. Veryovkin, W.F. Calaway, J.F. Moore, M.J. Pellin, J.W. Lewellen, Y.Li, S.V. Milton, B.V. King, M. Petravic, Applied Surface Science 231-232, 962(2004).
[7] T. Albers, M. Neumann, D. Lipinsky, A. Benninghoven, Applies Surface Science 70-71,49(1993).
[8] T.A. Dang, T.A. Frist, Surface and Coatings Technology 106,60(1998).
[9] G.L. Katona, Z. Berényi, L. Péter, K. Vad,Vacuum 82/2,270(2007).
[10] T. Schneider, M. Sommer, J. Goschnick, Applied Surface Science 252/1 257(2005).
[11] Vasile-Dan Hodoroaba, Wolfgang E.S Unger, Holger Jenett, Volker Hoffmann, Birgit Hagenhoff, Sven Kayser, Klaus Wetzig, Applied Surface Science 179/1-4,30(2001).
[12] D.M.Zayachuk,O.S.Ilyina, A.V.Pashuk, V.I.Mikityuk, V.V.Shlemkevych, A.Csik, and D.Kaczorowski, J Cryst Growth 376,28(2013).
[13] D.M. Zayachuk, E.I. Slynko, V.E. Slynko, and A. Csik, Materials Letters173,167(2016).
[14] D.M. Zayachuk, V.E. Slynko, and A. Csik, Physics and Chemistry of Solid State 17,336(2016).
[15] P. Sigmund, Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, Phys. Rev. 184,383(1969).
[16] P.Sigmund, Elements of Sputtering Theory. In: Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering. T. Som, D. Kanjilal (Pan Stanford Publishing, 2013).
[17] L.C.Feldman, J.W.Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis (North-Holland, 1986).
[18] Handbook of Thin Film Technology, Ed. by L.I. Maissel and R. Glang, V. 2 (McCraw Hill Hook Company, 1970).

D.M. Zayachuk[1], V.E. Slynko[2], and A. Csik[3]

Formation of the Sputtered Phase of PbTe Crystals by Ar^+ Plasma and Re-deposition of the Sputtered Species at Secondary Neutral Mass Spectrometry Conditions

[1]*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*
[2]*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NASU, Chernivtsy branch, Chernivtsy, Ukraine*
[3]*Institute for Nuclear Research, Hungarian Academy of Sciences (ATOMKI), Debrecen, Hungary*

Formation of the Pb and Te sputtered phase under exposure of the lateral surface of PbTe crystals grown from melt by the Bridgman method by Ar^+ plasma at Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS) conditions and re-deposition of the sputtered species on the sputtering crystal surface are investigated. Experimental evidence of mutual influence of the sputtering and re-deposition processes on each other during prolonged depth profiling of PbTe crystals is presented. Sputtering of the PbTe crystal surface forms the strongly supersaturated sputtered phase of Pb and Te. Re-deposition of the Pb and Te sputtered atoms on the crystal surface results in oscillations of sputtering rate of PbTe crystal and changes of average intensity of Pb and Te sputtering over sputtering time. A possible role of both the sub-critical nuclei of newly re-deposited phase and the re-deposited surface structures of post-critical sizes in generation of the features of PbTe crystal sputtering is discussed. It is concluded that formation and re-sputtering of the sub-critical nuclei of re-deposited phase leads to the oscillations of sputter yields of Pb and Te. Growth and re-sputtering of the re-deposited surface structures of post-critical sizes lead to changes of average values of Pb and Te sputter yields.

Keywords:sputtering; re-deposition; nucleation; semiconducting lead compounds.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 29-33
DOI: 10.15330/pcss.18.1.29-33

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 29-33

УДК 538.975

ISSN 1729-4428

Є.С. Никонюк[1], П.М. Фочук[2], С.В. Солодін[2], М.О. Ковалець[1], З.І. Захарук[2], О.Е. Панчук[2]

Електрична нестабільність кристалів CdTe:Si

[1]Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33000, Україна

[2]Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна, e-mail: serhii.solodin@gmail.com

У роботі наведені результати досліджень температурних залежностей електропровідності та постійної Холла у кристалах CdTe, легованих кремнієм (концентрація домішки у розплаві була 10^{18} - 10^{19} $см^{-3}$). Проведена класифікація досліджуваних зразків і умов, при яких можуть реалізуватися конкретні домішкові стани. Знайдено відмінність між трьома групами кристалів CdTe:Si: (1) - низькоомні кристалу р-типу з мілкими акцепторами, у яких домішка Si локалізована головним чином у великих вкрапленнях; (2) - напівізолюючі кристали з глибокими акцепторами і преципітатами Si субмікронного розміру, які є джерелом міжвузлових мілких донорів Si_i; (3) - низькоомні кристали, у яких n-тип провідності забезпечується мілкими донорами Si_i (і/або) Si_{Cd}. Таким чином, кремній відповідальний за n-тип провідності легованих кристалів, якщо він впроваджений як донор Si_i, і забезпечує напівізолюючий стан шляхом формування глибоких акцепторних комплексів $(Si_{Cd}^{-}V_{Cd}^{2-})^{-}$ з енергетичним рівнем (E_v + 0,65 еВ). Субмікронні преципітати кремнію, що мають тенденцію до розчинення при відносно низьких температурах, можуть діяти як електрично активні центри.

Ключові слова: телурид кадмію, силіцій, легування, електричні властивості, домішка, преципітати

Стаття поступила до редакції 13.12.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

У кристалах CdTe, вирощених з розплаву у кварцових контейнерах, дуже ймовірне забруднення домішкою кремнію. Її вміст, інколи, досягає 10^{18}-10^{19} $ат/см^3$, який є достатньо високим у порівнянні з іншими неконтрольованими домішками [1-3]. Проте, однозначні висновки щодо електричної активності цієї домішки в CdTe відсутні. Зокрема, у [4] не спостерігалося суттєвих відмінностей у електричних властивостях кристалів CdTe:Si та кристалів нелегованого CdTe, вирощеного в подібних умовах. У той же час, слід звернути увагу на високий вихід матеріалу з n-типом провідності, який нехарактерний для нелегованих кристалів. Відмітимо, що спектри фотолюмінесценції [4] та катодолюмінісценції [5] для нелегованих і легованих кремнієм кристалів суттєво відрізнялися для зразків взятих з різних частин монокристалу. Деяка інформація про властивості кристалів CdTe:Si опублікована у [6-7], але результати не збігаються з даними попередніх робіт. Така розбіжність в результатах потребує подальших досліджень кристалів CdTe:Si.

I. Експериментальна частина

Кристали CdTe, леговані Si (концентрація домішки у розплаві C_o=10^{18}÷ $10^{19}$$см^{-3}$), були вирощені у графітованих кварцових ампулах вертикальним методом Бріджмена.

Температурні залежності коефіцієнта Холла R_H, питомої електропровідності σ, концентрації $n = 1/eR_H$ та рухливості μ носіїв заряду досліджувалися у зразках, виготовлених з різних частин злитків CdTe:Si. Положення зразка в злитку визначалося величиною g = x/L, де x – аксіальна координата, L – довжина злитку) Низькотемпературні вимірювання (НТВ) виконувалися при температурах T = 77÷420 K, а високотемпературні (ВТВ) – при T = 520÷1250 K в умовах насиченого тиску пари Cd у двозонній печі [8]. Фотозбудження зразків забезпечувалось монохроматором ИКС-12.

Дослідження вкраплень сторонньої фази проводили на мікроскопі Leitz, оснащеному ІЧ-камерою Pixelink PL-A741.

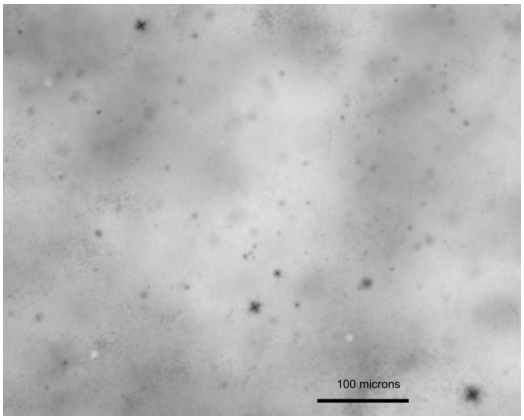


Рис. 1. ІЧ-фотографія вкраплень сторонньої фази у кристалах CdTe:Si,

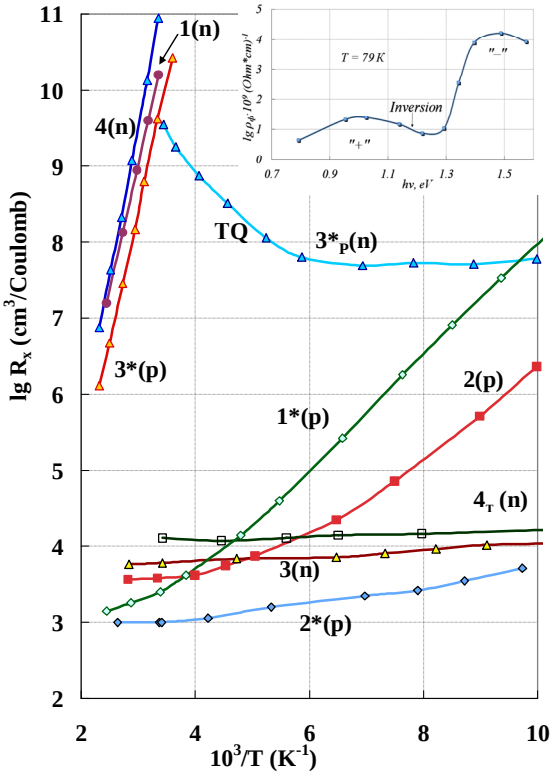


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнта Холла зразків CdTe:Si з різною концентрацією домішки Si в розплаві (C_o), виготовлених з різних частин злитку(g = x/L, де x – аксіальна координата, L – довжина злитку): 1 - $C_o = 10^{18}$ см$^{-3}$; g=0,11; 1* - $C_o = 10^{18}$ см$^{-3}$; g = 0,93; 2 - $C_o = 2*10^{18}$ см$^{-3}$; g = 0,13; 2* - $C_o = 2*10^{18}$ см$^{-3}$; g = 0,5; 3 - $C_o = 3*10^{18}$ см$^{-3}$; g = 0,2; 3* - $C_o = 3*10^{18}$ см$^{-3}$; g = 0,6; 3*$_p$- з власним фотозбудженням; 4 - $C_o = 10^{19}$ см$^{-3}$; g = 0,3; 4$_T$ – цей зразок після КТО. На вставці: спектральна залежність фотопровідності зразка 3* при 79 К. Поряд з номером зразків зазначений їх тип провідності.

II. Результати та обговорення

За результатами НТВ (рис. 2) всі досліджувані зразки можна розділити на три групи:

1 – низькоомні зразки p-типу провідності (криві 1*, 2, 2* на рис. 2), у яких провідність визначається акцепторами A1 (E_V + 0.05 еВ) або A2 (E_V+ 0,12÷0,14 еВ);

2 – високоомні зразки p- чи n-типу провідності (криві 1, 3*, 4), провідність яких визначається акцепторами A (E_V+0.65 еВ) чи донорами D (E_C- 0,6 ÷ 0,7 еВ);

3 –низькоомні зразки n-типу провідності (криві 3, 4$_r$*) з донорами D1 (E_C-0,01 еВ).

Рухливість носіїв (рис. 3) у зразках першої і третьої груп контролюється традиційними механізмами розсіювання: на оптичних коливання гратки та на іонізованих домішках. У той же час у зразках групи 2 (криві 1, 3*, 4) залежність рухливості від температури має експоненційний характер, що характерно для кристалів з дрейфовими бар'єрами [9]:

$$\mu = \mu_o \cdot \exp(-\varepsilon_b/kT),$$

де ε_b - висота дрейфових бар'єрів, k – постійна Больцмана.

Нагрівання таких зразків в процесі вимірювань (при T > 373 К) супроводжується ізотермічним зростанням рухливості носіїв і пониженням висоти дрейфових бар'єрів. Крім того, короткочасна термічна обробка (КТО) при T = 1073 К тривалістю 1 хв і ВТВ супроводжуються настільки радикальними змінами домішково-дефектної системи (ДДС), що зразки переходять до групи 3 з концентрацією електронів $n \sim 10^{15} \div 10^{16}$ см$^{-3}$. При зберіганні таких зразків при кімнатній температурі

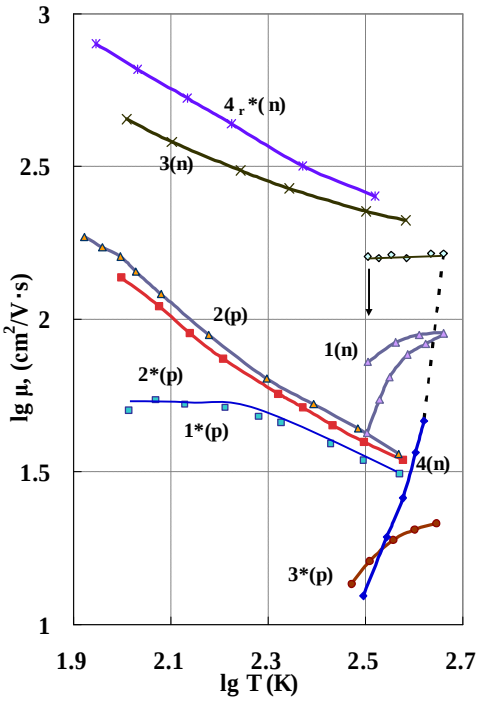


Рис. 3. Температурна залежність рухливості електронів і дірок у зразках CdTe:Si (нумерація кривих відповідає рис. 2). Стрілки на кривих 1 і 4 вказують на напрям зміни температури в процесі вимірювань.

спостерігається повільна релаксація концентрації носіїв заряду і рухливості до величин характерних для зразків групи 2.

При власному фотозбудженні ($h\nu \sim E_g$) при $T < 300$ К зразки групи 2 демонструють електронну фотопровідність з ділянкою температурного гасіння (крива 3^*_p на рис. 2). У той же час, на спектральній залежності фотопровідності при $T = 79$ К (вставка в рис. 2) і $h\nu < 1{,}2$ еВ електронна фотопровідність змінюється на діркову.

Відомо, що електричні параметри кристалів CdTe, вирощених методом Бріджмена і легованих домішками Ge, Sn, прогнозовані та відтворювані і зміна концентрації носіїв заряду в них може бути в межах 2-3 порядків [10]. При цьому, провідність контролюється глибокими центрами, рівні яких розміщені поблизу середини забороненої зони. У той же час кристали CdTe:Si, вирощені в аналогічних умовах демонструють широкий діапазон електрофізичних параметрів, як за типом провідності, величиною концентрації та рухливості носіїв заряду, так і за характером їх температурної залежності.

Причину таких відмінностей можна пояснити, якщо взяти до уваги різний характер впровадження Si та Ge і Sn в матрицю кристала CdTe. По-перше, коефіцієнти сегрегації Ge і Sn у CdTe суттєво менші одиниці. Тому ці домішки (при достатньому температурному градієнті на фронті кристалізації) відтісняються у верхню частину злитків, що призводить до виділення домішкової фази, оскільки розчинність цих домішок обмежена. У той же час, коефіцієнт сегрегації домішки Si у CdTe близький до одиниці (можливо, дещо більший одиниці). Це означає, що під час вирощування кристалів CdTe:Si, домішка повинна рівномірно розподілитися уздовж злитка або незначно зміститись до початку злитка.

Зрозуміло, що при використанні значення $C_o \geq 10^{18}$см$^{-3}$ вся кількість домішки Si не може розчинитися у твердій фазі і тому на фронті кристалізації формуються домішкові вкраплення з широким інтервалом розмірів [9].

По-друге, вважається, що домішки Ge(Sn) впроваджуються у гратку, займаючи лише вузлові позиції, наприклад, Ge_{Te}. У той же час, з огляду на невеликі розміри атомів Si, для цієї домішки слід припустити, крім вузлових, (Si_{Cd} і Si_{Te}) також і міжвузлові позиції Si_i. Саме останній дефект забезпечує мобільність ДДС за рахунок швидкої міжвузлової чи диссоціативної дифузії.

Ми вважаємо, що у кристалах CdTe, легованих Si присутні, окрім неконтрольованих домішок, недосконалості типу Si_{Cd}, Si_i, вакансії кадмію V_{Cd}, асоціати ($Si_{Cd}V_{Cd}$), а також масивні мікроскопічні вкраплення домішки (друга фаза, преципітати). При цьому реакції взаємодії останніх з домішковими ізольованими атомами мають вигляд:

$$Si_i^+ + e^- \rightarrow Si \text{ (фаза)} \qquad (1)$$

$$Si \text{ (преципітати)} \leftrightarrow Si_i^+ + e^- \qquad (2)$$

тобто фази можуть розростатися за рахунок міжвузлових атомів, а преципітати можуть як «розчинятися», так і «конденсуватися». Розміри преципітатів визначають температурний інтервал, де інтенсивно проходить реакція (2): чим менші преципітати, тим при більш нижчих температурах відбуваються процеси «розчинення» при нагріві кристала , або «конденсації» при його охолодженні.

Отже, у зразках групи 1 домішка Si практично не впливає на електричні характеристики із-за домінування домішкових фаз. Такі зразки демонструють температурні залежності електричних характеристик аналогічні для нелегованих кристалів, в яких зміни відбуваються за рахунок неконтрольованих домішок і власних дефектів.

Зрозуміло, що при температурах $T \sim 373 \div 423$ К «випаровуються» чи «конденсуються» дрібні преципітати. Але в таких зразках присутні і великі преципітати (рис. 1), які розпадаються при КТО або ВТВ з генерацією термічних донорів Si_i. Поведінку цього донора (n-тип провідності) у зразках CdTe:Si можна побачити на рис. 4 у всьому інтервалі досліджуваних температур. Якщо припустити, що при ВТВ відбувається повний розпад преципітатів, тоді «фінішну» концентрацію електронів (рис. 5)

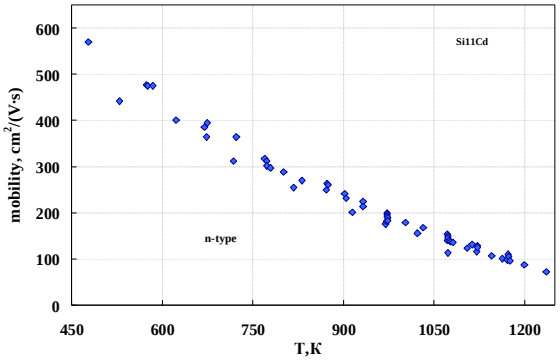


Рис. 4. Температурна залежність рухливості електронів у зразках з другої групи (високотемпературні вимірювання в атмосфері пари Cd).

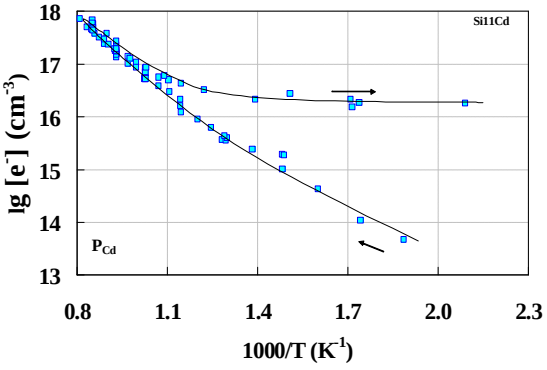


Рис. 5. Температурна залежність концентрації електронів одного з зразків групи 2 (високотемпературні вимірювання в атмосфері пари Cd).

можна вважати як межу розчинності домішки Si при високих температурах і тому концентрація [Si] ~ 2×10^{16} $см^{-3}$. При низьких температурах у зразках, які піддавались термообробці з розпадом преципітатів, відбуваються процеси повторного формування преципітатів, що супроводжуються зменшенням концентрації електронів і формуванням дрейфових бар'єрів.

Роль преципітатів вирішальна у третій групі зразків і, особливо, у другій. Зокрема, дрейфові бар'єри формуються на областях просторового заряду, які виникають завдяки збідненню електронами областей навколо преципітатів, коли реакція (2) проходить у зворотному напрямку. З іншого боку, перебіг цієї реакції у прямому напрямку забезпечує ослаблення або навіть зникнення бар'єрної структури.

Домішкові фази і преципітати розподіляються по кристалу нерівномірно. Тому, ні положення зразка у злитку (величина g), ні концентрація домішки у розплаві (C_o) не визначають приналежність зразка до тієї чи іншої групи. Зразки групи 2 демонструють електричні характеристики (енергія активації рівноважної провідності, власна електронна і дірково-домішкова фотопровідність, температурне гасіння фотопровідності) подібні до кристалів CdTe-Ge [11].

Отже, за певних умов, введення домішки Si у кристали CdTe забезпечує утворення глибоких акцепторів, ймовірно, асоціатів $(Si_{Cd}^{-}V_{Cd}^{2-})^{-}$, які є центрами повільної рекомбінації. Однак, присутність у кристалах CdTe:Si міжвузлових донорів Si_i і, як наслідок, тенденції до преципітації призводять до нестабільності ДДС, на відміну від стабільних кристалів CdTe-Ge.

Висновки

Твердження про електричну неактивність домішки Si в кристалах CdTe – помилкове. Ця домішка забезпечує n-тип провідності легованих кристалів, виступаючи як донор Si_i і напівізолюючий стан - шляхом утворення глибоких акцепторних комплексів $(Si_{Cd}^{-}V_{Cd}^{2-})^{-}$. Преципітати кремнію субмікронного розміру, що мають тенденцію до «випаровування» при відносно низьких температурах можна розглядати як електрично активні центри. Отже, присутність домішки Si суттєво змінює властивості кристалів CdTe.

Никонюк Є.С. **–** кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри хімії та фізики;
Фочук П.М. **–** доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів, проректор з наукової роботи і міжнародних зв'язків;
Солодін С.В. - аспірант кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;
Ковалець М.О. **–** кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри хімії та фізики;
Захарук З.І. **–** старший науковий співробітник навчально-наукового центру «Технологія функціональних матеріалів»;
Панчук О.Е. - доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів.

[1] L. Chibani, M. Hage-Ali, J. Stoguert et. al., Mater. Sci. Eng. B 16, 202 (1993).
[2] A. Martinaitis, O. Panchuk, Sakalas A. et. al., Lithuanian Phys. Coll. (rus.) 2, 178 (1989).
[3] F.A. Selim, V. Swaminathan, F.A. Kroger, Phys. Stat. Sol.(a). 29, 473 (1975).
[4] O. Parfenyuk, M. Ilashchuk, K. Ulyanitsky et. al., Semiconductors 40(2), 143 (2006).
[5] I.N. Odin, M.V. Chukichev, V.A. Ivanov, M.E. Rubina, Inorgan. Mater. 37, 445 (2001).
[6] R. Jasinskaite, A. Martinaitis, A. Sakalas, O. Panchuk, Solid State Commun 58, 681 (1986).
[7] R. Zelinska-Purgal, W. Nazarewicz, Phys. Stat. Sol. (b), 180, 297 (1993).
[8] P. Fochuk, R. Grill, I. Nakonechnyi, O. Kopach, O. Panchuk, Ye. Verzhak, E. Belas, A.E. Bolotnikov, G. Yang and R. James, B.IEEE. Trans. Nucl. Sci. 58(5), 2346 (2011).
[9] M. Sheinkman, A. Schick, Semiconductors 10(2), 209 (1976).
[10] O. Panchuk, A. Savitskiy, P. Fochuk et. al., J. Cryst. Growth 197, 607 (1999).
[11] Z. Zakharuk, S. Dremlyuzhenko, Kovalchuk M. et. al., Phys. Chem. Solid State 8(4), 703(2007).

Ye.S. Nykoniuk[1], P.M. Fochuk[2], S.V. Solodin[2], M.O. Kovalets[1],
Z.I. Zakharuk[2], O.E. Panchuk[2]

Electrical Instability of CdTe:Si Crystals

[1]National University of Water Management and Nature Resources Use, 11, Soborna Str., Rivne, 33000, Ukraine
[2]Yuriy Fedkovich' Chernivtsi National University, 2, Kotziubynskoho Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,
e-mail: serhii.solodin@gmail.com

Results of Hall effect measurements of cadmium telluride crystals, doped by silicon (dopant concentration in the melt was 10^{18} - 10^{19} cm^{-3}), allowed to classify the studied samples and the conditions under which probably the definite crystal and impurity states are realized. We have found the distinction between 3 type of CdTe:Si crystals: (1) low-resistance p-type crystals with shallow acceptors, in which Si impurity is localized mainly in the large inclusions; (2) semi-insulating crystal with deep acceptors and submicron size dopant precipitates that are source/drain for interstitials Si_i - shallow donors; and (3) low-resistance crystals in which the n-type conductivity is provided by shallow donors: Si_i (and/or Si_{Cd}). Therefore the silicon is responsible for n-type conductivity of doped samples, introducing as a donor Si_i and provides semi-insulating state by forming deep acceptor complexes $(Si_{Cd}^{-}V_{Cd}^{2-})^{-}$ with (E_v+0.65 eV). Besides, the submicron silica precipitates, that have a tend to "dissolution" at relatively low temperatures, can act as electrically active centers.

Keywords: cadmium telluride, silicon, doping, electrical properties, impurity, precipitates.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 34-40
DOI: 10.15330/pcss.18.1.34-40

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 34-40

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Г.П. Гайдар

Дослідження змін питомого опору n-Si з температурою і направленим тиском

Інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки, 47, Київ, 03680, Україна. e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua

У роботі досліджено зміни питомого опору кристалів n-Si з температурою і направленим тиском *X*, орієнтованим як у напрямку ⟨100⟩, так і в напрямку [111]. За експериментальними даними поздовжнього і поперечного тензоопору одержано значення параметра анізотропії рухливості для умов $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [100]$ та $\vec{J} \perp \vec{X} \parallel [100]$. Виявлено наявність тензоопору в n-Si за умов $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [111]$, тобто, при відсутності міжмінімумного перерозподілу носіїв заряду. Наведено фізичне обгрунтування одержаних результатів.

Ключові слова: кремній, питомий опір, направлена пружна деформація, тензоопір, параметр анізотропії рухливості.

Стаття поступила до редакції 07.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Основними матеріалами для виробництва найширшого класу електронних приладів у напівпровідниковій електроніці уже понад половини століття залишаються кремній та германій [1, 2]. Прилади, виготовлені на їх основі, використовуються як у наукових дослідженнях, так і в промисловій індустрії [3-5]. Жорсткі вимоги в області техніки щодо надійності у роботі напівпровідникових приладів і їхньої стійкості до різних фізико-активних зовнішніх впливів спонукають дослідників до застосування методів, які дають найбільш точні і однозначні результати при визначенні основних параметрів матеріалів у широких інтервалах зміни зовнішніх умов [6, 7]. Застосування направлених пружних деформаційних впливів на кристали, що змінюють як міжатомні відстані, так і симетрію ґратки, призводить до суттєвих змін електронної підсистеми багатодолинних напівпровідників [8, 9]. Тому дослідження тензоефектів у напівпровідникових кристалах високої симетрії має важливе значення як у науковому, так і в прикладному аспектах [10, 11]. Значна інформативність такого методу дозволяє з високим ступенем достовірності вивчати особливості зонної структури багатодолинних напівпровідників та визначати її параметри і величини, які характеризують механізми розсіяння носіїв заряду [9, 12, 13].

Деформація напівпровідника є причиною виникнення низки ефектів, зумовлених взаємодією електронів з кристалічною граткою. Фізичним підґрунтям деформаційних ефектів є зміщення енергетичних рівнів напівпровідника під дією деформації і пов'язана з цим зміна енергетичного спектру носіїв заряду, що спричинює зміни електричних характеристик матеріалу [14]. В однорідних напівпровідниках зміщення енергетичних рівнів призводить до залежності питомого опору від деформації, тобто виникає *тензорезистивний ефект*, або *ефект тензоопору*. Одновісна пружна деформація знімає виродження по енергії еквівалентних мінімумів в Ge і Si n-типу провідності, а виникаючий при цьому міжмінімумний перерозподіл електронів зумовлює зміни питомого опору, оскільки рухливість носіїв заряду в ізоенергетичних еліпсоїдах цих кристалів різко анізотропна [8, 14].

Усі дослідження тензоопору можна умовно розбити на дві групи: у лінійному і нелінійному за деформацією наближеннях. У першому випадку виміри проводяться в області малих деформацій (які задовольняють умові $\Xi_u \cdot u << kT$, де Ξ_u – константа деформаційного потенціалу, $u = X / C^*$ – деформація, C^* – пружна константа) і їхні результати служать для визначення числових значень коефіцієнтів тензоопору. У другому випадку зміна електропровідності кристалів досліджується при великих деформаціях, коли енергетична щілина $\Delta E \sim \Xi_u \cdot u$ між долинами, що піднімаються, і тими,

що опускаються, стає порівнянною з kT ($\Xi_u \cdot u >> kT$) і тому в багатодолинних напівпровідниках починають, проявлятися нелінійні за деформацією ефекти. Це, природно, відображається на залежностях змін питомого опору r_X / r_0 від механічного навантаження X [$r_X / r_0 = f(X)$], за допомогою яких ідентифікуються механізми спостережуваних явищ.

Недолік досліджень лінійних за деформацією ефектів полягає у недостатності інформації при поясненні експериментальних результатів, особливо у випадку, коли одночасно проявляються декілька механізмів тензоефектів. У лінійній теорії ефектів тензоопору зазвичай не враховують зміну ефективної маси носіїв заряду в зоні провідності завдяки малості ефекту взаємодії між зоною провідності і валентною зоною внаслідок великої ширини забороненої зони в цих матеріалах. Крім того, як правило, також нехтують ефектами міждолинного розсіяння носіїв заряду, оскільки вважається, що за звичайних умов при $T < 100$ К міждолинне розсіяння вносить незначний вклад у час релаксації електронів провідності, який визначає електропровідність кристалів. Однак при більш високих температурах ($T > 100$ К) у невироджених кристалах n-Si міждолинне розсіяння починає проявлятися як у температурній залежності рухливості, так і в тензоопорі, оскільки деформація (при певних розміщеннях осі деформації відносно осей кристала) істотним чином може змінити або повністю виключити переходи між відповідними долинами [15, 16]. Отже, обидва ефекти помітно будуть проявлятися в області сильних деформацій.

Для збільшення об'єму інформації, яку можна отримати про властивості досліджуваного багатодолинного напівпровідника в області сильних деформацій, експериментальні дані вимірів поздовжнього тензоопору (в умовах $\vec{J} \parallel \vec{X}$, де J – струм) бажано було б доповнювати вимірами поперечного тензоопору (хоча на практиці вивчення тензоефектів при $\vec{J} \perp \vec{X}$ пов'язано зі значними труднощами). Окрім даних, необхідних для розрахунку константи деформаційного потенціалу Ξ_u, такі дослідження надають також експериментальний матеріал для обчислення параметра анізотропії рухливості K.

Метою даної роботи було встановлення закономірностей змін питомого опору монокристалів n-Si у залежності від механічного навантаження за умови орієнтації струму в зразку як уздовж, так і перпендикулярно до осі деформації, а також у залежності від температури (як за умови відсутності механічного навантаження, так і при прикладанні його вздовж різних кристалографічних напрямків).

I. Поздовжній тензоопір. Теоретичні відомості

Розглянемо, як змінюється питомий опір n-Si в умовах направленого стиску при $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$. За відсутності механічного напруження (при $X = 0$) питома електропровідність кристалу задається виразом:

$$s_0 = 2n_0 e m_{\parallel} + 4n_0 e m_{\perp}, \qquad (1)$$

або

$$s_0 = 2n_0 e m_{\parallel} \left(1 + 2K\right), \qquad (2)$$

де n_0 – концентрація електронів в одному мінімумі недеформованого кристала (при $X = 0$), $m_{\parallel}$ і $m_{\perp}$ – рухливість носіїв заряду вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїду відповідно, e – заряд електрона, $K = m_{\perp} / m_{\parallel}$ – параметр анізотропії рухливості.

При накладанні у кремнії механічного напруження вздовж кристалографічного напрямку [100] два мінімуми ([100] та [$\bar{1}$00]), розміщені в цьому напрямку, опустяться по шкалі енергій вниз, а чотири останні мінімуми ([010], [0$\bar{1}$0], [001], [00$\bar{1}$]) піднімуться вгору, що і приведе до перерозподілу носіїв заряду між мінімумами. У цьому випадку питома електропровідність деформованого кристала матиме вигляд

$$s_X = 2n_1 e m_{\parallel} + 4n_2 e m_{\perp}, \qquad (3)$$

де n_1 та n_2 – концентрація електронів у мінімумі, який опускається, та у мінімумі, що піднімається по шкалі енергій під впливом одновісної пружної деформації відповідно.

Слід зауважити, що у невироджених кристалах n-Si зміна питомого опору зі збільшенням механічного напруження X (коли $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$) обумовлена тим, що носії, переселяючись із долин, що піднімаються, в долини, що опускаються, зменшують свою рухливість від значення $m_{\perp}$ до величини $m_{\parallel}$.

Для зразків, у яких носії заряду описуються статистикою Максвела-Больцмана, відношення n_2 / n_1 може бути представлене наступним чином:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = C, \qquad (4)$$

де ΔE – енергетична щілина між мінімумами енергії в деформованому кристалі, яка визначається співвідношенням:

$$\Delta E = \Xi_u \left(S_{11} - S_{12}\right) X, \qquad (5)$$

де S_{11} і S_{12} – константи жорсткості.

Із умови сталості повної концентрації електронів у зоні провідності (с-зоні):

$$2n_1 + 4n_2 = 6n_0 \qquad (6)$$

та з використанням виразу (4) знаходимо:

$$n_1 = \frac{3n_0}{1 + 2C}, \; n_2 = \frac{3n_0 C}{1 + 2C}. \qquad (7)$$

На основі (7) і (3) запишемо у загальному вигляді

$$s_X = 6n_0 e m_{||} \frac{\left(1+2CK\right)}{\left(1+2C\right)} \qquad (8)$$

або ж одержимо тензоопір n-Si, що виникає в умовах направленого стиску при $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$ і описується співвідношенням:

$$r_X = r_0 \frac{\left(1+2K\right)\left(1+2C\right)}{3\left(1+2CK\right)}, \qquad (9)$$

де r_0 – питомий опір недеформованого кристала. Але оскільки за даних умов при досить високій деформації всі електрони переселяться у дві долини, то провідність визначатиметься наступним чином:

$$s_\infty = 6n_0 e m_{||}. \qquad (10)$$

Підставляючи (10) у (8), одержимо зв'язок між r_X і r_∞:

$$r_X = r_\infty \frac{1+2C}{1+2CK}, \qquad (11)$$

де $r_\infty = \lim_{X\to\infty} r\left(X\right)$ – значення питомого опору при деформації X, яка забезпечує повне переселення носіїв струму в мінімуми енергії, розташовані в напрямку осі деформації.

Отже, у випадку з n-Si за виміряними значеннями r_0 чи r_∞ при відомих значеннях K і C на основі співвідношень (9) і (11) можна розрахувати питомий опір кристала при будь-якому значенні X. Крім того, знаючи відношення r_∞ / r_0 можна одержати з виразу (11) і параметр анізотропії рухливості K (при $X = 0$, $C = 1$):

$$\frac{r_\infty}{r_0} = \frac{1+2K}{3}, \qquad (12)$$

звідки для n-Si за умов $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$ матимемо співвідношення

$$K_{\vec{J}\parallel\vec{X}\parallel[100]} = \frac{3}{2}\frac{r_\infty}{r_0} - \frac{1}{2}, \qquad (13)$$

Розглянувши (по аналогії з n-Si) зміну питомого опору n-Ge від прикладеного механічного напруження X, коли $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [111]$, можна одержати вираз, подібний до виразу (13), але для кристалів германію:

$$K_{\vec{J}\parallel\vec{X}\parallel[111]} = \frac{3}{2}\frac{r_\infty}{r_0} - \frac{1}{2}, \qquad (14)$$

Одержані для n-Si і n-Ge співвідношення (13) і (14) подібні за зовнішнім виглядом, але по суті відрізняються тим, що у випадку n-Si $\frac{r_\infty}{r_0} \equiv \frac{r_\infty^{[100]}}{r_0}$, а для n-Ge $\frac{r_\infty}{r_0} \equiv \frac{r_\infty^{[111]}}{r_0}$.

Співвідношення (13) і (14) дозволяють визначати з високою точністю параметри анізотропії рухливості на основі вимірів лише поздовжнього тензоопору, але за умови повного переселення електронів у мінімум(и), який(і) опускається(ються) при деформації. Окрім цього, зазначені співвідношення дають можливість надійно визначати параметр анізотропії розсіяння $K_t = \left\langle t_{||} \right\rangle / \left\langle t_\perp \right\rangle$ (ламаними дужками позначено звичайне усереднення за енергією), оскільки $K = \frac{m_\perp}{m_{||}} = \frac{K_m}{K_t} = \frac{m_{||}}{m_\perp}\frac{\left\langle t_\perp \right\rangle}{\left\langle t_{||} \right\rangle}$, де $K_m = m_{||}/m_\perp$ – параметр анізотропії ефективної маси; $m_{||}$ і $m_\perp$ – циклотронні ефективні маси носіїв заряду вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно; $t_{||}$ і $t_\perp$ – компоненти тензора часу релаксації за відсутності магнітного поля в лінійному наближенні відповідно.

Слід зауважити, тим не менш, що обґрунтоване використання співвідношень (13) і (14) можливе тільки тоді, коли з деформацією істотно не змінюються: енергетичний спектр електронів; фононний спектр коливань кристалічної ґратки; константи деформаційного потенціалу Ξ_u; а визначальна роль у формуванні ефекту тензоопору належить деформаційному перерозподілу електронів між долинами (при збереженні їх загальної концентрації у зоні провідності (с-зоні): $4n_0 = const$ – у випадку n-Ge і $6n_0 = const$ – в n-Si).

Одним із факторів, який порушує зазначені умови у випадку n-Si (змінює при деформації відносний внесок між окремими механізмами тензоопору), є залежність від деформації ймовірності f-переходів між долинами, розміщеними на взаємно перпендикулярних осях (рис. 1). Саме тому, для надійного визначення параметра анізотропії рухливості $K = m_\perp / m_{||}$, в n-Si при $T > 100$ К (коли істотним стає міждолинне розсіяння), необхідно експериментально вивчати не лише поздовжній тензоопір $r_X^{||} / r_0$ (при $\vec{J} \parallel \vec{X}$), але також

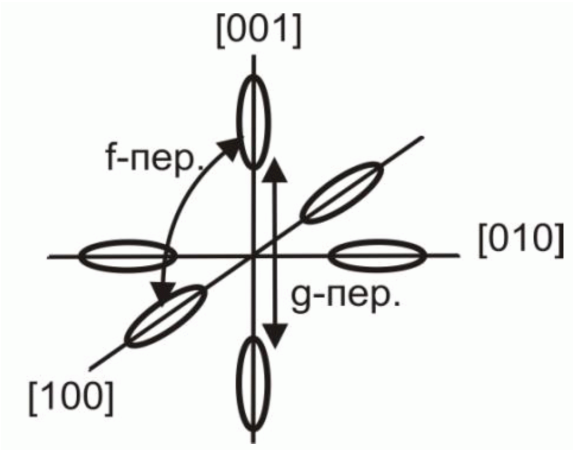


Рис. 1. Міждолинне розсіяння електронів у n-Si [16].

проводити виміри і поперечного тензоопору $r_X^{\perp} / r_0$ (при $\vec{J} \perp \vec{X}$). Такі виміри дають можливість розширити інформацію про властивості досліджуваних багатодолинних напівпровідників. Це, наприклад, знаходить свій прояв у дослідах з кристалами кремнію при концентраціях домішки $N_d > 10^{15}$ см$^{-3}$, коли в області низьких температур проявляється деформаційна залежність ступеня іонізації домішкових центрів, а також, як зазначалося, в області температур, коли істотним стає міждолинне розсіяння.

Слід зауважити, що при вивченні ефекту поперечного тензоопору, фізична картина явища залишається тією ж самою, що і при дослідженні поздовжнього тензоопору. Одновісна пружна деформація, змінюючи симетрію кристалічної ґратки, приводить до зняття виродження по енергії еквівалентних мінімумів. Для n-Si при накладанні механічного напруження X в умовах $\vec{J} \perp \vec{X} \parallel [100]$, відповідно до [14], матимемо вираз для обчислення параметра анізотропії рухливості:

$$K_{\vec{J}\perp\vec{X} \parallel [100]} = \frac{1}{3\frac{r_\infty}{r_0} - 2} = \left(3\frac{r_\infty}{r_0} - 2\right)^{-1}, \quad (15)$$

II. Результати та обговорення

При вивченні змін питомого опору багатодолинних напівпровідників типу n-Si та n-Ge під впливом направленого (одновісного) тиску зазвичай користуються припущенням, що такий тиск тільки зміщує ізоенергетичні еліпсоїди в шкалі енергії, не змінюючи при цьому помітним чином їхньої форми [14]. Враховуючи важливість цього припущення, метою даної роботи була необхідність отримати додатковий доказ його прийнятності в рамках спеціально для цього поставлених дослідів. Таким чином, одержали б ще одну підставу стверджувати, що назване вище припущення відповідає реаліям і при практичному його використанні поява будь-яких сумнівів недоречна.

Подібну перевірку можна реалізувати шляхом вибору якогось конкретного (важливого в пізнавальному сенсі) параметра, що використовується для опису різних (чи споріднених) фізичних явищ і взаємозв'язку між ними. У якості такого параметра було обрано параметр анізотропії рухливості в багатодолинних напівпровідниках K, який можна обчислювати з результатів дослідів по тензоопору, використовуючи при цьому різні співвідношення, а саме: (13) і (15) (для випадку n-Si). Співвідношення (13) використовується для обробки результатів вимірів тензоопору n-Si в умовах $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [100]$, а співвідношення (15) придатне для обробки результатів, отримуваних теж при дослідженні тензоопору n-Si, але за умов, що відповідають взаємно перпендикулярному розміщенню векторів струму $\vec{J}$ і механічного

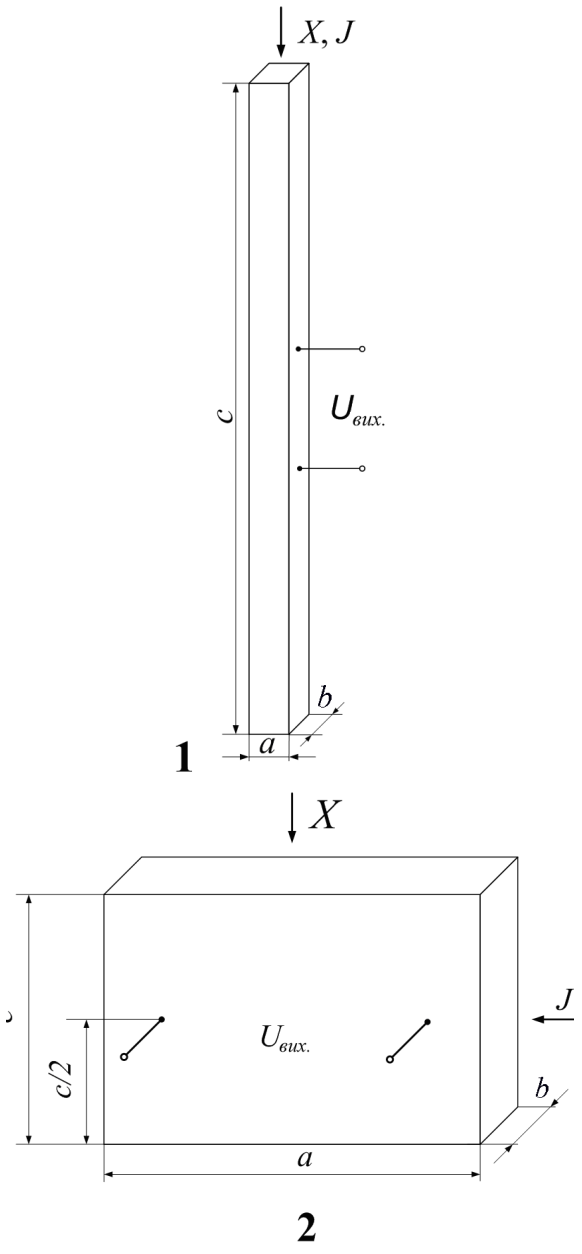


Рис. 2. Типова форма зразків і їх розміри ($a \times б \times c$) для вимірів поздовжнього і поперечного тензоопору: 1 – $\vec{J} \parallel \vec{X}$ (0,7 × 0,5 × 10 мм); 2 – $\vec{J} \perp \vec{X}$ (2,2 × 0,5 × 2,0 мм).

напруження $\vec{X}$, тобто, при $\vec{J} \perp \vec{X} \parallel [100]$.

На рис. 2 представлено типову форму та розміри зразків для дослідження тензоефектів уздовж і поперек осі дії деформуючого зусилля.

У даній роботі необхідні виміри проведено при T = 77,4 К на кристалах n-Si з питомим опором $r_{300K} \cong 100$ Ом·см, і результати цих вимірів зображено відповідними кривими на рис. 3.

Використання експериментально отриманих результатів в області насичення досліджених залежностей (рис. 3) забезпечило одержання даних щодо параметра анізотропії рухливості K, а саме: у відповідності з (13) та кривою 1

$$K_{\vec{J}\parallel\vec{X}\parallel[100]} = \frac{3}{2}\frac{r_{\infty}^{\parallel}}{r_0} - \frac{1}{2} \cong 5{,}8\,; \qquad (16)$$

у відповідності з (15) та кривою 2 цього ж рисунка

$$K_{\vec{J}\perp\vec{X}\parallel[100]} = \left(3\,\frac{r_{\infty}^{\perp}}{r_0} - 2\right)^{-1} \cong 5{,}3\,, \qquad (17)$$

Таким чином, отримані результати для n-Si при проходженні струму вздовж напрямку деформування [100] і перпендикулярно до нього виявилися досить близькими між собою, щоб можна було (з урахуванням точності проведених експериментів) вважати їх близькими до співпадаючих. Із цього безпосередньо випливає, що вирази, призначені для отримання значень параметра анізотропії рухливості K, в обох розглянутих вище випадках адекватно описують зміну опору багатодолинного напівпровідника під впливом направленого (одновісного) тиску. А отже, ізоенергетичні еліпсоїди в багатодолинних напівпровідниках зазнають при цьому лише зміщень в шкалі енергій, практично не змінюючи (або дуже мало змінюючи) свою форму.

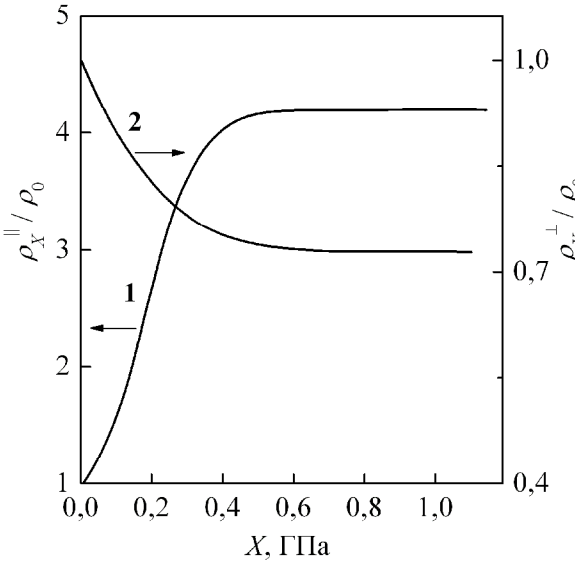


Рис. 3. Залежності $r_X^{\parallel}/r_0 = f(X)$ і $r_X^{\perp}/r_0 = f(X)$ кристалів n-Si ($r_{300\text{K}} \cong 100$ Ом·см) при $T = 77{,}4$ К і $\vec{X} \parallel [100]$: 1 – $\vec{J} \parallel \vec{X}$; 2 – $\vec{J} \perp \vec{X}$.

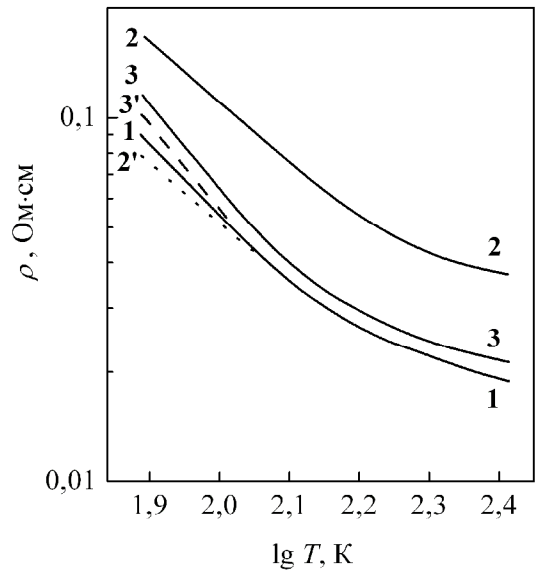


Рис. 4. Залежності $r = f(\lg T)$ у подвійному логарифмічному масштабі для низькоомного n-Si ⟨P⟩ ($n_e \approx 3{,}44 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$): 1 – $X = 0$; 2 – $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [001]$ та 3 – $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [111]$ при $X = 1{,}2$ ГПа. Штрихові лінії 2' і 3' відповідають паралельному зміщенню кривих 2 і 3 відповідно.

Дещо інакше веде себе багатодолинний n-Si ⟨P⟩ ($r_{300\text{K}} \cong 0{,}02$ Ом·см) при його деформуванні в умовах можливого прояву деформації зсуву, яка виникає за умов $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [111]$ (тобто, за умов симетричного розміщення осі деформації відносно всіх ізоенергетичних еліпсоїдів, коли міжмінімумний перерозподіл носіїв заряду відсутній). Характерно, що в останньому випадку, як видно з рис. 4, температурні зміни $r = f(T)$ в недеформованих і одновісно пружно деформованих кристалах уздовж різних кристалографічних напрямків, як і слід було очікувати, виявилися суттєво різними. Причому названі відмінності, як свідчить рис. 4, особливо помітні в області переважно домішкового розсіяння (тобто, при низьких температурах). У цій температурній області при $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [111]$, незважаючи на відсутність міжмінімумного перерозподілу носіїв заряду, виявлено наявність змін питомого опору в кристалах n-Si.

З рис. 4 видно, що крутизна зростання r зі зниженням T в області азотних температур у недеформованому кристалі (крива 1) помітно вища, ніж в умовах деформованого кристалу при $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [001]$ (криві 2 і 2' цього ж рисунка). Зростання крутизни $r = f(T)$, яке спостерігається в умовах деформації n-Si вздовж [111] (рис. 4, криві 3 і 3'), у порівнянні з недеформованим кристалом (крива 1), свідчить про те, що у випадку $\vec{X} \parallel [111]$ енергетичний зазор між дном зони провідності і рівнем залягання домішок з ростом X не зменшується (як це було при $\vec{X} \parallel [001]$), а зростає.

Оскільки енергія іонізації домішки фосфору в n-Si (~ 0,045 еВ) приблизно в 4 рази вища, ніж в n-Ge (~ 0,012 еВ), то це призводить до того, що за інших рівних умов повне "виснаження" донорних центрів (у даному випадку домішкових атомів фосфору) в помірно і сильно легованих (але не вироджених) кристалах n-Si, на відміну від n-Ge, навіть при кімнатній температурі (не кажучи вже про більш низькі T) не досягається. Отже, вивчення змін питомого опору в даних експериментах відбувалося в умовах неповного "виснаження" домішкових центрів і це призвело (при $T = const$) до появи специфічного ефекту тензоопору, пов'язаного не з міжмінімумним перерозподілом носіїв заряду (якого не може бути в принципі в n-Si при $\vec{X} \parallel [111]$), а з їх деформаційним "виморожуванням" із с-зони.

Слід зауважити, що ще одним доказом

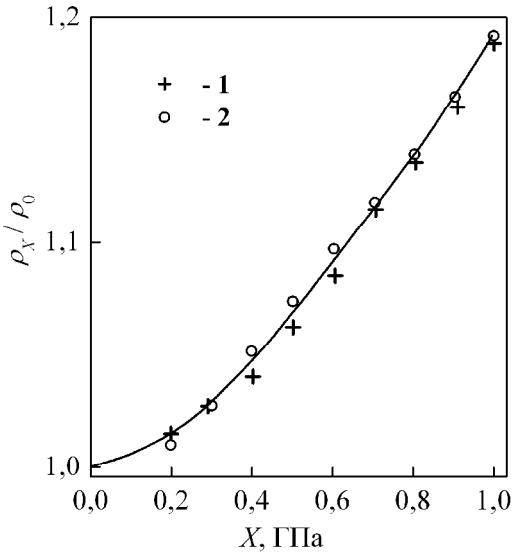


Рис. 5. Тензоопір сильно легованого n-Si ($r_{300\text{K}} \cong 0{,}43 \cdot 10^{-2}$ Ом·см) в області температури рідкого гелію за умов: 1 (+) – $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [111]$; 2 (○) – $\vec{J} \perp \vec{X} \parallel [111]$.

достовірності даних, які одержують при $\vec{J} \perp \vec{X}$, але (на відміну від вищеописаних дослідів) уже за відсутності міжмінімумного перерозподілу носіїв заряду, слугує наступний експериментальний факт. Величина тензоопору зразків n-Si, деформованих у напрямку [111] – симетричному відносно всіх ізоенергетичних еліпсоїдів – практично не залежить від того, вздовж чи поперек осі деформації вимірюється r (рис. 5). Причому це відмічається навіть тоді, коли в останньому випадку дослідження провести не в одному, а в двох взаємно перпендикулярних напрямках пропускання електричного струму крізь зразок.

Зазначені експерименти були виконані при $T = 4{,}2$ K на сильно легованих кристалах n-Si ⟨As⟩ ($r_{300\text{K}} \cong 0{,}43 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, $n_{e\,300\text{K}} \approx 1{,}07 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$), вирощених у кристалографічному напрямку ⟨111⟩ методом Чохральського. Зразки вирізали в цьому ж напрямку з точністю виведення орієнтації (за допомогою загальноприйнятого рентгенівського методу) не гірше 15'. Виміри тензоопору проводили при пропусканні струму як уздовж деформуючого навантаження X, так і перпендикулярно до нього, тобто, за умов $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [111]$ та $\vec{J} \perp \vec{X} \parallel [111]$. З'ясувалося також, що при низькотемпературних вимірах підвищується роздільна здатність результатів вимірів ефекту відносного збільшення питомого опору низькоомних кристалів n-Si в умовах прикладання механічного навантаження $\vec{X} \parallel [111]$.

Висновки

1. Експериментально досліджено зміни питомого опору монокристалів n-Si ($r_{300\text{K}} \cong 100$ Ом·см) як при $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [100]$, так і за умови, коли струм у зразку був орієнтованим перпендикулярно до осі деформації, тобто, при $\vec{J} \perp \vec{X} \parallel [100]$. Одержані значення параметра анізотропії рухливості при проходженні струму вздовж напрямку деформування ($K_{\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [100]} \cong 5{,}8$) і перпендикулярно до нього ($K_{\vec{J} \perp \vec{X} \parallel [100]} \cong 5{,}3$) виявилися близькими між собою.

2. У кристалах n-Si ⟨P⟩ ($r_{300\text{K}} \cong 0{,}02$ Ом·см) досліджено залежності питомого опору від температури $r = f(T)$ як за умови $X = 0$, так і при $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [001]$ та $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [111]$ (де $X = 1{,}2$ ГПа) і виявлено відмінності між цими залежностями в області переважно домішкового розсіяння (при низьких температурах із використаного діапазону). Виявлено наявність тензоопору в n-Si за умов симетричного розміщення осі деформації відносно всіх ізоенергетичних еліпсоїдів, коли міжмінімумний перерозподіл носіїв заряду в принципі відсутній.

Гайдар Г.П. - доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу радіаційної фізики.

[1] О.В. Третяк, В.В. Ільченко, Фізичні основи напівпровідникової електроніки (ВПЦ "Київський університет", Київ, 2011).
[2] Н.Н. Герасименко, Ю.Н. Пархоменко, Кремний – материал наноэлектроники (Техносфера, Москва, 2007).
[3] Я.В. Лепіх, Ю.О. Гордієнко, А.О. Дружинін, Створення мікроелектронних датчиків нового покоління для інтелектуальних систем: Монографія (Астропринт, Одеса, 2010).
[4] А.Є. Горін, Г.В. Громова, В.М. Єрмаков, П.П. Когутюк, В.В. Коломоєць, П.Ф. Назарчук, Л.І. Панасюк, С.А. Федосов, Укр. фіз. журн. 56 (9), 920 (2011).
[5] G.P. Gaidar, S.V. Berdnichenko, V.G. Vorobyov, V.I. Kochkin, V.F. Lastovetskiy, P.G. Litovchenko, Вопросы атомной науки и техники № 2 (102), Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (107), 17 (2016).
[6] V. Kolomoets, V. Ermakov, L. Panasyuk, S. Fedosov, B. Orasgulyev, P. Nazarchuk, Physica B: Condensed Matter 417, 46 (2013).

[7] Г.П. Гайдар, Кинетика электронных процессов в Si и Ge в полях внешних воздействий: Монография (LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Deutschland, 2015).
[8] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус, Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках (Наука, Москва, 1972).
[9] Г.П. Гайдар, Электронная обработка материалов 51 (2), 85 (2015).
[10] С.І. Будзуляк, Фізика і хімія твердого тіла 13 (1), 34 (2012).
[11] G.P. Gaidar, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 12 (4), 324 (2009).
[12] С.В. Луньов, Л.І. Панасюк, С.А. Федосов, Укр. фіз. журн. 57 (6), 637 (2012).
[13] С.А. Федосов, С.В. Луньов, Д.А. Захарчук, Л.І. Панасюк, Ю.В. Коваль, Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки (16), 39 (2011).
[14] П.І. Баранський, А.В. Федосов, Г.П. Гайдар, Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу (Надстир'я, Луцьк, 2000).
[15] А.В. Федосов, С.В. Лунёв, С.А. Федосов, ФТП 44 (10), 1307 (2010).
[16] Л.І. Панасюк, В.В. Коломоєць, В.В. Божко, Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки (3), 3 (2012).

G.P. Gaidar

Investigation of Changes in Resistivity of n-Si with Temperature and Uniaxial Stress

Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine, 47, prospect Nauky, 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua

In this work the changes in resistivity of n-Si with temperature and uniaxial stress X, oriented both in ⟨100⟩ and in [111] direction, were investigated. The value of the anisotropy parameter of mobility was obtained in the conditions of $\vec{J} \parallel \vec{X} \parallel [100]$ and $\vec{J} \perp \vec{X} \parallel [100]$ with using the experimental data concerning longitudinal and transverse tensoresistance. The presence of the n-Si tensoresistance was found in the conditions of $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [111]$, i.e., in the absence of the interminimum redistribution of charge carriers. The physical explanation of the results was presented.

Keywords: silicon, resistivity, uniaxial elastic deformation, tensoresistance, anisotropy parameter of mobility.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 41-48
DOI: 10.15330/pcss.18.1.41-48

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 41-48

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

Л.П. Ромака[1], Ю.В. Стадник[1], В.А.Ромака[2,3], А.М. Горинь[1], П.-Ф. Рогль[4], В.Я. Крайовський[3], З.М. Рикавець[3]

Особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

[1]Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, e-mail: romakal@franko.lviv.ua;
[2]Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;
[3]Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;
[4]Віденський університет, вул. Верінгерштрасе, 42, Відень, А-1090, Австрія;

Досліджено особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ у діапазоні: T = 80 - 400 K, x = 0 – 0,15. Підтверджено невпорядкованість кристалічної структури *n*-ZrNiSn як результат зайняття атомами Ni ($3d^8 4s^2$) до ~ 1 % позиції 4*a* атомів Zr ($4d^2 5s^2$), що генерує у забороненій зоні донорну зону ε_D^1. Показано, що уведення атомів Ga ($4s^2 4p^1$) шляхом заміщення Sn ($5s^2 5p^2$) упорядковує кристалічну структуру, генеруючи у позиції 4*b* структурні дефекти акцепторної природи, які породжують протяжну домішкову акцепторну зону ε_A. Висунуто припущення про одночасне з акцепторами генерування структурних дефектів донорної природи (донорно-акцепторна пара) у вигляді вакансій у позиції атомів Sn (4*b*), які породжують глибоку донорну зону ε_D^2.

Ключові слова: кристалічна і електронна структури, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс.

Стаття поступила до редакції 04.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

У процесі дослідження термоелектричних матеріалів, отриманих шляхом сильного легування акцепторними домішками інтерметалічних напівпровідників *n*-ZrNiSn, *n*-HfNiSn та *n*-TiNiSn, виявлено появу електронів за незрозумілим механізмом. Низка отриманих раніше результатів дослідження твердих розчинів на основі сполуки ZrNiSn не знаходила адекватного пояснення, оскільки незрозумілою була поява донорів, наприклад, при заміщенні Ni атомами M = Cr, Mn, Fe, Co тощо [1]. Логічним виглядало генерування у $ZrNi_{1-x}M_xSn$ лише структурних дефектів акцепторної природи, оскільки число 3*d*-електронів Ni більше, ніж у Cr, Mn, Fe та Co. Однак, електрокінетичні дослідження виявили появу значного числа донорів невідомого походження, концентрація яких зростала зі збільшенням числа акцепторів. Структурні дослідження не виявили такі дефекти, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів [2].

Останні дослідження твердих розчинів на основі HfNiSn і TiNiSn виявили невідомий раніше механізм генерування структурних дефектів донорної природи, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn (4*b*) [3-6]. Так, у випадку легування *n*-TiNiSn атомами Ga ($4s^2 4p^1$) шляхом заміщення Sn ($5s^2 5p^2$) встановлено, що в одній і тій же кристалографічній позиції 4*b* *одночасно* генеруються як дефекти акцепторної природи (Ga володіє меншим число *p*-електронів, ніж Sn), так і донорної у вигляді вакансій у позиції атомів Sn, концентрація яких росте при збільшенні вмісту Ga [6], а напівпровідник є сильно легований та компенсований (СЛКН) [1,7].

Такий, на перший погляд, неочікуваний результат є логічним, адже *стійкість* структури та *принцип електронейтральності* кристалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ за умови появи значного числа акцепторів ($N_A^{Ga} \approx 3 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$) забезпечується генеруванням структурних дефектів донорної природи, ефективний заряд яких є протилежним. У цьому випадку формула твердого розчину має вигляд $TiNiSn_{1-x-y}Ga_x$, де y – концентрація вакансій у позиції 4*b* атомів Sn.

На сьогодні відкритим є питання, чи працює

такий механізм у випадку легування *n*-ZrNiSn? Тому представлену роботу можна розглядати як перший експериментальний етап дослідження стосовно наявності механізму генерування донорів у вигляді вакансії у позиції атомів Sn (4*b*) при легуванні *n*-ZrNiSn атомами Ga шляхом заміщення Sn. Розрахунок та аналіз електронної структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ буде предметом наступної роботи, що дозволить встановити механізми провідності за різних концентрацій і температур.

I. Методики дослідження

Зразки $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ синтезовано шляхом сплавляння шихти компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку, дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$-випромінювання) отримано значення періодів елементарної комірки [2], а за допомогою пакету програм WinPLOTR [8] встановлено структурні параметри: координати атомів, теплові параметри, зайнятість кристалографічних позицій. Для підвищення точності структурних досліджень розрахунок проведено з урахуванням дифракції рентгенівського випромінювання α- та β-серій. Хімічний та фазовий склади контролювалися з використанням скануючого електронного мікроскопа (Carl Zeiss DSM 962) за допомогою мікрозондового аналізу на основі рентгенівської спектроскопії. Стандартні відхилення не перевищували 1 ат.%. Для зразків $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0 – 0{,}15$ ($N_A^{Ga} \approx 0 - 3\cdot10^{21}$ см$^{-3}$), вимірювалися температурні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді в інтервалі температур $T = 80 – 400$ К.

II. Дослідження кристалічної структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ індексуються у структурному типі MgAgAs [9] і не містять інших фаз. Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків показав їхню відповідність складу шихти, що є доказом заміщення атомів Sn на Ga.

Уточнення структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного зміщення та зайнятості кристалографічної позиції Zr (4, *a*) підтвердило результат [3] стосовно невпорядкованості структури ZrNiSn, суть якої у частковому, до ~ 1 % ($z \approx 0{,}01$), зайнятті атомами Ni ($3d^8 4s^2$) позиції Zr ($4d^2 5s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи, оскільки у Ni більше число *d*-електронів, а в забороненій зоні з'являється донорна зона ε_D[1]. При цьому формула сполуки набирає вигляду $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$.

З іншого боку, уточнення структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

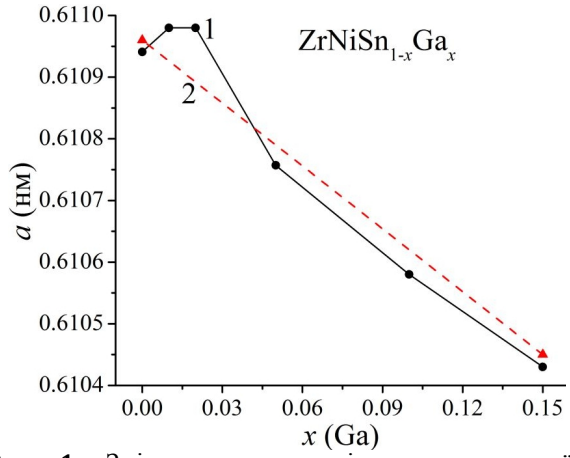


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$: 1 – експеримент; 2 – розрахунок.

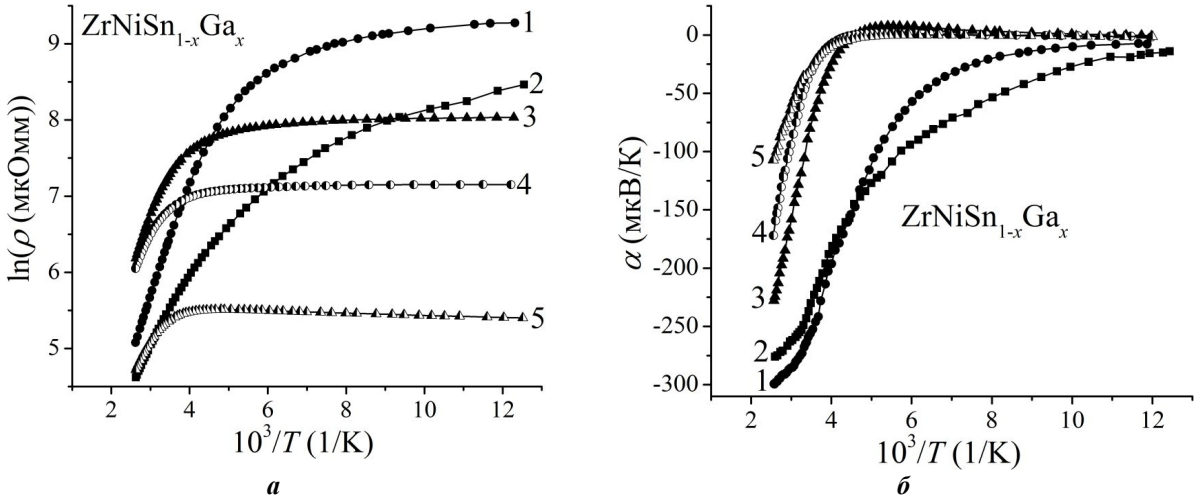
показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі структури та масиву брегівських відбить ($R_{Br.} \approx 2{,}9$ %) отримано для моделі, в якій для $x \geq 0{,}01$ зайнятість позиції 4, *a* атомами Zr становить 100%. Іншими словами, уведення атомів Ga у структуру сполуки ZrNiSn упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти): атоми Ni покидають позицію Zr (4, *a*). Подібний результат отримано при дослідженні $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ [6].

Враховуючи, що атомний радіус Ga (r_{Ga} = 0,141 нм) є менший, ніж Sn (r_{Sn} = 0,162 нм), очікували зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ при збільшенні вмісту Ga. Однак, зміна значень $a(x)$ не є монотонною, відображаючи складні процеси у кристалі. Привертаємо увагу до характеру зміни значень $a(x)$ на ділянці $0 \leq x \leq 0{,}03$ (рис. 1).

Вище зазначалось, що структура ZrNiSn є неупорядкованою через часткове зайняття атомами Ni позиції Zr [5]. У процесі уведення атомів Ga у структуру ZrNiSn на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0{,}01$ відбувається її упорядкування шляхом витіснення невеликих атомів Ni (r_{Ni} = 0,124 нм) з позиції 4*a* набагато більшими атомами Zr (r_{Zr} = 0,160,нм). Поряд із витісненням атомів Ni відбувається процес заміщення у позиції 4*b* більших атомів Sn на менші Ga. Враховуючи, що різниця атомних радіусів Zr та Ni становить ($r_{Zr} - r_{Ni}$) = 0,036 нм, а Sn та Ga ($r_{Sn} - r_{Ga}$) = 0,021 нм, то зміну значень $a(x)$ на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0{,}01$ буде визначати процес витіснення Ni з позиції 4,*a* великими атомами Zr, що зумовить ріст залежності $a(x)$ (рис. 1).

Після того, як атоми Ni будуть витіснені з позиції Zr (упорядкування структури) зміну значень $a(x)$ визначатиме зайняття атомами Ga позиції Sn (4*b*), що відповідає зменшенню значень $a(x)$ на ділянці концентрацій $0{,}02 \leq x \leq 0{,}15$.

Нами також було розраховано зміну значень $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ для упорядкованого варіанту структури припускаючи, що сполука ZrNiSn є упорядкованою (рис. 1, крива 2). Розраховане значення періоду $a(x)$ для ZrNiSn є більшим від експериментального,



а ***б***

Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ (***а***) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (***б***) $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за різних концентрацій: 1 – x = 0,01; 2 – x = 0; 3 – x = 0,05; 4 – x = 0,10; 5 – x = 0,15.

оскільки у реальній сполуці, як зазначалось вище, ~ 1 % атомів Zr витіснені атомами меншого розміру Ni. Співставлення розрахованих та експериментальних значень періоду $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (рис. 1) показує, що у структурі кристалу відбуваються більш складні зміни. Зокрема, незрозумілим, що вимагає додаткового дослідження, є той факт, що, наприклад, за x = 0,15 розраховані значення періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ є більшими, ніж отримані експериментальним шляхом (рис. 1).

Процес упорядкування кристалічної структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, окрім структурних змін, супроводжується перебудовою електронної структури напівпровідника. Так, якщо в n-ZrNiSn у забороненій зоні існує донорна зона $\varepsilon_D{}^1$ як результат витіснення до ~1% атомів Zr атомами Ni [3], то упорядкування структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (витіснення Ni з позиції Zr (4a)) приводить до зменшення числа донорів та ліквідації донорної зони $\varepsilon_D{}^1$.

З іншого боку, оскільки атом Ga ($4s^24p^1$) володіє на один p-електрон менше, ніж Sn ($5s^25p^2$), то заміщення атома Sn на Ga генерує у позиції 4b дефект акцепторної природи, що спричинить появу у забороненій зоні домішкового акцепторного рівня, який за значного числа домішок перетвориться у протяжну домішкову акцепторну зону ε_A. Наявність значного числа донорів та акцепторів вплине на зонну структуру $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ [1, 3], що має проявитися при дослідженні електрокінетичних та енергетичних характеристик.

III. Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ наведені на рис. 2-4. Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (рис. 2) є типовими для сильно легованих та сильно компенсованих напівпровідників, а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду [1, 3]. Такими механізмами є активація носіїв струму з рівня Фермі ε_F на рівні протікання зон неперервних енергій (високі температури) та стрибкова провідність (окрім x = 0,15) по енергетичних станах, близьких до ε_F (низькі температури). Із активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергій активації $\varepsilon_1{}^\rho$ з рівня Фермі ε_F на рівні протікання зони провідності (валентної зони) та стрибкової провідності $\varepsilon_3{}^\rho$, а з активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації $\varepsilon_1{}^\alpha$ та $\varepsilon_3{}^\alpha$, що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації СЛКН [1,7].

Наявність на залежностях $\ln\rho(1/T)$ для *всіх складів* $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ високотемпературних активаційних ділянок свідчить, що рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні, з якого відбувається термічна активація носіїв струму на рівні протікання. Якщо припустити, що уведення у ZrNiSn домішкових атомів Ga генерує, як передбачалося, лише структурні дефекти акцепторної природи, то за концентрації Ga, наприклад, x = 0,15 ($N_A{}^{Ga} \approx 3\cdot10^{21}$ см$^{-3}$), рівень Фермі ε_F мав би перетнути рівень протікання валетної зони: реалізувався би перехід електропровідності діелектрик-метал (перехід Андерсона) [1,7]. Однак хід залежностей $\ln\rho(1/T)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за високих температур показує, що металізація провідності відсутня.

Така поведінка напівпровідника за відповідної концентрації домішки є можливою лише за умови одночасного генерування, поряд з акцепторами, донорів невідомого походження, які компенсують акцептори, що змусить рівень Фермі ε_F залишатися у зоні заборонених енергій, відображаючи ступінь компенсації $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Те, що атоми Ga, уведені в n-ZrNiSn, генерують структурні дефекти акцепторної природи, показують залежності зміни значень питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ в усьому концентраційному та температурному діапазонах (рис. 3, 4). Спочатку проаналізуємо залежності $\rho(x)$ та

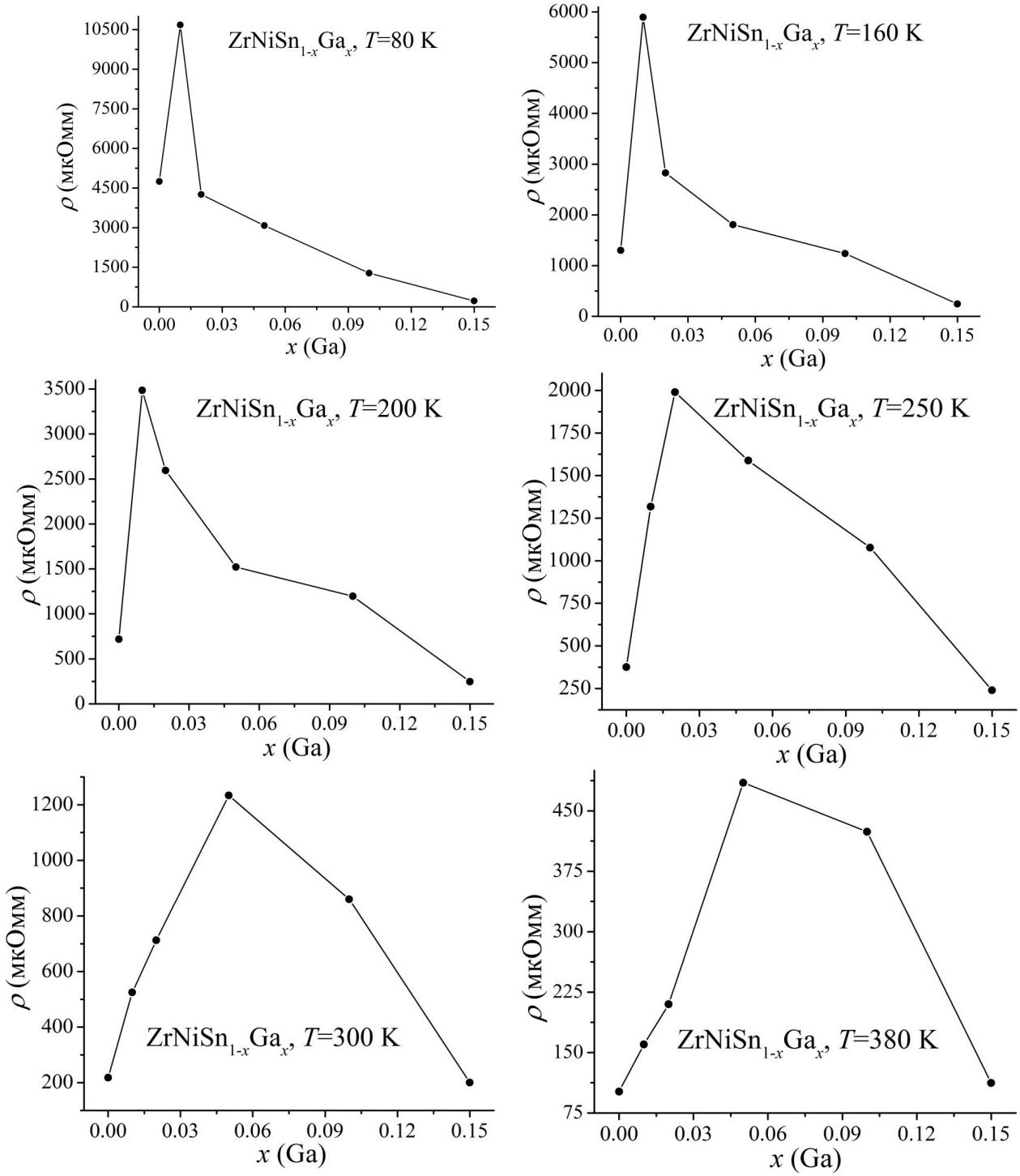


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за різних температур.

$\alpha(x)$ за температури 80 К.

Так, уведення найменшої в експерименті концентрації Ga стрімко збільшує значення питомого опору $\rho(x)$ за $T = 80$ К від значень $\rho(x = 0) = 4751{,}1$ мкОм·м до $\rho(x = 0{,}01) = 10677{,}7$ мкОм·м. Можемо припустити, що зразок з концентрацією $x = 0{,}01$ є сильно компенсований, оскільки число генерованих акцепторів є близьким до числа донорів у *n*-ZrNiSn [1]. Стрімкий ріст залежності $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 – 0{,}01$ визначають два процеси:

– зменшення числа донорів зони $\varepsilon_D{}^1$ при упорядкуванні структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, коли атоми Zr витісняють з позиції 4*a* атоми Ni, «заліковуючи» структурні дефекти донорної природи;

– «виморожування» вільних електронів на рівні утвореної акцепторної зони ε_A при заміщенні Sn на Ga.

Однак, за концентрації $x > 0.01$ та $T = 80$ К значення питомого опору $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ так само стрімко зменшуються від $\rho(x = 0{,}02) = 4255{,}89$ мкОм·м до $\rho(x = 0{,}05) = 3079{,}7$ мкОм·м та $\rho(x = 0{,}10) = 1275{,}7$ мкОм·м, вказуючи на збільшення числа вільних носіїв струму.

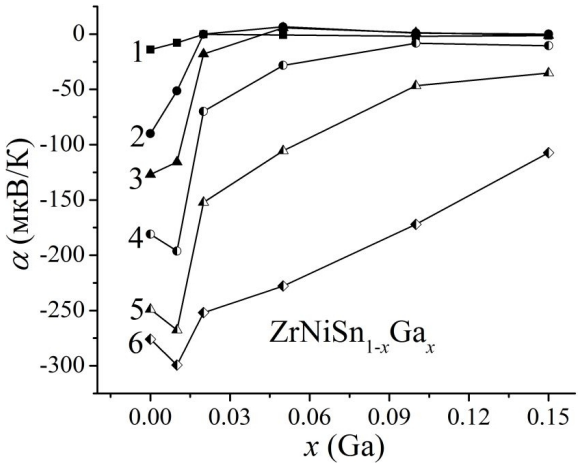


Рис. 4. Зміна значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за різних температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 200 К; 4 – 250 К; 5 – 300 К; 6 – 380 К.

Встановимо їхній тип та природу походження.

Максимум на залежності $\rho(x)$ при уведенні у напівпровідник електронного типу провідності *n*-ZrNiSn акцепторної домішки Ga відображає урівноваження конкуруючих процесів, які визначають механізми провідності. Наприклад, при легуванні *n*-ZrNiSn акцепторною домішкою Y залежність $\rho(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 – 0{,}02$ також стрімко наростала, проходила через максимум за $x \approx 0{,}02$ та спадала за $x > 0{,}02$, що супроводжувалося зміною типу провідності $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, $x \geq 0{,}02$, з електронного на дірковий [1]. Це зумовлено проходженням рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони та дрейфом до валентної зони, що збільшує число вільних дірок і, як наслідок, знак коефіцієнта термо-ерс стає додатним, а залежність $\rho(x)$ стрімко спадає.

З іншого боку, якщо припустити, що у ZrNiSn відсутні структурні дефекти донорної природи і напівпровідник є власним (відсутній донорний рівень ε_D^1), то при уведенні атомів Ga значення питомого електроопору $\rho(x)$ також будуть зменшуватися за усіх температур та концентрацій через появу та збільшення числа вільних дірок у валентній зоні при іонізації акцепторів домішкової акцепторної зони ε_A. Зрозуміло, що знак коефіцієнта термо-ерс у такому випадку також буде додатним.

Прогнозувалося, що як і у випадку $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ [1], заміщення атомів Sn на Ga буде супроводжуватися генеруванням у кристалографічній позиції 4*b* структурних дефектів акцепторної природи та появи поблизу валентної зони домішкової акцепторнї зони ε_A. За концентрації атомів Ga, коли рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони і почне наближатися до рівня протікання валентної зони, основними носіями струму будуть вільні дірки. Такі припущення є логічними, адже за концентрації Ga, $x > 0{,}01$, число генерованих акцепторів ε_A вже перевищує число донорів з енергією ε_D^1 у *n*-ZrNiSn (число атомів Ni у позиції Zr (4*a*)).

Однак, як видно з рис. 2 та 4, за температури 80 К знак коефіцієнта термо-ерс $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ залишається від'ємним для усіх концентрацій, а електрони є основними носіями струму. І це при тому, що концентрація генерованих структурних дефектів акцепторної природи у зразку, наприклад, $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0{,}10$, на порядок перевищує концентрацію донорів у *n*-ZrNiSn. Це можливо лише за умови, коли глибина залягання акцепторної зони є такою, що температура 80 К є недостатньою для подолання діркою енергетичного бар'єру між рівнем протікання валентної зони та акцепторним рівнем ε_A.

При підвищенні температури ($T > 80$ К) залежність $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ трансформується, відображаючи зміни в електронній структурі напівпровідника. Так, на залежності $\rho(x)$ за температури $T = 160$ К в області концентрації $x \approx 0{,}06$ спочатку з'являється сходинка, яка поступово переростає в екстремум ($T = 300$ К), який з ростом температури $T = 380$ К зміщається в область вищих концентрацій $x \approx 0{,}08$. При цьому зникає максимум на залежності $\rho(x)$ у районі концентрації $x \approx 0{,}01$.

Можна стверджувати, що за малих концентрацій акцепторної домішки Ga максимум на залежності $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ у районі концентрації $x \approx 0{,}01$ (рис. 3) пов'язаний з існуванням у забороненій зоні донорного рівня ε_D^1, породженого структурними дефектами донорної природи (атоми Ni у позиції 4*a* атомів Zr). За концентрації акцепторів, яка відповідає концентрації генерованих донорів ($x \approx 0{,}01$), відбувається виснаження донорів, значення питомого електроопору максимальні, а напівпровідник є сильно компенсованим. Оскільки значення коефіцієнта термо-ерс за температури 80 К залишаються від'ємними за усіх концентрацій, то дана температура є недостатньою для повної іонізації акцепторів (термічний перехід дірки на рівень протікання валентної зони). У даному контексті необхідно зауважити, що у напівпровіднику $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0{,}01$, концентрація донорів з енергією ε_D^1 буде набагато меншою, ніж число генерованих акцепторів з енергією ε_A, бо за найменших концентрацій домішкових атомів Ga відбувається процес упорядкування структури, що стрімко зменшує концентрацію донорів з енергією ε_D^1.

За концентрацій $x \geq 0{,}02$, коли число генерованих акцепторів переважає число донорів у *n*-ZrNiSn, при підвищенні температури від $T = 80$ К до $T = T_1^{inv.}$ знак коефіцієнта термо-ерс змінюється з від'ємного на додатний (рис. 5). Тобто, для зразків $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \approx 0{,}02$ та $x \approx 0{,}05$, температура ~ 93 К є достатньою для подолання діркою енергетичного бар'єру між рівнем протікання валентної зони та рівнями акцепторної зони ε_A. Механізм провідності у цьому температурному інтервалі відповідає такому у $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ [1].

При подальшому підвищенні температури у зразках $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \approx 0{,}02$ та $x \approx 0{,}05$, 0,10, за температур $T \approx 156$ К та $T \approx 216$ К, відповідно, знак коефіцієнта термо-ерс неочікувано змінюється з додатного на від'ємний за $T_2^{inv.}$ (рис. 5), а електрони знову стають основними носіями струму. І це при тому, що концентрація генерованих акцепторів в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0{,}01$, перевищує число донорів з енергією ε_D^1 у *n*-ZrNiSn (число Ni у позиції Zr (4*a*)). Така поведінка коефіцієнта термо-ерс $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за

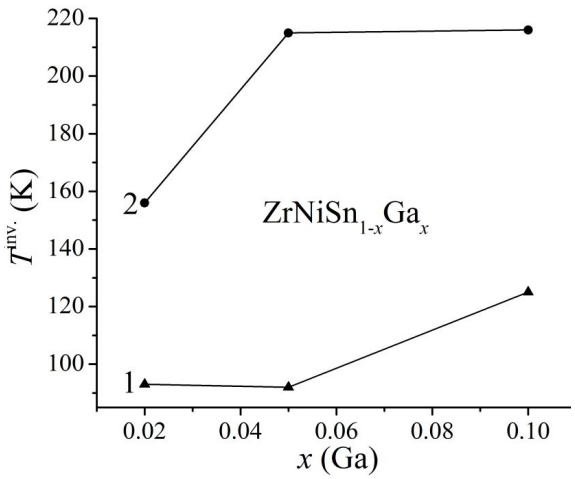


Рис. 5. Зміна значень температури інверсії $T_{inv.}$ знаку коефіцієнта термо-ерс ZrNiSn$_{1-x}$Ga$_x$: 1 – $T_1^{inv.}$ (зміна знаку з від'ємного на додатний); 2 – $T_2^{inv.}$ (зміна знаку з додатного на від'ємний).

$T = T_2^{inv.}$ є можливою за умови, що у напівпровіднику, поряд з домішковою акцепторною зоною ε_A, генеруються донори ε_D^2, енергетичні рівні яких утворюють донорну зону ε_D^2, глибшу, ніж ε_D^1, а для іонізації донорів ε_D^2 та подолання бар'єру до рівня протікання зони провідності потрібні більші енергії. Виглядає так, що у напівпровіднику одночасно генеруються донорно-акцепторні пари, енергетичні рівні яких розташовані у забороненій зоні напівпровідника.

До такого ж висновку приводить аналіз поведінки $\rho(x)$ ZrNiSn$_{1-x}$Ga$_x$ за різних температур. Оскільки екстремум на залежності $\rho(x)$ ZrNiSn$_{1-x}$Ga$_x$ відображає урівноваження конкуруючих процесів в електронній структурі напівпровідника, то при підвищенні температури зникнення максимуму $\rho(x)$ за малих концентрацій домішки Ga ($x \approx 0{,}01$) і поява нового екстремуму $\rho(x)$ у районі концентрацій $x \approx 0{,}06$ однозначно вказує на існування донорної зони ε_D^2, глибина залягання якої більша, ніж ε_D^1. І дійсно, за концентрацій $x \geq 0{,}02$ та температур, значення яких є недостатніми для іонізації донора ε_D^2, концентрація акцепторів в ZrNiSn$_{1-x}$Ga$_x$ переважає концентрацію донорів і знак коефіцієнта термо-ерс є прогнозовано додатним. При підвищенні температури за $T \geq T_{inv.}$ починається іонізація донорів ε_D^2, стрімко наростає число вільних електронів, які стають основними носіями струму, на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс (рис. 4).

З іншого боку, чим більше число акцепторів генерується у напівпровіднику ZrNiSn$_{1-x}$Ga$_x$, тим потрібно більші енергії (вищі температури), щоб число іонізованих донорів ε_D^2 переважало число іонізованих акцепторів ε_A. Це означає, що дефекти донорної природи утворюються у кристалі *одночасно* зі структурними дефектами акцепторної природи у позиції 4*b* при заміщенні атомів Sn на Ga.

На основі наведених результатів, по аналогії з випадком TiNiSn$_{1-x}$Ga$_x$ [6], можемо зараз лише припустити, що в ZrNiSn$_{1-x}$Ga$_x$ для забезпечення стійкості структури та принципу електронейтральності у позиції 4b одночасно генерується як структурний дефект акцепторної природи, так і донорної (ефективний заряд яких є протилежним) у вигляді вакансії, концентрація яких росте при збільшенні вмісту Ga. У цьому випадку формула напівпровідникового твердого розчину має вид ZrNiSn$_{1-x-y}$Ga$_x$, де y – концентрація вакансій у позиції 4*b* атомів Sn.

Висловлене припущення про появу вакансій у позиції атомів Sn (4*b*) пояснює той факт, що за $x = 0{,}10$ розраховані значення періоду елементарної комірки $a(x)$ є більшими, ніж отримані експериментально (рис. 1). Оскільки при розрахунках враховано лише заміщення атомів Sn на Ga і не враховано появу пустот (вакансій), наявність останніх приведе до певного «стиснення структури» і зменшення значень $a(x)$ у реальному кристалі.

Аналіз характеру поведінки енергетичних характеристик ZrNiSn$_{1-x}$Ga$_x$, зокрема, зміни значень енергії активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності та амплітуди модуляції зон неперервних енергій ε_1^α СЛСКН [1,7] також показує, що у напівпровіднику одночасно генеруються акцептори та донори. Так, у *n*-ZrNiSn значення енергії $\varepsilon_1^\rho(x = 0) = 97{,}6$ меВ відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ε_F та рівнем протікання зони провідності. Легування напівпровідника електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки Ga збільшує ступінь компенсації, а рівень Фермі ε_F заглиблюються у заборонену зону на відстані $\varepsilon_1^\rho(x = 0{,}01) = 138{,}8$ меВ та $\varepsilon_1^\rho(x = 0{,}02) = 153{,}2$ меВ. Враховуючи, що за високих температур знак коефіцієнта термо-ерс залишається від'ємним, можна зробити висновок, що значення енергій активації $\varepsilon_1^\rho(x = 0{,}01)$ та $\varepsilon_1^\rho(x = 0{,}02)$ відображають енергетичний бар'єр до рівня протікання зони провідності. Нагадаємо, значення енергії активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ обчислюється саме з високотемпературної активаційної ділянки залежності $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2).

Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс та зменшення значень $\varepsilon_1^\rho(x)$ за концентрацій $x > 0{,}02$ від $\varepsilon_1^\rho(x = 0{,}05) = 139{,}5$ меВ до $\varepsilon_1^\rho(x = 0{,}10) = 111{,}2$ меВ та $\varepsilon_1^\rho(x = 0{,}15) = 91{,}3$ меВ показують, що рівень Фермі ε_F здійснив реверс та рухається знову у напрямі до зони провідності. Це означає, що у кристалі ZrNiSn$_{1-x}$Ga$_x$ з'являються електрони невідомого походження. Таке при легуванні напівпровідника *n*-типу акцепторною домішкою можливе лише за умови одночасного генерування донорів ε_D^2, концентрація яких є не меншою, ніж акцепторів.

З іншого боку, одночасне генерування у ZrNiSn$_{1-x}$Ga$_x$ донорів та акцепторів змінює ступінь компенсації та значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [1,7]. На рис. 6 показана зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій ZrNiSn$_{1-x}$Ga$_x$. Можемо бачити, що у випадку *n*-ZrNiSn амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^\alpha(x = 0) = 83{,}8$ меВ. Уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої в експерименті концентрації акцепторної домішки Ga ($x = 0{,}01$) супроводжується збільшенням ступеню

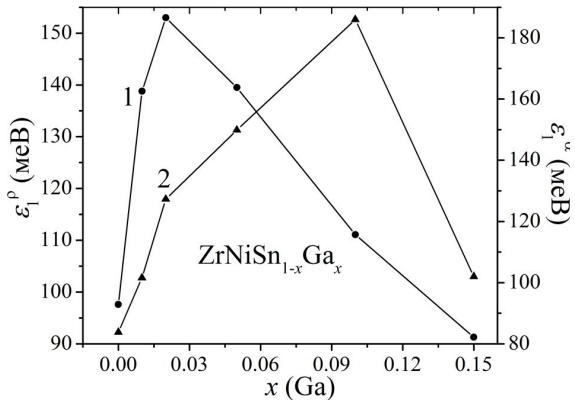


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ (1) та $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ (2) $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

компенсації, на що вказує ріст амплітуди модуляції до $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0{,}01) = 101{,}6$ меВ. Подальше збільшення концентрації акцепторів у напівпровіднику, де електрони залишаються основними носіями струму завдяки одночасному генеруванню донорів, збільшує ступінь компенсації та амплітуду модуляції зон неперервних енергій від $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0{,}02) = 127{,}3$ меВ до $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0{,}05) = 149{,}8$ меВ та $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0{,}10) = 186$ меВ. Однак, спад залежності $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ за концентрацій $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0{,}10$, показує, що число іонізованих донорів збільшується швидше, ніж акцепторів, а тому ступінь компенсації зменшується.

При значних концентраціях генерованих донорно-акцепторних пар $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0{,}15$, коли хвильові функції локалізованих станів донорної зони ε_D^2 перекриваються, відбувається металізація провідності по даній зоні, на що вказує відсутність низькотемпературної активаційної ділянки на залежності $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2).

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження структурних, кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ показано, що уведення атомів Ga ($4s^24p^1$) шляхом заміщення Sn ($5s^25p^2$) упорядковує кристалічну структуру $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, генеруючи структурні дефекти акцепторної природи, які породжують домішкову акцепторну зону ε_A. Висунуто припущення про одночасне з акцепторами генерування структурних дефектів донорної природи (донорно-акцепторна пара) у вигляді вакансій у позиції 4*b* атомів Sn, які породжують у забороненій зоні протяжну донорну зону ε_D^2. Для остаточного висновку стосовно механізму генерування структурних дефектів донорної природи при сильному легуванні *n*-ZrNiSn акцепторною домішкою Ga необхідно розрахувати електронну структуру $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ для різних варіантів розташування атомів у вузлах елементарної комірки та знайти такий варіант просторового розташування атомів, за якого розрахована поведінка рівня Фермі ε_F співпаде з отриманою з експерименту. Отримані результати дадуть відповідь на коректність зробленого припущення стосовно появи у $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ вакансій в позиції 4*b* атомів Sn та глибокої протяжної донорної зони ε_D^2.

Робота виконана у рамках грантів МОН України № 0115U003257 і 0116U004142.

Ромака Л.П. **–** кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;
Ромака В.А. **–** професор, доктор технічних наук,
Рогль П.-Ф. (Rogl Peter-Franz) - доктор фізики, професор Інституту фізичної хімії;
Стадник Ю.В. **–** кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;
Крайовський В.Я. **–** кандидат технічних наук, доцент, проректор;
Горинь А.М. **–** кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Рикавець З.М. **–** магістрант.

[1] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (Львівська політехніка, Львів, 2011).
[2] V.K. Pecharsky, P.U. Zavalij, Fundamentals of Pawder Diffraction and Structural Characterization of Materials (Springer, NY, 2005).
[3] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013).
[4] V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, Yu.V. Stadnyk, R.O. Korzh, V.Ya. Krayovskyy, and T.M. Kovbasyuk, Semiconductors 49(3), 290 (2015).
[5] V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, V.Ya. Krayovskyy, Yu.V. Stadnyk, A.M. Horyn, Semiconductors 51(2), 139 (2017).
[6] В.А. Ромака, Р. Rogl, Л.П. Ромака, Ю.В Стадник, В.Я. Крайовський, Д. Качаровський, А.М. Горинь, Термоелектрика № 3, 24 (2016).
[7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников (Наука, М., 1979).
[8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
[9] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (Львівська політехніка, Львів, 2015).

L.P. Romaka[1], Yu.V. Stadnyk[1], V.A. Romaka[2,3], P.-F. Rogl[4],
V.Ya. Krayovskyy[2], A.M. Horyn[1], Z.M. Rykavets[3]

Features of Structural, Kinetic, and Energy Characteristics of $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ Solid Solution

[1]Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: romakal@franko.lviv.ua;
[2]Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine;
[3]National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;
[4]Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich

Features of structural, kinetic, and energy state characteristics of $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ semiconductive solid solution were investigated in the temperature ranges $T = 80 – 400$ K and $x = 0 – 0,15$. Disorder of crystal structure for *n*-ZrNiSn compound as a result of occupation of Zr ($4d^2 5s^2$) atoms in 4*a* sites by Ni ($3d^8 4s^2$) ones up to ~ 1 % was confirmed. It generated donor levels band ε_{D1} in the band gap. It was shown that introduction of Ga ($4s^2 4p^1$) atoms by means of substitution of Sn ($5s^2 5p^2$) ones ordered crystal structure. In this case acceptor defects were generated in 4*b* sites and it created extended acceptor impurity band ε_A. It was suggested that with generation of acceptor structural defects the vacancies in the Sn (4*b*) atomic sites simultaneously generated donor defects and formed deep donor band ε_{D2} (donor-acceptor pair take place).

Keywords: crystal and electronic structures, conductivity, thermopower coefficient.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 49-51
DOI: 10.15330/pcss.18.1.49-51

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 49-51

PACS 77.22.Ch, 77.22.Ej, 77.22.Gm

ISSN 1729-4428

В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов, В.В. Нетяга

Релаксаційна поляризація у воденьмісних шаруватих кристалах GaSe

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Чернівецьке відділення, вул. І. Вільде 5, м. Чернівці, 58001, Україна, e-mail chimsp@ukrpost.ua

Досліджено діелектричні властивості воденьмісних кристалів селеніду галію. Показано, що отримані частотні залежності компонент ε′ і ε″ діелектричної проникності в H_xGaSe мають релаксаційний характер і описуються формулою Коул-Коула.

Ключові слова: селенід галію, діелектрична проникність, поляризація.

Стаття поступила до редакції 03.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Впровадження водню, який має високу дифузійну рухливість, в матрицю шаруватих напівпровідників A^3B^6 дозволяє плавно змінювати властивості вихідного кристалу, а також може призводити до нових фізичних ефектів, оскільки атоми водню утворюють власну домішкову підсистему. Крім того, такі воденьмісні матеріали є привабливими з точки зору водневої енергетики [1].

У роботах [2, 3] приведені результати дослідження процесів впровадження водню із газової фази в шаруваті напівпровідникові кристали GaSe. Показано, що концентрація впровадженого водню в H_xGaSe при високих тисках 4,2 - 4,7 МПа складає 0,47 - 2,22 ф. од. Вивчені електричні і оптичні (в області екситонного поглинання) властивості. Імпедансно-спектроскопічні виміри гідроганізованих кристалів GaSe приведені в роботі [4]. Показано релаксаційний характер поляризаційних процесів в таких матеріалах.

В даній роботі приведені результати досліджень релаксаційної поляризації монокристалів H_xGaSe.

I. Методика експерименту

В якості вихідного матеріалу використовували вирощені методом Бріджмена монокристали GaSe (ε-модифікація, просторова група D^1_{3h}). Впровадження водню проводили з газової фази, об'ємно-манометричним методом, на установці Сівертса, на протязі двох годин. Першу групу зразків наводнювали при температурі 290 К і тиску водню 4,56 МПа, а другу – при 470 К і 3,04 МПа. Зразки мали форму паралелепіпеду розміром 5×5×1 мм з омічними контактами, що наносилися за допомогою In-Ga амагальми.

Діелектричні властивості отриманих кристалів H_xGaSe досліджувались методом діелектричної спектроскопії на спектрометрі імпедансу “Solartron 1255 FRA” (діапазон частот 1 - 10 МГц, амплітуда синусоїдального сигналу 100 мВ). Дійсна частина діелектричної проникності ε′ визначалася як відношення ємності зразка до геометричної ємності, а уявна частина $\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \mathrm{tg}\,\delta$, де δ – кут діелектричних втрат.

II. Отримані результати та їх обговорення

Впровадження водню із газової фази в кристали GaSe може відбуватися в тетраедричні та октаедроедричні порожнини між сусідніми шарами, як у металлах [5]. Фізичні процеси в гідрогенізованих кристалах пов’язані з дифузією атомів водню внаслідок теплових коливань гратки. При низьких температурах можливий квантовий механізм дифузії (підбар’єрне тунелювання атомів водню з одного міжвузля в друге), при більш високих температурах має місце механізм надбар’єної дифузії [6]. Структурні дефекти кристалічної решітки (точкові дефекти, дислокації, дефекти упаковки) можуть бути пастками для атомів водню. В залежності від енергії зв’язку водень в металах перебуває в атомарному

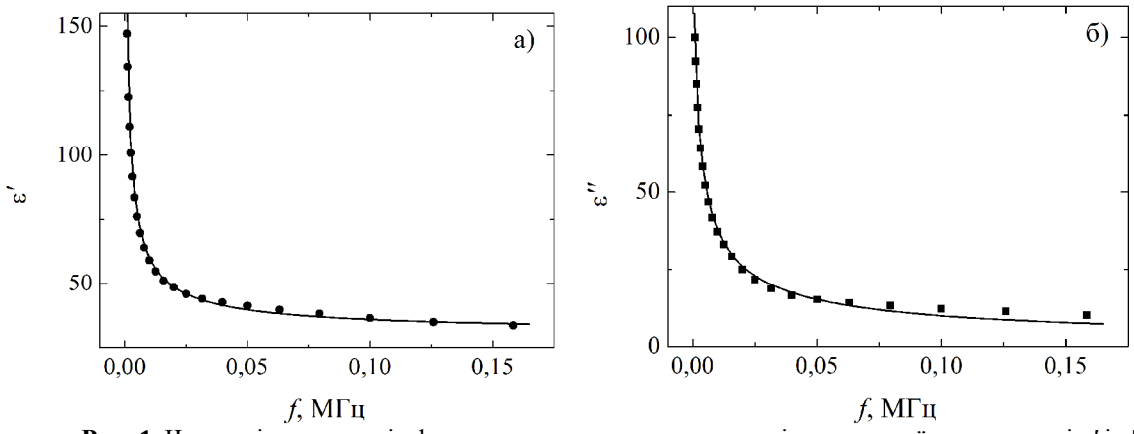


Рис. 1. Частотні залежності ефективних значень компонент діелектричної проникності ε′ і ε″ монокристалів H_xGaSe (зразок 1).

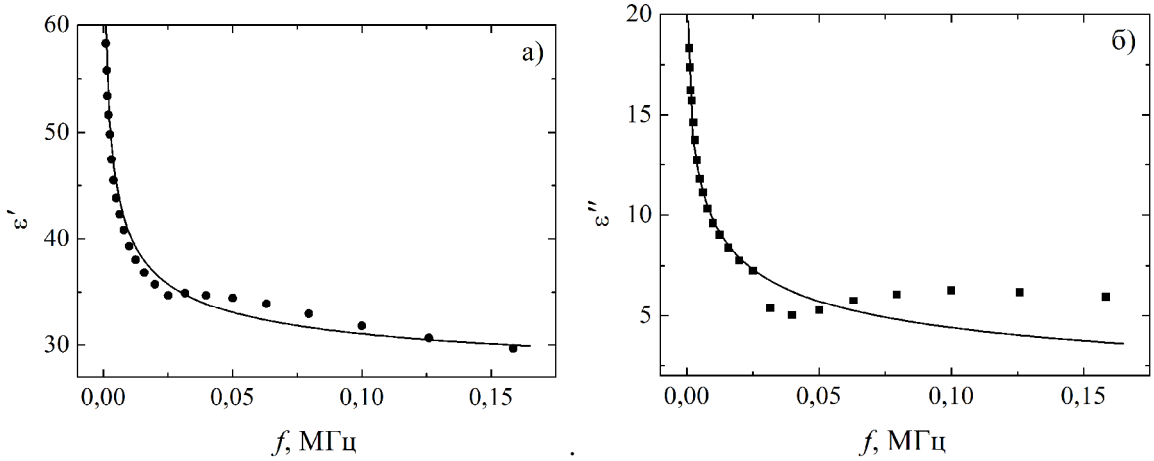


Рис. 2. Частотні залежності ефективних значень компонент діелектричної проникності ε′ і ε″ монокристалів H_xGaSe (зразок 2).

стані, рідше в стані протона H^+, або іона H^-. В напівпровідниках із-за низької енергії зв'язку водень може легко взаємодіяти з розірваними зв'язками, або перебувати в молекулярному стані [7].

Частотні залежності ε′ і ε″ гідроганізованих зразків GaSe (рис. 1-2) мають типовий для релаксаційних процесів вигляд. Їх можна апроксимувати функцією, що містить доданок релаксаційного типу (описується формулою Коул-Коула [8]) та доданок, що враховує діелектричні втрати, обумовлені наскрізною провідністю:

$$e = e_\infty + \frac{e_0 - e_\infty}{1+(iwt)^{1-a}} - i\frac{s}{e_0 w}, \qquad (1)$$

звідки

$$e' = e_\infty + (e_0 - e_\infty)\frac{1+(wt)^{1-a}\sin\frac{pa}{2}}{1+2(wt)^{1-a}\sin\frac{pa}{2}+(wt)^{2(1-a)}} \qquad (2)$$

$$e'' = (e_0 - e_\infty)\frac{(wt)^{1-a}\cos\frac{pa}{2}}{1+2(wt)^{1-a}\sin\frac{pa}{2}+(wt)^{2(1-a)}} + \frac{s}{e_0 w} \qquad (3)$$

де τ – середній час релаксації, α – параметр, що визначає ширину спектру часів релаксації ($0 < \alpha < 1$), σ – питома електропровідність, ε_0 – діелектрична постійна, ω – циклічна частота. Чим ближче значення α до 1, тим більш розмита функція розподілу часів релаксації, а при $\alpha = 1$ вираз (1) переходить до рівняння Дебая. Формула Коула-Коула використовується для опису матеріалів, що характеризуються більш широкою областю дисперсії, ніж в дебаївському випадку.

Апроксимація експериментальних даних за допомогою формул (2)-(3) проводилась методом найменших квадратів. Початкові параметри вибиралися керуючись експериментальним даними та результатами роботи [4]. Отримані залежності ε′(*f*) і ε″(*f*) показані суцільними кривими на рис. 1-2. Середня похибка складала: зразок 1 – 4,9 % для ε′ і 7,9 % для ε″; зразок 2 – 3,9 % для ε′ і 12,4 % для ε″.

З рис. 1-2 видно, що результати апроксимації досить добре корелюють з експериментальними даними. Деяка розбіжність може бути пояснена вкладом в діелектричну проникність декількох релаксаційних процесів різного типу.

Беручи до уваги знайдену при апроксимації величину часу релаксації ($\tau \approx 0{,}15$ - 0,17 мс) можна припустити, що в кристалах H_xGaSe має місце дипольно-релаксаційна поляризація внаслідок наявності великої кількості точкових дефектів. Згідно роботи [9], при високих концентраціях дефектів, що генерують енергетичні рівні в забороненій зоні, в напівпровідниках можуть проявлятися різні динамічні ефекти, обумовлені стрибковим обміном

...

зарядами між дефектами. В результаті стрибка з'являються орієнтовані переважно в одному напрямку квазідиполі (наприклад, домішковий іон – найближчий аніон або недосконаліть гратки) [10], що приводять до додаткової поляризації, а під час стрибка електрон приймає участь в стрибковій провідності. Дані диполі можуть викликати ріст діелектричної проникності кристалу.

Висновки

Проведена апроксимація частотних залежностей ε′ і ε″ вказує на присутність в кристалах H_xGaSe більш широкого розподілу часів релаксації, ніж для дебаївського випадку. Знайдено величину середнього часу релаксації в досліджуваних зразках. Показано, що при аналізі залежностей ε′(*f*) і ε″(*f*) требо враховувати наявність наскрізної провідності.

Камінський В.М. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Ковалюк З.Д. - професор, доктор фізико-математичних наук;
Іванов В.І. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Нетяга В.В. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

[1] Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский, Успехи химии 70(2), 149 (2001).
[2] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля и др., Неорг. мат. 41(8), 907 (2005).
[3] Л.М. Куликов, А.А. Семенов-Кобзарь, Н.Б. Кёниг и др., Доповіді НАН України, Серія Матеріалознавство 1, 102 (2006).
[4] В.М. Камінський, Т.І. Братаніч, З.Д. Ковалюк та ін., ФХТТ 16(4), 654 (2015).
[5] Hydrogen in metals III. Ed. H. Wipf (Berlin, Springer, 1997).
[6] А.В. Гапонцев, В.В. Кондратьев, УФН 173 (10), 1107 (2003).
[7] S.J. Pearton, Appl. Phys. A. 43, 153 (1987).
[8] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications (John Willey & Sons, New York, 2005).
[9] П.В. Жуковский, А. Родзик, Ю.А. Шостак, ФТП 31(6), 714 (1997).
[10] І.І. Григорчак, ФХТТ 3(2), 365 (2002).

V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, V.I. Ivanov, V.V. Netyaga

Relaxation polarization in hydrogenated GaSe layered crystals

I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, Iryna Vilde str., 5, 58001 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: chimsp@ukrpost.ua

The dielectric properties of hydrogenated gallium selenide crystals are investigated. It is shown that the frequency dependences of ε' and ε" permittivity components in HxGaSe have relaxation character and are described by the Cole-Cole distribution.

Keywords: gallium selenide, permittivity, polarization.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 52-57
DOI: 10.15330/pcss.18.1.52-57

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 52-57

УДК 536.4

ISSN 1729-4428

В.В. Калінчак[1], О.С. Черненко[1], О.Н Софронков[2], А.В. Федоренко[1]

Вплив термодифузії на границі гістерезису каталітичного горіння домішок водню на платиновому дротику

[1]*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. вул. Пастера, 42, 65082 Одеса, Україна, vakaaka@yandex.ua*
[2]*Одеський державний екологічний університет вул. Львівська, 15, 65016, м. Одеса, Україна, teplophys@onu.edu.ua*

В роботі представлені результати комплексних досліджень механізмів гістерезису тепломасообміну та каталітичного безполум'яного стаціонарного стійкого горіння газоповітряних сумішей з домішками водню на платинових дротиках і частинках. З врахуванням термодифузії побудовано аналітичні моделі гістерезису тепломасообміну і кінетики горіння домішок горючих газів на металевій частинки (дротику) каталізатора при наявності тільки однієї односторонньої реакції в залежності від концентрації домішки горючого газу та температури газоповітряної суміші. Термодифузійний перенос водню збільшує температуру каталітичного горіння газоповітряних сумішей з домішками водню і практично не впливає на критичні умови каталітичного займання суміші, на відміну від умов каталітичного погасання. Запропоновано метод аналітичного отримання гістерезисних областей тепломасообміну ниток (частинок) каталізатора, всередині яких спостерігається каталітичне запалювання, а ззовні – стаціонарні стани окислення та каталітичного горіння малих домішок горючого газу в повітрі.

Ключові слова: металеві каталізатори окислення, нитка, водень, гістерезис тепломасообміну, самозаймання, погасання, поверхневе (безполум'яне) горіння.

Стаття поступила до редакції 06.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

В основі роботи термохімічних газоаналізаторів малих домішок горючих газів в газоповітряної суміші лежить використання залежності швидкості хімічного тепловиділення або температури частинки (дротику) каталізатору від концентрації домішки [1-5]. При їх каталітичному безполуменевому горінні збільшення температури каталізатора може відбуватися по лінійному закону. Нами доведено, що це можливо при малості тепловтрат випромінюванням, першому порядку каталітичної реакції по горючому газу і її протікання в дифузійному режимі. Сформульовано критерій променевого теплообміну з холодними стінками реакційного приладнав у вигляді безрозмірного діаметру [4], менше якого залежність температури дротику (частинки) каталізатора лінійно залежить від концентрації домішки горючих газу, що необхідно для вибору режимів роботи термохімічного газоаналізатору.

Метою даної роботи стало вивчення впливу дифузійно-кінетичного відношення (критерій Семенова), термодифузії на характеристики гістерезису тепломасообміну та їх виродження для каталітичного горіння малих домішок водню на платинових нитках (частинках) згідно брутто-реакції $H_2 + 0,5O_2 = H_2O$. Для даної реакції характерно величина критерію Льюіса $Le \approx 3$ і суттєва роль термодифузії [6, 7].

Дана реакція йде по першому порядку по концентрації водню [6]. Швидкість гетерогенно-каталітичної реакції W_a (в кг/(м^{2}с)) при малих домішках водню прямо пропорційна масовій частці (відносній концентрації) поблизу поверхні каталізатора $Y_{a,s}$:

$$W_a = k\rho_{gs}Y_{a,s},\ k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad (1)$$

де ρ_{gs} – густина суміші поблизу поверхні, кг/м^3; k, k_0 – константа хімічної реакції та передекспонента, м/с; E – енергія активації, Дж/моль; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К), T – температура

каталізатора, К.

Для встановлення поверхневої концентрації водню, представимо густину масового потоку водню до одиниці поверхні каталізатора j_a згідно закону Фіка з врахуванням термодифузії у вигляді:

$$-j_a = -D_a \rho_g \left(\frac{\partial Y_a}{\partial r} + \frac{k_T}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial r} \right)_{r=r_s} \quad \text{або}$$

$$-j_a = -D_a \rho_g \left(\frac{\partial Y_a}{\partial r} + k_T \frac{\partial \ln T_g}{\partial r} \right)_{r=r_s}.$$

Тут $k_T = D_T / D_a$ – відношення коефіцієнта термодифузії D_T і концентраційної дифузії D_a; T_g – температура газової суміші на відстані r від центру каталізатора; ρ_g – густина газової суміші, r_s – радіус каталізатора.

Згідно моделі приведеної плівки на поверхні нитки можна використати рівняння для коефіцієнтів масообміну та теплообміну

$$D_a \rho_g \left. \frac{\partial Y_a}{\partial r} \right|_{r=r_s} = \frac{D_a Sh}{d} \rho_g \left(Y_{a,\infty} - Y_{a,s} \right) \text{ та}$$

$$-\lambda_g \left. \frac{\partial T_g}{\partial r} \right|_{r=r_s} = \frac{\lambda_g Nu}{d} \left(T_{g,s} - T_{g,\infty} \right),$$

де $T_{g,\infty}$ і $Y_{a,\infty}$ – температура навколишнього газової суміші і частка водню далеко від каталізатора, $T_{g,s} = T$ – температура газової суміші біля поверхні каталізатора.

Числа Шервуда Sh і Нуссельта Nu для каталізатора, що обдувається газовою сумішшю, можна визначити згідно емпіричних залежностей

$$Nu = A \mathrm{Re}^x \mathrm{Pr}^m, \; Sh = A \mathrm{Re}^x Sc^m,$$

що дозволяє встановити зв'язок між ними $Nu = Sh \cdot \left(\mathrm{Pr} / Sc \right)^m = Sh \cdot Le^m$, де $Le = D_a / a_g$ – критерій Льюіса, Pr – число Прандтля, Sc – число Шмидта, Re – число Рейнольдса.

Відповідно і між коефіцієнтами теплообміну α і масообміну β справедливий зв'язок

$$\alpha = c_{pg} \rho_g \beta Le^{-1+m}, \; \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \; \beta = \frac{D_a Sh}{d},$$

де c_{pg} – теплоємність повітря при сталому тиску, λ_g– коефіцієнт теплопровідності газової суміші, d – діаметр каталізатора.

Таким чином густина масового потоку водню поблизу поверхні каталізатора має вигляд:

$$j_a = \beta \rho_g \left(\left(Y_{a,\infty} - Y_{a,s} \right) + \frac{k_T}{T} \left(T - T_{g,\infty} \right) \cdot Le^m \right), \quad (2)$$

Коефіцієнт термодифузії k_T пропорційно концентрації водню і може бути розраховано по наближеній формулі [8]:

$$k_T = \frac{D_T}{D_a} = \left(2 - n \right) \; Y_{a,\infty},$$

де n – показник степеня в температурній залежності коефіцієнту концентраційної дифузії.

З рівності швидкості хімічної реакції (1) і густини масового потоку (2) отримаємо поверхневу концентрацію водню з врахуванням термодифузії

$$Y_{a,s} = Y_{a,\infty} \frac{1 + \psi_T}{1 + Se},$$

$$Se = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g}, \; \psi_T = \left(2 - n \right) \frac{T - T_{g,\infty}}{T} Le^m.$$

де Se – дифузійно-кінетичне відношення, ψ_T – поправка на термодифузію.

Для аналізу стаціонарних станів (стійких і критичних) температури каталізатора може бути використана залежність концентрації горючого газу від стаціонарної температури каталізатора. Її використаємо для аналізу впливу температури газу T_g і діаметру d на значення концентрації $Y_{a,\infty}$, які обумовлюють стійкі умови каталітичного горіння та критичні концентрацій запалювання $Y_{a,i}$ і погасання $Y_{a,e}$. З рівняння рівності швидкості хімічного тепловиділення і тепловіддачі (умова стаціонарності температури каталізатора) [6]:

$$Q_a k \rho_{gs} Y_{a,\infty} \frac{1 + \psi_T}{1 + Se} = c_{pg} \rho_g \beta Le^{-1+m} \left(T - T_{g,\infty} \right), \quad (3)$$

залежність концентрації горючого газу від стаціонарної температури каталізатора (рис.1) представимо у вигляді:

$$Y_{a,\infty} = \frac{Sh}{d} \frac{D_a \rho_g}{\left(1 + A_T \frac{T - T_{g,\infty}}{T_Q} \right) \rho_{gs} k_0} \left(1 + Se \right) \frac{\left(T - T_{g,\infty} \right)}{T_Q} \exp\left(\frac{E}{RT} \right), \quad (4)$$

$$\psi_T = A_T \frac{T - T_{g,\infty}}{T_Q}, \; A_T = \left(2 - n \right) \frac{T_Q}{T} Le^m, \; T_Q = \frac{Q_a Le^{1-m}}{c_{pg}},$$

тут Q_a – тепловий ефект реакції на 1 кг горючого газу.

Теплофізичні властивості газових сумішей при наявності малих домішок водню практично не

відрізняються від властивостей повітря. В даній роботі вони розраховуються при середній арифметичній температурі T_* між температурою каталізатора і характерною температурою газової суміші (410 К при каталітичному окисленні водню)[5]:

$$\rho_g = \rho_{g0}\frac{2T_0}{T+T_{g,\infty}},\ \rho_{gs} = \rho_{g0}\frac{T_0}{T},$$

$$D_a = D_{a0}\left(\frac{T+T_{g,\infty}}{2T_0}\right)^n,$$

$$c_{pg} = c_{pg0} + \gamma\left(\frac{T+T_{g,\infty}}{2} - T_0\right).$$

Розрахунки проводилися при наступних значеннях параметрів: платинова нитка діаметром 100 мкм, E = 55 кДж/моль, k_0 = $0{,}8\cdot10^6$ м/с, Q_a = 120,9 МДж/кгH_2, D_{a0} = $0{,}6\cdot10^{-4}$ м^2/с, m = 0,33, n = 1,82, Sh = 0,51, T_0 = 293 К, λ_{g0} = 0,024 Вт/(м·К), ρ_{g0} = 1,293 кг/м^3, c_{g0} =1005 Дж/(кг·К).

На стаціонарній залежності $Y_{a,\infty}(T)$ максимум (рис. 1) характеризує критичну умову каталітичного самовільного займання (точка **i**), а мінімум – критичну умова погасання (точка **e**) [3]. В режимі низькотемпературного окислення температура каталізатора повільно зростає з ростом концентрації пального. При досягненні T_i відбувається стрибкоподібний перехід на стійкий режим каталітичного горіння газу на поверхні нитки каталізатора. Температура каталітичного горіння також зростає при збільшенні $Y_{a,\infty}$. Навпаки, при зменшенні $Y_{a,\infty}$ температура каталітичного горіння зменшується і при досягненні критичних значень $Y_{a,e}$ і T_e відбувається згасання каталітичної хімічної реакції. Крива, що лежить між точками **i** та **e**, визначає температури запалювання реакції при нагріванні каталізатора.

Для аналізу стаціонарних станів (стійких і критичних) температури каталізатора може бути використана залежність температури газоповітряної суміші від стаціонарної температурила нитки (частинки) каталізатора (рис. 2). Представимо умову стаціонарності (3) в наступному виді:

$$(T-T_{g,\infty})c_{pg}\rho_g\beta L e^{-1+m}\left(\frac{k}{\beta}\frac{\rho_{gs}}{\rho_g}+1\right) = Q_a k \rho_{gs} Y_{a,\infty}\left(1 + A_T\frac{\left(T-T_{g,\infty}\right)}{T_Q}\right), \qquad (5)$$

Звідси залежність температури газової суміші від стаціонарної температури каталізатора:

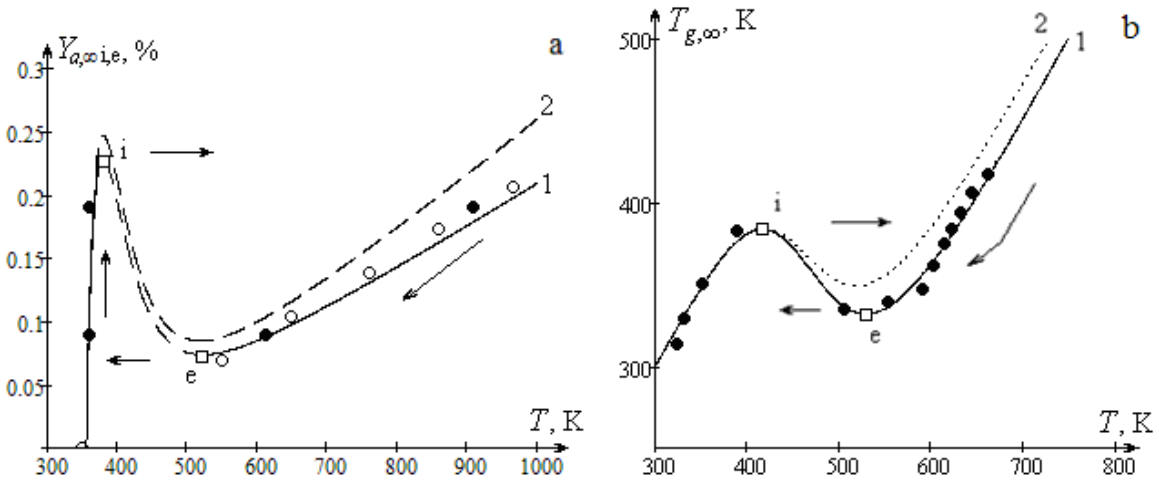


Рис. 1. а. Залежність відносної масової концентрації водню в повітрі від стаціонарної безрозмірної температури платинової нитки діаметром 100 мкм (Sh = 0.51). Температура газоповітряної суміші $T_{g,\infty}$ = 350 К. ●, ○ – експеримент [8]. Розрахунок по (4); **б).** Залежність температури газоповітряної суміші з домішками водню від стаціонарної температури платинової нитки d = 100 мкм, $Y_{a,\infty}$ = 0.09 %. Розрахунок по (6). Крива 1 – вплив термодифузії; крива 2 – $\psi_T \neq 0$.

$$T_{g,\infty} = T - \frac{T_Q Y_{a,\infty}}{\left(\frac{1+Se}{Se} - (2-n)\frac{T_Q Y_{a,\infty}}{T} Le^m\right)}, \qquad (6)$$

Максимум на залежності $T_{g,\infty}(T)$ відповідає критичній умові каталітичного самозаймання домішки горючого газу на нитці (частинці) каталізатора (рис.2), а мінімум – умові каталітичного погасання [4, 5]. Крива, що лежить між точками і та е, визначає умови запалювання каталітичної реакції при попередньому нагріванні каталізатора вище температури запалювання.

В дифузійній області $k >> \beta$ ($Se >> 1$) з (5) або (6) маємо рівняння для температури нитки в режимі безполум'яного горіння:

$$T_{bur} = T_{g,\infty} + \frac{Q_a Y_{a,\infty} Le^{1-m}}{c_{pg}\left(1 - A_T Y_{a,\infty}\right)}, \qquad (7)$$

Врахування термодифузії (рис 1, б) важливе при аналізі каталітичного горіння водню на платиновому каталізаторі [6, 8]. Так термодифузійний перенос водню збільшує температуру безполум'яного горіння водню (7), включаючи і умову погасання, і практично не вливає на умову каталітичного самозаймання.

Використовуючи умову екстремуму на залежностях (4) і (6),

$$\partial Y_{a,\infty} / \partial T\big|_{i,e} = 0 \text{ або } \partial T_{g,\infty} / \partial T\big|_{i,e} = 0, \qquad (8)$$

визначимо рівняння спінодалі (рис. 2), що обмежує область параметрів системи, яка об'єднує умови каталітичного запалювання (гістерезисна область).

В результаті використання першої умови (8) до (4) отримаємо наступну рівність

$$\left(T - T_{g,\infty}\right)\frac{E}{RT^2} = \left(1 + \frac{k}{\beta}\frac{\rho_{gs}}{\rho_g}\right)\left(1 - \frac{\psi_T}{1+\psi_T}\frac{T_{g,\infty}}{T}\right), \qquad (9)$$

$$Se = \frac{k\rho_{gs}}{\beta\rho_g}, \; B_T = \frac{\psi_T}{1+\psi_T}\frac{T_{g,\infty}}{T}.$$

При отриманні цієї залежності температурні залежності властивостей горючого газу та газової суміші вважаються слабкими функціями. Отримане рівняння є квадратним відносно температури газової суміші, бо величина поправки на термодифузію B_T залежить від температури газу. Однак, зважаючи на те, що для характерних значень n = 1,75 – 1,82 і числа Льюіса Le =3, температур каталізатора T = 600 - 1000 К величина B_T < 0,1 та її слабку залежність від температури газової суміші при $T_{g,\infty}$ < 450 К, її можна в першому наближенні розрахувати при певній характерній температурі газової суміші. В якості неї була взята 410 К.

Таким чином, використовуючи (9) і (4), з врахуванням масопереносу та термодифузії горючого компоненту маємо систему двох параметричних рівнянь (рівнянь спінодалі), що описують критичні умови каталітичного самозаймання і погасання домішок водню на частинці каталізатора:

$$\begin{cases} T_{g,\infty}\big|_{i,e} = T - \dfrac{RT^2}{E}\left(1+Se\right)\left(1-B_T\right), & (10,a) \\ Y_{a,\infty}\big|_{i,e} = \dfrac{c_{pg}RT^2}{Q_a Le^{1-m}E}\dfrac{\left(1+Se\right)^2}{Se}\dfrac{\left(1-B_T\right)}{\left(1+\psi_T\right)}. & (10,б) \end{cases}$$

Кожна з цих залежностей $T_{g,\infty i,e}(T)$ і $Y_{a,\infty i,e}(T)$ визначає гістерезисну область на відповідних стаціонарних залежностях $T_{g,\infty}(T)$ та $Y_{a,\infty}(T)$. Зліва від гістерезисної області розташовані низькотемпературні стаціонарні стани, справа – високотемпературні (каталітичне горіння газів).

Аналіз (10, а) і (10, б) показує, що термодифузія

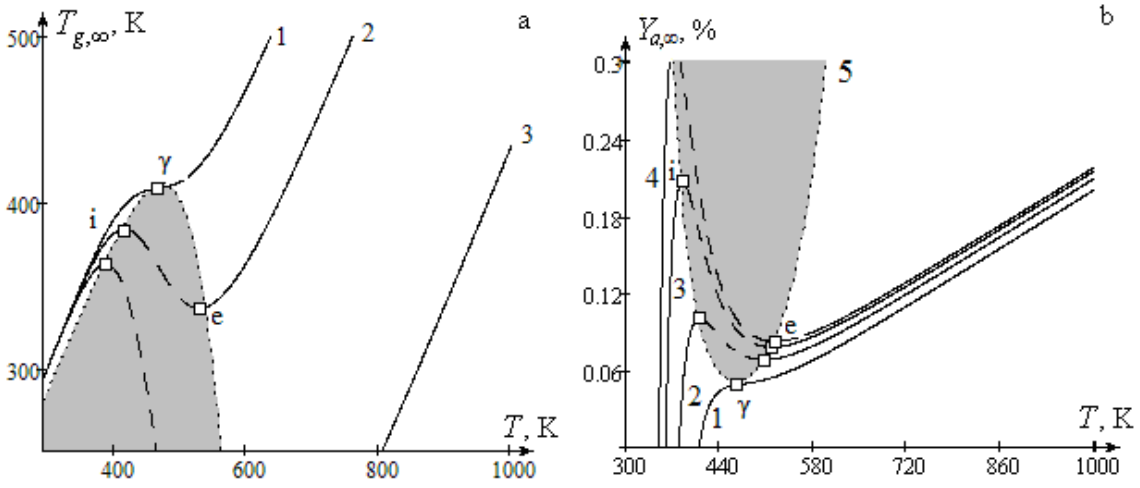


Рис. 2. а). Залежність температури воднево-повітряної суміші від стаціонарної температури нитки каталізатора. Масова частка водню в повітрі $Y_{a,\infty}$: 1) 0,05 %, 2) 0,09 %, 3) 0,19 %. Крива 4 – залежність (10, а); **б).** Залежність концентрації домішки водню в повітрі від стаціонарної температури нитки каталізатора. Температура газової суміші $T_{g,\infty}$: 1) 410 К, 2) 380 К, 3) 360 К, 4) 350 К. Крива 5 – залежність (10, б).

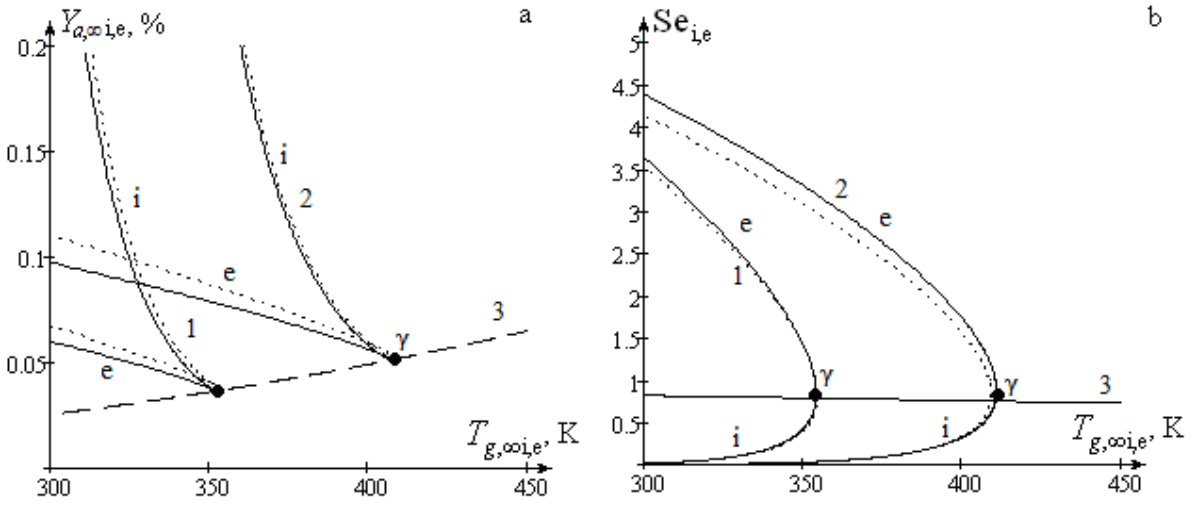


Рис. 3. Залежність критичних а) концентрації водню і b) дифузійно-кінетичного відношення від температури воднево-повітряної суміші для нитки каталізатора діаметром 1) 1000 і 2) 100 мкм. Суцільна крива – вплив термодифузії; пунктир – $\psi_T \neq 0$. Крива 3 – крива виродження, система рівнянь (11).

горючого газу зменшує критичні значення температури газової суміші та частки горючого газу для його каталітичного самозаймання та погасання на каталізаторі.

При збільшенні температури газової суміші та зменшення концентрації горючого газу виникає виродження гістерезисної петлі на залежності температура нитки (частинки) каталізатору від концентрації домішки горючого газу (точка γ). Саме значення температури газової суміші в точці виродження критичних умов і стала характерною температурою для оцінки параметрів газової суміші.

Зі збільшенням діаметру нитки (частинки) каталізатору (рис. 3) зменшується температура виродження, а отже, і гістерезисна область тепломасообміну каталізатора. Критичні значення концентрації виродження також зменшуються. Каталітичне самозаймання протікає в кінетичний області (Se < 1), а погасання в перехідній (1 < Se < 5). При виродженні критичних умов дифузійно-кінетичне відношення близьке до 1.

Аналіз показав, що в точці виродження критичних умов для тонких нитках каталізатора коефіцієнт B_T малий. В цьому випадку параметри точки виродження (точка γ) можна визначити, використавши додаткову умову $\partial Y_{a,\infty i,e} \big/ \partial T\big|_\gamma = 0$ або $\partial T_{g,i,e} \big/ \partial T\big|_\gamma = 0$:

$$T_{g,\infty}\Big|_\gamma = T \cdot \left(1 - \frac{2T/T_E}{1+2T/T_E}\right), \quad Y_{a,\infty}\Big|_\gamma = \frac{T^2}{T_E T_Q} \cdot \frac{4}{1-\left(2T/T_E\right)^2}, \tag{11, а}$$

$$d_\gamma\Big| = \frac{D_a Sh}{k} \cdot \frac{1-2T/T_E}{1+2T/T_E}, \quad Se_\gamma\Big| = \frac{1-2T/T_E}{1+2T/T_E}, \quad T_E = \frac{E}{R}, \tag{11, б}$$

Отримані залежності представляють собою зв‘язок параметрів виродження критичних умов в параметричному вигляді (параметр – температура каталізатора). Наприклад, для платинового дротика діаметром 100 мкм значення концентрації водню в повітрі, відповідає виродженню, складає близько 0,052 масових % (0,75 об’ємних %).

З іншого боку при збільшенні концентрації горючого газу можливо здійснити каталітичне запалювання горючого газу , то його горіння буде самопідтримуватися навіть при кімнатній температурі. З масовою часткою водню в суміші більше 1 % температура погасання каталізатора T_e< 293 К.

Таким чином, нами сформульовано області умов, при яких спостерігається гістерезис тепломасообміну та лінійна залежність температури нитки (частинки) каталізатору від концентрації домішки горючого газу та температури газоповітряної суміші при односторонньому і паралельному утворенні газоподібних продуктів в дифузійному режимі безполум’яного горіння і де можливо знехтувати променевими тепловтратами.

I. Висновки

Проведено дослідження особливостей впливу дифузійно-кінетичного відношення, критерію Льюіса, термодифузії і схеми реакції на

характеристики гістерезису тепломасообміну і безполуменевого горіння газоповітряних сумішей з домішками горючих газів (водень) на платинових частинках і дротиках дозволили зробити наступні висновки.

Встановлено, що термодифузійний перенос водню збільшує температуру каталітичного горіння газоповітряних сумішей з домішками водню, суттєво зменшує температуру газової суміші і частки водню в ній для самовільного погасання, і практично не впливає на критичні умови каталітичного самозаймання газоповітряних сумішей з домішками водню. Збільшення температури газоповітряної суміші приводить до зменшення тепловіддачі і, отже, до зменшення концентрацій займання і погасання. Концентрація займання зменшується більшою мірою, що пояснюється протіканням процесу в кінетичній області. Знайдені і проаналізовані області критичних умов займання і погасання газоповітряних сумішей з домішками водню, що визначають гістерезис тепломасообміну на залежностях температура частинки від температури газоповітряної суміші, концентрації домішки горючого газу і діаметру частинки (нитки) каталізатора. Показано, зі зростанням температури газоповітряної суміші дифузійно-кінетичного відношення збільшується при каталітичному займанні водню і зменшується при каталітичному погасанні, а його значення при виродженні гістерезисної петлі наближується до одиниці.

Калінчак В.В. - професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри теплофізики;
Черненко О.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теплофізики;
Софронков О.Н. – доктор технічних наук, професор кафедри хімії навколишнього середовища;
Федоренко А.В.– старший викладач.

[1] В.Н. Пармон, А.Д. Симонов, В.А. Садыков , С.Ф. Тихов, ФГВ 2, 5 (2015).
[2] E.V. Rebrov, M H.J.M. de Croon and J.C. Schouten, Chem Eng Res. Des. 81(A), 744 (2003).
[3] В.В. Калинчак, А.С. Черненко, В.В. Калугин, Физика аэродисперсных систем 49, 31 (2012).
[4] V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko and V.V. Kalugin, J. Eng. Phys. Thermophys. 88(3), 737 (2015).
[5] V.V. Kalugin, V.V. Kalinchak and A.S. Chernenko, Kinet. Katal. 56(3), 335(2015).
[6] В.В. Калинчак, А.С. Черненко, В.В. Калугин, А.Н. Софронков, Физика аэродисперсных систем 51, 41 (2014).
[7] Wonyoung Choi, Sejin Kwon, Hyun Dong Shin, IJHE 33, 2400 (2008).
[8] Д.А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике (Наука, Москва, 1987).

V.V. Kalinchak[1], A.S. Chernenko[1], A.N. Sofronkov[2], A.V. Fedorenko[1]

Influence of Thermal Diffusion on the Hysteresis's Area of Hydrogen Impurities's Catalytic Combustion on Platinum Wire

[1]*Odessa I. I. Mechnikov National University, Department of Thermal Physics*
[2]*Odessa State Ecological University, teplophys@onu.edu.ua*

A complex investigation of the hysteresis mechanisms of heat and mass exchange and catalytic flameless combustion of hydrogen-air mixtures on platinum's particles and wires. Thermal diffusion of hydrogen does not affect the critical conditions for self-ignition mixture unlike conditions extinction mixture. Method is proposed the analytical determination of the hysteresis areasheat and mass exchange particles (wires) catalyst. Inside the areas there is a catalytic ignition, and outside - stationary states of oxidation and catalytic combustion of combustible gas in the air.

Keywords:metal oxidation catalysts, wire, hydrogen, hysteresis heat and mass exchange, self-ignition, extinction, shallow (flameless) burning.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 58-63
DOI: 10.15330/pcss.18.1.58-63

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 58-63

PACS: 61.72.FF, 64.70.KD, 64.70.D, 65.40.BA

ISSN 1729-4428

Н.Ю. Філоненко

Фізичні та термодинамічні властивості боридів

Державний заклад «Дніпропетровська медична академія МОЗ України», вул. Володимира Вернадського, 9, 49044 Дніпропетровськ, Україна, e-mail: natph2016@gmail.com

У роботі досліджено фізичні властивості та термодинамічні функції боридів X_2B (X = W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni та Cr) з урахуванням флуктуаційних процесів. Для визначення фізичних властивостей сплавів використовували мікроструктурний, рентгеноструктурний та дюрометричний аналізи. В роботі було визначено фазовий склад сплавів та фізичні властивості боридів.

Вперше визначено термодинамічні функції боридів з використанням моделі Хіллерта і Стеффансона та з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів. Для боридів X2B (X = W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni та Cr)отримано залежності від температури таких термодинамічних функцій, як енергія Гіббса, ентропія, ентальпія й теплоємність Ср, а також визначено їх значення при температурі утворення. Використаний у даній роботі підхід дає можливість надати найбільш повний з термодинамічної точки зору опис боридів, що утворюються з рідини.

Отримані результати розрахунків термодинамічних функцій боридів добре узгоджуються з експериментальними даними та даними інших авторів.

Ключові слова: бориди, енергія Гіббса, ентропія, ентальпія, теплоємность, флуктуаційний процес.

Стаття поступила до редакції 24.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Бориди W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, Mo_2B та Cr_2B мають об'ємноцентровану тетрагональну елементарну комірку з 12 атомами в елементарній комірці та відноситься до структурного типу $CuAl_2$ $D_{4h}^{18} - I4/mcm$ [1-5].

Системи W-B, Mn-B, Fe-B, Co-B, Ni-B, Mo-B та Cr-B вивчено як експериментально, так і теоретично [6-12]. В роботах [6-12] автори наводять результати розрахунку енергії Гіббса боридів, з застосуванням моделей, які можуть бути використані тільки за рівноважних умов. Метою даної роботи було дослідження фізичних властивостей та термодинамічних функцій боридів, їх залежності від температури з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів.

I. Матеріали та методика досліджень

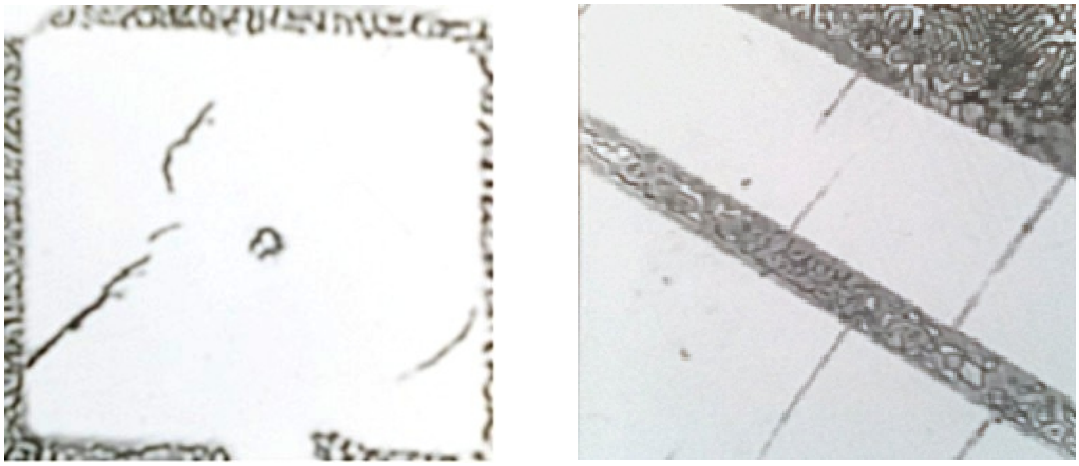
Дослідження проводили на зразках із вмістом бору 5 - 9,5 % (мас.), інше – метал X (X = W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni та Cr), для отримання яких використовували шихту такого складу: метал з вмістом 99,99 %, аморфний бор (з вмістом бору 97,5,0 % (мас). Виплавку зразків проводили в печі Тамана з графітовим нагрівачем в алундових тиглях в атмосфері аргону. Швидкість охолодження сплавів складала 10 К/с. Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз [13]. Мікротвердість фаз вимірювали на приборі ПМТ-3.

Фазовий склад сплавів визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490, а також за допомогою оптичного мікроскопу «Неофот-21». Використали X-променеву дифрактометрію, яку здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому Fe-Kα випромінюванні.

II. Результати та їх обговорення

Мікроструктура сплавів W-B, Mn-B, Fe-B, Co-B, Ni-B, Mo-B та Cr-B в литому стані, при вмісті бору понад 33,3 % (ат.) містить бориди плоскогранної форми (рис. 1, а, б).

В структурі боридів відбувається чередування площин з атомів заліза, які утворюють однакові



а **б**

Рис. 1. Мікроструктура сплавів з вмістом бору 7 % (мас.) Fe-B (a), Co-B (b)

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки боридів з вмістом бору 7,0 % (мас.)

Борид	Параметри кристалічної ґратки (експ)		Параметри кристалічної ґратки (табл.)		Джерело
	a,Å	c, Å	a, Å	c, Å	
W_2B	5.565	4.741	5,564	4,740	[2]
Mn_2B	5.147	4.21	5,148	4,208	[2]
Fe_2B	5,1074	4,2464	5,109	4,249	[3]
Co_2B	5.016	4.21	5,016	4,22	[3]
Ni_2B	5.01	4.246	4,993	4,249	[4]
Mo_2B	5.542	4.736	5,543	4,735	[2]
Cr_2B	5.1287	4.282	5.1283	4.2818	[5]

Таблиця 2

Залежність розміру кристалітів, густини дислокацій, ступеня мікронапружень у боридах з вмістом бору 7,0 % (мас.)

Моноборид	Розмір кристалітів L, Å	Ступень мікронапружень M	Густина дислокацій $\rho\times10^{10}$, $см^{-2}$
W_2B	856	$5{,}01\cdot10^{-3}$	8,64
Mn_2B	584	$2{,}12\cdot10^{-3}$	6,79
Fe_2B	452	$2{,}13\cdot10^{-3}$	6,52
Co_2B	872	$3{,}85\cdot10^{-3}$	6,92
Ni_2B	692	$1.63\cdot10^{-3}$	7,6
Mo_2B	892	$3{,}23\cdot10^{-3}$	6,87
Cr_2B	815	$4{,}04\cdot10^{-3}$	7,79

квадратні сітки та площин з атомів бору [14]. Наявність площин з різною густиною упакування повинно сприяти різкій анізотропії росту бориду. Анізотропія та сили міжатомної взаємодії приводять до того, що кристали бориду мають форму прямих призм з правильним квадратом в основі та ростуть в напрямку (011). В цьому напрямку найбільший зв'язок та швидкість росту пірамід, які спираються на грань (011) призводить до збагачення їх домішками та дефектами, що сприяє утворенню неоднорідності, а саме пор, тріщин та інше (рис. 1, а, б).

Результати визначення параметру ґратки фаз, із застосуванням Х-променевої дифрактометрії свідчать при те, що він корелює з табличними даними (табл. 1).

Для бориду W_2B спостерігали незначне збільшення ступеня мікронапружень та густини дислокацій (табл. 2) у порівнянні з іншими боридами.

Отримати на підставі експериментальних досліджень значення термодинамічних функцій боридів W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, Mo_2B та Cr_2B має певні труднощі. Тому, врахування внеску першого степеню наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу у моделі Хіллерта й Стеффансона дає змогу теоретично визначити термодинамічні функції боридів та їх

Таблиця 3

Значення енергії Гіббса та ентальпії, яка відповідає утворенню боридів

Борид	Рівняння енергії Гіббса	G_m^{MeB}, (Дж/моль)	Джерело	ΔH_m^{MeB}, (Дж/моль)	Джерело
W_2B	$-72687+5.3T-2.3\cdot10^5T^{-1}$	-58872,79	У даній роботі	-83543,1	У даній роботі
	$-97250+1.787T$	-413310,24	[9]	-87000	[9]
Mn_2B	$-35264-0,35T-8,8\cdot10^5T$	-36389,38	У даній роботі	-32856,35	У даній роботі
	$-31254+0.293T$	-30705,2	[27]	-38600	[34]
	$-31651,9-6,17T$	-43208,31	[7]	-31700	[32]
Fe_2B	$-29726+2,5T-10^5T^{-1}$	-26217,7	У даній роботі	-31630	У даній роботі
	$-29365+6,54T$	-22244,5	[28]	-24294,83	[35]
	$-31000+3,37T$	-25362	[29]	-32600.72	[36]
Co_2B	$-32128+2.1T-2.6\cdot10^5T^{-1}$	-28989,99	У даній роботі	-25345,82	У даній роботі
	$-26900.0-1.41T$	-29117,9	[8]	-26400	[37]
	$-28564+5,077T$	-20588,89	[30]		
Ni_2B	$-35157+1,36T-1,5\cdot10^5T^{-1}$	-32971,4	У даній роботі	-27363,90	У даній роботі
	$-22500+2.5T$	-21500	[10]	-21129.22	[10]
	$-24100,75+4,017T$	-17380,32	[25]	-24670	[25]
Mo_2B	$-50269+5.2T+2.4\cdot10^5T^{-1}$	-37054,36	У даній роботі	-37895,10	У даній роботі
	$-42800+2.43T$	-35775,71	[21]	-42860	[21]
	$-42176+2T$	-37030	[22]		
Cr_2B	$-32947+0.78T-1.3\cdot10^6T^{-1}$	-31514,66	У даній роботі	-42930,90	У даній роботі
	$-30848+1.48T$	-28001,96	[32]	-41417,6	[40]
	$-28285-0.33T$	-28903,09	[31]		

залежність від температури.

І. Енергія Гіббса боридів W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, Mo_2B та Cr_2B.

Енергія Гіббса фази, як відомо є функцією незалежних змінних:

$$G = G(p,T,y),$$

де р- тиск, Т-температура, у – масовий вміст елементів. Для мольних часток компонентів в сполуці чи сплаві виконується умова $\sum_{i=1}^{2} y_i = 1$.

Як відомо, за підграткова модель Хіллерта й Стеффансона [15] дозволяє виконати розрахунок енергії Гіббса фаз для рівноважного стану. У потенціалах моделі Хіллерта й Стеффансона не враховано внесок першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву, який необхідно врахувати при знаходженні енергії Гіббса фаз, що утворюється з рідини, та включенні до розгляду флуктуаційних процесів. Як відомо з теорії бінарних сплавів, статистична сума такої системи не може бути обчислена точно, але згідно з методом Кірквуда може бути записана у вигляді нескінченного ряду за ступенями 1/T[16-17].

Таким чином, енергію Гіббса з урахуванням першого ступеню наближення для боридів визначимо як:

$$G_m^{MeB} = y_{Me}\,{}^0G_{Me} + y_B\,{}^0G_B + RT\left(2y_{Me}\ln y_{Me} + y_B\ln y_B\right) + y_{Me}y_B L_{Me:B} - \frac{L_{Me;B}^2 y_{Me}^2 y_B^2}{2ZRT}, \qquad (1),$$

де Z – координаційне число, яке для бориду дорівнює Z = 12 [2-3].

Використовуючи дані для чистих компонент ${}^0G_{Me}$, ${}^0G_B$ [19-20], а дані енергії взаємодії між компонентами в фазі $L_{Me:B}$ з робіт [7, 9, 20-26], були отримані залежності енергії Гіббса боридів від температури.

У табл. 3 наведені розрахункові дані щодо енергії Гіббса та ентальпії боридів при температурі їх утворення.

Як видно з табл. 3, отримане значення енергії

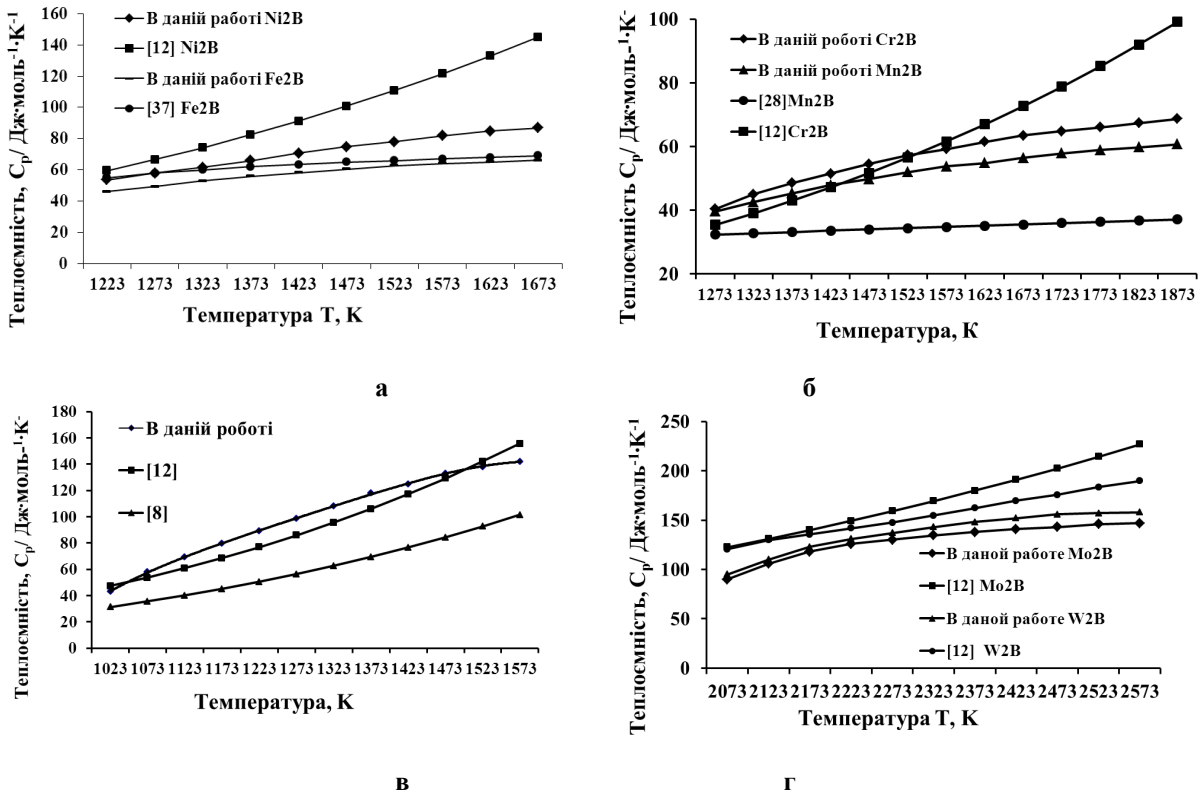


Рис. 2. Залежність теплоємності C_p боридів: Fe_2B та Ni_2B (а), Cr_2B та Mn_2B (б), Co_2B (в) , W_2B та Mo_2B (г) від температури

Гіббса корелюють зі значеннями інших авторів.

Таким чином, отримана залежність енергії Гіббса боридів від температури дозволяє визначити їх значення в високотемпературній області, а також енергію Гіббса утворення цих фаз з рідини.

II. Ентропія, ентальпія та теплоємність C_p боридів.

Однією з найважливіших термодинамічних характеристик фази є ентропія. Ентропію боридів визначили за формулою:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -R\left(y_{Me}\ln y_{Me} + y_B \ln y_B\right) - \frac{L_{Me:B}^2}{2ZRT^2} y_{Me}^2 y_B^2$$

Врахування внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу до енергії Гіббса дозволило визначити ентальпію боридів. Для обчислення ентальпії боридів використаємо співвідношення [33]: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$.

Залежність ентальпії фаз W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, Mo_2B та Cr_2B від температури має вигляд:

$$H^{W_2B} = -127698 + 21.3T - 3.1\cdot 10^5 T^{-1},$$
$$H^{Mn_2B} = -35126 + 1.36T - 5.2\cdot 10^5 T^{-1},$$
$$H^{Fe_2B} = -32527 + 0,5T + 10^5 T^{-1},$$
$$H^{Co_2B} = -26458 + 0.8T - 2,3\cdot 10^5 T^{-1}$$
$$H^{Ni_2B} = -30208 + 1.7T - 2,45\cdot 10^5 T^{-1},$$
$$H^{Mo_2B} = -43698 + 2.3T - 3.1\cdot 10^5 T^{-1}$$
$$H^{Cr_2B} = -48123 + 2.7T - 1.5\cdot 10^5 T^{-1}$$

У таблиці 3 наведені результати порівняння отриманих у даній роботі значень ентальпії боридів з результатами експериментальних та розрахункових даних інших авторів.

Таким чином, результати, отримані в даній роботі (табл. 3), узгоджуються з результатами інших авторів [10, 21, 25, 32-37].

Для боридів W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, Mo_2B та Cr_2B було визначено теплоємність з застосуванням співвідношення $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{L_{Fe:B}^2}{RZT^2}\cdot y_{Fe}^2 y_B^2$.

Отриманий результат – залежність теплоємності C_p боридів від температури (рис. 2) корелюють з результатами наведеними в роботах [12, 33, 37, 40].

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що у моделі Хіллерта й Стеффансона врахування внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення

термодинамічного потенціалу бінарних сплавів дозволяє виконати розрахунки таких термодинамічних величин боридів W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, Mo_2B та Cr_2B, як: ентропія, ентальпія, теплоємність та їх залежність від температури, що дає змогу найбільш повно з термодинамічної точки зору описати бориди.

Крім того, це дає змогу найбільш повно з термодинамічної точки зору надати опис моноборидів, що утворюються з рідини.

Висновки

У роботі досліджено структурні та фізичні властивості боридів W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, Mo_2B та Cr_2B в бінарних сплавах з масовим вмістом бору 5,0-10,0 % (мас.), інше – метал.

Слід зазначити, що термодинамічні функції фаз дають змогу прогнозувати фізичні та хімічні властивості сплавів за змінних зовнішніх умов, таких як температура, тиск тощо. Достатньо відомі методи розрахунку термодинамічних функцій фаз можуть бути використані тільки за рівноважних умов і не враховують флуктуаційні процеси. Тому в роботі за моделлю Хіллерта й Стеффансона з урахуванням внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу боридів W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, Mo_2B та Cr_2B були отримані залежності від температури таких термодинамічних функцій, як енергія Гіббса, ентропія, ентальпія і теплоємність C_p.

Отримані результати розрахунків термодинамічних функцій боридів добре узгоджуються з експериментальними даними.

Філоненко Н.Ю. - викладач кафедри фізики.

[1] A. Friedrich, B. Winkler, E.A. Juarez-Arellano, L. Bayarjargal, Materials 4, 1648 (2011).
[2] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, Бориды (Атомиздат, Москва, 1999).
[3] Ю.Б. Кузьма, Кристаллохимия боридов (Вища школа, Київ, 1983).
[4] C.T. Zhou, J.D. Xing, B. Xiao, J. Feng, X.J. Xie, Y.H. Chen, Computational Materials Science 44, 1056 (2009).
[5] M. Sekar, N.V. Chandra, S. Shekar, G. Shwetha, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, Journal of Alloys and Compounds 654, 554 (2016).
[6] B. Halemans, P. Wollemans, J.R. Roos, Metallkd 85(10), 676 (1994).
[7] Weihua Sun, Yong Du, Shuhong Liu, Baiyun Huang, and Chao Jiang, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 31(4), 357 (2010).
[8] P.K. Liao and K.E. Spear, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 9(4), 452 (1988).
[9] H. Duschanek and P. Rogl, Critical Journal of Phase Equilibria 16(2), 150 (1995).
[10] O.Teppa and P. Taskinen, Materials Science and Technology 9, 205 (1993).
[11] Edmund Storms and Barbara, Journal of Physical Chemistry 8(4) 318 (1977).
[12] B. Xiao, J. Feng, C.T. Zhou, J.D. Xing, X.J. Xie, Y.H. Cheng, R. Zhou, DFT theory Physica B. 405, 1274 (2010).
[13] С.В. Твердохлебова, Вісник Дніпропетров. нац. ун-ту. Сер. Фізика. Радіоелектроніка (12/1), 100 (2007).
[14] А.С. Помельникова, М.Н. Шипко, М.А. Степович, Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования 3, 99(2011).
[15] M. Hillert, L. Staffonsson, Acta Chemica Scandinavica 24(10), 3618 (1970).
[16] М.И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов (Госуд. изд-во технико-теорит. лит, Москва, 1956).
[17] Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела (Мир, Москва, 1975).
[18] Richard A. Roble and David R. Waldbaum Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15°K (25.0°C) and One Atmosphere (1.013 Bars) Pressure and at Higher Temperatures Orton memorial library the OHIO State University 155 S. Oval Drive. 1970, p. 262.
[19] SGTE data for pure elements A T Dinsdale NPL Materials Centre, Division of Industry and Innovation, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK. P. 174.
[20] Y.Q. Liua, X.S. Zhao, J. Yanga, J.Y. Shenb, Journal of Alloys and Compounds 509, 4805 (2011).
[21] K.E. Spear and P.K. Liao, System Alloy Phase Diagrams 9(4) 457 (1988).
[22] Y. Yang, Y.A. Chang, Intermetallics 13, 121 (2005).
[23] Yongcheng Liang, Zheng Zhong, Wenqing Zhang, Computational Materials Science 68, 222 (2013).
[24] Tatsuya Tokunaga, Hiroshi Ohtani; and Mitsuhiro Hasebe, SystemMaterials Transactions 46(6) 1193 (2005).
[25] Wei-Hua Sun, Yong Du, Yi Kong, Hong-HuiXu, Wei Xiong, Shu-Hong Liu Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.) 100, 59 (2009).
[26] J. Miettinen, G. Vassilev, Metallurgy and materials 59(2) 601 (2014).
[27] P.K. Liao and K.E. Spear, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 7(6), 543 (1986).
[28] Н.Ю. Філоненко, Фізика і хімія твердого тіла 12(2), 370 (2011).

[29] Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe, and Taiji Nishizawa, Ternary Phase Diagram. Transactions ISIJ. 28, 1043 (1988).
[30] Y.Q. Liua, X.S. Zhao, J. Yanga, J.Y. Shenb, Journal of Alloys and Compounds 509, 4805 (2011).
[31] P.K. Liao and. K.E Spear, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 7(3) 232 (1986).
[32] J. Miettinen, G. Vassilev, Archives of metallurgy and materials 59(2) 601 (2014).
[33] И.П. Базаров, Термодинамика (Высшая школа, Москва, 1991).
[34] Bing Wang, Li Xiang, Xu Yuan Wang, and Yu Feitu, J. Phys. Chem. C. 115, 2142935 (2011).
[35] S. Sato and O. J Kleppa, Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy 13(2), 251 (1982).
[36] M. Mihalkovic, M. Widom, Physical Review 70(14), 144107 (2004).
[37] B.V. Mikhajlovskij, V.I. Goryacheva, I.B. Kutsenok, Zhurnal Fizicheskoj Khimii 73(4). 763 (1999).
[38] Bing Wang, De Yu Wang, Zhenxiang Cheng, Xiaolin Wang and Yuan Xu Wang Chem. Phys. Chem. 14, 1245 (2013).
[39] Raju S. et al., Asian Nuclear Prospects 1 (2012).
[40] Konga Yi, Xiongb Wei, Haibo Guoc, Weihua Suna, Yong Dua, Yichun Zhoud CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 34, 245(2010).

N.Yu. Filonenko

The Physical and Thermodynamic Functions of Borides

State Establishment "Dnipropetrovsk Medical Academy of Health Ministry of Ukraine" 9 Dzerzhinsky Str., Dnipro 49044, Ukraine, e-mail: natph2016@gmail.com

In the paper the physical properties and thermodynamic functions of borides X_2B (X=W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni та Cr) are studied with accounting for fluctuation processes. We use the microstructure analysis, the X-ray structural and the durometric analyses to determine the physical properties of alloys. In the paper it is determined the phase composition and physical properties of borides. In this paper for the first time it is determined the thermodynamic functions of borides using the Hillert and Staffansson model with accounting for the first degree approximation of high-temperature expansion for the free energy potential of binary alloys. We obtain the temperature dependences for such thermodynamic functions as Gibbs free energy, entropy, enthalpy and heat capacity C_p along with their values at the formation temperature for X_2B (X=W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni та Cr). The approach under consideration enables to give more thorough from the thermodynamic point of view description of borides formed from the liquid. The outcomes of the thermodynamic function calculation for borides are in good agreement with experimental data and results of other authors.

Key words: borides, Gibbs energy, entropy, enthalpy, heat capacity, fluctuation process.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 64-68
DOI: 10.15330/pcss.18.1.64-68

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 64-68

PACS: 82.45.Hk, 52.77.-j , 81.65.-b, 68.35.bd

ISSN 1729-4428

Л.І. Федоренкова[1], Н.Ю. Філоненко[2]

Вплив плазмового стану речовини на дифузію атомів при електролізі

[1]Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, пр. Науковий, 13, 49050, Україна, Дніпро, e-mail:Luba.Fed@gmail.com
[2]Дніпропетровська медична академія МОЗ України», вул. Вернадського, 9, 49044, Україна, Дніпро

У даній роботі вивчали основні параметри плазмового стану речовини навколо катода, що впливають на інтенсифікацію дифузійних процесів. Показано, що формування дифузійного шару на поверхні алюмінію та його сплавів має досить високу швидкість (30 – 40 мкм/хв.), обумовлену активністю насичуючого середовища, яка визначається станом електролітної плазми. При дослідженні характеристики і особливостей електролітної плазми в прикатодній зоні отримали якісні оцінки ступеня іонізації, середньої довжини вільного пробігу для розряду в водневому середовищі, середнього часу між зіткненнями, середніх характерних часів передачі імпульсу частинок в умовах газового розряду з іонами водню, часу передачі енергії електрона при його взаємодії з важкої часткою в залежності від температури. Розрахункові дані по залежності енергії, переданої іонам електронами, від температури, концентрації плазми і атомної маси іона, показали, що найбільшу енергію мають іони водню, які вносять основний вклад в енергію плазми і сприяють інтенсифікації дифузійних процесів.

Ключові слова: електролітна плазма, іонізація, інтенсифікація дифузійних процесів, прикатодна зона, активність насичуючого середовища.

Стаття поступила до редакції 24.01.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

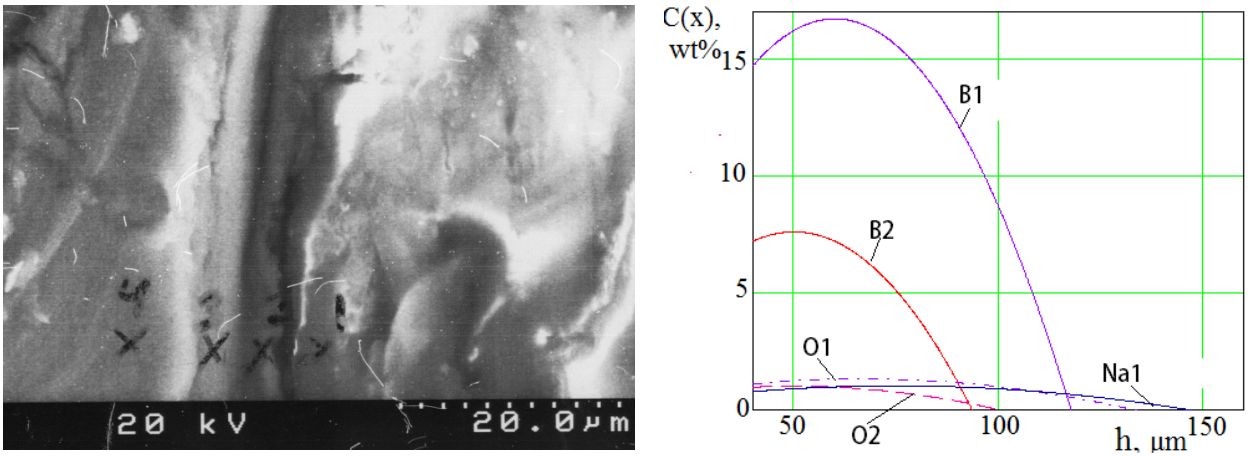
Вступ

Одним із способів отримання на поверхні металів і сплавів шарів з підвищеними мікромеханічними характеристиками (мікротвердість, зносостійкість), підвищеною корозійною стійкістю, жаростійкістю, великим перерізом поглинання нейтронів є насичення поверхні у водному розчині електроліту за допомогою електролітного нагріву [1, 2]. Перевагою цього способу є висока швидкість насичення поверхні металів [1, 8]. Стан насичуючого середовища навколо катода грає значну роль в інтенсифікації процесу насичення. В ході електролізу в прикатодній зоні під дією електричних розрядів утворюється електролітна плазма, яка впливає на дифузійний процес насичення поверхні катода [8, 9]. У даній роботі вивчали основні параметри плазмового стану речовини навколо катода, як головного чинника, що впливає на інтенсифікацію дифузійних процесів.

I. Методика та матеріали

Дифузійне насичення поверхні технічно чистого алюмінію АД0 проводили в електролітній плазмі, яка утворювалася у водному розчині електроліту, що містить бор в режимі електролізу: при напрузі 50 - 60 В, щільності струму 0,4 - 1,2 А/см^2 впродовж 10 - 15 хвилин.

Фазові та структурні складові дифузійного шару, сформованого на поверхні металу, визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490 зі скануючою приставкою ASID-4D і енергодисперсійному рентгенівському мікроаналізаторі "Link Systems 860" з програмним забезпеченням, а також на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматичному випромінюванні Fe-K_α. За допомогою оптичного мікроскопа «Неофот-21», мікротвердоміра ПМТ-3 проводили металографічний аналіз дифузійного шару.



a b

Рис. 1. Мікроструктура зразків з алюмінію, оброблених в електролітній плазмі (а); Розподіл бору, кисню, натрію за глибиною зразка залежно від режиму електролізу: B1, O1, Na1 при напрузі – 60 В, щільності струму – 0,5-1,4 А/см^2, тривалості насичення – 12 хв.; B2, O2 при напрузі – 55 В, щільності струму – 0,3-0,5 А/см^2, тривалості насичення – 12 хв. (б).

II. Результати та їх обговорення

В результаті обробки алюмінію в водному розчині електроліту, що містить бор, впродовж 10 - 15 хвилин на поверхні зразка сформувався дифузійний шар (рис. 1, а) глибиною до 70 мкм і мікротвердістю, що перевищує мікротвердість необробленого металу в 4 - 7 разів залежно від режиму електролізу. Згідно РСА, до складу даного шару входять нанорозмірні включення α, β-AlB_{12}, AlB_{10}, β-AlB_3H_{12}, $NaAlH_4$, $Al_4B_2O_9$. Розмір цих включень становить величину в межах 8 - 22 нм. Результати МРСА дифузійного шару представлені на рис. 1, б. Як видно з рис. 1, за вищих значень щільності струму і напрузі концентрація бору, кисню і натрію вище. Крім того, при меншій щільності струму натрій практично не дифундує в метал.

Розподіл бору (рис. 2) в більш «жорсткому» режимі 1 (велика щільність струму і напруга) на відстані до 15 – 20 мкм має більшу концентрацію в порівнянні з режимом 2, в той час як менша щільність струму (режим 2) забезпечує дифузію бору на більшу відстань. Вплив електролітної плазми сприяє формуванню на поверхні катода неоднорідної мікрокристалічної структури, характерної для процесів, що проходять із високими локальними швидкостями нагріву та охолодження (10^4 град/сек).

Формування дифузійного шару на поверхні алюмінію і його сплавів має досить високу швидкість (30 – 40 мкм/хв.). Висока швидкість насичення обумовлюється активністю насичуючого середовища.

Активність насичуючого середовища в даних умовах визначається енергією електролітної плазми, яка в основному складається з енергії іонізації, енергії збудження і кінетичної енергії теплового руху частинок. Для більш повного пояснення і опису отриманого результату виконаємо якісну оцінку основних фізичних величин, які визначають даний процес.

2.1. Характеристика і особливості електролітної плазми в прикатодній зоні.

Навколо катода формується тонкий газовий прошарок, що складається з електронів, іонів елементів, що становлять електроліт – H^+ , B^+ , Na^+, O^{2-}, CO^-, OH^-, елементів катода, нейтральних часток [3, 9]. Для того, щоб газ перейшов в стан плазми він повинен бути іонізованим. Імовірність іонізації для кожної речовини має характеристичне значення, зване перерізом іонізації. Для визначення перерізу іонізації атома використовували формулу, отриману Томпсоном, яка в сучасному варіанті має вигляд [6]:

$$s_e = 4p a_B^2 \frac{I(W-I)}{W^2}, \qquad (1)$$

де I – потенціал іонізації, eB; W - енергія електрона (ккінетична), eB, $a_B = \frac{h^2}{me^2} = 5,2917706(44)\cdot 10^{-11}$ $м$ -

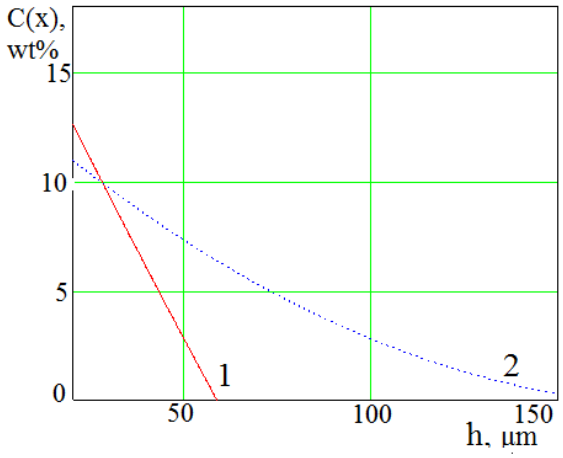


Рис. 2. Розподіл бору за глибиною зразка в залежності від режиму електролізу: 1 – при напрузі 60 В, щільності струму 1,2 А/см^2, тривалості насичення 9 хв.; 2 – при напрузі 40 В, щільності струму 0,9 А/см^2, тривалості насичення 9 хв.

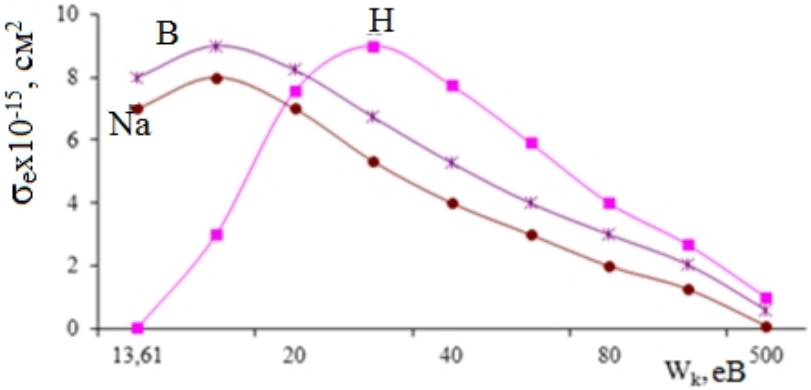


Рис. 3. Залежність перерізу ударної іонізації водню, натрію, бору від енергії налітаючого електрона.

радіус Бора [6].

Використовуючи табличні значення потенціалів іонізації елементів, що входять в електроліт, і обчисливши енергію електрона за формулою:

$$W_k = \frac{3}{2}kT,$$

де $к = 1{,}38\cdot10^{-23}$ *Дж/К*, T – температура в плазмі розряду, K (10^3, 10^4, 10^5К) отримали переріз іонізації для атомів бору, водню, натрію (рис. 3).

Отже, за значеннями убування перерізів іонізацій означені атоми розташовуються в наступній послідовності: водень, бор, натрій. У низькотемпературній плазмі середня енергія електронів менша за характерний потенціал іонізації атома (< 10 еВ); температура її зазвичай не перевищує 10^5 К [4, 5]. В першу чергу це відноситься до електронів, які через малу масу неефективно обмінюються енергією при пружному зіткненні з нейтральними частинками газу. Значення температури електронів T_e в електролітній плазмі визначали, використовуючи рівняння балансу енергії електронів [6, 7]:

$$\frac{e^2E^2}{mn_{en}} = \frac{3}{2}kT_e dn_{en} \qquad (2)$$

де k – стала Больцмана, $\sim 10^{-4}$ (М – маса атома) - пружні втрати енергії при зіткненні. При частоті зіткнень $n_{en} = 10^{12} 1/c$ і напруженості поля поблизу катода $E = 6\cdot10^4$ *В/м* отримали:

$$T_e = \frac{2}{3}\frac{e^2E^2}{mn_{en}^2kd} = 4{,}8\cdot10^4 K \qquad (3)$$

Ступінь іонізації пропорційна числу атомів, що випускають або приєднують електрони, в більшій мірі залежить від температури [4, 7]. Залежність ступеня іонізації плазми від температури визначається згідно з рівнянням Саха [7]. Для слабо іонізованої плазми рівняння Саха має вигляд:

$$\frac{n_e}{n_a} \approx \frac{\left(2m_eT\right)^{3/4}}{n_e^{1/2}\left(2p\hbar\right)^{3/2}}\exp\left(\frac{-I}{2T}\right), \qquad (4)$$

n_e, n_a – концентрації електронів і нейтральних атомів відповідно, $м^{-3}$; m_e – маса електрону, кг; T - температура, К; I – енергія іонізації, еВ; $\hbar = 2\pi/h = 6{,}58\cdot10^{-16} eB\cdot c$ – стала Планка – Дірака.

Зазначене співвідношення (4) для атомів водню, при $I = 13{,}6$ *еВ:*

$$\frac{n_e}{n_a} \approx \frac{\left(2\cdot9{,}11\cdot10^{-28}\right)^{3/4}}{n_e^{1/2}\left(2p\cdot6{,}58\cdot10^{-16}\right)^{3/2}}\exp\left(-\frac{13{,}6}{2T}\right) = \frac{33\cdot T^{3/4}}{n_e^{1/2}}\exp\left(-\frac{6{,}8}{T}\right)$$

натрію, при $I=5{,}14$ *еВ* $\frac{n_e}{n_a} \approx \frac{33\cdot T^{3/4}}{n_e^{1/2}}\exp\left(-\frac{2{,}57}{T}\right)$,

бору, при $I=8{,}29$ *еВ* $\frac{n_e}{n_a} \approx \frac{33\cdot T^{3/4}}{n_e^{1/2}}\exp\left(-\frac{4{,}15}{T}\right)$.

Згідно з розрахунками, ступінь іонізації в термодинамічно рівноважній плазмі при температурі 10^3 - 10^4К і концентрації електронів – $10^6 см^{-3}$ має величину одного порядку, що знаходиться в межах 0,03 - 0,09. Реальна плазма багатьох експериментальних установок, як правило, не знаходиться в стані теплової рівноваги. Якщо електронів в плазмі досить, щоб забезпечити інтенсивний обмін енергією між ними, в плазмі встановлюється квазірівновага, яка відповідає встановленню температури для електронів, яка відрізняється від температури іонів і атомів. ($T_e > T$). Така плазма називається неізотермічною.

За умови, що всі іони в плазмі мають одиничний заряд і припускаючи максвеллівський розподіл електронів по енергіях, розрахували середню довжину вільного пробігу: $l_{ei} = \frac{4{,}5\cdot10^5\left(T_e\right)^2}{nL_k}$, де T_e – температура електронів, К; L_k - кулоновський логарифм, який в дуже широких межах зміни n і T_e змінюється від 10 до 20. За грубою оцінкою величин, що характеризують процеси зіткнень між частинками, можна вважати $L_k = 15$. Для розглянутого випадку розряду в водневому середовищі середня довжина вільного пробігу складає близько 0,0011 см. Розрахунок усереднених значень ефективного перерізу σ_{ei}, середнього часу між двома зіткненнями τ_{ei}, частоти зіткнень ν_{ei}

проводили за такими формулами [6]:

$$\begin{cases} s_{ei} \approx 3\cdot 10^{-5}\left(\frac{1}{T_e}\right)^2; \\ t_{ei} \approx \frac{5\cdot 10^{-2}\,(T_e)^{3/2}}{n}; \\ n_{ei} \approx 20\frac{n}{(T_e)^{3/2}} \end{cases} \qquad (5)$$

Результати розрахунку ефективного перерізу σ_{ei} представлені на рис. 4.

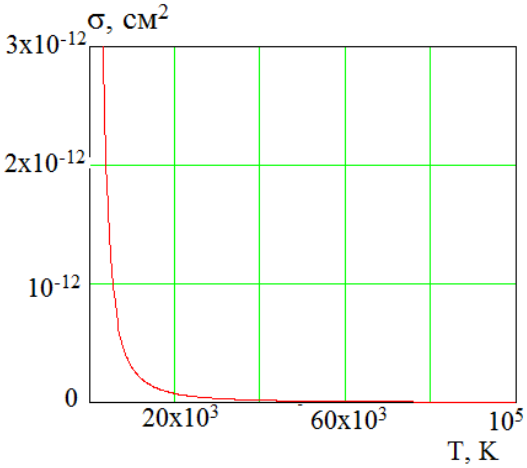


Рис. 4. Залежність ефективного перерізу від температури.

За розрахунками середній час між зіткненнями τ_{ei} при T = 10^4 K і n_e в межах від 10^6 см$^{-3}$ до 10^{12} см$^{-3}$ змінюється від $5\cdot 10^{-2}$ с до $5\cdot 10^{-8}$ с. При тій же температурі і концентрації частота зіткнень змінюється від 20 до $2\cdot 10^7$с$^{-1}$. Оцінки середніх характерних часів передачі імпульсу частинок в умовах газового розряду з іонами водню: для електрон-електронних зіткнень $t_{ee} = \sqrt{2}t_{ei}$ і для іон-іонних зіткнень $t_{ii} = \left(\frac{2m_i}{m_e}\right)^{1/2} t_{ei}$ мають величини $t_{ei} \approx 2\cdot 10^{-3}c$, $t_{ee} \approx 3\cdot 10^{-3}c$, $t_{ii} \approx 10^{-1}c$. Оцінка часу передачі енергії електрона при його взаємодії з важкої часткою відповідно до залежності $t_E = \left(\frac{m_i}{2m_e}\right)t_{ei}$ має величину близько 10^{-6} - 10^{-2} с в залежності від температури.

Розрахунок середнього значення енергії, яку електрон плазми передає нерухомому іону (іон можна вважати нерухомим при T_e **f f** T_i) за 1 с, проводили згідно з виразом (6), отриманим інтегруванням імпульсу, що передається електроном іону по максвеллівському розподілу за швидкостями:

$$Q_{ei} = \left(\frac{1,2\cdot 10^{-17}}{A}\right)\left(\frac{n}{T_e^{1/2}}\right) \qquad (6)$$

де A – атомна маса іонізованого газу. Зазначена формула справедлива тільки при T_e **f f** T_i. Розрахункові дані по залежності енергії, що передається іонам електронами, від температури, концентрації плазми і атомної маси іона, представлені на рис. 5. З графіка (рис. 5) видно, що найбільшу енергію мають іони водню; іони бору і натрію мають один порядок величини одержуваної ними енергії. Це говорить про те, що основний внесок в енергію плазми вносять іони водню.

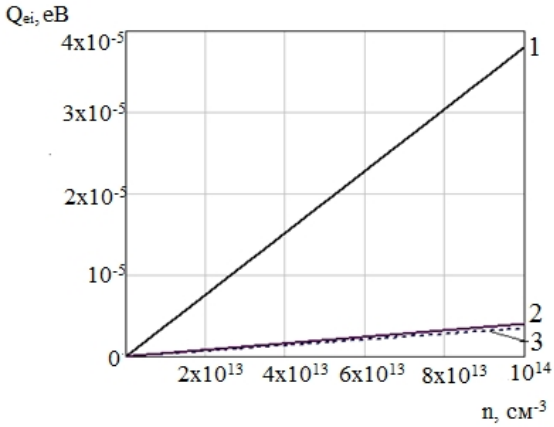


Рис. 5. Залежність енергії, переданої електронами іонам плазми, від концентрації для: 1 - іонів водню; 2 - іонів бору; 3 - іонів натрію.

Присутність іонів, з зарядом більше одиниці, знижує електропровідність плазми. Таким чином, в умовах електролітної плазми атоми водню можуть проникати в метал на порівняно великі відстані [10]. Процес такого проникнення відомий під назвою іонна імплантація [11]. В результаті іонної імплантації в металі утворюються атомні суміші бору, водню, алюмінію без обмежень, обумовлених розчинністю та хімічною активністю.

Наслідком цього можуть бути радикальні структурні й фазові перетворення, такі як аморфізація або формування метастабільних сплавів. Одночасно з імплантацією має місце реакційна дифузія впроваджених в метал елементів, в основному по границях зерна, дислокаціям, а також меншою мірою по об'єму зерна. Диференційний підхід до величини швидкості водню, зумовленої станом електролітної плазми, дозволяє визначити поведінку атомів і молекул водню в прикатодній зоні. Частинки, швидкість яких така, що дозволяє їм без перешкод проходити крізь катод, залишають за собою шлейф неоднорідностей. Це знижує енергію активації матеріалу катода, що сприяє зростанню швидкості дифузії елементів, зокрема бору.

Висновки

1. Встановлено, що формування дифузійного

шару на поверхні алюмінію і його сплавів має досить високу швидкість (30 – 40 мкм/хв.), обумовлену активністю насичуючого середовища, яка визначається станом електролітної плазми.

2. Розрахункові дані по залежності енергії, переданої іонам електронами, від температури, концентрації плазми і атомної маси іона, показали, що найбільшу енергію мають іони водню, які вносять основний вклад в енергію плазми і сприяють інтенсифікації дифузійних процесів.

3. Показано, що електролітна плазма при температурі електронів та іонів $T_e > T_i$ є неізотермічною і за даними умовами процес дифузії протікає разом з імплантацією найбільш енергійних частинок, які створюють в металі структурні неоднорідності, що сприяють зниженню енергії активації при подальшій дифузії атомів бору.

Федоренкова Л.І. - науковий співробітник науково-дослідної лабораторії динамічної металофізики;
Філоненко Н.Ю. - викладач кафедри фізики.

[1] И.З. Ясногородский, Нагрев металлов и сплавов в электролите (Машгиз, Москва, 1949).
[2] И.З. Ясногородский, Автомобильная и транспортная промышленность 3, 23; 4, 19; 6, 21 (1954).
[3] Р.М. Гайсин, Э.Е. Сон и др., Объемный разряд в парогазовой среде между твердыми и жидкими электродами (Москва, 1990).
[4] Р.М. Гайсин, Низкотемпературная плазма (Казань, 1983).
[5] Ю.П. Райзер, Физика газового разряда (Наука, Москва, 1992).
[6] Б.М. Смирнов, Введение в физику плазмы (Наука, Москва, 1982).
[7] Physics and technique of low temperature plasma, under red. A.M. Drevesyn, (1980).
[8] Л.И. Федоренкова, И.М. Спиридонова, Доповіді НАН України 11, 71 (2002).
[9] Л.И. Федоренкова, Физика и техника высоких давлений 24(1), 136, (2014).
[10] L.I. Fedorenkova, Вісник ДДУ. Фізика. Радіоелектроніка 5, 56 (1999).
[11] О.И. Котельников, Сюрпризы плазмы (Техника, Киев, 1980).

L.I. Fedorenkova[1], N.Yu. Filonenko[2]

Influence of plasma state of matter on the atoms diffusion at electrolysis

[1]Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 13 Nauchny Per., 49050, Dnipro, Ukraine, E-mail:Luba.Fed@gmail.com
[2]State Establishment "Dnipropetrovsk Medical Academy of Health Ministry of Ukraine"
9 Vernadsky Str., Dnipro 49044, Ukraine

In this paper, the basic parameters of the plasma state of substance around the cathode, as the main factor influencing the intensification of diffusion processes were studied. It is shown the diffusion layer formation on the surface of aluminum and its alloys has a sufficiently high speed (30 - 40 m / min.) conditioned the activity of saturating environment, which is determined by the state of electrolytic plasma. Qualitative assessment the degree of ionization, the average free path for discharge in a hydrogen atmosphere, the average time between collisions, the average characteristic times of the particle momentum transmission in the gas discharge conditions with hydrogen ions, the time of electron energy transmission when it interacts with a heavy particle, depending on the temperature have received in the study of the characteristics and features of electrolytic plasma in the cathode zone. A result of calculations of the physical characteristics of the electrolytic plasma has been determined that hydrogen is a major contributor to the plasma energy and promotes the intensification of diffusion processes.

Key words: electrolytic plasma, ionization, intensification of diffusion processes, zone around the cathode, activity of saturating environment.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 69-74
DOI: 10.15330/pcss.18.1.69-74

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 69-74

PACS: 61.05.cp 78.66.-w, 73.61.-r

ISSN 1729-4428

Леандро Воісін[1], Макото Отсука[2], С. Петровська[3], Б. Ільків[3],
Р. Сергієнко[4], Такаші Накамура[2]

Індійзберігаючі тонкі плівки оксиду індію-олова, нанесенні методом магнетронного напилення при кімнатній температурі

[1]AMTC, Advanced Mining Technology Center and DIMin, Mining Engineering Department, University of Chile, Chile
[2]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
[3]Національна академія наук України, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, вул. Кржижанівського, 3, Київ 03680, Україна, sw.piotrowska@gmail.com
[4]Національна академія наук України, Фізико-технологічний інститут металів та сплавів, бульвар Вернадського, 34/1, Київ-142 03680, Україна

Індійзберігаючі тонкі плівки оксиду індію-олова нанесені за допомогою магнетронного напилення в чистому аргоні та в змішаній атмосфері аргон-кисень при кімнатній температурі. Для плівок, нанесених в чистому аргоні та підданих термообробці при 923 K величина пропускання плівки у видимій області спектра перевищувала 85 % , а питомий опір становив 2420 мкОм·см. Індійзберігаючі тонкі плівки оксиду індію-олова безпосередньо після напилення аморфні, та їх кристалічність покращується з підвищенням температури термообробки. Було встановлено, що зростання температури термообробки не підвищує пропускання плівок при швидкості потоку кисню, що перевищував 0,4 $см^3$/хв.

Ключові слова: індійзберігаючі плівки оксиду індію-олова; магнетронне напилення; електричні властивості; оптичні властивості.

Стаття поступила до редакції 22.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Оксид індію-олова широко застосовується у якості прозорого та електропровідного електрода для пласких екранів та сонячних батарей завдяки його низькому питомому опору та високій прозорості у видимому діапазоні спектру. Ряд робіт присвячено отриманню плівок оксиду індію-олова з низьким опором при низьких температурах, використовуючи різноманітні методи нанесення, такі як магнетронне напилення [1-3], термічне напилення [4] та імпульсне лазерне напилення [5, 6].

Серед цих методів магнетронне напилення має ряд переваг, оскільки дозволяє контролювати процес нанесення плівок та зумовлює отримання однорідних плівок хорошої якості на великих підкладках. Існує потреба у високоякісних плівках оксиду індію-олова, синтезованих при низьких температурах. Однак зміни в потребах у індії та його запасі призвели до підвищення ціни індію. Тому привертають увагу прозорі електропровідні оксиди, що містять меншу кількість індію або не містять його взагалі.

Деталі різноманітних методів нанесення та дослідження тонких плівок оксиду індію-олова зі зменшеним вмістом оксиду індію представлені в [7-9]. В роботі [9] методом магнетронного напилення за допомогою постійного струму були отримані тонкі плівки ITO з різним вмістом SnO_2 (0 - 44,5 мас %). Автори [9] показали, що тільки тонкі плівки ITO з 5 мас% SnO_2 придатні для виготовлення сонячних батарей, в той час як плівки з 10 - 15 мас % SnO_2 можуть бути використані у якості тепловідбиваючих. В даній роботі розглянуто нанесення тонких плівок, що містять 50 мас. % оксиду індію, методом магнетронного напилення за допомогою постійного струму з оксидної мішені, оскільки цей метод дозволяє досягнути високої швидкості напилення, що асоціюється з хорошими властивостями плівок. Оскільки при виготовленні плівок ITO з оксидної мішені швидкість потоку кисню дуже важлива для визначення електричних та оптичних властивостей плівок ITO, тому в даній роботі були досліджені дані властивості плівок ITO при різних швидкостях потоку кисню. Термообробка після напилення ефективна для росту зерен або зростання кристалічності тонких плівок ITO, що покращує властивості плівок. Тому важливо дослідити оптичні

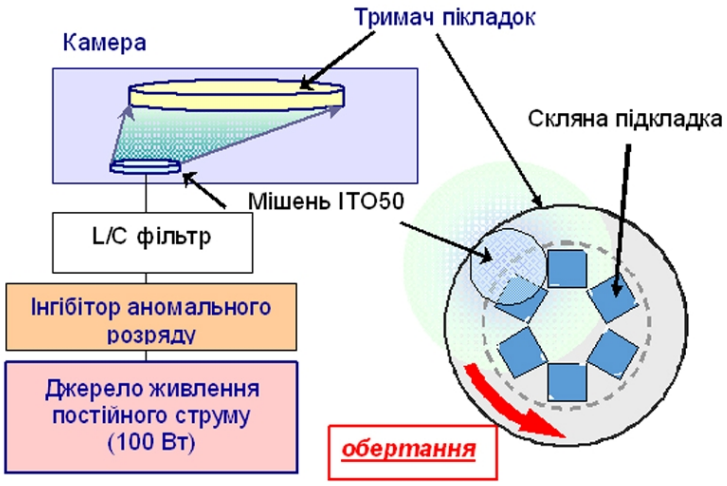


Рис. 1. Схема приладу для напилення.

та електричні характеристики тонких плівок ITO50 в залежності від температури термообробки $T_{ТО}$.

I. Методика й об'єкти дослідження

Тонкі плівки ITO50 осаджувалися на скляні підкладки (Corning EAGLE 2000, поверхня: 50 мм×50 мм, товщина: 0,7 мм) при кімнатній температурі методом магнетронного напилення з використанням керамічної мішені ITO50 (Mitsui Mining & Smelting, 50 мас% In_2O_3 та 50 мас% SnO_2). Схема приладу для напилення (ULVAC, CS-200), що використовувався в даній роботі представлена на рис. 1.

В камері досягався вакуум при 10^{-5} Па. Тримач підкладок обертався (40 об/хв) з метою досягнення гомогенного напилення композиції. Типові умови виготовлення плівок представлені в табл. 1.

Товщина напилених тонких плівок вимірювалася за допомогою скануючого зондового мікроскопа (SPM, SII L-trace II) із застосуванням методики, описаної в [10].

Нанесені плівки були термооброблені у повітрі при 523 - 923 K протягом 60 хв та охолодженні при кімнатній температурі. Використовуючи інформацію стосовно товщини плівок, були визначені їх оптичні та електричні властивості для умов безпосередньо після напилення (as-depo.) та після термообробки (НТ). Питомий опір ρ_v був визначений за допомогою

Таблиця 1

Умови виготовлення плівок

Мішень	ITO50
Підкладка	Скло (t = 0,7 мм) Corning EAGLE 2000
Потужність напилення	Постійний струм, 100 Вт
Швидкість потоку газу	Q(Ar)=50 см^3/хв $Q(O_2)$=0 ~ 0,6 см^3/хв
Тиск	0,67 ~ 0,68 Па,
Температура підкладки	Кімнатна температура
Час напилення	30 хв

вимірювача питомого опору (Mitsubishi chemical analytech, Loresta GP Model MCP-T610) з використанням 4-зондового метода. Оптичне пропускання τ вимірювалося в області довжин хвиль 200~900 нм, використовуючи спектрофотометр (Hitachi High-Tech, U-3900H), беручи за еталон τ скляної підкладки (92 % в області довжин хвиль 350 – 1000 нм).

Було досліджено вплив швидкості потоку кисню та температури термообробки на оптичні і електричні властивості тонких плівок ITO50 та порівняно з результатами, отриманими раніше [11] для тонких плівок ITO90, напилених при співвідношенні швидкостей потоку аргону і кисню Q(Ar)/$Q(O_2)$ = 50/0,2 см^3/хв, що є найкращими умовами для даного матеріалу.

Структурні зміни в плівках, зумовлені різними температурами термообробки (523 - 923 K) були виявлені з рентгеноструктурних вимірювань з використанням рентгенівського дифрактометра (Bruker, D2 phaser) з Cu$K\alpha$ (довжина хвилі: 0,15418 нм) випромінюванням.

II. Результати дослідження і обговорення

2.1. Швидкість напилення.

Рис. 2 демонструє швидкість напилення тонких плівок ITO як функцію швидкості потоку кисню. Швидкість напилення безперервно зменшується від 5,7 до 4,8 нм/хв при зростанні $Q(O_2)$ від 0 до 0,6 см^3/хв.

Така поведінка може бути пов’язана зі зменшенням довжини вільного пробігу атомів [12].

2.2. Електричні властивості.

Рис. 3 демонструє зміни питомого опору тонких плівок ITO50 як функцію швидкості потоку кисню для різних температур термообробки.

Показано, що питомий опір демонструє сильну залежність від $Q(O_2)$ та $T_{ТО}$. Було виявлено зниження питомого опору до 6500 мкОм·см для тонких плівкок

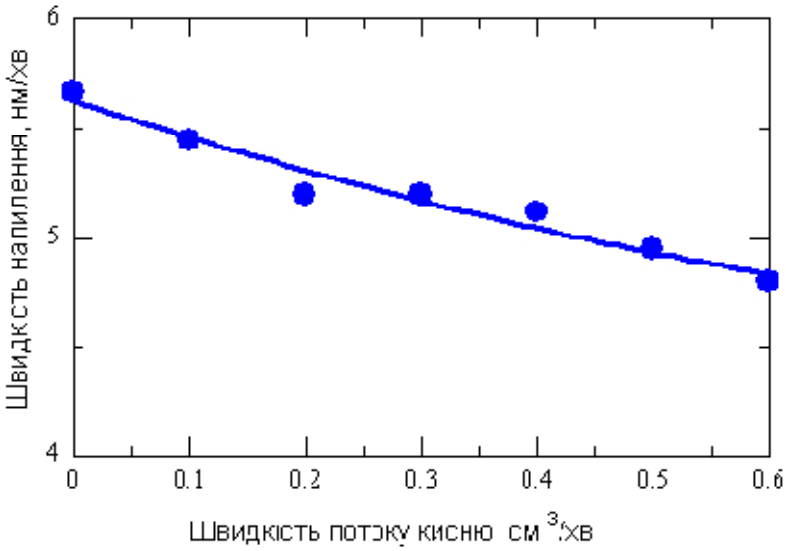


Рис. 2. Швидкість напилення тонких плівок ITO50 при різних $Q(O_2)$.

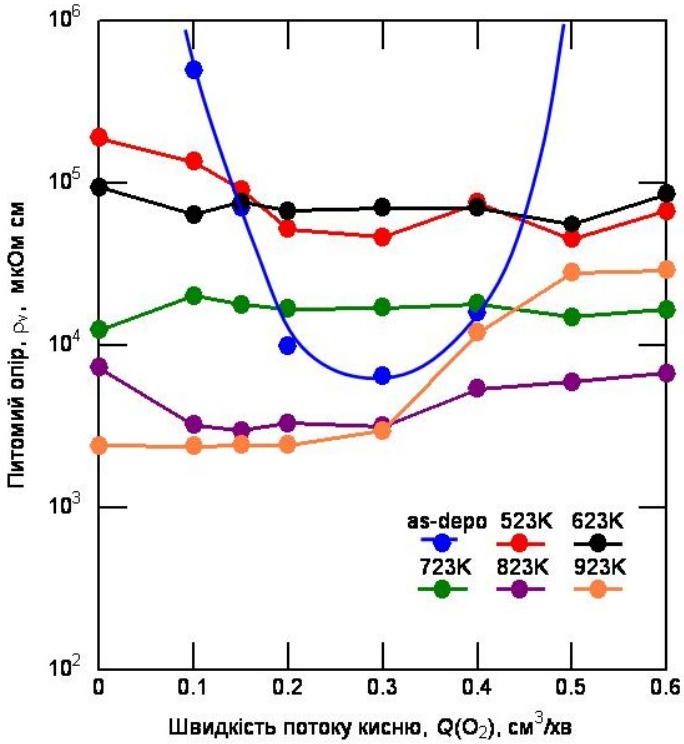


Рис. 3. Вплив $Q(O_2)$ та T_{TO} на питомий опір тонких плівок ITO50.

ITO50 безпосередньо після напилення при зростанні швидкості потоку кисню до $Q(O_2)$ = 0 3 см^3/хв. Також встановлено, що тонкі плівки ITO50 безпосередньо після напилення демонструють збільшення питомого опору при зростанні швидкості потоку кисню від 0,3 до 0,6 см^3/хв, оскільки кисневі вакансії були замінені атомами кисню, а додаткові атоми кисню діють як центри захоплення носіїв [13]. Тонкі плівки з мінімальним питомим опором (2420 мкОм·см) були отримані в чистому Ar після термообробки при 923 K. Ця величина менша, ніж отримана від тонких плівок ITO90, нанесенних на ненагріті підкладки, в стані безпосередньо після напилення (2851 мкОм·см) [11].

2.3. Оптичні властивості.

Рис. 4, *а* демонструє спектри пропускання тонких плівок ITO50, напилених в чистому Ar та при різних швидкостях потоку кисню.

Як видно з рис. 4, *а* величина пропускання зростає зі зростанням швидкості потоку кисню до 0,4 см^3/хв та подальше збільшення швидкості потоку кисню помітно не впливає на пропускання. Варто зауважити, що тонкі плівки ITO50, напилені при різних швидкостях потоку кисню демонструють різні кольори, що свідчить про різні величини пропускання.

Результати на рис. 4, *б* виявляють, що пропускання тонких плівок ITO50, напилених в

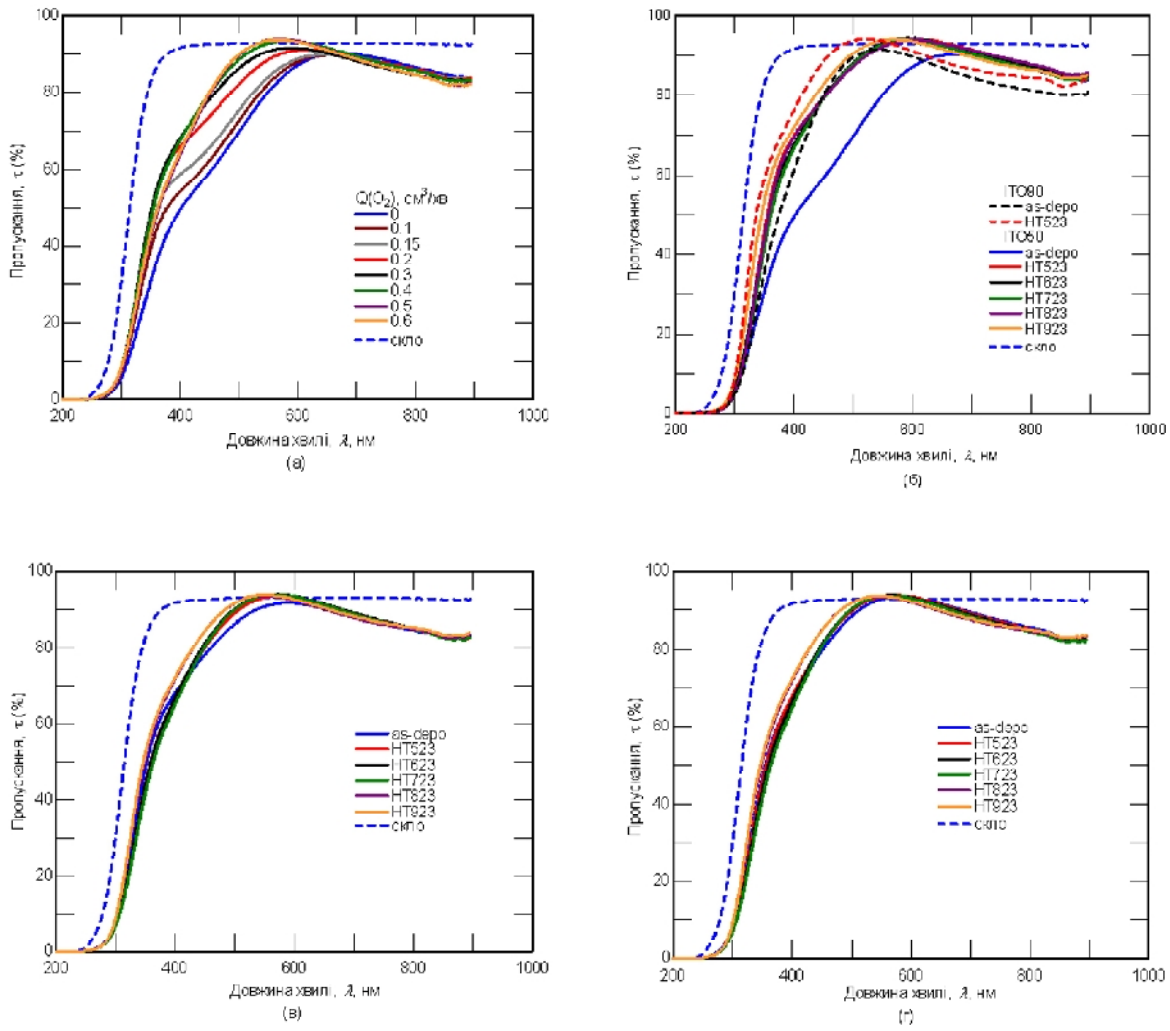


Рис. 4. Вплив $Q(O_2)$ на пропускання as-depo. тонких плівок ITO50 (*а*) та T_{TO} на пропускання тонких плівок ITO50, напилених в чистому Ar, у порівнянні з кривими τ as-depo. і HT523 ITO90, отриманих при $Q(O_2)$ = 0,2 см^3/хв (*б*), T_{TO} на пропускання тонких плівок ITO50, напилених при $Q(O_2)$ = 0,3 см^3/хв (*в*) та T_{TO} на пропускання тонких плівок ITO50, напилених при $Q(O_2)$ = 0,4 см^3/хв (*г*).

чистому аргоні, зростає до 92,6 % при λ = 550 нм зі зростанням температури термообробки до 523 K та зберігає приблизно однакове значення зі зростанням T_{TO}. Така величина співрозмірна з величиною для HT523 тонких плівок ITO90, отриманих при $Q(O_2)$ = 0,2 см^3/хв (93,6 %). Величина пропускання тонких плівок ITO50, напилених в чистому Ar та підданих термообробці при 923 K досягає 93,9 % при λ = 550 нм.

На рис. 4, *в* показано, що пропускання тонких плівок ITO50, напилених при $Q(O_2)$ = 0,3 см^3/хв, які демонструють мінімальний опір в стані безпосередньо після напилення, злегка зростає зі зростанням температури термообробки до 523 K та надалі помітно не змінюється. Виявлено високу величину пропускання (90,7 % при λ = 550 nm) для тонких плівок ITO50 безпосередньо після напилення, отриманих при $Q(O_2)$ = 0,3 см^3/хв.

Як видно з рис. 4, *г* пропускання плівок, напилених при $Q(O_2)$ = 0,4 см^3/хв не змінюється зі зростанням температури термообробки.

Зростання величини пропускання плівок зі збільшенням швидкості потоку кисню може бути пояснено окисленням субоксидів, таких як InO_x та SnO_x. Однак при збільшенні $Q(O_2)$ понад 0.4 см^3/хв надлишковий кисень може бути абсорбований дефектами, такими як границі зерен [14].

2.4. Структурні властивості.

Дифрактограми тонких плівок ITO50, напилених при $Q(O_2)$ = 0,3 см^3/хв та термооброблених при 523 - 923 K представлені на рис. 5.

Рентгеноструктурний аналіз тонкої плівки в стані безпосередньо після напилення не виявив жодного дифракційного піка. Це свідчить про те, що плівки ITO50 безпосередньо після напилення повністю аморфні. Горб між 2θ = 20° та 30° виникає внаслідок фону від скляної підкладки. Плівки, піддані термообробці при температурі 823 K, демонструють покращення кристалічності.

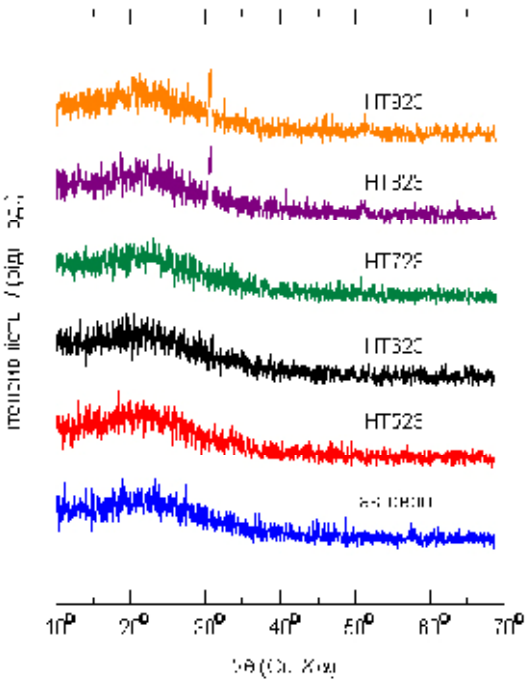


Рис. 5. Ренгеноструктурні результати для тонких плівок ITO50, напилених при $Q(\mathrm{Ar})/Q(\mathrm{O_2})$ = 50/0,3 см^3/хв.

Висновки

Індійзберігаючі тонкі плівки ITO були осаджені на скляні підкладки при кімнатній температурі методом магнетронного напилення при різних швидкостях потоку кисню та в подальшому термооброблені.

Для зменшення використання індію в ITO плівках кількість оксиду індію в мішені була знижена з 90 мас % до 50 мас%.

Показано, що швидкість потоку кисню та температура термообробки відіграють головну роль в контролюванні електричних властивостей тонких плівок ITO50. Найкращі результати для питомого опору 2420 мкОм·см для плівок ITO50 були досягнуті при HT923 та $Q(\mathrm{O_2})$ = 0 см^3/хв. Тонкі плівки ITO50, напилені при кімнатній температурі за оптимальних умов, задовольняють вимогам до величини пропускання > 85 % в видимій частині спектру. Слід зазначити, що при швидкості потоку кисню, більшій за 0,4 см^3/хв зростання температури термообробки не призводить до змін величини пропускання тонких плівок.

Леандро Воісін – професор, завідувач лабораторії;
Макото Отсука – доцент, доктор;
Петровська С. – науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук ;
Ільків Б. – науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;
Сергієнко Р. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;
Такаші Накамура – професор.

[1] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, K. Nakamura, J.V ac. Sci. Technol.A 8(3), 1403 (1990).
[2] Y.Hoshi, R. Ohki, Electrochimica Acta 44, 3927 (1999).
[3] C. Guillén, J. Herrero, Thin Solid Films 480–481, 129 (2005).
[4] J. Ma, D. Zhang, S. Li, J. Zhao, H. Ma, Jpn.J. Appl.Phys. 37, 5614 (1998).
[5] F.O. Aduodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, M. Motoyama, K. Murai, Jpn.J.Appl.Phys.39, L377 (2000).
[6] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, J. Appl. Phys.86, 6451 (1999).
[7] P.K. Biswas, A. De, K. Ortner, S. Korder, Materials Letters 58, 1540 (2004).
[8] P.K. Biswas, A. De, N.C. Pramanika, P.K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, S. Korder, Materials Letters 57, 2326 (2003).
[9] K. Utsumi, H. Iigusa, R. Tokumaru, P.K. Song, Y. Shigesato, Thin Solid Films 445, 229 (2003).
[10] L. Voisin, M. Ohtsuka, T. Nakamura, Mater. Trans. 51(3), 503 (2010).
[11] L. Voisin, M. Ohtsuka and T. Nakamura, ICCE-17 International Conference, (Hawaii, USA, 2009).
[12] L. Kerkache, A.Layadi, A. Mosser, Journal of Alloys and Compounds 485, 46 (2009).
[13] K.-H. Kim, Journal of Ceramic Processing Research. 8, 19 (2007).
[14] S. Li, X. Qiao, J. Chen, Materials Chemistry and Physics 98, 144 (2006).

Leandro Voisin[1], Makoto Ohtsuka[2], S. Petrovska[3], B. Ilkiv[3],
R.Sergiienko[4], Takashi Nakamura[2]

Indium Saving Indium Tin Oxide thin Films Deposited by Sputtering at Room Temperature

[1]AMTC, Advanced Mining Technology Center and DIMin, Mining Engineering Department, University of Chile, Chile.
[2]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
[3]National Academy of Science of Ukraine, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, 3 Krzhyzhanivsky Str., Kyiv 03680, Ukraine, sw.piotrowska@gmail.com
[4]Physico-Technological Institute of Metals and Alloys NAS of Ukraine, 34/1 Vernadsky Ave., Kyiv-142 03680, Ukraine

Indium saving indium tin oxide ITO thin films have been deposited using a sputtering deposition technique in pure Ar and in mixed argon-oxygen atmosphere at room temperature**.** A transmittance value of more than 85 % in the visible region of the spectrum and a resistivity of 2420 μΩcm has been obtained for the thin films deposited in pure Ar and subsequently heat treated at 923 K. The structure of the as-deposited indium saving indium-tin oxide films was amorphous and the crystallinity was improved with increasing heat treatment temperature. An increase in the heat treatment temperature does not enhance the transmittance of the films at oxygen flow rate higher than 0.4 cm^3/min.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 75-77
DOI: 10.15330/pcss.18.1.75-77

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 75-77

PACS: 73.50.Lw, 73.63.Bd

ISSN 1729-4428

Я.П. Салій

Класичний розмірний ефект в тонких плівках SnTe легованого Sb

Прикарпатський національний університет ім. Вассиля Стефаника, вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, Україна, saliyyaroslav@gmail.com

Встановлена можливість отримання сильно дефектних (4×10^{20} см$^{-3}$) тонких плівок (d = 200 - 2000 нм) SnTe з р- типу провідності шляхом термічного випаровування в вакуумі кристалів SnTe легованого Sb, з подальшою конденсацією на поверхні (0001) слюди і ситалі. Отримано товщинну залежність електрофізичних властивостей тонких плівок. У цій області товщини спостерігалося зростання рухливості носіїв з товщиною, що обумовлено проявом класичного розмірного ефекту і інтерпретується в рамках теорії Фукса-Зондхеймер. Ці виміри показали слабку кореляцію між довжиною вільного пробігу носіїв заряду і латеральним діаметром поверхневих об'єктів.

Ключові слова: телурид олова, тонка плівка, товщина, розмірний ефект.

Стаття поступила до редакції 27.01.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Відомо, що напівпровідники IV-VI широко застосовуються в багатьох областях науки і технології [1]. Телурид олова (SnTe) зарекомендував себе як матеріал, який використовується в термоелектричних перетворювачах енергії (теплових генераторах) [2]. Ефективне використання SnTe можливе при високих концентраціях носіїв заряду ($p \sim 10^{20}$ см$^{-3}$), які не можливо отримати за допомогою відхилення від стехіометрії. В зв'язку з цим SnTe легують різними домішками. Введення сурма і вісмут в решітки SnTe дозволяє досягати значень концентрації до $\sim 10^{20} - 10^{21}$ см$^{-3}$ [2]. Збільшення термоелектричної добротності матеріалу, який знаходиться в низько-вимірному стані було експериментально показано, для надрешіток на основі сполук IV-VI [3, 4]. Щодо практичного застосування тонких плівок, важливо враховувати вплив розмірних ефектів (класичного і квантового), які можуть істотно змінювати кінетичні властивості матеріалу [5].

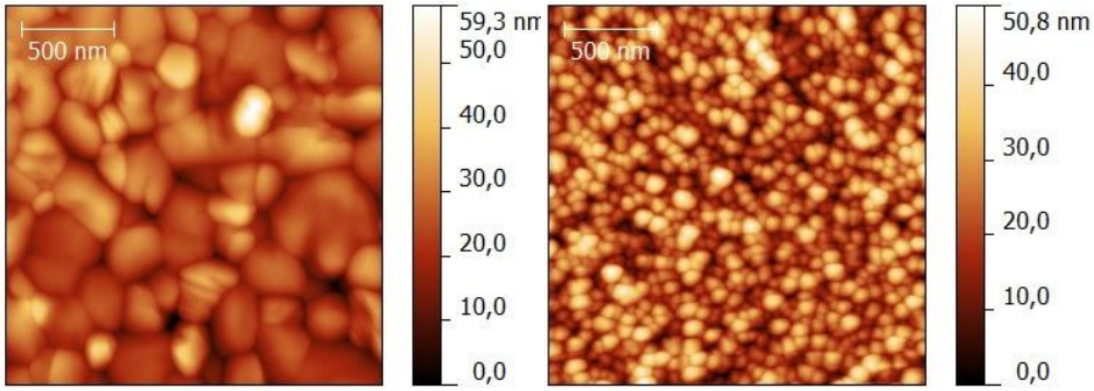
Для плівок PbTe легованого Bi, отриманих методом термічного випаровування у вакуумі кристалів стехіометричного PbTe з концентрацією електронів $n \sim 10^{20}$ cm^{-3}, спостерігалося збільшення електропровідності і рухливості з ростом товщини плівки, що було пояснено проявом класичного розмірного ефекту (КлРЕ) [6].

Мало робіт пов'язано з дослідженням товщинних залежностей термоелектричних властивостей плівок SnTe з високим ступенем виродженням електронного газу. В роботі [7] показано, що плівки SnTe легованого Bi показують класичну залежність електрофізичних (ЕФ) властивостей від товщини плівки. Метою даної роботи є більш докладне вивчення впливу товщини d плівок SnTe легованих Sb з високим ступенем виродження діркового газу ($p \sim 4\cdot10^{20}$ cm^{-3})) на свої ЕФ властивості при кімнатній температурі.

Довжина вільного пробігу і ймовірності пружного розсіювання є найбільш важливими параметрами процесу переносу для вільних носіїв заряду в тонкій плівці. Добре відомо ряд методів їх визначення, в тому числі визначення з товщинної характеристики рухливості. У цій роботі, були визначені параметр дзеркальності і довжина вільного пробігу носіїв заряду в тонких плівок телуриду олова легованого сурмою, осаджених на слюду і ситал з характеристик рухливості по товщині.

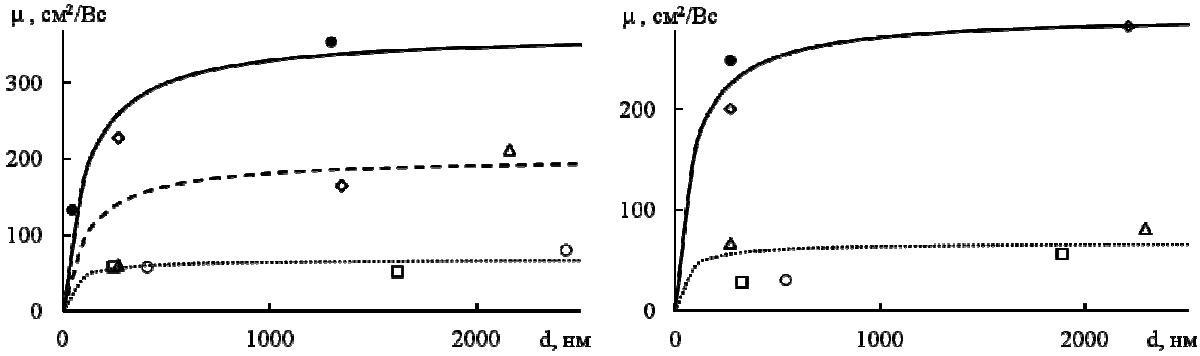
I. Матеріали і методи дослідження

Плівки SnTe товщиною d = 200 - 2000 нм, були отримані методом термічного випаровування у вакуумі (10^{-5}-10^{-6} Па) кристалів SnTe легованого 1 ат. % Sb, з подальшою конденсацією на поверхні (0001) слюди і ситалі, при температурі 125 – 300 ^{0}C.



(а) *(б)*

Рис. 1. АСМ- топограми плівок поверхні з товщиною d нм: (а) 200 і (б) 2000.



(а) *(б)*

Рис. 2. Теоретичний розрахунок і експериментальні виміри залежності рухливості вільних носіїв μ в (а) слюди і (б) ситалі від товщини плівок, осаджених при температурі в ^{0}C: 125 - ○, 150 - □, 200 - Δ, 250 - ●, 300 - ◊.

Товщина d плівок контролювали за допомогою мікроінтерферометра МИИ-4. Морфологія поверхні та середня шорсткість були досліджені за допомогою атомно-силового мікроскопа (АФМ) Nanoscope 3a Dimention 3000, зображення були отримані на повітрі в контактному режимі.

Електрична провідність σ і коефіцієнт Холла R_H вимірювалися стандартним методом постійного струму з похибкою не більше 5 %. Як матеріал для пайки контактів використовувся індій. Холлівську концентрацію носіїв заряду p розраховували виходячи з одного виду носіїв за формулою

$$p = r/R_H e,$$

де Холла фактор r = 1, e - заряд електрона. Холлівську рухливість μ_H розраховували як $\mu_H = R_H \sigma$. Тип носіїв заряду визначається знаком R_H.

Залежностях μ від товщини плівок були обчислені в рамках теорії Фукса-Зондхеймера з використанням Excel.

II. Результати

Вимірювання R_H показали, що плівки мають p-типу провідності у всьому діапазоні дослідженої товщини, так само, як SnTe < Sb > кристал, який був використаний в якості для отримання плівок. Для кристала були отримані наступні значення кінетичних коефіцієнтів: σ = 4600 (Ом • см)$^{-1}$, p = $4 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, μ_H = 100 см^2/(В с). Дірковий тип провідності і високі значення концентрації носіїв є результатом від впровадження сурми в решітку SnTe та узгоджуються з даними, представленими в літературі [6].

Результати АСМ дослідження поверхні плівок наведені на рис. 1. Як видно, поверхня плівки має нерівності. Висота нерівностей була ≈ 50 нм, ширина в основі не перевищувала 200 ÷ 300 нм для плівок з товщиною 200 нм і 20 ÷ 50 нм для плівок з товщиною 2000 нм Середня відстань між нерівностями дорівнювала ширині основи.

На рис. 2 наведено залежності μ від товщини плівок при кімнатній температурі.

Плавне зростання μ з товщиною в області d > 200 нм може бути пов'язано з проявом класичного розмірного ефекту. З огляду на високий ступінь виродження електронного газу в плівках, була зроблена спроба описати результати в рамках теорії Фукса-Зондгеймера.

В якості моделі, теорія Фукса-Зондгеймера розглядає метал зі сферичною поверхнею Фермі і ізотропною довжиною вільного пробігу носіїв *l*, що не залежить від товщини плівки d. Параметр дзеркальності *p* визначає частку електронів, пружно відбитих від поверхні, його значення рівні для обох поверхонь, незалежно від d, траєкторії і кута падіння електронів на поверхні. З повністю дифузним розсіянням *p* = 0, і з повністю дзеркальним *p* = 1. У наближенні тонких плівок (d ~ *l*) вираз для μ має вигляд [5]:

$$m_H = \frac{m_\infty}{1 + \frac{3}{8}\left(1 - p\right)\frac{l}{d}}, \qquad d \sim l \qquad (1)$$

де μ_∞ - це значення μ в зразку нескінченно великої товщини.

Використовуючи формулу (1), були побудовані теоретичні залежності $m(d)$ (рис. 2.) і значення $(1 - p)l$ були визначені в результаті найкращого узгодження, що спостерігається між експериментальними даними та теоретичними кривими, через найменше значення середньоквадратичного відхилення.

Виявилося, що залежність $\mu(d)$ найкраще описується при $(1 - p)l$, рівних 140 і 300 нм для температури слюдяної підкладки 125 - 150 і 200 - 300 ^{0}C відповідно. Слід зазначити, що для плівок, нанесених на ситал ці параметри дорівнюють 140 і 220 нм при тих же температурах. Видно, що розрахункові значення $(1 - p)l$ в плівках SnTe<Sb> на ситалі виявилися трохи нижчими, ніж у плівках на слюді.

Висновки

Тонкі плівки SnTe легованого Sb p- типу провідності товщиною d = 200 - 2000 нм вирощували на слюді і ситалі методом термічного випаровування у вакуумі. Методом атомно-силової мікроскопії було встановлено, що поверхня має нерівності, зерниста структура не проявляється.

Збільшення μ з товщиною плівки в області d > 200 нм пояснюється проявом КлРЕ. Інтерпретацію залежностей $\mu(d)$ було дано в рамках теорії Фукса-Зондхаймер.

Встановлено, що ширини в основі об'єктів на поверхні плівки корелюють з довжинами вільного пробігу носіїв заряду.

Салій Я.П. – професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, Boka Raton, London, New York, Washington, 1995).
[2] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, and I.A. Smirnov, Methods of Research on Semiconductors as Applied to Lead Chalcogenides PbTe, PbSe and PbS (Moscow: Nauka, 1968).
[3] T.C. Harman, D.L. Spears, M.J.J. Manfra, J. Electron. Mater. 25, 1121 (1996).
[4] T.C. Harman, D.L. Spears, and M.P. Walsh, J. El. Mater. 28, L1 (1999).
[5] S.I. Menshikova, E.I. Rogacheva, A.Yu. Sipatov, S.I. Krivonogov, P.V. Matychenko, Journal of Thermoelectricity 2, 25 (2015).
[6] Ya.P. Saliy, B.S. Dzundza, I.S. Bylina, O.B. Kostyuk, Journal of nano- and electronic physics 8(2), 02045 (2016).
[7] Ya.P. Saliy, N.I. Bushkov, I.S. Bylina, V.I. Makovyshyn, Physics and chemistry of solid state 17(1),65 (2016).

Ya.P. Saliy

Classical size effects in Sb doped SnTe thin films

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,
saliyyaroslav@gmail.com

The possibility of obtaining strongly degenerate (> 4×10^{20} cm^{-3}) SnTe thin films (d = 200 – 2000 nm) with p-type conductivity by thermal evaporation in vacuum of SnTe crystals doped with Sb, with subsequent condensation onto as (0001) mica and sytal substrates, was established. The thickness dependences of electro-physical properties of thin films were obtained. In this region of thickness there was growth of the carrier mobility with thickness, which is attributable to manifestation of classical size effect and interpreted in the framework of Fuchs-Sondheimer theory. These measurements show little correlation between the length of free path of charge cattiers and the lateral diameter of surface objects.

Key words: tin telluride, thin film, thickness, size effect.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 78-83
DOI: 10.15330/pcss.18.1.78-83

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 78-83

PACS: 61.05.cp, 73.50.-h, 81.15.Cd, 84.37.+q

ISSN 1729-4428

І.В. Семків[1], Г.А. Ільчук[1], Т.О. Дубів[2], Р.Ю. Петрусь[1],
Е.О. Змійовська[1], В.В. Кусьнеж[1], Н.А. Українець[1]

Синтез та електричні властивості тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6

[1]Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна,Semkiv.Igor.5@gmail.com
[2]Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна, e-mail: Semkiv.Igor.5@gmail.com

Проведено синтез тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 товщиною 500 нм за допомогою температурної витримки плівок Ag-Sn в парах елементарного селену при температурі 480 °С. Проведено рентгеноструктурні дослідження отриманих плівок показали утворення потрійної сполуки Ag_8SnSe_6 у орторомбічній фазі з параметрами кристалічної гратки a = 7,9081(6) Å, b = 7,8189(7) Å, c = 11,0464(9) Å, V = 683,03(10) Å^3. Створено комірку резистивного перемикання на основі плівки Ag_8SnSe_6 з срібним та склографітовим електродами. Проведено дослідження електричних параметрів комірки методами імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії. Ці дослідження дозволили змоделювати комірку та процеси, що в відбуваються за допомогою електричної еквівалентної схеми та показати наявність явища резистивного перемикання при певних прикладених напругах.

Ключові слова: аргіродит, рентгенівська дифрактометрія, електрохімічна комірка, імпедансна спектроскопія, резистивне перемикання.

Стаття поступила до редакції 01.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Резистивно перемикаюча оперативна пам'ять (RRAM) інтенсивно розвивається, що зумовлює пошук та вдосконалення матеріалів які можуть використовуватись в елементах цієї пам'яті. Інтерес до практичного застосування RRAM спричинений високою швидкістю читання/запису, велику густину зберігання інформації та низьке енергоспоживання, що робить її однією з найбільш перспективних [1, 2].

Явище резистивного перемикання відбувається за рахунок міграції катіонів. В результаті чого з цих іонів утворюються та руйнуються канали провідності. Ці процеси відбуваються у електрохімічній комірці з твердим електролітом поміщеним між електрохімічно активним та інертним електродом [3]. В якості твердого електроліту для комірок такого типу можуть слугувати халькогеніди металів, з хорошою провідністю іонів Ag^+чи Cu^+. Серед таких сполук інтенсивно використовуються Ag_2Se [4], Ag_2S [5], $Ge_{0,3}Se_{0,7}$ [6], $Ge_{0,2}S_{0,8}$ [7], Ag-Ge-Se [8]. Відомо, що аргіродит Ag_8SnSe_6 також володіє властивостями резистивного перемикання [9], тому актуальним є дослідження властивостей тонких плівок даного матеріалу.

Існує досить багато методів отримання подвійних та потрійних напівпровідникових плівок халькогенідів, серед яких чільне місце посідає процес селенізації. Метод заснований на температурній витримці стехіометричної суміші металів в парах елементарних халькогенів (S, Se) [10-13].

Дані дослідження є продовженням комплексу робіт спрямованих на вивчення фізичних властивостей Ag_8SnSe_6 [14-18]. Метою даної роботи було отримання тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 для подальшого створення та дослідження комірок резистивного перемикання, що можуть в перспективі бути використані в якості елементів для резистивної пам'яті.

I. Експеримент

Для виготовлення тонких плівок аргіродиту використовувався метод селенізації плівок Ag-Sn, що відповідають стехіометричному співвідношенню даних компонентів у потрійній сполуці Ag_8SnSe_6.

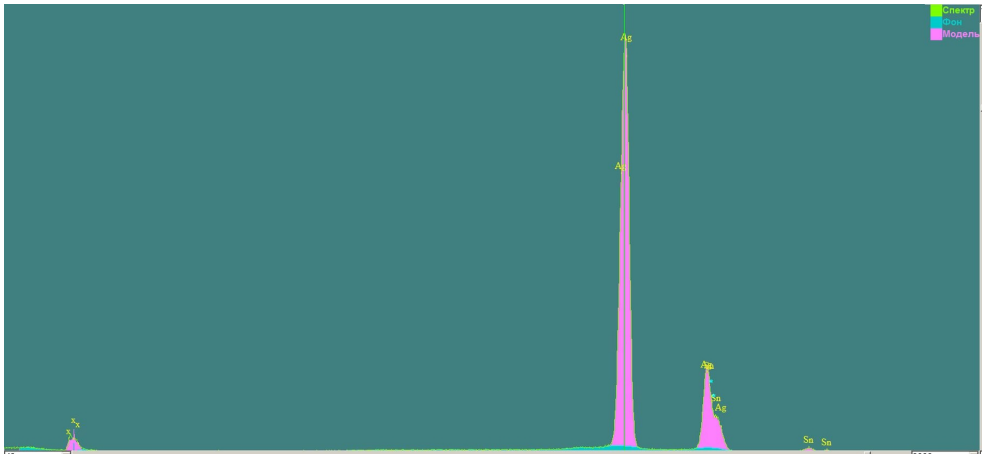


Рис. 1. Енергодисперсійний рентгенівський спектр мішені Ag-Sn.

При підготовці процесу напилення плівок Ag-Sn було сплавлено мішень діаметром 40 мм і товщиною 3 мм. В якості вихідних матеріалів використовувались елементарні срібло та олово високої чистоти (99,999%) у наступному молярному співвідношенні компонент [Ag]/[Ag + Sn] = 0,85. Сплавлення відбувалось відповідно до фазової діаграми стану [19]. За допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу було проведено дослідження елементного складу мішені, що представлено на рис. 1. З спектру видно, що в мішені Ag-Sn відсутні будь-які домішки, а елементний склад відповідає необхідним для синтезу співвідношенням компонент.

В якості підкладок використовувався скло графіт, який попередньо очищали в ультразвуковій ванні в дистильованій воді та ацетоні протягом 30 хв кожне.

Напилення відбувалось за допомогою методу високочастотного магнетронного напилення з отриманої мішені Ag-Sn в атмосфері аргону. Відстань між підкладками та мішенню становила 60 мм, а температура підкладок протягом напилення була T = 345 K. Процес напилення тривав 30 хв. В результаті було отримано плівки Ag-Sn товщиною 500 нм.

В подальшому отримані плівки поміщали в кварцеву ампулу де знаходився елементарний селен високої чистоти (99,999 %) та вакуумували до тиску 10^{-6} Торр. Отриману ампулу поміщали у вертикальну двохзонну піч для синтезу потрійної сполуки аргіродиту.

Температурний синтез Ag_8SnSe_6 проводився за законом показаним на рис. 2.

В процесі синтезу зону 1, де знаходились підкладки повільно нагрівали до температури 480 °C з швидкістю 100°/год. При досягненні потрібної температури включали швидкий нагрів зони 2, в якій знаходиться елементарний селен, до температури 400 °C для утворення газоподібного Se. Крім цього між зонами 1 та 2, створено додаткову вузьку зону температура якої становила 700 °C, це було зроблено для розбиття кластерів газоподібного селену, що зменшують активність його реакції з плівками Ag-Sn. При досягненні необхідних температур проводили витримку протягом 1 год після чого швидко охолоджували зону 2. Охолодження підкладок відбувалось за тим же законом, що і нагрівання.

Отримані плівки було досліджено за допомогою рентгенівського дифрвктометра STOE STADI P [20] у режимі на відбиття у випромінювання $CuK\alpha_1$. Сканування проводили по точках з кроком зйомки 2θ–0,015°, час експозиції в точці – 300 с. Кристалічна структура визначалась методом Рітвельда [21] у

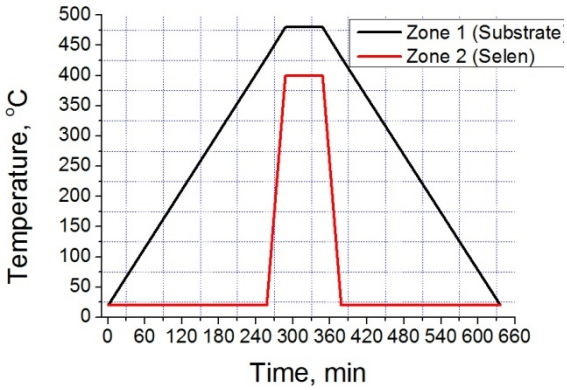


Рис. 2. Температурні режими синтезу Ag_8SnSe_6 методом селенізації.

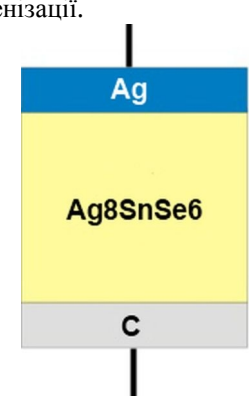


Рис. 3. Схема твердотільної електрохімічної комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$.

програмному пакеті FullProf.2k (version 5.60) [22, 23].

Для дослідження електричних властивостей плівок Ag_8SnSe_6, а також явища резистивного перемикання на їх основі було створено твердотільні електрохімічні комірки. Принципова схема такої комірки сендвіч типу представлена на рис. 3.

Підкладка з склографіту виступила в якості інертного, до іонів срібла Ag^+, електрода. Синтезований аргіродит використовувався як твердий електроліт. Для отримання активного, до іонів срібла Ag^+, електрода, проведено магнетронне напилення срібла Ag на тонку плівку Ag_8SnSe_6. В результаті було отримано резистивно перемикаючу комірку, представлену на рис. 4.

Дослідження електричних параметрів комірки проводили з використанням методів імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 0,0001 Гц ÷ 1МГц та циклічної вольтамперометрії за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB PGSTAT100” фірми “ECO CHEMIE” (Голландія), укомплектованого програмами FRA-2 та GPES.

Рис. 4. Резистивно перемикаюча комірка $Ag/Ag_8SnSe_6/C$.

II. Результати та обговорення

Результати рентгенівської дифрактометрії представлені на рис. 5. На графіку спостерігаються піки, що відносяться до сполуки Ag_8SnSe_6. Визначення кристалічної структури показало, що сполука утворилась у орторомбічній фазі з просторовою групою $Pmn2_1$. Значення параметрів кристалічної гратки становлять a = 7,9081(6) Å, b = 7,8189(7) Å, c = 11,0464(9) Å, V = 683,03(10) Å^3. Отримані результати для плівок добре узгоджуються з результатами досліджень для кристалічних зразків [24, 15, 17].

На рис. 6, 7 представлено результати імпедансного дослідження створеної комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$. На діаграмах Найквіста спостерігається два півкола, одне з яких, а саме високочастотне є досить малим (показано на вставці). Подану діаграму було змодельовано у програмному пакеті Zview2 за допомогою еквівалентної схеми (рис. 8).

Використана еквівалентна схема складається з п’яти послідовних RC-ланок, яким можна поставити у відповідність наступні процеси у комірці та її складові частини. Перша ланка R1C1, що моделює високочастотне півколо відповідає носіям заряду присутнім у інертному склографітовому елетроді. Інші чотири ланки формують наступне велике півколо та відповідають за наступні процеси: ланкам R2C2 та R5C5 відповідають процеси, що

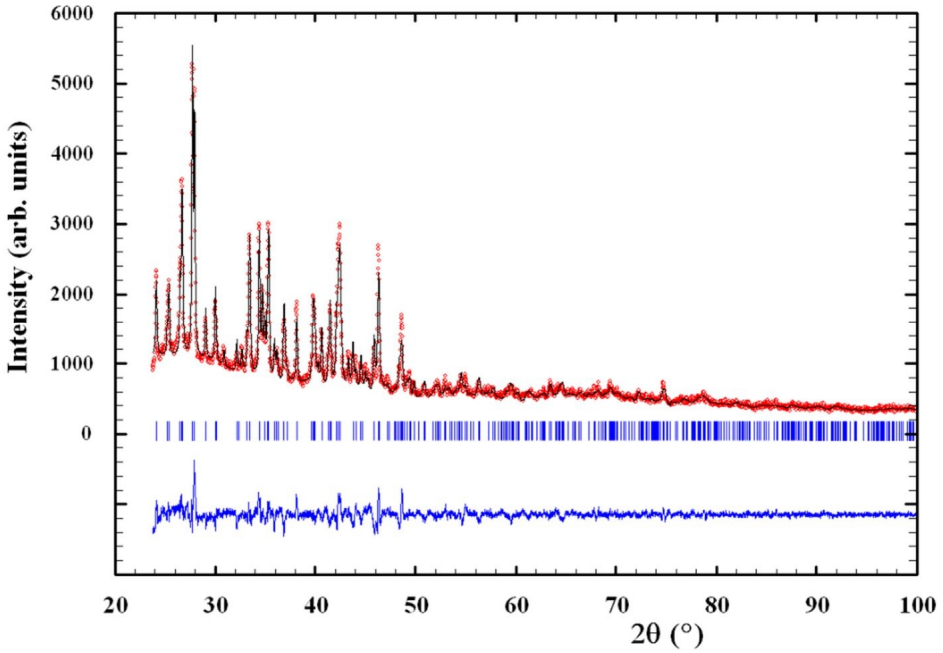


Рис. 5. Рентгенівська дифрактограма синтезованих плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6.

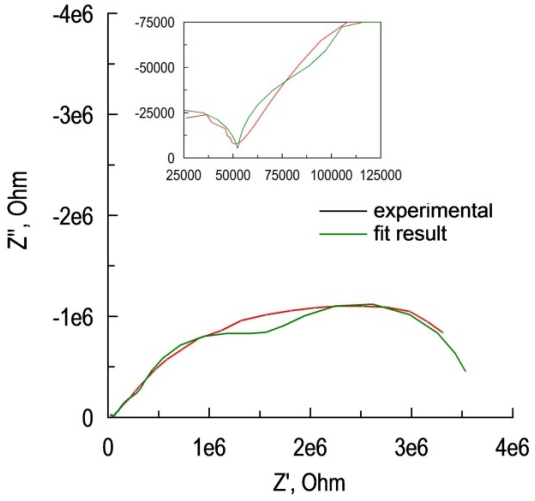


Рис. 6. Експериментальна та змодельована діаграми Найквіста для комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$. На вставці високочастотна частина діаграм. Значення дійсної (Z') та уявної (Z'') складової імпедансу подані в Ом.

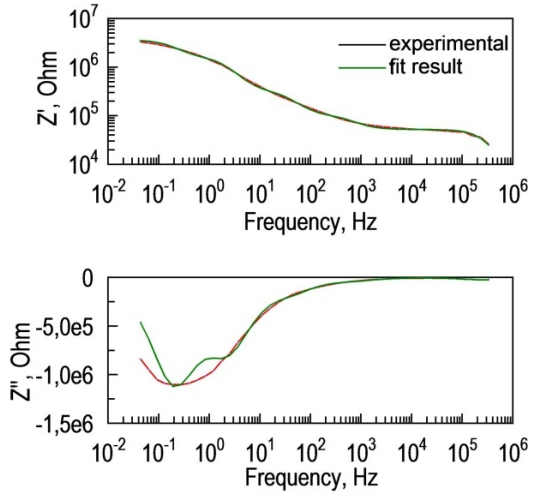


Рис. 7. Експериментальні та змодельовані діаграми Боде для комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$. Значення дійсної (Z') та уявної (Z'') складової імпедансу подані в Ом.

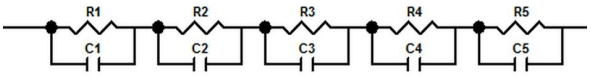


Рис. 8. Еквівалентна схема комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$.

відбуваються на границях розділу срібного і графітового електроду з електролітом. Ланка R3C3 моделює процеси, що відбуваються у твердому електроліті Ag_8SnSe_6, а ланка R4C4 відповідає процесам, що відбуваються на межі границь зерен плівки аргіродиту. Кожна окрема ланка через які проходить струм має свої параметри опору та

Таблиця 1

Параменти елементів еквівалентної схеми, використаної для моделювання комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$

	Значення параметра	Похибка,%
R1	52,4 кОм	1,42
C1	$9{,}45\cdot10^{-12}$ Ф	4,47
R2	2,04 МОм	4,99
C2	$4{,}02\cdot10^{-7}$ Ф	10,56
R3	48,56 кОм	9,46
C3	$4{,}87\cdot10^{-9}$ Ф	8,15
R4	214,1 кОм	7,27
C4	$1{,}75\cdot10^{-8}$ Ф	7,91
R5	1,27 МОм	5,33
C5	$5{,}13\cdot10^{-8}$ Ф	5,19

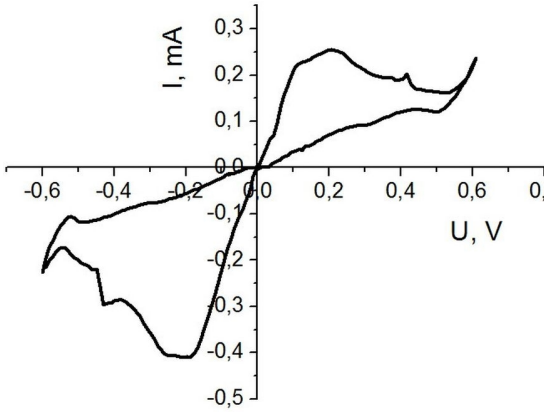


Рис. 9. Циклічна вольтамперограма комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$.

ємності. Відповідні параметри даних елементів і відповідно процесів, що вони моделюють подано у таблиці 1.

Для дослідження явища резистивного перемикання комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$ було використано метод циклічної вольтамперометрії. Значення прикладеної напруги знаходилось в діапазоні -0,6 +0,6 В.

Процес резистивного перемикання відбувається за механізмом представленим на рис. 10 [25]. Прикладаючи до комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$ напругу, причому додатній полюс приєднується до срібного контакту, а від'ємний до графітового, атоми срібла Ag, що знаходяться в електроліті, окислюються до позитивно заряджених іонів Ag^+ та відбувається рух утворених іонів до графітового контакту (рис. 10, б). Оскільки цей електрод є блокуючим, відбувається блокування та відновлення іонів Ag^+ і вибудовується, свого роду канал провідності (рис. 10, в), в момент

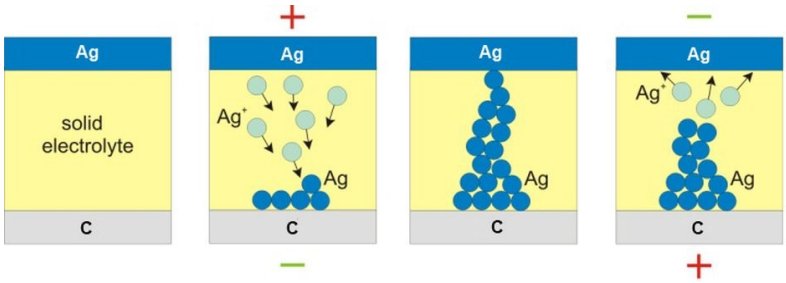


Рис. 10. Схема процесу резистивного перемикання в твердотільних комірках.

коли він сформується відбувається різке зростання струму, або іншими словами відбувається резистивне перемикання. При зміні полярності електродів відбувається зворотній процес, а саме іони Ag^+ руйнують канал і переходять у об'єм твердого електроліту (рис. 10, г). Прикладаючи напругу в межах -0,6В – +0,6В, спостерігається 3 точки перемикання за 0,15, 0,42 та 0,6 В (рис. 9). На експериментальному графіку після цих точок спостерігається спад струму, що є типовим для біполярного резистивного перемикання в процесі цього явища [26].

Висновки

Відпрацьовано фізико-хімічні основи технології отримання тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 методом магнетронного осадження плівок Ag-Sn, у відповідних стехіометричних співвідношеннях, та їх подальшою температурною витримкою в парах елементарного селену при температурі 480 °C. Результати рентгенофазного аналізу підтвердили синтез потрійної сполуки аргіродиту Ag_8SnSe_6 у орторомбічній фазі з просторовою групою $Pmn2_1$. Сталі кристалічної гратки плівок становлять a = 7,9081(6) Å, b = 7,8189(7) Å, c = 11,0464(9) Å, V = 683,03(10) Å^3 та є близькими до параметрів полікристалічних зразків.

Створено тонкоплівкову резистивно перемикаючу комірку на основі аргіродиту Ag_8SnSe_6 з активним до іонів Ag^+, срібним та блокуючим до них, склографітовим електродами.

Проведені дослідження методом імпедансної спектроскопії дозволили представити структуру комірки та процеси, що в ній відбуваються за допомогою електричної еквівалентної схеми, яка складається з п'яти RC ланок кожна з яких відповідає певному процесу в комірці та наведені параметри опору та ємності даних складових.

Показано наявність ефект резистивного перемикання у тонкоплівкових комірках $Ag/Ag_8SnSe_6/C$ методом вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) за нормальних умов. Дослідження показало, що в діапазоні прикладеної напруги 0 В – +0,6 В на графіку ВАХ спостерігається три піки перемикання при 0,15, 0,42 та 0,6 В. Аналогічний результат, але з іншими значеннями струму перемикання спостерігається при прикладенні напруги від 0 В до 0,6 В.

Семків І.В. – молодший науковий співробітник кафедри фізики;
Ільчук Г.А. – професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;
Дубів Т.О. – студентка кафедри експериментальної фізики;
Петрусь Р.Ю. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри фізики;
Змійовська Е.О. молодший науковий співробітник кафедри фізики;
Кусьнеж В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри фізики.
Українець Н.А. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики.

[1] R. Waser and M. Aono, Nature Materials 6, 833 (2007).
[2] A. Sawa, Materials Today 11, 28 (2008).
[3] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov and K. Szot., Adv. Mater. 21, 2632 (2009).
[4] Z. Guo, M.-Q. Li, J.-H. Liu, and X.-J. Huang, Small, 11(47), 6285 (2015).
[5] K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono, Nature 433, 47 (2005).
[6] M. Mitkova, M.N. Kozicki, J. Non-Cryst. Solids 299-302, 1023 (2002).
[7] M. Mitkova, M.N. Kozicki, H.C. Kim, T.L. Alford, Thin Solid Films 449, 248 (2004).
[8] M.N. Kozicki, M. Park, M. Mitkova, IEEE T-NANO 4, 331 (2005).
[9] Пат. 111131 Україна, МПК (2016.01) H01C 7/00. Застосування аргіродиту Ag_8SnSe_6 як резистивного матеріалу / М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, І.В. Семків, Н.А. Українець, В.М. Родич; власник Національний університет "Львівська політехніка". – № a201406222; заявл. 05.06.2014; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.

[10] K.-W. Cheng, Y.-H. Wu, T.-H. Chiu, Journal of Power Sources 307, 329 (2016).
[11] Y. Shi, H. Li and L.-J. Li, Chem. Soc. Rev. 44, 2744 (2015).
[12] K.-W. Cheng, C.-H. Yeh, International Journal of Hydrogen Energy 37, 13638 (2012).
[13] F.O. Adurodija, J. Song, S.D. Kim, S.H. Kwon, S.K. Kim, K.H. Yoon, B.T. Ahn, Thin Solid Films 338, 13 (1999)
[14] I.V. Semkiv, A.I. Kashuba, H.A. Ilchuk, M.V. Chekaylo, Physics and Chemistry of Solid State 16(2), 257 (2015).
[15] I.V. Semkiv, B.A. Lukiyanets, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, A.I. Kashuba, M.V. Chekaylo, Journal of Nano- and Electronic Physics 8(1), 01011 (2016).
[16] I.V. Semkiv, Physics and Chemistry of Solid State 17(3), 346 (2016).
[17] I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, A.I. Kashuba, R.Yu. Petrus, V.V. Kusnezh, Journal of Nano- and Electronic Physics 8(3), 03005 (2016).
[18] S.V. Syrotyuk, I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, V.M. Shved, Condensed Matter Physics 19(4), 43703 (2016).
[19] I. Karakaya and W.T. Thompson, Bull. Alloy Phase Diagrams 8, 340 (1987).
[20] STOE & Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany, 2010.
[21] R.A. Young, IUCr Monographs on Crystallography (Oxford University Press, New York, 1993).
[22] J. Rodriguez-Carvajal, Newsletter 26, 12 (2001).
[23] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, 118, 378 (2001).
[24] L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk, J. Alloys Compd. 339, 113 (2002).
[25] R. Waser, I. Valov. ECS Transactions 25(6), 431 (2009)
[26] K.J. Yoon, M.H. Lee, G.H. Kim, S.J. Song, J.Y. Seok, S. Han, J.H. Yoon, K.M. Kim and C.S. Hwang, Nanotechnology 23, 185202 (2012).

I.V. Semkiv[1], H.A. Ilchuk[1], T.O. Dubiv[2], R.Yu. Petrus[1], E.O. Zmiiovska[1], V.V. Kusnezh[1], N.A. Ukrainets[1]

Synthesis and Electrical Properties of Ag_8SnSe_6 Argyrodite thin Films

[1]Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine
[2]Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo and Mefodiy Str., 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: Semkiv.Igor.5@gmail.com

The synthesis of Ag_8SnSe_6 argyrodite thin films with thickness 500 nm by selenization of Ag-Sn film at 480 °C was carried out. Thin films were investigated by X-ray diffraction. Ternary Ag_8SnSe_6 synthesized in orthorhombic structure with the lattice parameters a = 7.9081(6) Å, b = 7.8189(7) Å, c = 11.0464(9) Å, V = 683.03(10) Å^3. Resistive switching cell based on Ag_8SnSe_6 argyrodite with silver and graphite electrodes was fabricated. Electrical properties of cell were investigated using impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. Cell structure and process in this cell were modeled by electric equvivalent circuit. Resistive switching phenomena in $Ag/Ag_8SnSe_6/C$ cell at certain applied voltage were demonstrated.

Keywords: argyrodite, X-ray diffraction, electrochemical cell, impedance spectroscopy, cyclic voltammetry.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 84-88
DOI: 10.15330/pcss.18.1.84-88

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 18, № 1 (2017) P. 84-88

УДК 535.37; 539.216

ISSN 1729-4428

О.М. Бордун, І.О. Бордун, І.Й. Кухарський, І.І. Половинко

Вплив умов одержання і збудження на спектральні і кінетичні характеристики катодолюмінесценції тонких плівок Y_2O_3:Eu

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

Досліджено спектри та кінетику розгоряння і загасання катодолюмінесценції (КЛ) тонких плівок Y_2O_3:Eu отриманих методом ВЧ-магнетронного напилення. На основі форми спектрів КЛ при різних енергіях збудження показано можливість утворення нерегулярних розчинів оксиду ітрію і європію та особливості структури поверхневих і об'ємних шарів. Визначено постійну часу загасання КЛ для свічення 612 нм, величина якої перебуває в межах (1,8 - 4,1) мс. Показано, що дана величина є складною функцією від виду атмосфери напилення плівок, концентрації активатора і тривалості збуджуючих імпульсів. Досліджено особливості розгоряння КЛ і запропоновано на основі затримки розгоряння КЛ аналізувати структурну досконалість тонких плівок Y_2O_3:Eu.

Ключові слова: оксид ітрію, катодолюмінесценція, тонкі плівки.

Стаття поступила до редакції 15.10.2016 ; прийнята до друку 05.03.2017

Вступ

Серед великої кількості матеріалів для оптоелектроніки особливе значення мають люмінесцентні матеріали, які використовуються при створенні дисплеїв, сцинтиляторів, засобів для запису та візуалізації інформації. Однією з поширених кристалічних матриць люмінофорів є кубічний оксид ітрію Y_2O_3, активований іонами рідкісноземельних металів [1-4]. Серед них найбільш вивченим люмінофором мікронної дисперсності є фосфор Y_2O_3:Eu з червоною областю випромінювання. Результати дослідження цього матеріалу можна використати як базову інформацію для аналізу характеристик і механізму люмінесценції при дослідженні впливу розмірних ефектів і структурної досконалості на ефективність випромінювання субмікронних люмінофорів [5]. З цією метою нами використано метод локальної катодолюмінісценції (КЛ), який має ряд особливостей порівняно з традиційними оптичними методами дослідження [6]. Цей метод характеризується високою чутливістю до зміни електронної структури матеріалу (домішкових і структурних дефектів), дає можливість досліджувати зміну люмінесцентних властивостей структур і матеріалів за глибиною від 10 - 20 нм до декількох мікрометрів. Крім цього, висока енергія збудження люмінесценції дозволяє досліджувати оптичні переходи, для збудження яких потрібна енергія понад 6 еВ (з області вакуумного ультрафіолету). Цей метод також дозволяє досліджувати процеси передачі енергії між високоенергетичними станами, електронну структуру дефектів, які є каналами для безвипромінювальної рекомбінації. Всі ці фактори визначають кінетику розгоряння і загасання люмінесценції, що і послужило причиною її дослідження в тонких плівках Y_2O_3:Eu.

Зазначимо, що для одержання плівок на основі Y_2O_3 використовується цілий ряд методів, тому плівки відрізняються за оптичними і люмінесцентними властивостями внаслідок різної їх досконалості. У зв'язку з цим у даній роботі досліджуються спектральні та кінетичні властивості КЛ тонких плівок Y_2O_3:Eu, отриманих методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового напилення, який є оптимальним для одержання найбільш однорідних напівпровідникових та діелектричних плівок.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки Y_2O_3:Eu товщиною 0,2 - 1,0 мкм одержані ВЧ іонно-плазмовим напиленням в атмосфері 100 % кисню чи 100 % аргону у системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії і додаткової іонізації плазмового стовпа на

підкладках із плавленого кварцу υ-SiO_2. Вихідними компонентами були Y_2O_3 марки ИтО-И і Eu_2O_3 марки "ос.ч". Концентрація активатора становила 2,5 і 5,0 мол. %. Після нанесення плівок проводилась їх термообробка на повітрі при 950 - 1050°С. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури плівок з переважною орієнтацією у площині (222). Вигляд отриманих дифрактограм практично аналогічний до дифрактограм чистих плівок Y_2O_3, які наведені нами у [7]. При цьому у плівках Y_2O_3:Eu напилених у атмосфері аргону дещо більшу інтенсивність має рефлекс від площини (440).

Дослідження КЛ властивостей проводилось в режимі імпульсного електронного збудження. Спектри свічення реєструвались на установці, змонтованій на базі спектрофотометра СФ-4А за допомогою фотопомножувача ФЭУ-79, сигнал з якого подавався на резонансний підсилювач і реєструвався амперметром, а також передавався через аналого-цифровий перетворювач інтерфейсу на комп'ютер IBM/PC для запису спектру люмінесценції. Сканування довжин хвиль монохроматором здійснювалось за допомогою крокового двигуна, який керувався комп'ютером через блок управління. Спектри люмінесценції досліджені в діапазоні 200 - 800 нм при 295 К. Реєстрація кінетики розгоряння і загасання проводилась за допомогою ФЭУ-79. Наступна оцифровка сигналу з фотопомножувача, яка виконувалась електронним осцилографом С1-117, дозволила отримати масив даних, який містив інформацію про кінетику розгоряння і загасання у зручному для наступної обробки вигляді.

II. Результати і обговорення

Характерні спектри КЛ отриманих плівок Y_2O_3:Eu при різних енергіях збуджуючих електронів наведені на рис. 1. У спектрах люмінесценції плівок проявляються вузькі смуги свічення, зумовлені внутрішньоцентровими переходами між електронними оболонками у межах активатора Eu^{3+}. Довжина хвилі максимуму випромінювання становить λ_{max} = 612 нм, що відповідає червоному кольору свічення. Всі спостережувані електронні переходи $^5D_0$–^7F_J для іонів Eu^{3+} відмічені на рис. 1. Вони включають у себе дозволені магнітні дипольні переходи $^5D_0$–$^7F_1$ (для іонів Eu^{3+} в C_2 і C_{3i} вузлах гратки Y_2O_3) і дозволені електричні дипольні переходи $^5D_0$–$^7F_2$ (для іонів Eu^{3+} лише у вузлах C_2). В елементарній комірці кубічного Y_2O_3 є 32 іони ітрію, які можуть бути заміщені іншими рідкісноземельними іонами. З них 8 займають центральносиметричне положення (симетрія C_{3i}), а решта 24 володіють нижчою симетрією C_2 [8, 9]. Таким чином, іони Eu^{3+} можуть опинитись в одному з двох нееквівалентних положень, що приводить до відмінності у спектрах люмінесценції. Враховуючи, що радіуси іонів Y^{3+} і Eu^{3+} досить близькі між собою і рівні відповідно 0,90 і 0,94 Å, то при активації іонами європію Y_2O_3 зберігається кубічна структура кристалічної ґратки з незначними змінами параметрів [10].

При описі спектру люмінесценції Y_2O_3:Eu часто використовується так зване "асиметричне співвідношення" I_{612}/I_{596} інтенсивностей смуг люмінесценції в області 612 і 596 нм, що відповідає відношенню числа катіонів Eu^{3+} у відповідних станах локальної симетрії $N_{C_2} / N_{C_{3i}}$ [5, 10-13]. Люмінесценція у смузі 612 нм визначається електричним дипольним переходом $^5D_0$–$^7F_2$, дуже чутливим до найближчого оточення випромінюючого іона Eu^{3+}. Смуга з максимумом 596 нм визначається магнітним дипольним переходом $^5D_0$–$^7F_1$, нечутливим до найближчого оточення [10, 13-15]. Відношення амплітудних інтенсивностей I_{612}/I_{596} використовують для оцінки відношення $N_{C_2} / N_{C_{3i}}$ [5, 12, 14, 16] і аналізу структурної досконалості Y_2O_3:Eu^{3+}.

Для іонів Y^{3+} у матриці Y_2O_3 відношення $N_{C_2} : N_{C_{3i}}$ у рівноважному стані в ідеальній гратці рівне 3:1. При рівномірному заміщенні іонами Eu^{3+} іонів Y^{3+} ми мали б отримати близький результат. Однак у тонких плівках Y_2O_3:Eu дане співвідношення має суттєво більше значення, величина якого також залежить від енергії бомбардуючи електронів. Наприклад, при густині електронного струму збудження 5×10^{-2} А/м^2 збільшення енергії електронного збудження від 4,5 до 5,0 кеВ приводить до зростання даного відношення від 10,4 до 14,0 (рис. 1). Зазначимо, що досить близькі результати амплітудного відношення I_{612}/I_{596} = (8 - 10) отримані в [5] при дослідженні фотолюмінесценції порошкових матеріалів Y_2O_3:Eu різної дисперсності, отриманих золь-гель методом.

Отримані нами результати показують, що при збільшенні енергії бомбардуючи електронів, тобто при зростанні глибини їх проникнення у тонку плівку Y_2O_3:Eu у свіченні зростає

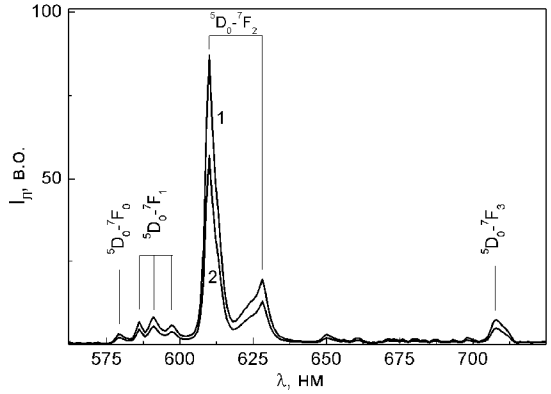


Рис. 1. Спектри КЛ тонких плівок Y_2O_3:Eu при різних енергіях збуджуючих електронів. Концентрація активатора 5 %, атмосфера напилення Ar (100 %). Параметри імпульсів електронного опромінення: густина струму електронного променя $j = 5\times10^{-2}$ А/м^2; тривалість імпульсів 5×10^{-4} с; пауза між імпульсами 0,1 с, енергія збуджуючих електронів 5,0 кеВ (1) і 4,5 кеВ (2).

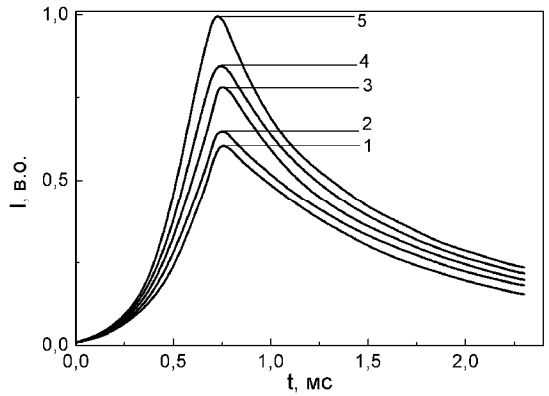


Рис. 2. Залежність кінетики розгоряння і загасання КЛ від енергії збудження та технологічних умов одержання тонких плівок Y_2O_3:Eu. Параметри імпульсів електронного збудження: тривалість імпульсів 5×10^{-4} с; пауза між імпульсами 0.1 с; густина струму електронного пучка $j = 1\times10^{-2}$ А/м^2. Концентрація активатора 2,5 %, атмосфера напилення Ar (100 %), енергія бомбардуючи електронів 5,5 кеВ (1), 6,0 кеВ (2). Концентрація активатора 5 %, атмосфера напилення O_2 (100 %), енергія бомбардуючи електронів 4,0 кеВ (3), 5,5 кеВ (4), 7,0 кеВ (5).

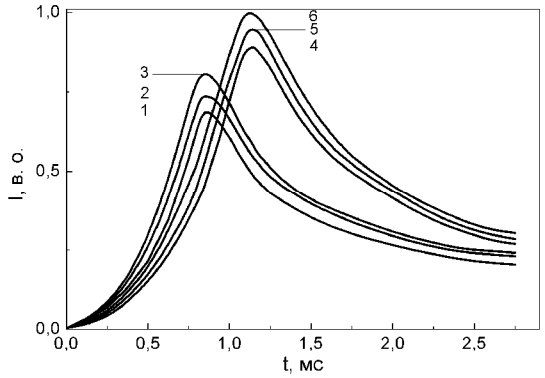


Рис. 3. Залежність кінетики розгоряння і загасання КЛ від енергії збудження та технологічних умов одержання тонких плівок Y_2O_3:Eu. Параметри імпульсів електронного збудження: тривалість імпульсів 9×10^{-4} с; пауза між імпульсами 0,1 с; густина струму електронного пучка $j = 1\times10^{-2}$ А/м^2. Концентрація активатора 2.5 %, атмосфера напилення Ar (100 %), енергія бомбардуючи електронів 5,0 кеВ (1) 6,0 кеВ (2), 6,5 кеВ (3). Концентрація активатора 5 %, атмосфера напилення O_2 (100 %), енергія бомбардуючи електронів 5,0 кеВ (4), 6,0 кеВ (5), 6,5 кеВ (6).

відносний вклад свічення іонів Eu^{3+} у вузлах C_2 відносно вузлів C_{3i}. Таке відхилення, найбільш імовірно вказує на утворення нерегулярних розчинів оксиду ітрію і європію в тонкій плівці Y_2O_3:Eu у процесі її нанесення. Зростання енергії збуджуючих електронів і відповідно їх глибини проникнення показує, що на поверхні відносно глибини переважає відносна кількість іонів Eu^{3+} в положенні C_{3i}. Збільшення відносної кількості іонів Eu^{3+} в положенні C_2 у глибині плівки, нанесеної в атмосфері аргону (рис. 1), найімовірніше зумовлене пониженням локальної симетрії оточення іонів європію іонами кисню. Оскільки плівки відпалювались на повітрі, то в процесі відпалу у першу чергу підвищувалась локальна симетрія іонів Eu^{3+} біля поверхні.

Для дослідження механізму передачі енергії рідкісноземельним активатором у плівках матриці Y_2O_3 нами було проаналізовано ряд кінетик розгоряння і загасання КЛ у плівках Y_2O_3:Eu для свічення λ_{max} = 612 нм. Характерний вид кінетик для різних плівок залежно від енергії збудження наведено на рис. 2 і рис. 3. Було встановлено, що кінетики загасання люмінесценції у досліджуваних плівках Y_2O_3:Eu при різних енергіях і дозах опромінення добре апроксимуються моноекспоненціальними функціями. Одержані нами результати свідчать, що постійна часу загасання у досліджуваних плівках змінюється залежно від атмосфери напилення плівок, концентрації активатора і тривалості збуджуючих бомбардуючих імпульсів. Зокрема, було встановлено, що плівки Y_2O_3:Eu напилені в атмосфері і аргону і кисню з концентрацією активатора 5 мол % люмінесціюють яскравіше від плівок з концентрацією активатора 2.5 мол %. Постійна часу загасання для перших плівок є більшою ніж для других (табл. 1). Крім того, для всіх типів плівок час загасання при малих тривалостях збудження (4 мс) є більшим від часу загасання при більших тривалостях збудження (6 - 9 мс). Це можна пояснити тим, що приповерхневі шари плівки є структурно неоднорідніші ніж об'ємні. Тому, найімовірніше, після припинення збуджуючого електронного імпульсу, ці неоднорідності вносять свій вклад у кінетику свічення, збільшуючи час загасання за рахунок більшого відносного вкладу при малих дозах опромінення.

При порівнянні плівок Y_2O_3:Eu з різними часами опромінення, але з однаковою концентрацією активатора було встановлено, що для плівок, які опромінювались електронними імпульсами частотою 100 Гц протягом 20 год. постійна часу загасання є

Таблиця 1

Залежність постійної часу загасання КЛ в тонких плівках Y_2O_3:Eu напилених у атмосфері аргону для свічення 612 нм від часу збудження і концентрації активатора*

Концентрація активатора Eu^{3+}, мол %	Час збудження $t_{зб}\times10^4$, с	$t\times10^3$, с
2,5	4	3,7
2,5	6	2,2
2,5	9	2,2
5,0	4	4,1
5,0	6	3,4
5,0	9	3,3

**Густина струму збудження 10^{-2} А/м^2, напруга 4,5 кеВ.*

Таблиця 2

Залежність постійної часу загасання КЛ в тонких плівках Y_2O_3:Eu для свічення 612 нм від часу збудження тп попереднього опромінення*

Атмосфера напилення плівки, опромінення	Концентрація активатора, мол %	Час збудження $t_{зб}\times10^4$, с	$t\times10^3$, с
Аргон 100 %, не опромінена	2,5	4	3,7
	2,5	6	2,2
	2,5	9	2,2
Аргон 100 %, опромінена	2,5	4	4,1
	2,5	6	3,2
	2,5	9	3,0
Кисень100 %, не опромінена	5,0	4	2,0
	5,0	6	1,9
	5,0	9	1,8
Кисень100 %, опромінена	5,0	4	4,0
	5,0	6	4,0
	5,0	9	3,3

**Густина струму збудження 10^{-2} А/м^2, напруга 4.5 кеВ.*

більшою ніж для неопромінених плівок (табл. 2). Це пов'язано з тим, що при довготривалому опроміненні плівки електронами утворюються структурні дефекти чи неоднорідності плівок в області величини глибини проникнення електронного променя.

Як видно з табл. 1 і табл. 2, постійна часу загасання КЛ у тонких плівках Y_2O_3:Eu для свічення 612 нм перебуває в межах (1,8 - 4,1) мс залежно від структурної досконалості плівок і концентрації активатора.

Теоретичні розрахунки електричних дипольних, магнітних дипольних і електричних квадрупольних переходів у лантаноїдах показують, що дані величини мають наступні значення: $\tau_{ел} \sim 10^{-4}$ с; $\tau_{маг} \sim 0{,}5\times10^{-2}$ с; $\tau_{кв}\sim 2$ с [17]. Порівнюючи отримані нами значення з даними результатами на основі спектрального складу випромінювання (рис. 1) видно, що ми маємо свічення, зумовлене електричними дипольними переходами і випромінюючі в області 612 нм іони Eu^{3+} перебувають у вузлах кристалічної гратки Y_2O_3 з точковою симетрією C_2.

Зазначимо також, що отримані нами величини постійної часу загасання τ добре узгоджуються з відомими дослідженнями загасання люмінесценції у різних зразках Y_2O_3:Eu [18-22]. Так у роботі [18] при визначенні часу загасання $^5D_0$–$^7F_2$ переходу в кераміках Y_2O_3:Eu з розмірами кристалітів 10 нм була одержана величина 1,3 мс. При дослідженні постійної загасання в нанокристалах Y_2O_3:Eu в [19] було встановлено, що постійна часу загасання знаходиться в межах від 2,0 до 3,7 мс. Дослідження [20] показують, що час життя нанофосфорів Y_2O_3:Eu розмірами 5–7 нм для концентрації активатора 2,4 мол % становить 3.08 мс, а для концентрації активатора 5,2 мол %, відповідно 2,40 мс. Для мікрокристалів постійна часу загасання для свічення 612 нм є меншою і для концентрації активатора 3,5 мол % τ = 1,07 мс, а для 5,2 мол % τ = 1,02 мс. Згідно з [21] в монокристалах Y_2O_3:Eu постійна часу загасання $\tau \approx 4$ мс, у той час як у [22] для монокристалів Y_2O_3:Eu постійна часу загасання визначена як 1,90 і 1,72 мс для концентрації активатора 3 і 8 %.

Проведені нами дослідження показують, що такі відмінності у величині постійної часу загасання при свіченні люмінофора Y_2O_3:Eu в області 612 нм, зумовленого $^5D_0$–$^7F_2$ електричним дипольним переходом, зумовлені тим, що дана величина τ є складною функцією, яка визначається методом і умовами одержання, способом і дозою збудження, розмірами кристалітів, досконалістю структури і концентрацією активатора.

При аналізі кінетик розгоряння і загасання КЛ було встановлено, що в ряді випадків спостерігається затримка розгоряння КЛ відносно спаду імпульсу електронного збудження (рис. 3). Така ситуація яскравіше виражена у плівках Y_2O_3:Eu, напилених у атмосфері кисню і дане зміщення крім того залежить від енергії і дози опромінення. Зокрема, при збільшенні дози електронного опромінення (за рахунок збільшення тривалості імпульсів) спостерігається зміщення з часом максимуму розгоряння КЛ відносно спаду імпульсу електронного збудження. Даний ефект можна пояснити структурними неоднорідностями, які чіткіше проявляються у плівках, напилених у атмосфері кисню. Внаслідок таких неоднорідностей іони активатора Eu^{3+} можуть розташовуватись у міжвузлових дефектних положеннях кристалічної ґратки Y_2O_3:Eu, або здійснювати переходи за рахунок дифузії між C_2 і C_{3i} вузлами матриці Y_2O_3. Таким чином на основі залежності розгоряння КЛ від енергії і дози опромінення можна аналізувати структурну досконалість тонких плівок Y_2O_3:Eu.

Висновки

На основі аналізу форми спектрів КЛ при різних енергіях збудження показано можливість утворення нерегулярних розчинів оксиду ітрію і європію в тонких плівках Y_2O_3:Eu і збільшення числа іонів Eu^{3+} у стані пониженої симетрії C_2 у глибині плівки відносно поверхні. Отримані

величини постійної часу загасання КЛ свідчать, що свічення Y_2O_3:Eu в області 612 нм зумовлене електричним дипольним переходом між енергетичними рівнями $^5D_0$–$^7F_2$. З аналізу залежності постійної часу загасання КЛ від концентрації активатора, умов отримання та часу опромінення показано, що приповерхневі шари є структурно неоднорідніші, ніж об'ємні. Встановлено, що на основі залежності розгоряння КЛ від енергії і дози опромінення можна аналізувати структурну досконалість тонких плівок Y_2O_3:Eu.

Бордун О. М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки;
Бордун І. О. – аспірант кафедри оптоелектроніки та інформаційних технологій;
Кухарський І. Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізичної та біомедичної електроніки;
Половинко І. І. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри оптоелектроніки та інформаційних технологій.

[1] H.J. Lee, K.P. Kim, G.Y. Hong, J.S. Yoo, J. Luminescence 130(6), 941 (2010).
[2] Q. Dai, M.E. Foley, C.J. Breshike, A. Lita, G.F. Strouse, J. Am. Chem. Soc. 133(39), 15475 (2011).
[3] G. Ju, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, Z. Mu, H. Wu, F. Kang, J. Luminescence 132(8), 1853 (2012).
[4] C. Shanga, X. Shang, Y. Qu, M. Li, Chem. Phys. Lett. 501, 480 (2011).
[5] Т.А. Помелова, В.В. Баковец, И.В. Корольков, О.В. Антонова, И.П. Долговесова, Физ. тверд. тела 56(12), 2410 (2014).
[6] N. Yamamoto, Cathodoluminescence (InTech, Croatia, 2012).
[7] О.М. Бордун, И.О. Бордун, И.И. Кухарский, Журн. прикл. спектр. 82(3), 380 (2015).
[8] N.C. Chang, J.B. Gruber, J. Chem. Phys. 41(10), 3227 (1964).
[9] G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent Materials (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
[10] S. Som, S.K. Sharma, S.P. Lochab, Mater. Res. Bull. 48(2), 844 (2013).
[11] H.S. Yoo, W.B. Im, S.W. Kim, B.H. Kwon, D.Y. Jeon, J. Luminescence 130(1), 153 (2010).
[12] R.M. Krsmanović, Ž. Antić, M.G. Nikolić, M. Mitrić, M.D. Dramićanin, Ceram. Int. 37(2), 525 (2011).
[13] F.C. Romo, A.G. Murillo, D.L. Torres, N.C. Castro, V.H. Romero, E. Rosa, V.G. Febles, M.G. Hernández, Opt. Materials 32(11), 1471 (2010).
[14] W.-N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, I.W. Lenggoro, K. Okuyama, Chem. Mater. 19(7), 1723 (2007).
[15] G.S. Gowd, M.K. Patra, S. Songara, A. Shukla, M. Mathew, S.R. Vadera, N. Kumar, J. Luminescence 132(8), 2023 (2012).
[16] R. Srinivasan, N.R. Yogamalar, J. Elanchezhiyan, R.J. Joseyphus, A.C. Bose, J. Alloys Comp. 496(1-2), 472 (2010).
[17] Д.Т. Свиридов, Ю.Ф. Смирнов, Теория оптических спектров ионов переходных металлов (Наука, Москва, 1977).
[18] U. Herr, H. Kaps, A. Konrad, Solid State Phenom. 94, 85 (2003).
[19] R. Schmechel, M. Kennedy, H. von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, R. A. Fischer, L. Xaomao, A. Benker, M. Winterer, H. Hahn, J. Appl. Phys. 89(3), 1679 (2001).
[20] H. Kaps, M.L. Arefin, U. Herr, H. Paul, Sol. State Phenom. 128, 165 (2007).
[21] P.K. Sharma, R.K. Dutta, A.C. Pandey, Adv. Mat. Lett. 2(4), 285 (2011).
[22] C. Hang, Z. Pei-Fen, Z. Hong-Yang, L. Hong-Dong, C. Qi-Liang, Chin. Phys. B 23(5), 057801 (2014).

O.M. Bordun, I.O. Bordun, I.Yo. Kukharskyy, I.I. Polovynko

Influence of Preparation Conditions and Excitation Into Spectral And Kinetic Characteristics of Cathodoluminescence in thin Films Y_2O_3:Eu

Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine,
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

The spectra and kinetics of the rise and decay of the cathodoluminescence (CL) of thin films of Y_2O_3:Eu obtained by RF-magnetron sputtering was investigated. Based on the shape of the CL spectra at different excitation energies, showed the possibility of creating irregular solutions of yttrium and europium oxides and the structural features of the surface and bulk layers. The time constant for the decay CL for 612 nm emission was determined and the value of which is within the range (1.8-4.1) ms. This value is a complex function of the type of film deposition atmosphere, the activator concentration and duration of the exciting pulses was shown. The features of the risen CL and the proposal based on the delay rise CL analyze structural perfection of thin films Y_2O_3:Eu.

Key words: yttrium oxide, cathodoluminescence, thin films.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С.89-93
DOI: 10.15330/pcss.18.1.89-93

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 18, № 1 (2017) P. 89-93

УДК 539.2

ISSN 1729-4428

О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, І.І. Медвідь, Ж.Я. Цаповська

Крайове поглинання тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

Методом оптичної спектроскопії досліджено область фундаментального поглинання тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення. Встановлено, що дані плівки формуються у моноклінній структурі β-Ga_2O_3. Оптична ширина забороненої зони даних плівок є більшою ніж у плівках β-Ga_2O_3 і становить 4,66 еВ для плівок, відпалених у кисні, 4,77 еВ для плівок, відпалених у аргоні і 4,87 еВ для плівок, відновлених у атмосфері водню. Оцінено зведену ефективну масу вільних носіїв заряду у плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ після відпалу плівок та після відновлення у водні. Встановлено, що концентрація носіїв заряду після відпалу у кисні становить $1{,}32\times10^{18}$ $см^{-3}$, після відпалу в аргоні – $3{,}41\times10^{18}$ $см^{-3}$, та після відновлення у водні – $5{,}20\times10^{18}$ $см^{-3}$, що характерне для вироджених напівпровідників. Показано, що зсув краю фундаментального поглинання в тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса.

Ключові слова: оксид ітрію і галію, тонка плівка, край фундаментального поглинання.

Стаття поступила до редакції 15.10.2016 ; прийнята до друку 05.03.2017

Вступ

На даний час інтерес до металооксидних матеріалів зумовлений широкими можливостями їх використання у сучасній оптоелектроніці та приладобудуванні. Велика ширина забороненої зони, великі значення діелектричної проникливості роблять їх перспективними при розробці повноколірних екранів, відбиваючих покрить, газових сенсорів, детекторів ультрафіолетового діапазону. Серед таких сполук дослідження останніх років виявили ряд цікавих властивостей у плівках Ga_2O_3, отриманих різними способами [1 - 4]. Чисті або леговані плівки Ga_2O_3, використовуються як прозорі провідні електроди [5], фотолюмінофори [6, 7], катодолюмінофори чи електролюмінофори [8 – 10] залежно від способу одержання і легуючої домішки. Залежно від умов одержання плівки Ga_2O_3 можуть бути діелектриками чи напівпровідниками. Плівки, одержані в окислювальній атмосфері, проявляють діелектричні властивості [11]. Якщо плівки вирощують у відновному середовищі, то вони володіють напівпровідниковими властивостями (*n*-тип провідності) [12]. В загальному, оптичні та електричні характеристики плівок Ga_2O_3 визначаються методами виготовлення, режимами нанесення і наступними технологічними прийомами, а також введенням домішок, які здатні цілеспрямовано змінювати властивості тонких шарів оксидів. З цією метою нами були досліджені тонкі плівки $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, у яких частина іонів Ga^{3+} була замінена на іони Y^{3+}, що не вимагало локальної компенсації електричного заряду. Це зумовлене тим, що плівки Y_2O_3 є також доволі перспективними з точки зору їх використання в оптоелектроніці і люмінесцентній техніці [13 – 16]. Дослідження оптичних властивостей тонких плівок, зокрема крайового поглинання, видається достатньо актуальним, оскільки це дає важливу інформацію про їх енергетичну будову. У зв'язку з цим у даній роботі досліджується край оптичного поглинання тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, отриманих методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення, який є оптимальним для одержання напівпровідникових та діелектричних плівок.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ товщиною 0,2 - 1,0 мкм отримані ВЧ іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу *υ*-SiO_2. Після нанесення плівок здійснювалась їх термообробка у кисні або в аргоні при 1000 -1100 °С, а також відновлення у водні при 600 -650 °С. Рентгенодифракційні

дослідження показали наявність полікристалічної структури, яка дещо відрізняється залежно від способу термообробки плівок. Характерні дифрактограми одержаних плівок наведені на рис. 1. Їхній аналіз показує, що структура даних плівок відповідає моноклінній кристалічній структурі β-Ga_2O_3.

Результати свідчать про те, що при відпалі у кисні переважна орієнтація плівок спостерігається у площинах (110), (002), (111) і (512). При відпалі в аргоні переважає орієнтація плівок у площинах (002) і (111) і має місце відносне зменшення орієнтації у площинах (110) і (512). Для плівок, відпалених у водні, спостерігається перерозподіл одержаних рефлексів і орієнтація таких плівок переважає в площинах (201), $(31\bar{1})$, $(40\bar{3})$ і $(31\bar{3})$. Окрім появи найбільш інтенсивного рефлексу від площини (201), який є характерним для структури β–Ga_2O_3 на дифрактограмі спостерігається рефлекс від площини (321), який є характерним для $Y_3Ga_5O_{12}$ [17]. Це свідчить про те, що в тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ крім основної структурної фази β–Ga_2O_3 може спостерігатись, при відпалі у водні, наявність фази ітрій-галієвого гранату $Y_3Ga_5O_{12}$. Це досить добре узгоджується із результатами досліджень діаграми стану системи $Y_2O_3 - Ga_2O_3$ [18], де встановлено, що при вмісті у такій системі більше 65 мол. % Ga_2O_3 утворюється сукупність Ga_2O_3 і $Y_3Ga_5O_{12}$. У цій же роботі [18] встановлено, що при вмісті, щонайменше до 1,8 мол. % Y_2O_3 в такій системі спостерігається тільки структура Ga_2O_3. Зміну структури виявлено при наявності більше 23,6 мол. % Y_2O_3. Таким чином, одержані нами результати дають можливість стверджувати, що в тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ після відпалу у кисні і аргоні їх структура відповідає структурі β-Ga_2O_3, а при відновленні у водні у плівках спостерігається наявність фази $Y_3Ga_5O_{12}$.

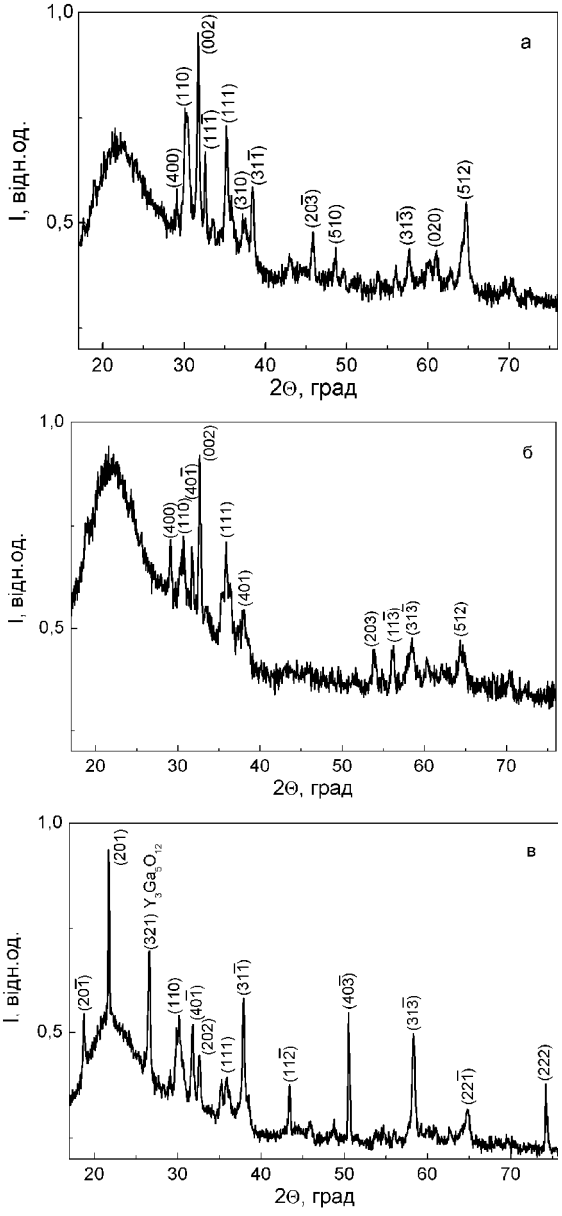


Рис. 1. Дифрактограма (при Cu K_α-випромінюванні) тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ отриманих ВЧ іонно-плазмовим розпиленням після термообробки в атмосфері кисню(а), аргону(б) і відновлення у водні (в).

Теоретичний аналіз експериментальних дифракційних картин дає можливість встановити такий важливий параметр тонких плівок, як розмір кристалітів. За допомогою апроксимації методом найменших квадратів окремих рефлексів із аналітичної залежності псевдо-Фойгта визначено інтегральну півширину рефлексів, яка у подальшому використана при знаходженні фізичного розширення дифракційних профілів. За допомогою рівняння Шерера за цими даними розраховано розмір кристалітів *D*. Результати, одержані для різних типів плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, наведено в таблиці 1. Як бачимо, розраховані величини *D* свідчать про те, що склад атмосфери відпалу в даному інтервалі температур, суттєво не впливає на розмір кристалітів.

Таблиця 1

Розміри кристалітів у тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$

Атмосфера відпалу	Розмір кристалітів *D*, Å
Кисень	342 ± 32
Аргон	307 ± 32
Водень	306 ± 32

За допомогою енергодисперсійного спектрометра OXFORD INCA Energy 350 виконано елементний аналіз зразків в декількох точках на поверхні плівок. Розрахунки підтвердили відповідність процентного вмісту компонентів в одержаних плівках їхньому процентному вмісту у сполуці $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$.

II. Результати і обговорення

Характерні спектри пропускання $T(\lambda)$ для

тонких плівок β–Ga_2O_3 відпалених у атмосфері кисню та тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ відпалених у атмосфері кисню (I), аргону (II) та плівок, відновлених у водневій атмосфері (III), наведені на рис. 2. Ці спектри в області довжин хвиль, співмірних з товщиною плівок, внаслідок ефекту інтерференції мають осцилюючий характер. Враховуючи, що в області сильного (міжзонного) поглинання, при $T(\lambda) < 0{,}3$, інтерференція практично відсутня, для визначення коефіцієнта поглинання плівок $\alpha(h\nu)$ використовуємо співвідношення [19]:

$$a(hn) = -\frac{1}{d}\cdot\ln\left[\frac{(n(hn)+1)^3\left(n(hn)+n_n^2\right)\cdot T}{16n_n\cdot(n(hn))^2}\right], \qquad (1)$$

де d – товщина плівки; T – відносна величина пропускання; n і n_n – показники заломлення плівки і підкладки. Необхідні для розрахунку $\alpha(h\nu)$ величини $n(h\nu)$ в області сильного поглинання визначались екстраполяцією залежності $n(h\nu)$, знайденої для області прозорості і слабого поглинання, в цю область частот. Визначення такої залежності і спосіб знаходження товщин плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ базувались на інтерференційній методиці Валєєва [20] і на прикладі плівок β–Ga_2O_3 детально описані нами у роботі [21].

У результаті проведених досліджень встановлено, що незалежно від атмосфери термообробки коефіцієнт поглинання $\alpha(h\nu)$ тонких плівок в області краю фундаментального поглинання описується степеневою залежністю

$$a(hn) = \frac{A(hn - E_g)^{1/2}}{hn} \qquad (2)$$

з якої можна визначити ширину забороненої зони E_g (рис. 3). Такий хід краю поглинання характерний для дозволених прямих фотопереходів [22].

Аналіз краю фундаментального поглинання з допомогою співвідношення (2) показує, що оптична ширина забороненої зони у тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ є більшою ніж у плівок β–Ga_2O_3 і вона зростає при заміні кисневої атмосфери відпалу на атмосферу відпалу аргону і особливо після наступного відновлення в атмосфері водню. При цьому також спостерігається збільшення коефіцієнта A у співвідношенні (2). Характерні величини отриманих нами значень E_g і A для досліджуваних плівок, наведені нами у таблиці 2.

Відпал плівок у атмосфері інертного аргону відносно відпалу у атмосфері кисню приводить до відносного зростання концентрації кисневих вакансій, тобто до створення більшої кількості структурних дефектів. Якщо врахувати, що після повторного відпалу плівок, попередньо відпалених у кисні чи аргоні, в атмосфері водню при температурі 600–650°C елементний склад плівок практично не змінюється (крім водню), то можна вважати, що зміна оптичної ширини забороненої зони при відпалі не пов'язана із зміною стехіометрії плівок. Імовірно, одним із факторів, що визначають E_g при відпалі, є зміна кількості і характеру водневих зв'язків внаслідок створення структурних дефектів.

Зростання енергії ширини забороненої зони при зміні кількості структурних дефектів, що приводить до зміни

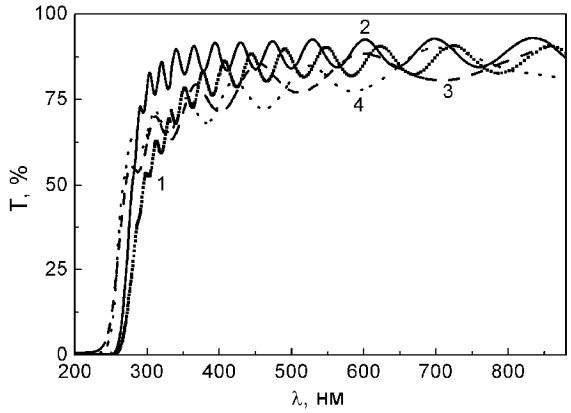


Рис. 2. Спектри пропускання тонких плівок β–Ga_2O_3, відпалених у атмосфері кисню (1), та тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, I (2), II (3) і III (4).

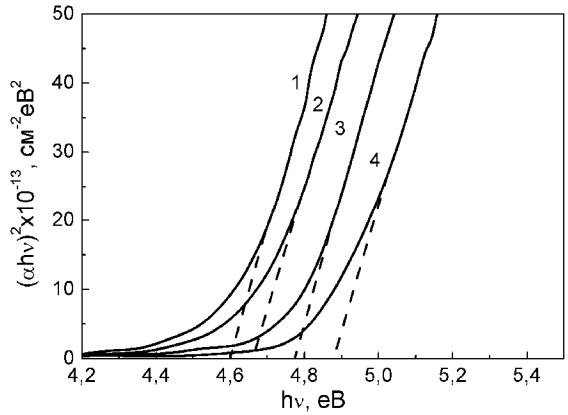


Рис. 3. Спектр фундаментального поглинання в координатах $(\alpha\times h\nu)^2 = f(h\nu)$ для тонких плівок β-Ga_2O_3, відпалених у атмосфері кисню(1), та тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, I (2), II (3) і III (4).

концентрації носіїв струму може бути пояснене на основі ефекту Бурштейна-Мосса [23]. Згідно цього ефекту, спектр поглинання сильно легованих або сильно дефектних (вироджених) напівпровідників подібний до спектру поглинання у невиродженому напівпровіднику, але його край зміщений в область більших енергій. Така ситуація, як видно з рис. 3 і реалізується у тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, які можна розглядати як сильно леговані Y_2O_3 тонкі плівки β-Ga_2O_3 і збільшення дефектності яких досягається після відпалу в аргоні чи особливо після відновлення у водні.

Для параболічних зони провідності і валентної зони при прямозонних переходах можна записати:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{Б-M}, \qquad (3)$$

де E_{g0} – власна ширина забороненої зони, а $\Delta E_g^{Б-M}$ – зсув Бурштейна-Мосса у зв'язку із заповненням нижніх енергетичних рівнів у зоні провідності [24]. Величина цього зсуву виражається наступним чином:

$$\Delta E_g^{Б-M} = (h^2/8p^2m)(3p^2N)^{2/3}, \qquad (4)$$

Таблиця 2

Ширина забороненої зони E_g, коефіцієнт A у співвідношенні (2), зведена ефективна маса m та концентрація N вільних носіїв заряду у тонких плівках β-Ga_2O_3 та $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$

Плівка	E_g, еВ	A, $см^{-1}\times еВ^{-1/2}$	m	N, $см^{-3}$
Ga_2O_3	4,60	$1{,}35\times10^{7}$	$0{,}281m$	
$(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ (I)	4,66	$2{,}40\times10^{8}$	$0{,}349m$	$1{,}32\times10^{18}$
$(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ (II)	4,77	$2{,}49\times10^{8}$	$0{,}416m$	$3{,}41\times10^{18}$
$(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ (III)	4,87	$3{,}63\times10^{8}$	$0{,}641m$	$5{,}20\times10^{18}$

де N – концентрація вільних носіїв заряду, а μ – їх зведена ефективна маса. Дане співвідношення показує, що величина зсуву Бурштейна-Мосса є пропорційною до концентрації вільних носіїв заряду. Оцінимо величину концентрації вільних носіїв заряду в плівках β-Ga_2O_3, визначивши попередньо величину зведеної ефективної маси вільних носіїв заряду на основі спектрів крайового поглинання.

Як відомо [25], у прямозонних сполуках у випадку електронного переходу між валентною зоною і зоною провідності спектральний хід коефіцієнта поглинання, який описує одно- фотонний край поглинання, задається у вигляді:

$$a(h\nu) = \frac{2e^2(2m)^{3/2}}{m^2 c\mathbf{h}^2 n}\left|P_m\right|^2 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \qquad (5)$$

де μ – зведена ефективна маса; $|P_\mu|^2$ – квадрат матричного елемента дипольного переходу; n – показник заломлення в області краю поглинання.

Виражаючи $|P_\mu|^2$ через силу осцилятора f_μ міжзонного переходу:

$$\left|P_m\right|^2 = \frac{mh\nu}{2} f_m \qquad (6)$$

і прийнявши для дозволених переходів $f_\mu \approx 1$, отримуємо:

$$a \approx \frac{(2m)^{3/2} e^2}{mc\mathbf{h}^2 n}(h\nu - E_g)^{1/2}. \qquad (7)$$

Підставляючи чисельні значення з використанням прямолінійної ділянки $(\alpha\times h\nu)^2 = f(h\nu)$ (рис. 3), оцінюємо зведену ефективну масу вільних носіїв заряду в тонких плівках. У результаті для плівок β-Ga_2O_3 відпалених у кисні маємо $\mu \approx 0{,}281\,m$, для плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ відпалених у кисні маємо $\mu \approx 0{,}349\,m$, відпалених у аргоні $\mu \approx 0{,}416\,m$ і для плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ відновлених у водні $\mu \approx 0{,}641\,m$. Деяке збільшення величини зведеної ефективної маси після легування плівок β-Ga_2O_3 домішкою Y_2O_3 і особливо після їх відпалу в аргоні чи відновлення у водні можна пояснити зростанням концентрації домішок чи дефектів на яких можуть локалізуватись вільні носії заряду. Характерні величини зведеної ефективної маси вільних носіїв заряду у досліджуваних плівках наведені у таблиці 2.

Визначивши величину зведеної ефективної маси вільних носіїв заряду в тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ та маючи величину зсуву ширини забороненої зони згідно ефекту Бурштейна-Мосса ΔE_g^{B-M} на основі співвідношення (4) оцінюємо концентрацію вільних носіїв заряду N. На основі проведених розрахунків отримуємо для плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ відпалених у атмосфері кисню $N \approx 1{,}32\times10^{18}$ $см^{-3}$, відпалених у аргоні $N \approx 3{,}41\times10^{18}$ $см^{-3}$ і для плівок, відновлених у водні $N \approx 5{,}20\times10^{18}$ $см^{-3}$. Відомо [26], що в сильно легованих, вироджених напівпровідниках концентрація носіїв заряду становить від 10^{16} до 10^{18} $см^{-3}$. Іноді спостерігаються концентрації до 10^{20} $см^{-3}$. Зазначимо також, що наявність ефекту Бурштейна-Мосса була виявлена в монокристалах β-Ga_2O_3 [27] та дещо споріднених плівках GaInZnO [28] і ZnO:Ga [29]. При цьому, на основі дослідження електропровідності в монокристалах β-Ga_2O_3 було встановлено, що концентрація носіїв заряду $N \approx 5{,}2\times10^{18}$ $см^{-3}$. Залежно від різної кількості структурних дефектів концентрація вільних носіїв заряду у тонких плівках GaInZnO змінювалась від 2×10^{19} до 6×10^{19} $см^{-3}$ [28], а в тонких плівках ZnO:Ga від $5{,}43\times10^{18}$ до 2.48×10^{19} $см^{-3}$ [29]. Отримані нами значення N свідчать, що визначені величини концентрації вільних носіїв заряду у досліджуваних плівках є характерними для вироджених напівпровідників і для яких є властивим ефект Бурштейна-Мосса. Це підтверджує наявність даного ефекту і в тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ після заміни в тонких плівках β-Ga_2O_3 частини іонів Ga^{3+} на іони Y^{3+} та після їх відпалу в аргоні і відновлення у водні, коли край фундаментального поглинання зсувається у високоенергетичну область.

Висновки

Проведені дослідження показали, що в тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення, край фундаментального поглинання формується прямими дозволеними фотопереходами електронів незалежно від атмосфери термообробки. При цьому оптична ширина забороненої зони E_g зростає від 4,66 еВ для плівок, відпалених у кисні до 4,77 еВ для плівок, відпалених у аргоні і до 4,87 еВ після відновлення відпалених плівок у атмосфері водню. Оцінено концентрацію вільних носіїв заряду та показано, що зсув краю фундаментального поглинання в тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса.

Бордун О.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки;
Кухарський І.Й. – кандидат фізико-математичнх наук, доцент кафедри фізичної та біомедичної електроніки;
Медвідь І.І. – аспірант кафедри фізичної та біомедичної електроніки;
Цаповська Ж.Я. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри вищої математики..

[1] C. Jin, S. Park, H. Kim, C. Lee, Sensors and Actuators B 161(1), 223 (2012).
[2] T. Miyata, T. Nakatani, T. Minami, Thin Sol. Films 373(1-2), 145 (2000).
[3] K.H. Choi, H.C. Kang, Materials Letters 123, 160 (2014).
[4] P. Wellenius, A. Suresh, J.V. Foreman, H.O. Everitt, J.F. Muth, Mater. Sci. Eng. B 146 (1-3), 252 (2008).
[5] J.-T. Yan, C.-T. Lee, Sensors and Actuators B 143(1), 192 (2009).
[6] M. Passlack, M. Hong, E.F. Schubert, J.R. Kwo, J.P. Mannaerst, S.N.G. Chu, N. Moriya, F.A. Thiel, Appl. Phys. Lett. 66(5), 625 (1995).
[7] J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, E.-Q. Xie, Chinese Phys. Lett. 25(10), 3787 (2008).
[8] L. Kong, J. Ma, C. Luan, W. Mi, Yu Lv, Thin Solid Films 520(13), 4270 (2012).
[9] Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, S. Nakagomi, Appl. Phys. Lett. 90(3), 031912 (2007).
[10] K. Shimamura, E.G.Villora, T.Ujiie, K.Aoki, Appl. Phys. Lett. 92(20), 201914 (2008).
[11] D.J Fu, Y.H. Kwon, T.W. Kang, C.J. Park, K.H. Baek, H.Y. Cho, D.H. Shin, C.H. Lee, K.S. Chung, Appl. Phys. Lett. 80(3), 446 (2002).
[12] Y. Nakano, T. Jimbo, Appl. Phys. Lett. 82(2), 218 (2003).
[13] М.Е. Глобус, Б.В. Гринев, Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы (Акта, Харьков, 2001).
[14] K. Mishra,·Y. Dwivedi, S.B. Rai, Appl. Phys. B 106(1), 101 (2012).
[15] C. Shanga, X. Shang, Y. Qu, M. Li, Chem. Phys. Lett. 501, 480 (2011).
[16] H.J. Lee, K.P. Kim, G.Y. Hong, J.S. Yoo, J. Luminescence 130, 941 (2010).
[17] A. Yousif, H.C. Swart, O.M. Ntwaeaborwa, Appl. Surf. Sci. 258(17), 6495 (2012).
[18] В.Ф. Попова, А.Г. Петросян, Е.А. Тугова, Д.П. Романов, В.В. Гусаров, Журн. неорг. химии 54**(**4), 680 (2009).
[19] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16(12), 1214 (1983).
[20] А.С. Валеев, Опт. и спектр. 15**(**4), 500 (1963).
[21] О.М. Бордун, И.И Кухарский, Б.О. Бордун, В.Б. Лущанец, Журн. прикл. спектроскопии 81(5), 699 (2014).
[22] И.М. Цидильковский, Зонная структура полупроводников (Наука, Москва, 1978).
[23] Ж. Панков, Оптические процессы в полупроводниках (Мир, Москва, 1973).
[24] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films (Institute of Physics Publishing, Bristol, 1995).
[25] T.P. McLean, Prog. Semicond. 5, 53 (1960).
[26] Б.Ф. Ормонт, Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников (Высшая школа, Москва, 1973).
[27] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 71(4), 933 (1997).
[28] M.J. Gadre**,** T.L. Alford, Appl. Phys. Lett. 99(5), 051901 (2011)**.**
[29] J. Kumar, A.K. Srivastava, J. Appl. Phys. 115(13), 134904 (2014).

O.M. Bordun, I.Yo. Kukharskyy, I.I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska

Edge Absorption of Thin films $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$

Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine,e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua

Fundamental absorption edge of $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ thin films, obtained by radio-frequency ion-plasmous sputtering, was investigated, using the method of optical spectroscopy. It was established that these films are formed in the monoclinic structure of β-Ga_2O_3. The optical band gap of these films is greater than β-Ga_2O_3 films and is 4.66 eB for films annealed in oxygen atmosphere, 4.77 eV for the films annealed in argon atmosphere and 4.87 eV for the films, restored in a hydrogen atmosphere. Consolidated effective mass of free charge carriers in $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ films after annealing and after reconstitution in hydrogen was estimated. It was found that the concentration of charge carriers after annealing in oxygen atmosphere is 1.32×10^{18} cm^{-3}, after annealing in argon atmosphere - 3.41×10^{18} cm^{-3} and after reconstitution in hydrogen is 5.20×10^{18} cm^{-3}, which is typical for degenerated semiconductors. It was shown that the shift of fundamental absorption edge in thin films $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ is caused by Burstein-Moss effect.

Key words: gallium and yttrium oxide, thin films, fundamental absorption edge.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 94-101
DOI: 10.15330/pcss.18.1.94-101

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 94-101

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

В.І. Бойчук, І.В. Білинський, Р.І. Пазюк

Мінізонна електропровідність у надґратках кубічних квантових точок гетеросистеми $InAs/Ga_xIn_{1-x}As$

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. Стрийська,3, Дрогобич, 82100, Україна, ri.pazyuk@gmail.com

У даній роботі запропоновано модель надґраток кубічних квантових точок (НККТ) різної вимірності $InAs/Ga_xIn_{1-x}As$. Для визначення енергетичного спектру електронів та дірок надґратки квантових точок використано наближення ефективної маси та модифіковану модель Кроніга-Пенні. У рамках цієї моделі зміною відповідних відстаней між елементами НГ отримано спектри зарядів 3D-, 2D- та 1D-нграток. Обчислено детально залежність енергій від хвильового вектора електронних та діркових надґраткових підзон: підбар'єрних та надбар'єрних. Кількість підбар'єрних підзон визначається розмірами КТ, а ширина кожної підзони задається розміром КТ, відстанями між надґратковими елементами та номером підзони.

Отримано та проаналізовано залежність енергії Фермі та концентрації носіїв струму від температури, концентрації домішок, енергії домішкових рівнів. Враховано залежність часу релаксації електронів від температури, зумовлену розсіюванням носіїв як на фононах, так і на донорних центрах. Досліджено вплив домішкової системи на електропровідність НККТ. Показано, що за наявності глибоких домішок (-750 меВ) температурна залежність провідності $InAs/Ga_xIn_{1-x}As$ НГ має характерні максимуми, які визначаються концентраціями домішок та вимірностями НГ. Для домішок з енергією залягання -150 меВ отримуємо іншу температурну залежність провідності.

Ключові слова: квантова точка, надґратка, електронні стани, мінізона, електрична провідність.

Стаття поступила до редакції 07.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

В останні роки значно зростає інтерес дослідників, інженерів та технологів до низькорозмірних систем, особливий клас яких складають надґратки. Практична значимість таких систем для електроніки та оптоелектроніки пов'язана з підвищенням швидкодії і зниженням енергетичних втрат. Для фундаментальної науки надґратки, зокрема квантових точок, становлять інтерес як абсолютно нові типи штучних матеріалів з незвичайними фізичними властивостями. Шляхом конструювання [1] цих матеріалів сучасні технології дозволяють отримувати наноструктури з наперед заданими фізичними властивостями, які активно використовуються у конкретних електронних і оптоелектронних пристроях [2].

У роботах [3-5] розвинуто теорію електронної динамічної провідності для багатобар'єрних структур як плоскої, так і циліндричної форм,використовуючи моделі ефективних мас електрона та прямокутних потенціалів. Автори [6] досліджують надгратки тунельно зв'язаних КТ GaAs в матриці $Al_xGa_{1-x}As$, періодично розташованих вздовж еліптичного квантового дроту. В роботі показано, що енергетичний спектр електрона у таких надґратках є рядом мінізон енергій, а положення та кількість цих мінізон визначаються розмірами КТ. Ширина дозволених та заборонених мінізон залежить від товщини і висоти потенціальних бар'єрів.

Моделі тривимірних надґраток InAs/GaAs та Ge/Si квантових точок (КТ) різної геометрії (кубічної і тетрагональної) розглядаються у роботах [7, 8]. Авторами знайдено електронний та фононний спектри таких надґраток. Досліджено залежність тензора провідності надґратки від основних її параметрів і показано, що властивості надграток більш чутливі до міжточкових відстаней, ніж до форми квантових точок.

В роботі [9] в наближенні сильного зв'язку досліджуються електричні властивості надграток сферичних квантових точок (НСКТ) $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ різної вимірності, в залежності від енергії рівня Фермі та температури, концентрації алюмінію в матриці. Обчислено електропровідність, що містить внески *s*- і трьох *p*-мінізон для заданих параметрів

системи, максимум якої знаходиться біля центру мінізони. Ріст електропровідності спостерігається при зменшенні радіуса КТ та концентрації алюмінію, а також зі збільшенням вимірності НСКТ. Досліджено також температурну залежність електропровідності для різних параметрів таких систем.

У даній роботі запропоновано модель надґраток кубічних квантових точок (НККТ) різної вимірності $InAs/Ga_xIn_{1-x}As$. Досліджено зонний енергетичний спектр системи. Отримано та проаналізовано температурну залежність енергії Фермі домішкової НККТ. Враховано залежність часу релаксації електронів від температури, зумовлену розсіюванням носіїв як на фононах, так і на донорних центрах. Досліджено вплив домішкової системи на електропровідність НККТ.

Постановка задачі

Розглянемо систему просторово впорядкованих кубічних квантових точок однакового розміру, що знаходяться у матриці, як показано на рис.1, – надґратку кубічних квантових точок (НККТ). Якщо $a_1 = a_2 = a_3$, то НККТ будемо називати 3D-надґраткою, коли ж $a_3 = a_1 \neq a_2$ – 2D-надґраткою, а для $a_3 \neq a_1 = a_2$ – 1D-надґраткою. Зрозуміло, що вектор трансляції над ґратки:

$$\vec{n} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3,$$

де n_i $(0, \pm1, \pm2, ...)$, $\vec{a}_i$ $(i = 1, 2, 3)$ – основні вектори трансляції, які за напрямками збігаються з осями декартової системи координат.

Нас цікавлять наногетеросистеми широкозонних напівпровідників. Теоретичне дослідження таких систем часто призводить до потреби розв'язання рівняння Шредінгера для електронів чи дірок. Задачу можна розв'язувати різними методами: скінчених елементів [10], приєднаних плоских хвиль [11] чи псевдопотенціалу [12] та ін. Ми обмежимося дослідженнями НККТ з малими розмірами (2-10 нм) напівпровідникових квантових точок, для яких характерне розмірне квантування заряджених частинок. Через те при визначенні енергій та хвильових функцій не лише електронів, але й дірок (важких дірок) використаємо однозонне наближення та наближення ефективної маси.

Рівняння Шредінгера, яке описує рух однієї зарядженої частинки (електрона чи дірки) в НККТ, можна записати в наступному вигляді:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\nabla\frac{1}{m(\vec{r})}\nabla + V(\vec{r})\right]\psi_\nu(\vec{r}) = E\psi_\nu(\vec{r}), \qquad (1)$$

Періодичний потенціал $V(\vec{r})$, який відповідає нескінченній послідовності кубічних квантових точок:

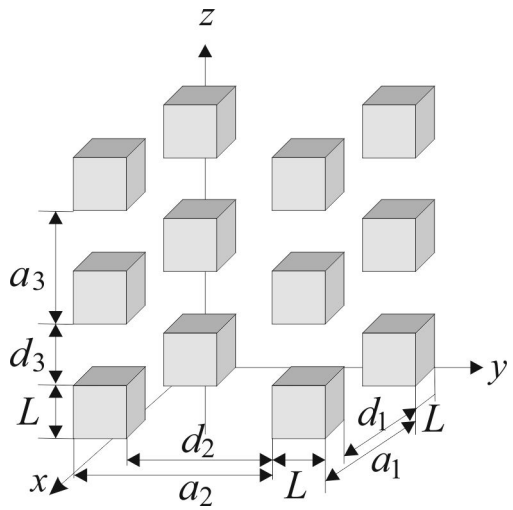


Рис. 1. Геометрична схема надґратки кубічних квантових точок.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \begin{cases} n_1a_1 \le x \le n_1a_1 + L \\ n_2a_2 \le y \le n_2a_2 + L \\ n_3a_3 \le z \le n_3a_3 + L \end{cases} \\ U_0, & \text{в іншій області простору,} \end{cases} \qquad (2)$$

де $m(\vec{r})$ – ефективна маса частинки.

Рівняння Шредінгера (1) точно розв'язати не можна. Спростимо вираз (2) для потенціальної енергії частинки і наближено зобразимо $V(\vec{r})$ у вигляді суми трьох незалежних періодичних функцій координат *x, y* і *z:*

$$V(\vec{r}) = V(x) + V(y) + V(z).$$

Для розрахунку енергетичного спектра електронів (дірок) у надґратці необхідно розв'язати рівняння Шредінгера з періодичним потенціалом:

$$V(x_i) = \begin{cases} 0, & n_ia_i \le x_i \le n_ia_i + L \\ U_0, & n_ia_i + L \le x_i \le (n_i+1)a_i \end{cases}, \qquad (3)$$

де $i = 1, 2, 3$; $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$. Такий вибір потенціалу дозволяє розділити рух зарядженої частинки за трьома напрямками. Тривимірне рівняння Шредінгера (1) в цьому випадку перепишеться у вигляді трьох ідентичних одновимірних рівнянь. Тоді обвідна хвильова функція рівняння (1) може бути представлена як добуток трьох одновимірних власних функцій:

$$\psi_\nu(\vec{r}) = \psi_{\nu_1,\nu_2,\nu_3}(x_1, x_2, x_3) = \prod_{i=1}^{3}\varphi_{\nu_i}(x_i), \qquad (4)$$

а енергія $E_\nu = E_{\nu_1} + E_{\nu_2} + E_{\nu_3}$. Для визначення E_{ν_i} та φ_{ν_i} необхідно використати рівняння:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{1}{m(\vec{r})}\frac{\partial}{\partial x_i} + V(x_i)\right]\varphi_{\nu_i}(x_i) = E_{\nu_i}\varphi_{\nu_i}(x_i),\ i = 1, 2, 3 \qquad (5)$$

Рівняння Шредінгера (5) відповідають відомій моделі Кроніга-Пенні. Згідно цієї моделі розв'язок кожного рівняння (5) відомий [13]. Енергія системи визначається з відповідних дисперсійних рівнянь в

різних областях енергії частинки.

Якщо $0 < E_\nu < U_0$, то дисперсійне рівняння має вигляд:

$$\cos(k_i a_{\nu_i}) - \cos(\chi_{\nu_i} L)\,\mathrm{ch}(\xi_{\nu_i} d) + \frac{\left(\chi_{\nu_i} m_2\right)^2 - \left(\xi_{\nu_i} m_1\right)^2}{2\chi_{\nu_i} m_2 \cdot \xi_{\nu_i} m_1} \sin(\chi_{\nu_i} L)\,\mathrm{sh}(\xi_{\nu_i} d) = 0, \qquad (6,\ a)$$

Коли ж $E_\nu > U_0$, то:

$$\cos(k_i a_{\nu_i}) - \cos(\chi_{\nu_i} L)\cos(\xi_{\nu_i} d_{\nu_i}) + \frac{\left(\chi_{\nu_i} m_2\right)^2 + \left(\xi_{\nu_i} m_1\right)^2}{2\chi_{\nu_i} m_2 \cdot \xi_{\nu_i} m_1} \sin(\chi_{\nu_i} L)\sin(\xi_{\nu_i} d_{\nu_i}) = 0, \qquad (6,\ б)$$

де $\chi_{\nu_i} = \sqrt{\dfrac{2m_1\left(U_0 + E_{\nu_i}\right)}{\mathbf{h}^2}}$, $\xi_{\nu_i} = \sqrt{\dfrac{2m_2\left|E_{\nu_i}\right|}{\mathbf{h}^2}}$, m_1, m_2 – ефективні маси квазічастинки всередині та ззовні КТ. Отже,

$$E_\nu(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^{3} E_{\nu_i}(k_i),\ \nu = \{\nu_1, \nu_2, \nu_3\}, \qquad (7)$$

Знаючи закон дисперсії електронів та дірок у НККТ, можна визначити питому електропровідність системи. Помістимо дану систему в однорідне електричне поле. Якщо напруженість цього поля відносно невелика, то вектор густини струму визначається такою загальною формулою [14]:

$$\mathbf{j} = \frac{e^2}{4\pi^3}\int \tau(T,E)\,\mathbf{v}\,\frac{\partial f}{\partial E}\left(\mathbf{v}, \nabla\Phi\right)d\mathbf{k}, \qquad (8)$$

де f – функція розподілу електронів, $\mathbf{v}$ – їх середня швидкість, $\tau(T)$ – час релаксації; напруженість зовнішнього електростатичного поля виражено через скалярний потенціал $\left(\mathbf{E} = -\nabla\Phi\right)$.

Співвідношення (8) можна записати так:

$$j_i = \sum_{i'} \sigma_{ii'} E_{i'}, \qquad (8')$$

У формулі (8') для тензора провідності враховано внесок усіх заповнених електронних мінізон структури, тому:

$$\sigma_{ii'} = \sum_n \sigma_{ii'}^{e,n} + \sum_m \sigma_{ii'}^{h,m}, \qquad (9)$$

де $\sigma_{ii'}^{e,n}$, $\sigma_{ii'}^{h,m}$ – компоненти тензорів електронної та діркової провідності. Зокрема, для електронної провідності маємо:

$$\sigma_{ii'}^{e,n} = \frac{e^2}{4\pi^3 k_B T}\iiint_{BZ} \tau(T,E)\,v_i^{e,n}\left(\mathbf{k}\right)v_j^{e,n}\left(\mathbf{k}\right)\frac{\exp\left[\dfrac{E_e^n\left(\mathbf{k}\right) - E_F}{k_B T}\right]}{\left\{\exp\left[\dfrac{E_e^n\left(\mathbf{k}\right) - E_F}{k_B T}\right] + 1\right\}^2}d\mathbf{k}, \qquad (10)$$

У формулі (10) введено позначення: e – заряд електрона, k_B – стала Больцмана, T – температура, E_F – енергія рівня Фермі системи електронів, $v_j^n\left(\mathbf{k}\right)$ – i-складова вектора групової швидкості електрона n-підзони:

$$v_i^n\left(k_1, k_2, k_3\right) = \frac{1}{\mathbf{h}}\frac{\partial E_e^n\left(k_1, k_2, k_3\right)}{\partial k_i}.$$

Інтегрування в (10) здійснюється по квазізоні Бріллюена. Аналогічним чином можна записати вираз для матричних елементів діркової провідності.

Енергію Фермі знайдемо з умов електронейтральності. Розглянемо випадок легування матриці одним типом одновалентних донорних домішкових атомів. Тоді для визначення енергії Фермі, як функції температури, отримаємо рівняння:

$$\sum_{n,\mathbf{k}} \frac{2}{\exp\left(\dfrac{E_e^n(\mathbf{k}) - E_F}{k_B T}\right) + 1} = \sum_{m,\mathbf{k}} \frac{2}{\exp\left(\dfrac{E_F - E_h^m(\mathbf{k}) +}{k_B T}\right) + 1} + \frac{n_D}{\exp\left(\dfrac{E_F - E_D}{k_B T}\right) + 1}, \qquad (11)$$

де n_D – концентрація донорів, E_D – енергія залягання донорного рівня, E_F – енергія Фермі гетеросистеми, енергія електронних $E_e^{(\rho)}(\mathbf{k})$ та діркових $E_h^{(m)}(\mathbf{k})$ підзон, енергія залягання донорних

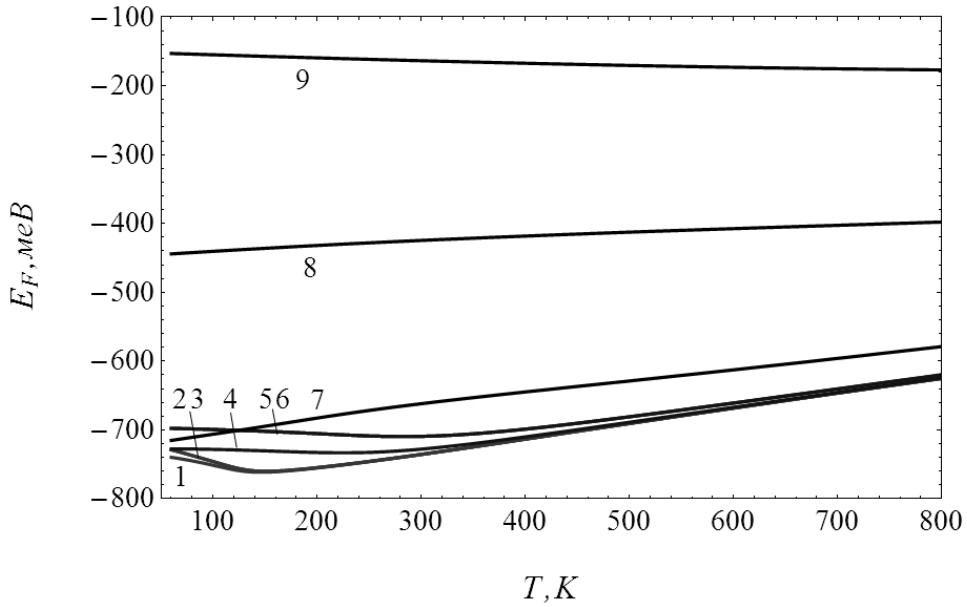


Рис. 2. Температурна залежність енергії рівня Фермі 3D-НККТ InAs/GaAs (L = 96 Å) при різних концентраціях домішок (10^{14} см$^{-3}$ – криві 1, 2, 3; 10^{16} см$^{-3}$ – криві 4, 5, 6; 10^{18} см$^{-3}$ – криві 7, 8, 9) та енергіях залягання домішкового рівня (-750 меВ – криві 1, 4, 7; -450 меВ – криві 2, 5, 8; -150 меВ – криві 3, 6, 9).

станів E_D відрахована від дна зони провідності напівпровідникової матриці. Ліва частина рівняння (11) задає концентрацію електронів у електронних підзонах, перший доданок у правій частині – концентрацію дірок у діркових підзонах, а другий – доданок правої частини рівняння – концентрацію дірок на домішкових рівнях.

З формули (10) видно, що провідність $\sigma_{ij}^{e,n}$ визначається також часом релаксації $\tau(T,E)$. Більшість авторів для простоти припускають, що час релаксації τ є сталим і рівним, наприклад, $\tau_0 = 10^{-12}$ с [8]. При невеликих змінах температури таке припущення у першому наближенні є обґрунтованим. Однак, відомо, що для більшості напівпровідників [15] маємо значну нелінійну зміну часу релаксації з температурою. Ця залежність $\tau = \tau(T,E)$ зумовлена розсіянням електронів як на фононах, так і на донорних центрах. Розсіювання на акустичних фононах за рахунок потенціалу деформації дозволяє записати час релаксації у вигляді [16]:

$$\tau_a = C_a E^{r_a},$$

де $r_a = -\frac{1}{2}$, $C_a = \frac{(2\pi)^2 \mathbf{h}^2}{2B_a\sqrt{2m^3}} = \frac{\pi M c_S^2 \mathbf{h}^4}{V_0 kTE_1^2\sqrt{2m^3}}$, (12)

c_S ; $10^{-5}\frac{см}{с}$ – усереднена фазова швидкість звукових хвиль, m – ефективна маса квазічастинки, V_0 – об'єм елементарної комірки.

Тоді як розсіювання на поляризаційних фононах характеризується наступним часом релаксації:

$$\tau_p = C_p E^{r_p},$$

де $r_p = +\frac{1}{2}$,

$$C_p = \frac{(2\pi)^2 \mathbf{h}^2}{2B_p\sqrt{2m^3}} = \frac{V_0 M_1 M_2 \mathbf{h}^2 \omega_0^2}{4\pi kTe^4 (M_1 + M_2)\sqrt{2m}}, \quad (13)$$

Врахування розсіювання на донорних центрах:

$$\tau_D = C_D E^{r_D},$$

де $r_D = +\frac{3}{2}$,

$$C_D = \frac{(2\pi)^2 \mathbf{h}^2}{2B_D\sqrt{2m^3}} \approx \frac{\varepsilon^2 E^{3/2}\sqrt{2m}}{\pi n_D e^4} \ln^{-1}\left(\frac{8mEr_0}{\mathbf{h}^2}\right), \quad (14)$$

r_0 – радіус екранування, n_D – концентрація донорної домішки.

Загальний час релаксації визначається з рівняння: $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_D}$.

Аналіз отриманих результатів

Конкретні числові розрахунки проведено для надграток кубічних квантових точок гетеросистеми InAs/Ga_xIn_{1-x}Asз наступними параметрами:

$$m_{1e} = 0,023\, m_0,\ m_{2e} = (0,023 + 0,044x)m_0,$$

$$V_e = 0,77 \text{ еВ}$$

$$m_{1h} = 0,55\, m_0,\ m_{2h} = (0,55 + 0,04x)m_0,$$

$$V_h = 0,33 \text{ еВ}$$

З формули (10) видно, що для визначення питомої провідності НККТ необхідно в першу чергу визначити енергію Фермі гетеросистеми.

На рис. 2 криві температурних залежностей рівня

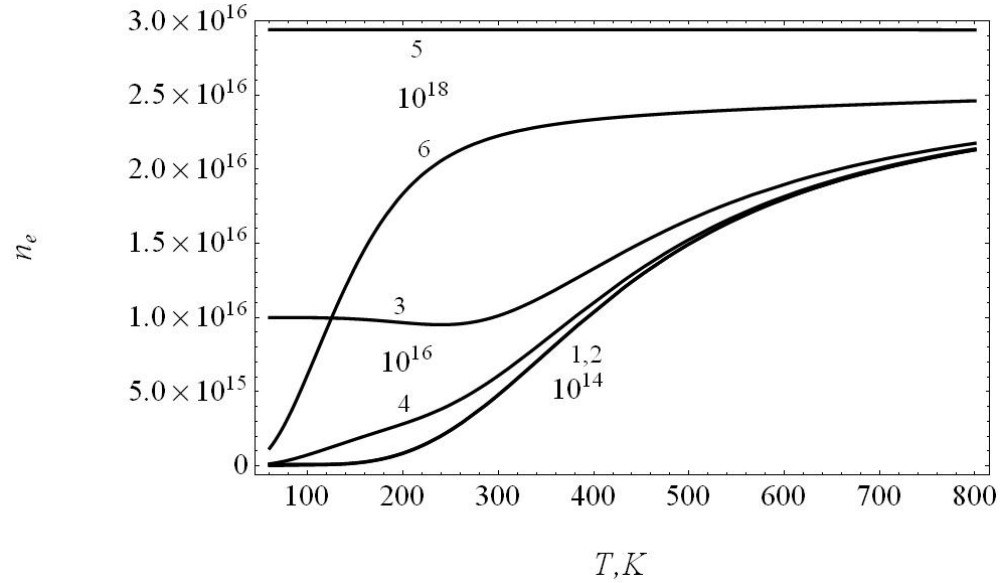


Рис. 3. Температурна залежність концентрації електронів основного стану 3D-НККТ InAs/$Ga_{0.15}In_{0.85}As$ (L = 96 Å) для різних концентрацій домішок (10^{14} см$^{-3}$ – криві 1,2; 10^{16} – криві 3,4; 10^{18} см$^{-3}$ – криві 5, 6) та енергіях залягання домішкового рівня (-150 меВ – криві 1, 3, 5; -750 меВ – криві 2, 4, 6).

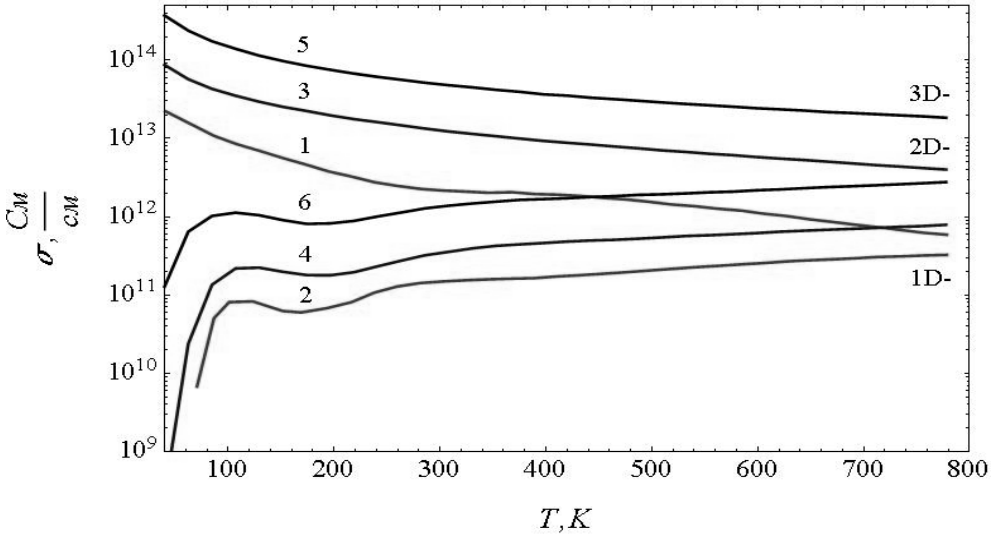


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності НККТ InAs/$Ga_{0.15}In_{0.85}As$ (L = 96 Å) різних вимірностей (1D – криві 1, 2; 2D – криві 3, 4; 3D – криві 5, 6), енергій залягання домішкового рівня E_D (-150 меВ – криві 1, 3, 5; -750 меВ – криві 2, 4, 6) та концентрації домішок 10^{18} см$^{-3}$.

Фермі наведені для випадку 3D-НККТ InAs/GaAs (L = 96 Å) при різних концентраціях донорних домішок $n_D = 10^{14}, 10^{16}, 10^{18}$ см$^{-3}$ та різних значень енергії залягання домішкового рівня $E_D = -150, -450, -750$ меВ. Отримано різний характер залежностей енергії Фермі від температури для різних величин концентрації n_D. Так, у випадку концентрації $n_D = 10^{18}$ см$^{-3}$ функції $E_F = E_F(T)$ (криві 7,8,9) є монотонними, тоді як при менших концентраціях $n_D = 10^{14}, 10^{16}$ см$^{-3}$ (криві 1-6) отримуємо мінімуми при певних температурах. Зміна енергії залягання домішкового рівня E_D значно змінює енергію E_F за наявності великих концентрацій донорів ($n_D = 10^{18}$ см$^{-3}$). Для малих n_D ($n_D = 10^{16}$ см$^{-3}, 10^{14}$ см$^{-3}$) хімічний потенціал слабо залежить від E_D, а якщо $T > 600$K і $n_D = 10^{16}$ см$^{-3}$ та $T > 100$K і $n_D = 10^{14}$ см$^{-3}$, то $E_F \neq E_F(E_D)$.

Наступний етап роботи стосувався дослідження залежності концентрації носіїв струму в підзонах від зазначених параметрів.

Обчислення концентрації електронів n_e у підзонах показали, що залежно від енергії залягання донорних рівнів можливі різні типи залежностей для заданих концентрацій домішок. При енергії донорів $E_D < \min E_{осн}(\mathbf{k}) = -714$ меВ $< \min E_{збуд}(\mathbf{k}) = -609$ меВ,

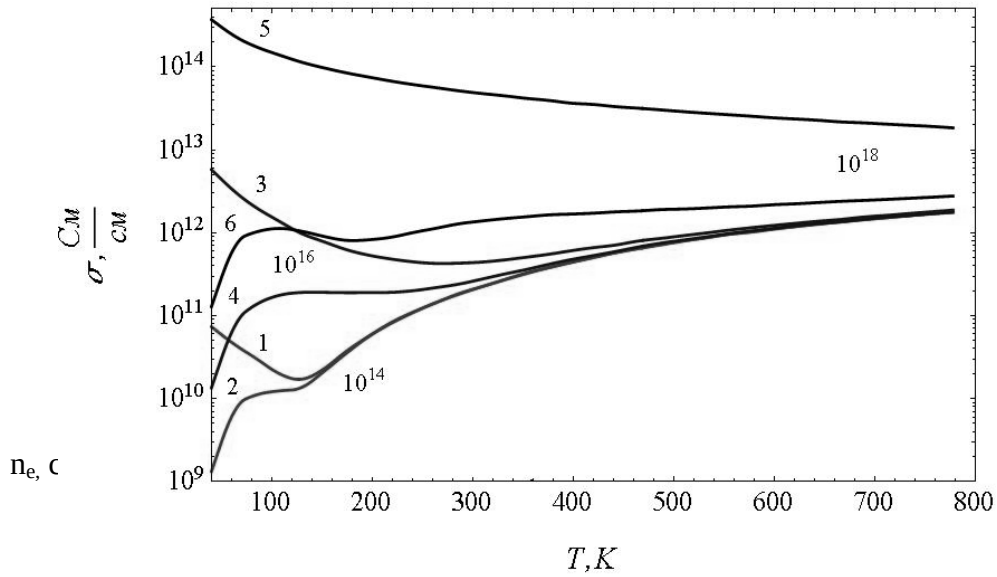


Рис. 5. Температурна залежність електропровідності 3D-НККТ InAs/$Ga_{0.15}In_{0.85}As$ (L = 96 Å) для різних концентрацій домішок: 10^{14} $см^{-3}$ – криві 1, 2; 10^{16} $см^{-3}$ – криві 3, 4; 10^{18} $см^{-3}$ – криві 5, 6) та енергіях залягання домішкового рівня (-150 меВ – криві 1, 3, 5; -750 меВ – криві 2, 4, 6).

наприклад, $E_D = -750$ меВ, електрони як в збуджених, так і основній підзонах практично відсутні і концентрація носіїв заряду n_e монотонно зростає з температурою (криві 2, 4, 6 на рис. 3) для всіх значень n_D (10^{14},10^{16},10^{18} $см^{-3}$ відповідно). Для значень енергії донорів $E_D > \max E_{збуд}\left(\mathbf{k}\right) = -340$ меВ $> \max E_{осн}\left(\mathbf{k}\right) = -666$ меВ, наприклад, $E_D = -150$ меВ, залежність від температури концентрації n_e є різною. Для кожного n_D існує своя область температур, в якій концентрація носіїв струму від температури не залежить. Зокрема, якщо $n_D = 10^{16}$ $см^{-3}$, то такою областю є $T < 260$ K, а якщо $n_D = 10^{16}$ $см^{-3}$ – $T < 160$ K. Якщо температура є вища, то маємо монотонне зростання n_e з температурою. Зауважмо, що для $n_D = 10^{18}$ $см^{-3}$ у розглядуваній області $T \le 800$ K n_e не змінюється з температурою.

Помістимо досліджувану систему у зовнішнє електричне поле. Нехай напруженість електричного поля направлена вздовж осі координат Oz для надграток різних вимірностей. Для 3D-надґратки, яка має кубічну симетрію, провідність не залежить від напрямку напруженості, тому σ можна вважати скаляром. Коли ж маємо 2D- чи 1D-надґратки, то густина струму НККТ є анізотропна величина, тобто залежить від напрямку вектора $\mathbf{E}$.

Питома провідність надґратки InAs/$Ga_{0.15}In_{0.85}As$ також залежить як від концентрації та енергії іонізації донорів, так і температури. На рис.4 наведено температурну залежність електропровідності систем різних вимірностей (1D – криві 1, 2; 2D – криві 3, 4; 3D – криві 5, 6) та енергій залягання домішкового рівня E_D (-150 меВ – криві 1, 3, 5; -750 меВ – криві 2,4,6) при концентрації домішок $n_D = 10^{18}$ $см^{-3}$. Для заданих систем вибрано наступні параметри: розміри КТ – L = 96 Å при відстанях між ними d=12 Å. Як видно з рисунку, зі збільшенням вимірності системи провідність зростає при заданій температурі. При цьому температурна залежність провідності для різних значень E_D – різна. Коли енергія залягання домішкового рівня $E_D = -150$ ì åÂ (криві 1, 3, 5 на рис. 4) електропровідність НККТ має «металічний» характер – монотонно спадає з ростом температури. При $E_D = -750$ меВ (криві 2, 4, 6 на рис. 4) електропровідність росте зі збільшенням температури. Немонотонний характер її в області низьких температур $(T < 300$ K$)$, на нашу думку, пояснюється наявністю двох взаємопоборюючих механізмів: росту концентрації носіїв струму (електронів) та зменшення їх часу релаксації.

Збільшення концентрації домішок n_D до значення 10^{18} $см^{-3}$ легуванням матриці одновалентною донорною домішкою призводить до росту на порядки провідності (криві 5, 6 на рис. 5) порівняно з $n_D = 10^{16}$ $см^{-3}$ (криві 3,4) та $n_D = 10^{14}$ $см^{-3}$ (криві 1, 2).В області низьких температур $(T < 300$ K$)$ електропровідність σ суттєво залежить як від концентрації n_D, так і енергії E_D донорів. Як видно з рис.5, при $n_D = 10^{14}$ $см^{-3}$, починаючи з $T > 160$ K, зникає залежність $\sigma(E_D)$ (для концентрації $n_D = 10^{16}$ $см^{-3}$ – при $T > 560$ K). Одночасно при високих температурах $(T > 500$ K$)$ провідність слабо залежить і від концентрації домішок n_D. Це можна пояснити тим, що при таких температурах суттєвими стають переходи електронів

з підзон валентної зони на електронні підзони зони провідності.

Висновки

У роботі досліджено властивості системи просторово впорядкованих кубічних квантових КТ, що знаходяться у матриці (НГ квантових точок). Розглянуто випадок НП наногетероструктури $InAs/Ga_xIn_{1-x}As$. Для визначення енергетичного спектру електронів та дірок НГ квантових точок використано наближення ефективної маси та модифіковану модель Кроніга-Пенні. У рамках цієї моделі зміною відповідних відстаней між елементами НГ можна отримати спектри зарядів 3D-, 2D- та 1D-нграток.

Конкретні обчислення проведено для НККТ з малими розмірами квантових точок 96 Å для КТ InAs. Отримано детальну залежність енергій від хвильового вектора електронних та діркових надґраткових підзон. Підзони є двох типів: підбар'єрні, енергія яких менша енергії розриву зони провідності та валентної зони, та надбар'єрні підзони з більшою енергією. Кількість підбар'єрних підзон визначається розмірами КТ, а ширина кожної підзони задається розміром КТ, відстанями між надґратковими елементами та номером підзони.

Для легованої донорними домішками матриці, за наявності домішок одного типу, досліджено залежність рівня Фермі, концентрації носіїв струму від температури ($40 \le T \le 800$ К), концентрації домішок (10^{14} см$^{-3}$, 10^{16} см$^{-3}$, 10^{18} см$^{-3}$), енергії домішкових рівнів від дна зони провідності напівпровідникової матриці (-750 меВ, -150 меВ).

Встановлено, зокрема, що температурна залежність концентрації електронів та дірок у підзонах НГ визначається положенням донорних рівнів відносно основної електронної підзони. Коли енергія домішкових рівнів менша за дно основної електронної підзони, то збільшення температури НГ спричиняє монотонне зростання концентрації носіїв струму. Якщо ж донорні рівні знаходяться вище за вершину цієї підзони, то маємо монотонно спадну функціональну залежність концентрації електронів від температури, яка виходить на насичення з ростом T.

Порівняння ступеня заповнення основної та збуджених підзон показує, що для більшої області температур ($T \le 500$ К) заповнення основної підзони значно більше, ніж збуджених підзон. Зокрема, для невеликих напруженостей електричних полів, коли виконується закон Ома, обчислено густину провідності 3D-, 2D-, 1D-надграток. Показано, що за наявності глибоких домішок (-750 меВ) температурна залежність провідності НГ має характерні максимуми, які визначаються концентраціями домішок та вимірностями НГ. Для домішок з енергією залягання -150 меВ отримуємо іншу температурну залежність провідності.

Бойчук В.І. - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної і прикладної фізики та комп'ютерного моделювання, директор Інституту фізики, математики, економіки та інноваційних технологій;
Білинський І.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної фізики та комп'ютерного моделювання;
Пазюк Р.І. - старший викладач кафедри інформатики та обчислювальної математики.

P. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties (Springer, Berlin, 2010).
R. Tsu, Superlattice to nanoelectronics (Elsevier, Oxford, 2010).
Н.В. Ткач, Ю.А. Сети, Физ. техн. полупр. 45, 387 (2011).
M.V. Tkach et al., Rom. J. Phys. 57, 620 (2012).
Ju.O. Seti, M.V. Tkach, I.V. Boyko, J. Optoelectron. Adv. Mater. 14, 393 (2012).
V.A. Holovatsky, V.I. Gutsul, O.M. Makhanets, Rom. Journ. Phys. 52, 327 (2007).
O.L. Lazarenkova, A.A. Balandin, Journal of Applied Physics 89 (10), 5509 (2001).
O.L. Lazarenkova, A.A. Balandin, Phys. Rev. B 66, 245319 (2002).
[9] В.І. Бойчук, І.В. Білинський, Р.І. Пазюк, Фізика і хімія твердого тіла 17(№3), 320 (2016).
M.A. Cusack, P.R. Briddon, and M. Jaros, Phys. Rev. B 54, R2300 (1996).
C. Goffaux, V. Lousse, and J.P. Vigneron, Phys. Rev. B 62, 7133 (2000).
Jianping Wang, Ming Gong, Guang-Can Guo, Lixin Condensed Matter 24 (47), 475302 (2012).
G. Bastard, Phys. Rev. B25, 7584 (1982).
В. Бойчук, Основи теорії твердого тіла (Коло, Дрогобич, 2010).
R. Mohan, Y. Liang, Cutting Edge Nanotechnology (In Tech, 2010).
В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников, Физика полупроводников (Наука, Москва, 1990).

V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, R.I. Pazyuk

Miniband Electroconductivity in Superlattices of Cubic Quantum Dots of the $InAs/Ga_xIn_{1-x}As$ Heterosystem

Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, 3 Stryiska St, Drohobych, 82100, Ukraine, ri.pazyuk@gmail.com

In this paper, the model of $InAs/Ga_xIn_{1-x}As$ cubic quantum dot superlattices (CQDS) of various dimensionality has been proposed. The energy spectra of electrons and holes of the quantum dot superlattice have been determined in the effective mass approximation and modified Kronig-Penney model. In the frame of this model, the spectra of charges of 3D, 2D and 1D-superlattices can be obtained by changing respective distances between the elements of the superlattice. The energy dependence of the electron and hole subbands (under-the-barrier subbands and over-the-barrier subbands) on the wave vector of the superlattice has been calculated. The number of under-the-barrier subbands is determined by QD size and width of each subband is defined by QD size, distances between superlattice elements and subband numerical index.

The dependences of the Fermi energy and concentration of charge carriers on temperature, concentration of impurities, energy of impurity levels have been obtained and analyzed. We have taken account of the dependence of electron relaxation time on temperature caused by scattering of carriers on both phonons and donor centers. The effect of the impurity system on electroconductivity of the CQDS is investigated. It has been shown that in the presence of deep impurities (-750 meV) the temperature dependence of conductivity of the superlattice has characteristic peaks, which are defined by concentrations of impurities and dimensionality of the superlattice. A different temperature dependence of conductivity has been observed for impurities with the energy of occurrence -150 meV.

Key words: quantum dot, superlattice, electronic states, miniband, electroconductivity.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 102-110
DOI: 10.15330/pcss.18.1.102-110

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 102-110

УДК 544.6.076.324.4, 544.651.11

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, Л.С. Кайкан, Ю.С. Кайкан, Т.О. Семко

Магнітні і діелектричні властивості Mg заміщених нанокристалічних Li феритів, отриманих методом золь-гель автоспалювання

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: julia.kaykan@ukr.net

Ультрадрібні частинки магній-заміщених літієвих феритів загальної формули $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ $(0.0 < x < 1.0)$ були синтезовані низькотемпературним гель-цитратним методом автоспалювання. Структурні характеристики зразків були отримані на основі рентгеноструктурного (*XRD*) і *SEM* (емісійна електронна спектроскопія) аналізів. *XRD* дослідження підтвердили формування однофазної шпінельної структури з розмірами кристалітів в околі 15 – 30 нм. *M-H* петля була записана за допомогою ферометра Ф-64 для всіх складів при кімнатній температурі і частоті 50 Гц та отримані параметри гістерезису. Петля гістерезису отриманих зразків показала чітке насичення при прикладеному полі ±60 Е і по своїй природі петля дуже симетрична. Діелектричні параметри, такі як діелектрична стала (e'), питомий опір (r' і r'') і провідність зразків (s) досліджувалися як функція частоти в діапазоні від 0,01 Гц до 100 кГц і в діапазоні температур 293 - 493 К з використанням імпедансного спектрометра. Діелектрична стала зразків виявила нормальну діелектричну залежність від частоти, що говорить про те, що дисперсія є наслідком поляризації границь зерен типу Максвелла-Вагнера і перескоку електрона між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+}.

Ключові слова: ферити-шпінелі, метод автоспалювання, мікроструктура.

Стаття поступила до редакції 27.01.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Нанокристалічні шпінельні ферити викликають значний інтерес багатьох дослідників внаслідок їх високих оптичних, структурних, електричних і магнітних властивостей порівняно з їх об'ємними аналогами. Такі властивості наночастинок роблять їх придатними для різних застосувань, таких як електронні, оптичні пристрої, магнітні запам'ятовуючі пристрої, охолоджуючих пристроїв, $MLCI$ застосувань [1]. Нанокристалічні магнітні ферити також використовуються як постійні магніти в ряді пристроїв замість чистих металів внаслідок їх високого опору, низьких втрат на вихрові струми, низьких магнітних втрат і низької вартості. Згідно кристалічної структури, шпінельні ферити володіють AB_2O_4 типом кристалічної структури з тетраедричними (А) і октаедричними (В) позиціями. Вони виявляють різні магнітні властивості залежно від їх складу і катіонного розподілу по двох підгратках. різні катіони металів, займаючи тетраедричні і октаедричні позиції змінюють магнітні і діелектричні властивості феритів. Залежно від заселеності тетраедричних і октаедричних позицій, ферити можуть виявляти феррімагнітні, антиферомагнітні, спін-кластерні і парамагнітні властивості [2]. так, ряд дослідників зосередили свій інтерес на дослідженні впливу добавок іонів перехідних металів на кристалічну гратку шпінельних феритів.

Властивості феритів, включаючи магнітні і електричні залежать від їх мікроструктури, яка визначається різними факторами. Це є ступінь подрібнення матеріалу, температура та час спікання і склад матеріалу. Мікроструктура матеріалу формується в процесі спікання і визначається розмірами частинок, їх формою, пористістю, ступенем агломерації, хімічним і фазовим складом, що, зрозуміло, залежить від процедури синтезу [3].

Літієві і заміщені літієві ферити є перспективними матеріалами для мікрохвильових пристроїв, оскільки вони є мало чутливі до напруг і мають високу температуру Кюрі (T_c). Літієві ферити

використовуються в мікрохвильових пристроях як ізолятори, циркуля тори, гідратори і для зсуву фаз. Вони відіграють вирішальну роль в мікрохвильових запірних пристроях, магнітних перемикачах. Вони також можуть використовуватись як катодні матеріали літієвих батареях. Ряд дослідників вивчали вплив магнітних і немагнітних заміщень в літієвих феритах на їх різні властивості [4-5].

Застосування літієвих феритів обмежене внаслідок проблем, що виникають при їх спіканні при високих температурах. Такими проблемами є, перш за все, необоротна втрата літію і кисню в процесі спікання [6]. Шпінельні ферити можуть бути синтезовані різними методами, саме стандартний керамічний метод [7], метод хімічного спів осадження [8] метод твердотільних реакцій [9], гідротермальний метод [10], метод мікроемульсій [11] і золь-гель метод [12].

Керамічний метод має ряд недоліків, таких як проблеми контролю чистоти складу, хімічна неоднорідність, великі розміри частинок, добавки вводяться в процесі подрібнення і необхідна висока температура (>1000^{0}C). При використанні різних рідких хімічних методів, таких як спів осадження, золь-гель, кріогенний, спрій піроліз і таке інше, розміри частинок можуть бути суттєво зменшені і температури отриманні є значно нижчими, порівняно х керамічною технологією. Ці рідкі хімічні методи є відтворювані, низько вартісні і не вимагають високих температур. За останні роки золь-гель метод став найбільш ефективним методом для синтезу чистих і однорідних наночастинок при відносно низьких температурах отриманні внаслідок того, що фінальний продукт має високу чистоту і однорідність і його вартість є нижчою, порівняно з іншими хімічними методами [13].

В золь-гель реакційному методі авто спалювання, якщо в якості органічного палива використовується лимонна кислота, цей метод називається методом цитрат-гель автоспалювання. В цьому методі цитратний прекурсор розкладається при температурі меншій за 500^{0}C і таким чином цим методом можна отримати шпінельний ферит при відносно низьких температурах [14].

Так, метод цитрат-золь-гель автоспалювання є простою альтернативою отримання літієвих нанокристалічних феритів-шпінелей при низьких температурах синтезу [15].

Дослідження намагніченості використовувались для встановлення розташування спінів і розподілу магнітних катіонів за підгратками. Добре відомо, що властивості шпінельних феритів чутливі до присутності катіонів заміщення та їх кількості. Заміщення в малих кількостях змінює електричні і магнітні властивості феритів. Модифікацію властивостей літієвих феритів шляхом заміщення різними іонами проводилося рядом дослідників [16-17]. Автори показали, що заміщення немагнітного іона літію на магнітний іон кобальту може в результаті покращити магнітні і електричні властивості. більше того, є кілька публікацій по синтезу і властивостях однофазного кобальт-заміщеного нанокристалічного фериту, синтезованого методом цитратного золь-гель автоспалювання.

В даній статті представлено синтез нанокристалічного магній-заміщеного літієвого фериту при низьких температурах методом цитратного золь-гель авто спалювання. Також в роботі обговорюються магнітні і діелектричні властивості синтезованого матеріалу.

I. Методика експерименту

Властивості феритів сильно залежать від умов синтезу. Нанокристалічні магній-заміщені літієві ферити з хімічною формулою $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ $(0.0 < x < 1.0)$ були отримані низькотемпературним методом самоспалювання. Синтезовані феритові зразки досліджувалися методом рентгенівської дифракції за допомогою рентгенівського дифрактометра фірми ДРОН-3. Морфологія поверхні зразків досліджувалася скануючим електронним мікроскопом (VEGA3 TESCAN).

Магнітні властивості синтезованих зразків отримували з використанням феромнтра Ф-64 і діелектричні властивості вимірювались за допомогою імпедансного спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц.

Стартовими матеріалами, що використовувались для синтезу досліджуваних $Li-Mg$ феритів були: нітрат заліза $Fe(NO_3)_2 9H_2O$, нітрат магнію $Mg(NO_3)_2 6H_2O$, нітрат літію $LiNO_3$, лимонна кислота $C_6H_8O_7H_2O$ і розчин амонію NH_3. Всі вихідні матеріали, що використовувалися мали чистоту 99,0 % (компанії сігма Алдріх) і використовувались без будь-якої наступної очистки.

Зразки $Li-Mg$ фериту заданого складу були синтезовані методом цитрат-гель автоспалювання. Детальний опис методу синтезу описано в наших попередніх публікаціях [18]. Розраховані кількості нітратів металів розчинялися в двічі дистильованій воді і до них додавався розчин лимонної кислоти, що виступав як органічне паливо. Суміш поміщувалася на магнітну мішалку і перемішувалася до отриманні однорідного розчину. Розчин амонію додавали до цієї нітрат-цитратної суміші до досягнення значення Рн = 7. Суміш розчинів нагрівалася на магнітній плитці при температурі 100 ^{0}C при рівномірному перемішуванні і випаровувалася до отриманні високовяхкого гелю, що виступав як прекурсор. Отриманій гель потім нагрівався в муфельній печі до досягнення температури в діапазоні 180 - 200^{0}C. Коли вся молекулярна вода була видалена з суміші, в'язкий гель почав виростати і утворювати дендритну масу. Гель починав швидко горіти в результаті реакції самоспалювання з виділенням великої кількості газоподібних продуктів. Реакція

починається в зоні поблизу джерела нагрівання і швидко поширюється в глибину, подібно до виверження вулкану. Реакція закінчується за хвилини і в результаті дає темно сірий продукт.

Отримані зразки піддавалися рентгенодифракційним дослідженням для проведення структурного аналізу. Частина виготовлених зразків досліджувалася на рентгенівському дифрактометрі у $Cu-Ka$ випромінюванні з довжиною хвилі (l) 1,5405 Å з кроком сканування 0,02 і швидкістю сканування 2^0/хв. Дифрактометр працював у режимі 40 кВ і 30 мА. Розміри кристалітів (D) синтезованих зразків визначали з півширини $(FWHM)$ найвищого рефлексу площини (311) за формулою Дебая-Шеррера, наведеної нижче:

$$D = \frac{l}{b\cos q} \qquad (1)$$

де b - повна ширина на половині висоти максимуму і q - кут дифракції.

З феритових зразків виготовлялися дископодібні таблетки діаметром 7 мм і 2 – 5 мм товщиною при тиску $39{,}23\times10^3$Па. Густина матеріалу « r_m » була розрахована на основі наступного виразу [19]:

$$r_m = \frac{M}{V}, \qquad (2)$$

де M – маса таблетки і V - її об'єм.

Площа активної поверхні синтезованих зразків розраховувалася на основі наступного співвідношення [20]:

$$S = \frac{6000}{D r_m}, \qquad (3)$$

де D - розмір кристалітів, r_m - виміряна густина.

Магнітні властивості синтезованих $Li-Co$ феритових зразків як функції складу при 300К були отримані на ферометрі Ф-64 при максимальному значенні прикладеного поля 60 Е. На основі магнітних вимірювань з петлі гістерезису було отримано різні магнітні параметри.

Експериментальний магнітний момент на формульну одиницю $m_{\exp}$, виражений у магнетонах Бора (m_B) можна розрахувати за наступною формулою [21]:

$$m_{\exp} = \frac{M_W M_S}{5585}, \qquad (4)$$

де M_W - молекулярна вага зразка і M_S намагніченість насичення в emu/g.

Константа магнітної анізотропії (K) може бути виражена через намагніченість насичення (M_S) і магнітну коерцитивну силу (H_c) [22] як:

$$K = \frac{M_S H_c}{0.96}, \qquad (5)$$

Для вимірювання діелектричних властивостей зразки брали у формі таблеток, ці таблетки покривали срібною пастою для хорошого омічного контакту і відпалювали при 500 ^{0}C протягом 4 год. при швидкості нагрівання 4 ^{0}/хв.

На основі діаграм Нейквіста, що являють собою фазові годографи дійсної і уявної частин опору системи можна визначити важливі параметри системи, які описують її провідні, діелектричні характеристики та їх частотні поведінки в широкому діапазоні частот.

Величина імпедансу отримувалася як $|Z^*| = r(V_i - V_0)/V_0$, де r – це фіксований опір (1000 Ω) і V_i і V_0 напруга від піка до піка вхідного і вихідного сигналів відповідно. Напруга V_0 вимірювалася паралельно до фіксованого опору. З рівняння $Z^* = Z' - jZ''$ можна виразити дійсну і уявну компоненти комплексного опору $Z' = |Z^*|\cos q$ і $Z'' = |Z^*|\sin q$, відповідно.

Відповідний комплексний питомий опір матеріалу є $r^* = r' - jr''$, де $r' = Z'A/d$ і $r'' = Z''A/d$; A і d це площа поперечного перерізу і товщина зразка. Комплексна провідність $s^* = 1/r^* = s' + js''$, де $s' = r'/M$, і $s'' = r''/M$, $M = |Z^*|^2 (A/d)^2$. Коли відповідна напруга V прикладена перпендикулярно до матеріалу, це можна узагальнити як конденсатор з ємністю C, струм, що протікає заданий співвідношенням:

$$i = jwCV = jwe_r C_0 V = j\left(e_r^{'} - je_r''\right)C_0 V = j(e_r' - je_r'')\frac{Ae_0 V}{d}.$$

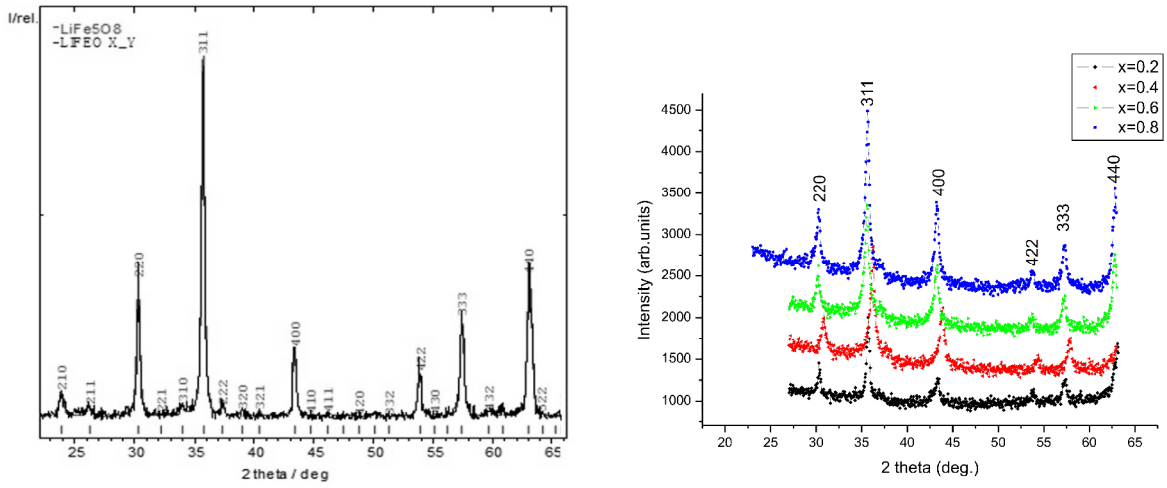
Густина струму в матеріалі $J = \frac{i}{A}$ і електричне поле $E = \frac{V}{d}$. Так як $s^* = we_0 e_r' + jwe_0 e_r''$, то $s^* = jwe^*$, $s' = we''$ і $s'' = we'$. Таким чином $s' = we'' = \frac{r'}{M}$, чи $e'' = \frac{r'}{wM} = \frac{Z'A/d}{wM} = Z'/w|Z^*|^2\left(A/d\right)$.

Аналогічно $s'' = we' = r''/M$, чи $e' = Z''/w|Z^*|^2\left(A/d\right)$.

Насамкінець, $e_r' = e'/e_0$, $e_r'' = e''/e_0$ і $\tan d = \tan(90 - q) = 1/\tan q = e''/e'$.

II. Результати і обговорення

На рис. 1 представлені експериментальні рентгенівські дифрактограми синтезованих систем. Як видно з рисунку, всі отримані сполуки є однофазними шпінелями, причому система складу $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (x = 0,0) відноситься до просторової групи $P4_332$ [JCPDS No 76-1591], так званої надвпорядкованої шпінельної структури, про що свідчить присутність надструктурних піків (110), (210) та (211). Така надструктура виникає внаслідок впорядкованого розташування іонів літію і заліза у



а **б**

Рис. 1. Експериментальні рентгенівські дифрактограми систем $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (а), та $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) (б), отриманого методом золь-гель авто спалювання.

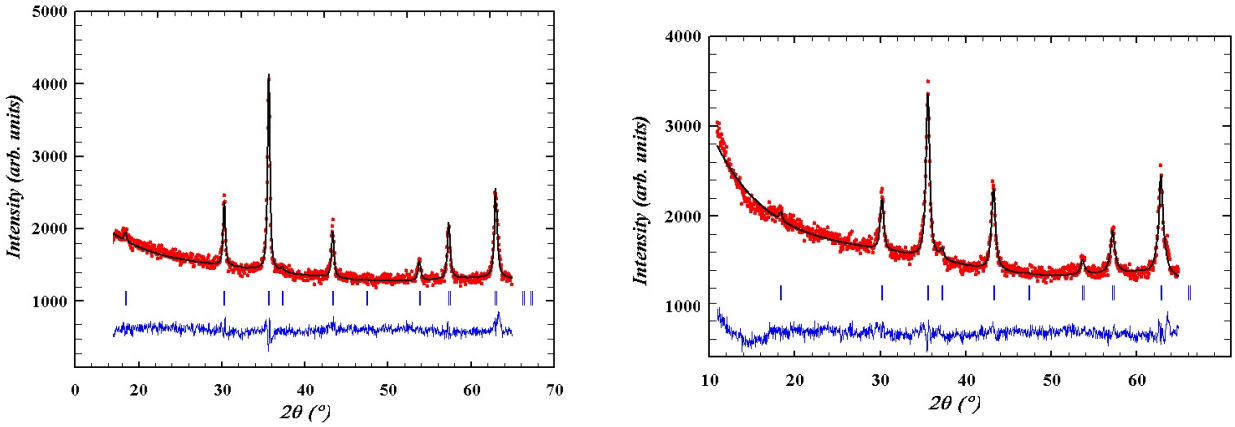


Рис. 2. Дифрактограми складів $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ (а) і $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ (б) (точки) та їх наближення за повно профільним методом Рітвельда (суцільна лінія). Внизу представлений різницевий спектр.

Таблиця 1

Вміст іонів магнію x	Стала гратки a, нм	Рентгенівська густина d_x,г/м^3	Природна густина ρ,г/м^3	Розміри кристалітів D, нм	Молярна маса M, г/моль	Відносна пористість P,%	Активна площа поверхні S, м^2
0,2	0,833	4,64	2,13	16,79	200,7	0,54	167,7
0,4	0,833	4,46	2,42	21,33	194,46	0,46	116,4
0,6	0,835	4,29	1,99	15,04	188,16	0,54	200,4
0,8	0,836	4,16	1,56	14,35	181,85	0,63	268,3

співвідношенні 1:3 в кристалографічному напрямку [110]. Всі інші сполуки складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8.$) виявили приналежність до просторової групи $Fd3m$, оскільки присутність іонів магнію в октапідгратці порушує впорядкованість у розташуванні іонів заліза та літію.

На рис. 2 наведені експериментальні спектри зразків складу $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ (а) і $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ (б) (точки) та їх наближення за повнопрофільним методом Рітвельда (суцільна лінія). Внизу представлений різнецевий спектр. Точність наближення складає

Основні параметри синтезованих систем наведені в таблиці 1.

З таблиці видно, що середній розмір кристалітів синтезованих зразків знаходиться в околі 14 - 21 нм і площа поверхні складає 116 - 268 м^2/г, що вказує на нанокристалічну природу отриманих зразків. Питома площа поверхні синтезованих феритів є сукупність площ видимої поверхні феритових частинок, що припадає на одиницю маси. Розміри кристалітів і питома площа поверхні є обернено пропорційні одна до одної, що видно з таблиці 1. Менші розміри кристалітів дають більшу площу поверхні, що впливає на властивості феритів.

На рис. 3 представлені SEM зображення синтезованих систем..

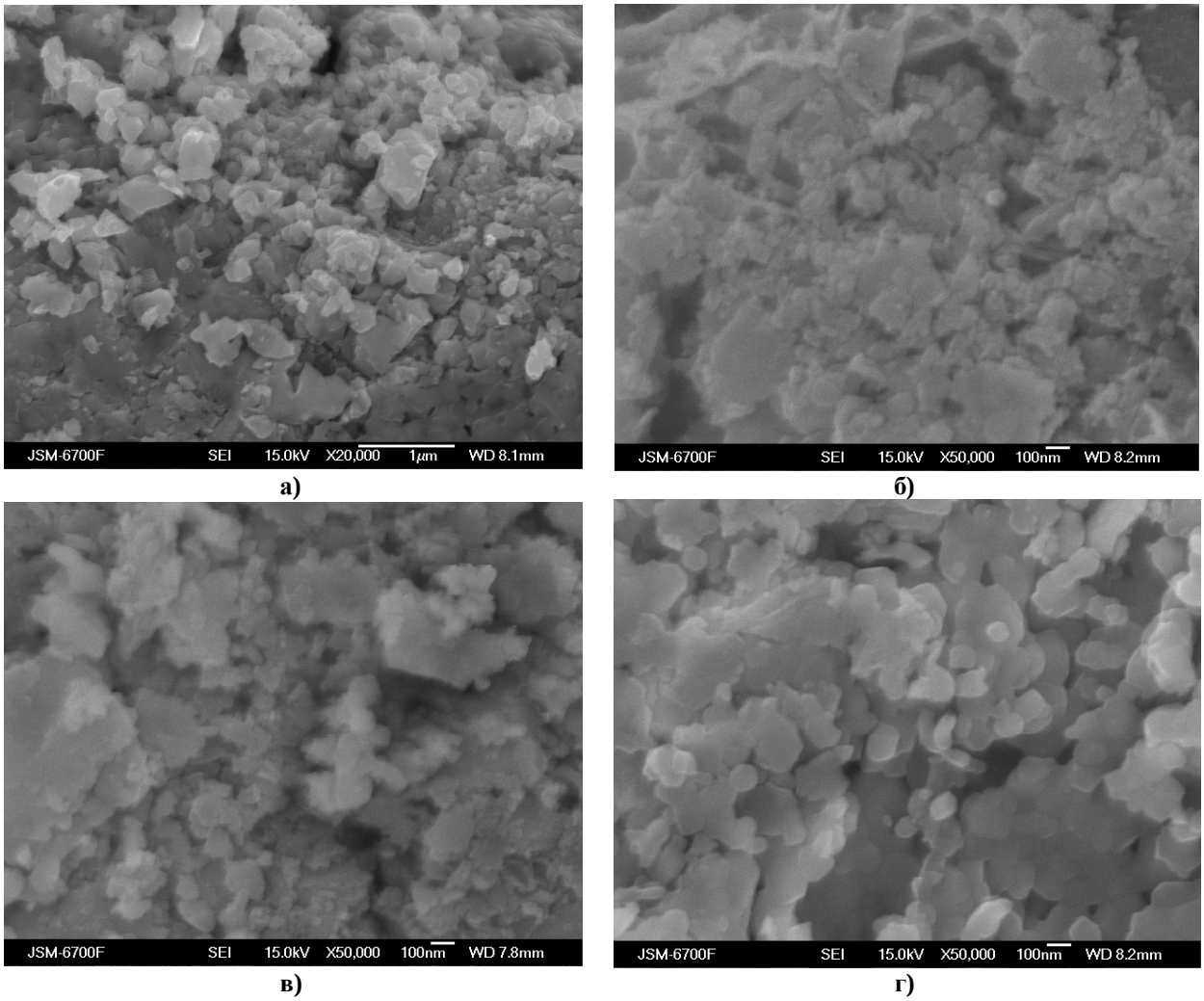


Рис. 3. SEM зображення систем $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ (а), $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.4}O_4$ (б), $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ (в), і $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ (г).

Середній розмір частинок феритів всіх складів, отриманих з *SEM* зображень знаходиться в околі 78 - 87 нм. Можна зауважити, що середній розмір зернин феритів різного складу, отриманих методом *SEM* є більшими, ніж розміри частинок, отриманих методом *XRD* (таблиця 1). Це можна пояснити тим, що кожне зерно є результатом агломерації кількох нанокристалів. Мікрографії показують агломеровану зернисту структуру з кластерами дрібних частинок з'єднаних між собою. Морфологія поверхні повністю однорідна і регулярна і складається з кубічних, близьких до сферичних частинок. Така морфологія зразків демонструє дрібнозернисту природу частинок.

Магнітні вимірювання при кімнатній температурі проводились з використанням ферометра Ф-64. Для магнітних вимірювань феритові зразки виготовлялись у формі кілець з внутрішнім і зовнішнім діаметрами 20 і 10 мм відповідно і висотою 3 мм. і додатково відпалювались при 500 ^{0}C протягом 4 год з швидкістю нагрівання 4 ^{0}C/хв. На кільця намотувалась первинна котушка в кількості 20 витків і вторинна – у кількості 600 Петлі гістерезису для всіх складів $Li-Mg$ феритів наведені на рис. 3 показують залежність значення намагніченості (M) від прикладеного магнітного поля (H).

З петлі гістерезису було отримано різні магнітні параметри: намагніченість насичення M_S (максимальне значення намагніченості), залишкова намагніченість - M_r (намагніченість при нульовому полі), коерцитивність - H_c (значення магнітного поля, необхідного для зменшення намагніченості матеріалу до нуля після намагнічування зразка до насичення)(таблиця). Ці магнітні параметри використовувались для ілюстрації магнітних властивостей синтезованих феритових матеріалів. Виміряні магнітні параметри (M_s, M_r і H_c) для всіх синтезованих зразків в прикладеному магнітному полі (H) наведені в таблиці 2. Виміряні значення виявляють чітку залежність від поведінки петлі гістерезису.

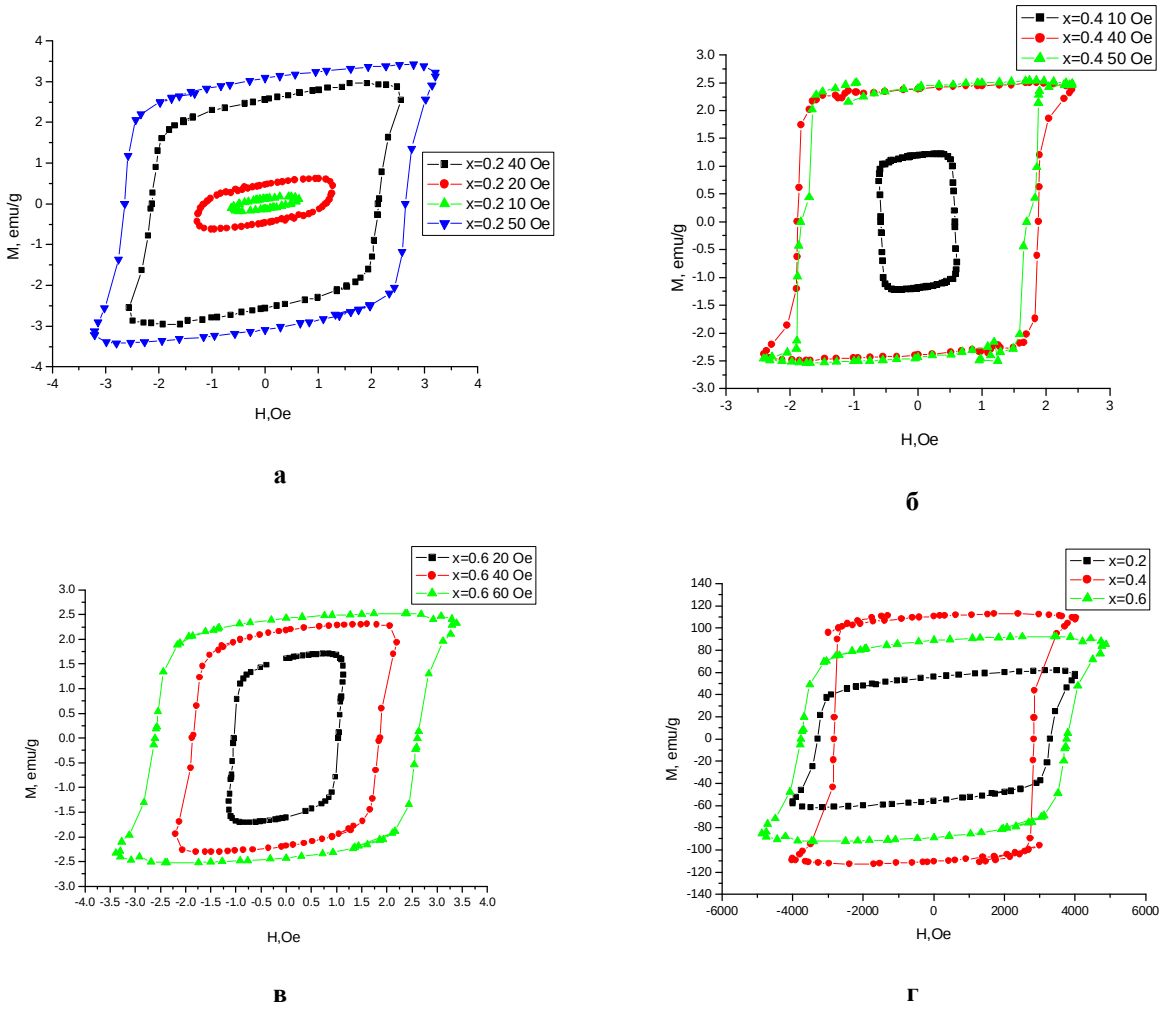


Рис. 4. Петлі гістерезису систем складу $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ (а), $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.4}O_4$ (б), $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ (в). (г) петлі для всіх складів при зовнішньому полі 60 Е.

Таблиця 2

Вміст магнію x	Молярна маса μ	Коерцитивна сила Hc	Початкова магнітна проникність Mr	Намагніченість насичення Ms	Коефіцієнт анізотропії K ·10^3	Ефективний магнітний момент m_{ef}	Ступінь квадратності Mr/Ms
0,2	200,78	3289,7	55,93	61,72	211	2,23	0,91
0,4	194,46	2829,3	110,6	119,8	532	3,93	0,98
0,6	188,16	3763,9	88,94	92,23	362	3,11	0,96

Найвищі магнітні властивості виявив зразок з ступенем заміщення 0,4. Хоча в нашому випадку магнітні іони заліза заміщуються на немагнітні іони магнію, то магнітні властивості повинні були б зменшуватися із заміщенням. Однак результати експерименту показали інакше: спостерігається немонотонна залежність магнітних характеристик від складу. Очевидно такий феномен можна пояснити тим, що у феритах результуючий магнітний момент визначається як результат A-B підґраткової взаємодії. Магнітні моменти тетраедричної і октаедричної підграток в цілому орієнтовані антипаралельно. Тому результуючий магнітний момент буде визначатися як різниця магнітних моментів окта і тетрапідграток. При заміщенні, як показав катіонний розподіл, іони магнію перерозподіляються за підгратками як 8:2 (8 – у тетрапідгратку), так що результуючий баланс магнітих іонів виявився у користь октаедричної підґратки. Зменшення магнітних параметрів у зразку x = 0,6 порівняно з x = 0,4, очевидно пов'язане із загальним зменшенням кількості магнітних іонів.

На рис. 5 наведено зміну діелектричної сталої (e') як функції частоти від 0,01 до 10^5 Гц.

В досліджуваному частотному діапазоні система виявила сильну діелектричну дисперсію (різко падає діелектричної проникність від частоти). Це означає, що при низьких частотах діелектрична проникність є високою, а зі збільшенням частоти її значення спадає і досягає майже сталого значення при частотах > 100 Гц. Із збільшенням температури (рисунок справа) значення діелектричної проникності на низьких частотах зростає і її частотно-залежна

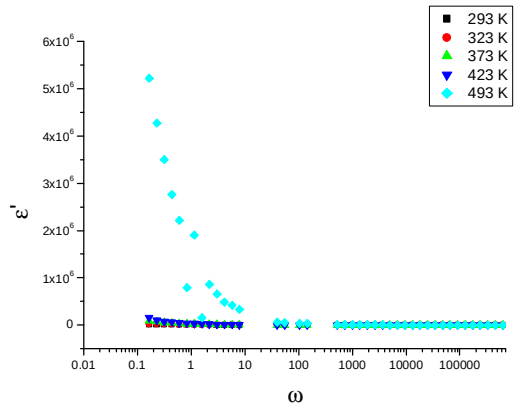


Рис. 5. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності при різних температурах.

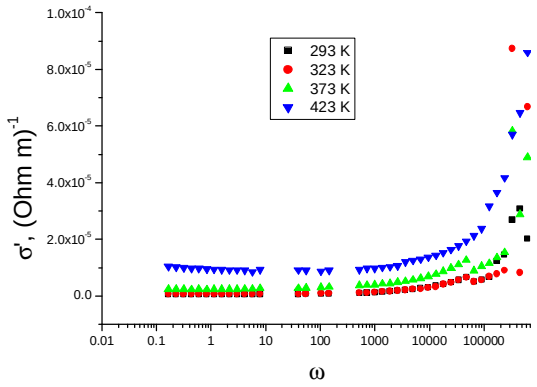


Рис. 6. Дійсна частина провідності як функція частоти.

ділянка зміщується у бік вищих частот. Таку поведінку можна описати на основі наступних міркувань: Діелектрична дисперсія в цілому може бути описана на основі чотирьох фундаментальних поляризаційних механізмів, що існують в матеріалах.

Це є електронна, іоннна, диполярна чи орієнтаційна і міжгранична поляризація. У прикладеному електричному полі зміщення електрона відносно ядра в атомі призводить до електронної поляризації, тоді як збільшення іонної сепарації між позитивними і негативними іонами при іонному типу зв'язку дає іонну поляризацію. Ці дві поляризації зазвичай мають місце при дуже високих частотах в області 1 ГГц – 1 ТераГц. Відповідно, тенденція орієнтації диполів вздовж напрямку поля спричиняє ріст диполярної поляризації, тоді як накопичення зарядів на поверхні електродів чи міжфазних границях в багатофазному матеріалі дає ріст просторового заряду чи міжграничної поляризації. Однак, оскільки частотний діапазон в даному дослідженні обмежується 10^5 Гц і сполуки володіють однорідною дрібнозернистою мікроструктурою з тонкими границями зерен і можливістю співіснування значної кількості міжзеренних границь, вклад в діелектричну поляризацію вносять, головним чином, механізми диполярної і міжграничної поляризації. Збільшення низькочастотної діелектричної сталої спричинено впливом електронного обміну $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$, що виникає у фериті в результаті локального зміщення електронів в напрямку прикладеного електричного поля. Крім цього, оскільки мікроструктура даного матеріалу є неоднорідною, складається з зерен і границь зерен, їх діелектрична поведінка також вносить вклад у міжграничну поляризацію. Ще одним фактором, який впливає на процеси накопичення зарядів на міжзеренних границях, є часткова втрата іонів літію і кисню (горить в процесі синтезу при високих температурах), яка може мати місце в процесі синтезу і наступному відпалі матеріалу. В результаті цього можливе формування літій-кисневих вакансій, які мігрують в бік поверхні зерна і нагромаджуються на міжзеренних границях (ще раз підтверджує що границі зерен є сильно дефектними і вносять основний вклад в поляризацію матеріалу (неоднорідний перерозподіл заряду)) і , таким чином, вносять свій вклад у збільшення низькочастотної поляризації. Отже, сильне зростання діелектричної проникності в області низьких частот зумовлено в основному двома механізмами, а саме дипольно-орієнтаційним, викликаним локальним зміщенням електронів під дією прикладеного поля і міжграничним.

На рис. 6 представлена частотна залежність дійсної частити провідності.

На рисунку зліва видно, що зі збільшенням температури провідність зростає, однак частотний характер залежності в області температур до 473 К практично залишається однаковим (горизонтальними, паралельні один одному). На рис. 7 представлене наближення частотної залежності провідності законом Йончера (фрактально-степеневим законом) $s(w) = s_0 + Aw^s$, в якому s_0 - частотно-незалежне значення провідності (або dc провідність), А – коефіцієнт, що залежить від частоти і темперетури, а показник степеня s характеризує механізм провідності.

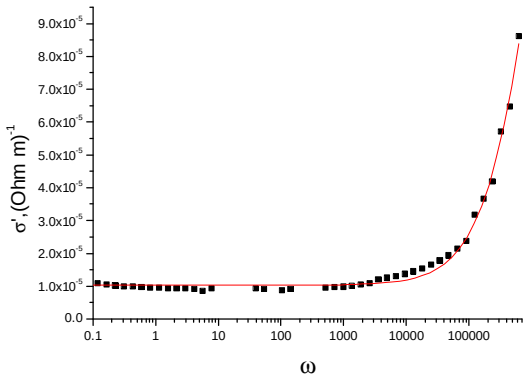


Рис. 7. Частотна залежність провідності за кімнатної температури та її наближення за фрактально - степеневим законом

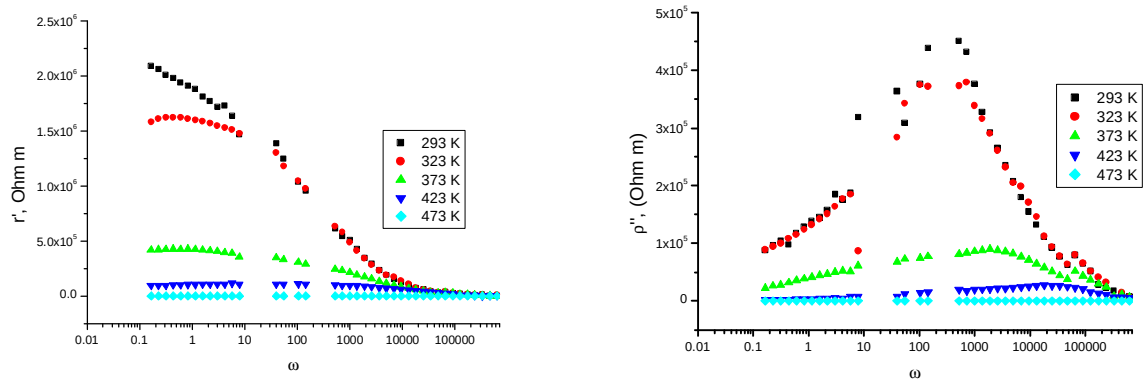


Рис. 8. Частотна залежність дійної (а) та уявної (б) частин питомого опору синтезованих систем.

В області частот $f \le 10^4$ Гц S майже не змінюється з частотою, однак при $f > 10^4$ Гц спостерігається зміна останньої. Провідність немонотонно збільшується із зростанням частоти. Частотну залежність АС провідності можна пояснити на основі теореми Купса [11] згідно якої дану систему можна розглядати як багатошаровий конденсатор, в якому зерна і границі зерен володіють різними властивостями. З даних характеристик випливає, що вище певної частоти ($f \approx 10^4$ Гц) вплив багатошарового конденсатора зростає з частотою, в результаті чого і зростає провідність.

На рис. 8 приведенні частотні залежності дійсної (а) і уявної (б) частини питомого опору (опір провідника одиничної довжини одиничного перерізу).

Цікавою є поведінка уявної частини, яка характеризується наявністю піка. Причому із збільшенням температури інтенсивність піку зменшується, а його положення зміщується в бік вищих частот. Очевидно це пов'язане тим, що основними джерелами опору є дефекти і неоднорідності на границях зерен, які визначають як механізм поляризації, так і механізми провідності. Зменшення величини опору з температурою пояснюється напівпровідниковим характером провідності досліджуваних систем.

Висновки

Методом золь-гель автоспалювання синтезовано однофазну магній-заміщену шпінель просторової групи $Fd3m$. Рентгенівський і SEM аналізи підтвердили нанодисперсні природу синтезованих сполук. Розміри кристалітів складають в середньому 15 – 20 нм, площа активної поверхні – 150 – 200 м^2/г.

Сильна дисперсія діелектричної сталої в області малих частот викликана головним чином, механізми диполярної і міжграничної поляризації. Збільшення низькочастотної діелектричної сталої спричинено впливом електронного обміну $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$, що виникає у фериті в результаті локального зміщення електронів в напрямку прикладеного електричного поля. Крім цього, оскільки мікроструктура даного матеріалу є неоднорідною, складається з зерен і границь зерен.

Найвищі магнітні властивості виявив зразок з ступенем заміщення 0,4. При заміщенні, як показав катіонний розподіл, іони магнію перерозподіляються за підгратками як 8:2 (8 – у тетрапідгратку), так що результуючий баланс магнітих іонів виявився у користь октаедричної підгратки. Зменшення магнітних параметрів у зразку x=0,6 порівняно з x = 0,4, очевидно пов'язане із загальним зменшенням кількості магнітних іонів.

Остафійчук Б.К. – професор, член-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Кайкан Л.С. – науковий співробітник інституту металофізики НАН України ім. В. Г. Курдюмова, кандидат фізико-математичних наук;
Кайкан Ю.С. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Семко Т.О. - аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] M. Raghasudha, D. Ravinder, P. Veerasomaiah, J.Magn.Magn.Mater. 355, 210 (2014).
[2] A.K.M. Akther Hussain, M. Seki, T. Kawai, H. Tabala, J.Appl.Phys.96(2004)1273–1275.
[3] M.A.Ei Hiti, A.I. Ei Shora, S.M. Hammad, Mater.Sci.Technol. 13, 625 (1997).
[4] B.K. Kuanr, J. Magn. Magn. Mater. 163,164 (1996).
[5] S.C. Watawe, B.D. Sarwade, S.S. Bellad, B.D. Sutar, B.K. Chougule, J. Magn. Magn. Mater. 214(1–2), 55 (2000).

[6] Mathew George, Swapnw S. Nair, Asha Mary John, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, J. Phys. D: Appl.Phys. 39, 900 (2006).
[7] M.U. Rana, T. Abbas, Mater. Lett. 57, 925 (2002).
[8] Qi Chen, A.J. Rondinone, B.C. Chakoumakos, Z.J. Zhang, J. Magn. Magn. Ma- ter.194, 1 (1999).
[9] M.E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, J. Mater. Process. Technol. 143, 470 (2003).
[10] T. Sasaki, S. Ohara, T. Naka, J. Vejpravova, V. Sechovsky, M. Umetsu, S. Takami, B. Jeyadevan, T. Adschiri, J. Supercrit. Fluids 53, 92 (2010).
[11] E.J. Choi, Y. Ahn, S. Kim, D.H. An, K.U. Kang, B. G.Lee, K.S. Baek, H.N. Oak, J. Magn. Magn. Mater. 262, L198 (2003).
[12] A. Pradeep, C. Thangasamy, G. Chandrasekaran, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 15, 769 (2004).
[13] B.P. Jacob, S. Thankachan, S. Xavier, E.M. Mohammed, J. Alloy. Compd. 541, 29 (2012).
[14] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan, J. Magn. Magn. Mater. 208, 13 (2000).
[15] K.V. Manukyan, Y.S. Chen, S. Rouvimov, Peng Li, Xiang Li, Sining Dong, Xinyu Liu, J.K. Furdyna, Alexei Orlov, G.H. Bernstein, W. Porod, S. Roslyakov, A.S. Mukasyan, J. Phys. Chem. C118(29), 16264 (2014).
[16] S.A. Saafan, S.T. Assar, B.M. Moharram, M.K. ElNimr, J. Magn. Magn. Mater. 322, 628 (2010).
[17] Mamata Maisnam, Sumitra Phanjoubam, Solid State Commun. 152, 320 (2012).
[18] Б.К. Остафійчук, Л.С. Кайкан, Ю.С. Кайкан, А.Б. Грубяк, М.О. Николюк, Фізика і хімія твердого тіла 17(1), 70 (2016).
[19] I. Soibam, S. Phanjoubam, C. Prakash, J. Alloy. Compd. 475, 328 (2009).
[20] I.H. Gul, A.Z. Abbasi, F. Amin, M. Anis-ur Rehman, A. Maqsood, J. Magn. Magn. Mater. 311, 494 (2007).
[21] M.A. Gabal, Mater. Res. Bull. 45, 589 (2010).
[22] R.C. Kambale, K.M. Song, Y.S. Koo, N. Hur, J. Appl. Phys. 110, 053910 (2011).

B.K. Ostafiychuk, L.S. Kaykan, Y.S. Kaykan, A.B. Hrubyak, M.O. Nykoliuk

Effect of pH of the Reaction Medium on the Structure and Properties of Spinel-Type Ferrite Nanopowder

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: julia.kaykan@ukr.net

In this work by using sol-gel auto-combustion synthesis was synthesized single-phase magnesium-substituted lithium ferrite at different pH reaction medium. The synthesized materials were investigated by X-ray and Mossbauer methods. It was shown that the pH of the reaction medium plays a crucial role in the formation of the microstructure and properties of synthesized systems.

Nanosize particle of magnesium-substituted lithium ferrites $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ $(0.0 < x < 1.0)$ were synthesized using sol-gel autocombusting method. Structural characteristics of the samples were received by using X-ray diffraction (XRD) and SEM (emission electron spectroscopy) analysis.

XRD research confirmed that single phase spinel structure with crystallite size in the vicinity of 15 – 30 nm were formed. *M-H* loop was recorded using ferometra F-64. For all compositions were received hysteresis settings at room temperature and 50 Hz.

Hysteresis loop of the samples showed a clear saturation at appositional field 60 ± E and by nature is very symmetrical.

Dielectric parameters such as dielectric constant (e') resistivity (r' and r'') and samples conductivity (s) investigated as a function of the frequency range from 0.01 Hz to 100 kHz in the temperature range 293 – 493 K using the impedance spectrometer.

Dielectric constant of samples revealed normal dielectric dependent on frequency, which says that the dispersion is a consequence of the grain Maxwell-Wagner-type boundaries polarization and electron hopping between ions Fe^{2+} and Fe^{3+}.

Keywords: spinel, ferrite, combustion synthesis, microstructure.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 111-116
DOI: 10.15330/pcss.18.1.111-116

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 111-116

УДК 544.77.023.5:544.18

ISSN 1729-4428

О.В. Філоненко, В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк

Порожниста сферична молекула діоксиду силіцію $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$: теоретичні розрахунки ІЧ-спектру

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: filonenko_ov@ukr.net

Методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP і базисним набором 6-31G(d, p) в гармонічному наближенні розраховано інфрачервоний спектр порожнистої сферичної молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ та виконано віднесення частот у відповідністю з формою коливань. Показано, що теоретично розрахований спектр молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ узгоджується із експериментальним спектром наносфер, а тому молекулу $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ та її вищі гомологи можна використовувати при квантовохімічних розрахунках властивостей синтезованих порожнистих наносфер ($d \approx 290$ нм).

Ключові слова: порожнисті сферичні молекули діоксиду силіцію, ІЧ-спектроскопія, метод функціоналу густини.

Стаття поступила до редакції 20.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

В останні роки значно зріс інтерес до дослідження матеріалів складених із порожнистих наносфер, зумовлений їх можливим потенційним використанням як контейнерів для доставки ліків, носіїв каталізаторів, а також мікрореакторів [1-3]. Серед цих матеріалів, порожнисті наносфери кремнезему привертають особливу увагу внаслідок їх низької вартості, унікальних механічних властивостей, високої термічної стабільності, розвиненої поверхні, пористості, хорошої біосумісності та нетоксичності. Розробка нових методів синтезу таких нано- та мікроструктур SiO_2 і дослідження їх будови на сьогоднішній день є актуальними задачами.

Порожнисті наносфери діоксиду силіцію отримують, в більшості випадків, використовуючи темплатні методи синтезу, в основі яких лежить осадження сферичних наночастинок (рис. 1, а) на поверхні твердих речовин, що задають певну форму й розмір нанопродукту, при цьому роль геометричного темплату відіграють молекули органічних речовин, краплі аерозолю чи емульсій сферичної форми. Сферичні наночастинки SiO_2 отримують, зазвичай, золь-гель методом по реакції гідролізу тетраетоксисилану (ТЕОС) в водно-спиртовому середовищі в присутності гідрооксиду амонію, так званим методом Штобера–Фінка–Бона. Гідроліз ТЕОС включає дві основні стадії: власне гідроліз ТЕОС до утворення силікатної кислоти з подальшою поліконденсацією її мономерів до діоксиду силіцію. По закінченню реакції органічний темплат видаляється хімічною чи термічною обробкою, після чого залишаються неорганічні тонкі порожнисті наносфери, стінки яких складені із діоксиду силіцію [4].

Більшість робіт щодо порожнистих кремнеземних наносфер сфокусовані на методах їх одержання та експериментальному дослідженні їх властивостей, в той час як теоретичних розробок відносно структури та спектроскопічних характеристик в літературі наявно дуже мало. Встановлення взаємозв'язків між молекулярною структурою та фізико-хімічними властивостями матеріалів є однією з найбільш важливих напрямків в матеріалознавстві, адже знання на атомному рівні структури є передумовою для створення матеріалів із заданими властивостями.

На сьогодні відомо, що протягом перших годин золь-гель синтезу в результаті гідролізу ТЕОС утворюються мономери силікатної кислоти з подальшою їх полімеризацією та формуванням зародків діаметром ~ 2 нм. Зародки кристалізації мають сферичну форму, оскільки утворені внаслідок конденсації розгалужені полімерні ланцюги полісилоксанів згортаються в сферичні частинки

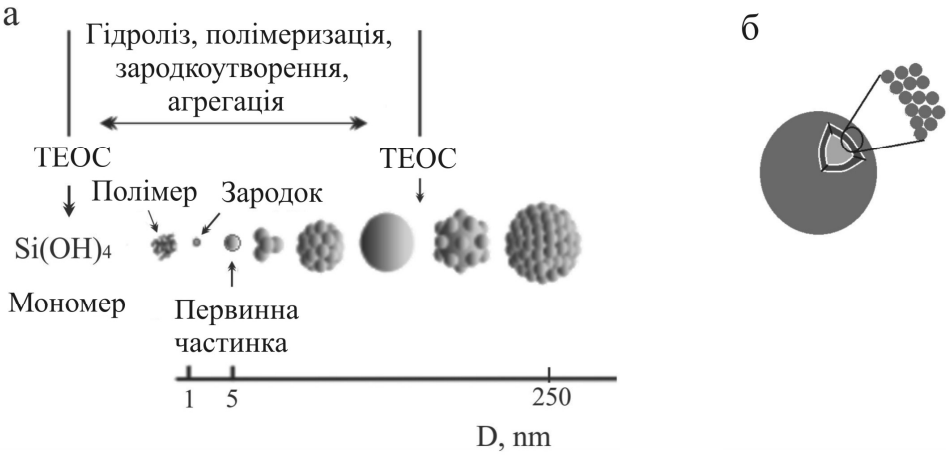


Рис. 1. а) – схема формування колоїдних мікрочастинок SiO_2 [5]; б) – схематична структура порожнистих наносфер кремнезему [1].

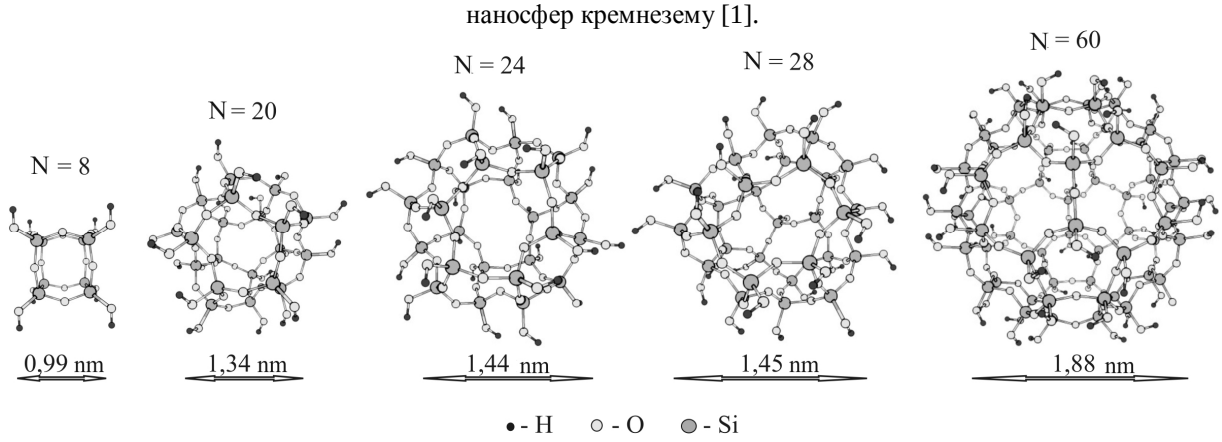


Рис. 2. Рівноважна просторова структура порожнистих сферичних молекул діоксиду силіцію $(SiO_2)_N(H_2O)_{N/2}$.

кремнезему, що обумовлено мінімізацією поверхневої енергії. В залежності від умов синтезу розміри зародків можуть досягати 10 - 15 нм внаслідок приєднання до них мономерів силікатної кислоти (рис. 1, б). Так формуються первинні наночастинки SiO_2. При досягненні критичного розміру (характерного для конкретних умов синтезу) первинні частинки починають агрегуватися, формуючи частинку більшого розміру [5]. Структура зародків (маленьких частинок діаметром ~ 1 - 2 нм), утворених при полімеризації мономерів силікатної кислоти, нез'ясована. Існування силоксанових структур типу $(RSiO_{1,5})_n$, (R = H, CH_3; n = 8, 10, 12…) [6] так званих олігомерних сілсесквіоксанів не виключає можливості утворення сферичних пустотілих молекул полісилоксанів при поліконденсації силікатної кислоти. Так, в роботі [7] теоретично обґрунтовано можливість утворення порожнистих сферичних молекул силікатних кислот $(SiO_2)_N(H_2O)_{N/2}$ (N = 8, 20, 24, 28, 36, 60) (рис. 2) як інтермедіатів при гідротермальному та золь-гель синтезі кремнеземних матеріалів.

В даній роботі розраховано ІЧ-спектри молекул $(SiO_2)_N(H_2O)_{N/2}$ на прикладі їх найменших за розміром представників з N = 8 та 20. Порівняння експериментально одержаних ІЧ-спектрів порожнистих наносфер кремнезему, наявних в літературі [8], з теоретично розрахованими коливальними спектрами коміркоподібних молекул діоксиду силіцію може надати докази їх існування як зародків кристалізації при синтезі сферичних молекул діоксиду силіцію вцілому, та порожнистих наносфер SiO_2 зокрема.

Окрім цього, оскільки реальна структура порожнистих сфер діоксиду силіцію досить складна, необхідно підібрати ефективну модель для дослідження властивостей таких систем квантовохімічними розрахунками для відтворення із задовільною точністю експериментальних величин.

I. Моделі та методи розрахунку

1.1. Структура молекул $(SiO_2)_N(H_2O)_{N/2}$.

Будівельними блоками пустотілих молекул $(SiO_2)_N(H_2O)_{N/2}$ каркасної структури, як і у випадку кристалічних та аморфних модифікацій кремнезему, є силіцій-кисневі тетраедри (рис. 2). Каркас молекул – поліедр, у вершинах якого розміщені атоми силіцію, до кожного з яких приєднана гідроксильна група. Атоми кисню силоксанових зв'язків займають середнє положення Si···Si відстаней.

1.2. Методи розрахунку.

Частоти та форми коливань молекул $(SiO_2)_8(H_2O)_4$ та $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ знаходились як

власні значення та власні вектори мас-зваженого гесіану відповідно, отриманого в наближенні DFT/B3LYP/6-31G (d, p) в рамках пакету програми US GAMESS [9]. Був задіяний коефіцієнт масштабування теоретично обчислених частот, який зазвичай використовується при розрахунках в гармонічному наближенні частот нормальних коливань наведеним вище методом, величина якого дорівнює 0,96 [10]. Візуалізацію теоретично обчислених частот нормальних коливань ІЧ-спектрів проведено з допомогою програми ChemCraft [11]. Для побудови спектрів з отриманих частот передбачалося, що піки мають лоренцеве розширення з повною шириною на половині висоти – 60 $см^{-1}$.

II. Результати та їх обговорення

Метод ІЧ-спектроскопії широко застосовують для дослідження систем на основі діоксиду силіцію. Наявність характеристичних смуг для різних силіцій-кисневих груп дозволяє провести їх ідентифікацію. Так, для тривимірних структур поглинання обумовлене антисиметричним коливаннями атомів Si–O–Si фрагментів, спостерігається в області частот 980 - 1200 $см^{-1}$: у кристобаліту 1104 - 1204 $см^{-1}$, у кварцу 980 - 1200 $см^{-1}$, у кварцового скла 1085 - 1150 $см^{-1}$, у коесіту 1040 - 1225 $см^{-1}$ [12, 13].

Для двовимірних структур, наприклад, кремнеземних плівок, коливанням атомів Si–O зв'язків відповідає смуга при1008 - 1195 [14, 15].

Характерними в ІЧ-спектрах одновимірних порожнистих нанодротів кремнезему з внутрішнім діаметром 10 нм, товщиною стінки 10 - 15 нм та довжиною до 150 нм є смуги, які відповідають валентним антисиметричним коливанням атомів Si–O–Si з максимумом при 1077 $см^{-1}$, валентним коливанням Si–OH при 800 $см^{-1}$ та деформаційним коливанням атомів в триатомному угрупуванні Si–O–Si при 470 $см^{-1}$ [16].

Для олігомерних силсесквіоксанів $(RSiO_{1,5})_n$, силіцій-кисневий каркас яких є октамерною замкнутою коміркою (n = 8), валентні антисиметричні коливання атомів Si–O–Si дають смугу поглинання з максимумом при 1140 $см^{-1}$, у випадку, коли R=H та 1117 $см^{-1}$ при R=CH_3. Максимум смуги поглинання, що відповідає деформаційним коливанням атомів Si–O–Si комірки, не залежно від природи і розміру замісника R, знаходиться при 465 $см^{-1}$ [17]. Для $(HSiO_{1,5})_n$ (n = 10), адсорбованого на поверхні Si(100)-2×1, валентні асиметричні коливання атомів Si–O–Si проявляються при 1180 $см^{-1}$ [18]. В ІЧ-спектрах силоксанів, в структурі яких є відкриті октамерні комірки, та східчастих силсесквіоксанів антисиметричні валентні коливання атомів Si–O–Si в $(Si–O)_4$ кільцях відповідають 1050 - 1085 $см^{-1}$ [13, 19, 20].

В роботах [21–23] було показано, що діапазон ІЧ-спектру цеолітів та циклосилікатів 500 - 800 $см^{-1}$ відносять до коливань кремній-кисневих кілець. Така смуга отримала назву кільцевої. Із збільшенням n в $(SiO)_n$ кільцях кільцева смуга зміщується в бік меншого хвильового числа, а саме області спектру 700 - 720, 650 та 600 - 630 $см^{-1}$ відносять до коливань три-, чотири та шестичленних кілець відповідно. Коливанням п'ятичленних кілець в цеолітах структурної групи 5–1 (містять ланцюжки п'ятичленних кілець) відповідає смуга в області 520 - 560 $см^{-1}$ [24, 25].

У природі існують кристалічні модифікації кремнезему мінерал природного походження меланофлогіт брутто-формули $46 \cdot SiO_2 \cdot 6M^{14} \cdot 2M^{12}$ ($M^{14} = CO_2$, N_2; $M^{12} = CH_4, N_2$) [26] та штучно синтезований ZSM-39 (додекасил-3С) брутто-формули $136 \cdot SiO_2 \cdot 16M^{12} \cdot 8M^{16}$ ($M^{12} = N_2$, CH_4; $M^{16} = N(CH_3)_3$, CO_2) [27] із поліедричними пустотами, каркаси яких тотожні каркасам силікатних кислот $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$, $(SiO_2)_{24}(H_2O)_{12}$. Дані сполуки належать до родини пентасилів – цеолітів. Їх будова, поряд і з іншими структурними елементами, формується і п'ятичленними кільцями, наявність яких встановлена за допомогою ІЧ-спектроскопії. Так, характеристичними для меланфлогіту є смуги при 1118 та 795 $см^{-1}$, що відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням атомів зв'язків в містку Si–O–Si п'ятичленних кілець. Для ZSM-39 відповідні смуги знаходяться при 1090 і 790 $см^{-1}$ [25]. Смуга поглинання в спектрах і меланофлогіту і ZSM-39 близько 550 $см^{-1}$ відсутня, оскільки п'ятичленні кільця об'єднані з утворенням поліедричних пустот, а не ланцюгів.

В роботі [8] поєднанням золь-гель та Штобера методів в присутності цетилтриметиламоній броміду, використовуючи ТЕОС як прекурсор кремнезему, синтезовано порожнисті наносфери кремнезему із товщиною стінки ~110 нм та внутрішнім діаметром ~ 290 нм. Як темплат обрано сфери вуглецю діаметром 300 нм, які на кінцевому етапі видалялись прожарюванням при 550 °C впродовж 5 год. В ІЧ-спектрах отриманих порожнистих багатостінних наносфер кремнезему характерна наявність декількох смуг поглинання, а саме 470, 796, 964 та 1093 $см^{-1}$, які відповідають деформаційним коливанням атомів в триатомному фрагменті Si–O–Si, валентним симетричниим коливанням атомів силоксанових зв'язків, деформаційним коливанням атомів валентного кута Si–O–H, та асиметричним валентним коливанням атомів фрагменту Si–O–Si відповідно (рис. 3, а). Окрім цього в спектрі наявна смуга при 1626 $см^{-1}$, яка відповідає деформаційним коливанням атомів H–O–H, вказуючи на присутність вільної чи адсорбованої води. Смуги в області 3300 - 3500 $см^{-1}$ відносять до валентних коливань атомів O–H зв'язків молекулярно адсорбованої води, що утворює водневий зв'язок із силанольною групою поверхні наночастинки.

Порожниста сферичнам молекула $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$, ІЧ-спектр якої отриманий в роботі, складається із 90 атомів. Каркас її комірки утворений лише п'ятичленними кільцями та має структуру, подібну до структури молекули фулерену C_{20} (а саме атоми кремнію, як і вуглецю, лежать у вершинах додекаедра). Вона характеризується 264 нормальними модами коливань. Отримані частоти

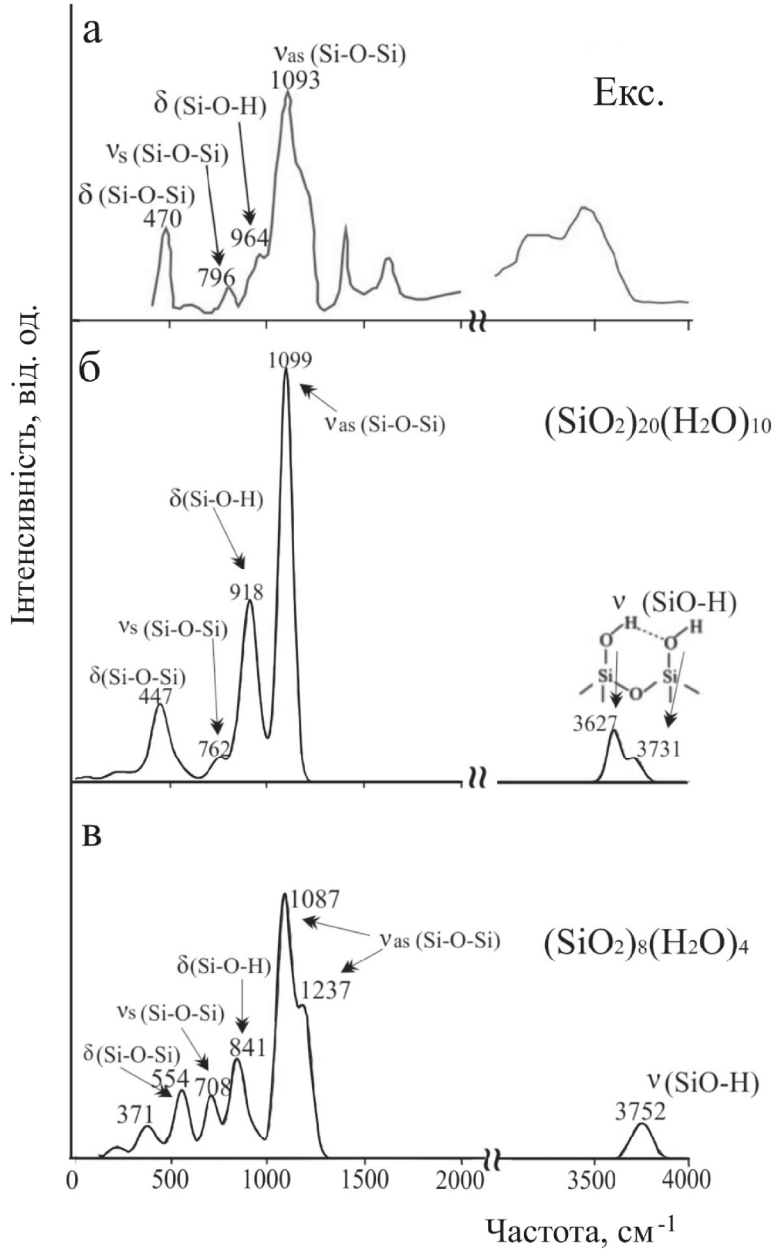


Рис. 3. Експериментальний (а) ІЧ-спектр порожнистих наносфер діоксиду силіцію [8]; розрахований (б) ІЧ-спектр молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ та розрахований (в) ІЧ-спектр молекули $(SiO_2)_8(H_2O)_4$.

найбільш інтенсивних нормальних коливань молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ наведено в таблиці. Для зручності порівняння із експериментальними спектрами, була використана програма ChemCraft, кожна лінія апроксимована лоренцевими функціями. Отриманий спектр наведено на рис. 3.

Теоретично розрахований коливальний спектр молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ (рис. 3б) містить інтенсивну смугу із піком в області 1099 $см^{-1}$, що відповідає асиметричним валентним коливанням атомів Si–O–Si зв'язків, та смугу невеликої інтенсивності при 762 $см^{-1}$, яка відноситься до симетричних коливань цих зв'язків. Вищенаведені частоти коливань молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ добре узгоджуються із експериментально отриманими частотами для меланофлогіту та ZSM-39 [14], що свідчить про можливу наявність порожнистої сферичної молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ у розчині. Такі молекули можна також розглядати як вторинні будівельні одиниці при синтезі вищезгаданих пентасилів.

Крім цього, в ІЧ-спектрі молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ наявна широка смуга поглинання в області від 3600 до 3800 $см^{-1}$ з піками при 3627 та 3731 $см^{-1}$, обумовленими валентними коливаннями атомів O–H зв'язків силанольної групи, атом водню якої задіяний у водневому зв'язку із атомом кисню сусідньої силанольної групи, та валентними коливаннями атомів O–H зв'язків вільної силанольної групи відповідно. Для молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ ці частоти дещо зміщені в бік більших значень хвильового числа, порівняно із відповідними значеннями для водневозв'язаних силанольних груп поверхні

Таблиця

Розраховані частоти ($см^{-1}$) та інтенсивності (відн. од.) коливань в ІЧ-спектрі молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$

Частота	Інтенсивність	Форма коливань	Структурні фрагменти
3762 3720	2.8 2.9	ν SiO–H	Ізольована силанольна група
3648	5.7	ν SiO–H	Силанольна група з одним водневим зв'язком
3628 3602	7.7 6.0	ν SiO–H	Силанольна група з одним та двома водневими зв'язками
1106 1094 1092	43.1 45.4 48.0	ν_{as}(Si–O–Si) + δ(Si–O–H)	
921 918	32.7 43.7	δ(Si–O–H) + ν(Si–O)	Всі силанольні групи
838 769	5. 2 5. 9	ν_s(Si–O–Si) + δ(Si–O–H)	коливання п'ятичленних кілець
446	8.2	δ(Si–O–Si)	Дихаюча мода кремній-кисневого каркасу
440	8.1	Крутильні коливання OH груми навколо Si–OH + δ(Si–O–Si)	

кремнезему (ν_1 = 3510 та ν_2 = 3715) [28]. В області 918 $см^{-1}$ знаходиться смуга поглинання, віднесена до деформаційних коливань силанольної групи, частота яких неістотно відрізняється від частоти деформаційних коливань Si–O–H групи (964 $см^{-1}$), характерної для ІЧ-спектра порожнистих багатостінних наносфер діоксиду кремнію великого діаметра, поверхня яких, як вважають автори [27], вкрита гідроксильними групами. В розрахованому спектрі відсутні смуги в області 3300 - 3500 та 1626 $см^{-1}$, оскільки розрахунок проводили для ізольованої молекули, а дані смуги вказують на присутність вільної чи адсорбованої молекули води в зразках синтезованих порожнистих наносфер.

Із наведених вище даних видно, що теоретично розрахований спектр молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ узгоджується із експериментальним спектром порожнистих наносфер. На нашу думку, молекулу $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ та її гомологи можна використовувати як моделі при дослідженні властивостей синтезованих порожнистих наносфер, які мають великий науковий та практичний інтерес [1-3], в першу чергу, як можливі контейнери для довготривалого зберігання та адресної доставки лікарських речовин.

В роботах [29, 30] для дослідження властивостей нанорозмірного кремнезему як модель застовують октамерну комірку $(SiO_2)_8(H_2O)_4$. З розрахованих спектрів молекул $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ та $(SiO_2)_8(H_2O)_4$ (рис. 3б, в) видно, що більш точно експериментальний спектр порожнистих наносфер SiO_2 відтворює коміркоподібна молекула з N = 20. В її спектрі наявні смуги всіх основних частот коливань, які проявляються в експериментальному спектрі. В спектрі молекули $(SiO_2)_8(H_2O)_4$ відсутнє розщеплення смуги, обумовленої валентними коливаннями атомів O–H зв'язків силанольних груп (область 3600 – 3800 $см^{-1}$), що зумовлено еквівалентністю всіх силанольних груп в структурі октамерної комірки. В структурі порожнистої сферичної молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ наявні як ізольовані, так і водневозв'язані силанольні групи, як це має місце і для поверхні наночастинок SiO_2. Це ще раз підтверджує доцільність використання сферичних коміркоподібних молекул як моделей для дослідження властивостей порожнистих наносфер SiO_2.

Висновки

Виконані розрахунки частот, форм та інтенсивностей нормальних коливань атомів молекули $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ показали досить добре узгодження із експериментальним спектром порожнистих наносфер діоксиду силіцію. Тому, на нашу думку, молекула $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ та її гомологи є придатними моделями для дослідження властивостей синтезованих порожнистих наносфер, які становлять великий науковий та практичний інтерес, в першу чергу, як можливі контейнери для довготривалого зберігання та адресної доставки лікарських речовин.

Філоненко О.В. – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник;
Лобанов В.В. – професор, доктор хімічних наук, завідувач лабораторії квантової хімії та хімічної фізики наносистем;
А.Г. Гребенюк – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

[1] Y. Liu, X. Chen, J.H. Xin, J.Mater Sci. 41(16), 5399 (2006).
[2] Y. Le, M. Pu, J.-F. Chen, Materials Research Bulletin 41(9), 1714 (2006).
[3] Y. Le, M. Pu, J.-F. Chen, Journal of Non-Crystalline Solids 353(2), 164 (2007).
[4] N.M. Gorsd, L.R. Pizzio, M.N. Blanco, Procedia Materials Science 8, 567 (2015).
[5] V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, E.A. Kudrenko, G.A. Emelchenko, Nanotechnology 22(27), 275718 (2011).
[6] W.-D. Cheng, K.-H. Xiang, R. Pandey, J. Phys. Chem. B. 104(29), 6737 (2000).
[7] O. Filonenko, V. Lobanov, Chemistry, Physics, Technology of Surface 4(3), 260 (2013).
[8] X. Guo, X. Liu, B. Xu, T. Dou, Colloids and Surfaces A. 345(1-3), 141 (2009).
[9] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery, J. Comput. Chem. 14(11), 1347 (1993).
[10] A.P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem. 100(41), 16502 (1996).
[11] G.A. Zhurko, http://www.chemcraftprog.com.
[12] Y. Liang, C.R. Miranda, S. Scandolo, J. Chem. Phys. 125(19), 194524 (2006).
[13] M.Sitarz, W. Jastrzebski, P. Jelenr, E. Długonr, M. Gaweda, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 132, 884 (2014).
[14] P. Innocenzi, Journal of Non-Crystalline Solids 316(2,3), 309 (2003).
[15] M. Heyde, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Chemical Physics Letters 550, 1 (2012).
[16] G. Fu, A. He, Y. Jin, Q. Cheng, J. Song, BioResources 7(2), 2319 (2012).
[17] E.S. Park, H.W. Ro, C.V. Nguyen, R.L. Jaffe, D.Y. Yoon, Chem. Mater. 20(4), 1548 (2008).
[18] J.N. Greeley, M.M. Banaszak Holl, Inorg. Chem. 37(23), 6014 (1998).
[19] N. Hu, Y. Rao, S. Sun, L. Hou, P. Wu, S. Fan, B. Ye, Applied Spectroscopy 70(8), 1328 (2016).
[20] A. Kolezynrski, W. Jastrzebski, W. Szczypka, A. Kowalewska, M. Nowacka, M. Sitarz, Journal of Molecular Structure 1044, 314 (2013).
[21] M. Sitarz, M. Handke, and W. Mozgawa, Spectrochimica Acta A 56(9), 1819 (2000).
[22] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, Spectrochimica Acta Part A 55(14), 2831 (1999).
[23] M. Kryl, W. Mozgawa, W. Jastrzebski, K. Barczyk, Microporous and Mesoporous Materials 156, 181 (2012).
[24] M. Krol, W. Mozgawa, W. Jastrzebski, J Porous Mater 23(1), 1 (2016).
[25] J.C. Jansen, F.G. Gaag, H. Bekkum, Zeolites. 4(4), 369 (1984).
[26] H. Gies, Zeitschrift fur Kristallographie. 164, 247 (1983).
[27] H. Gies, Zeitschrift fur Kristallographie. 167, 73 (1984).
[28] B.C. Bunker, D.M. Haaland, T.A. Michalske, W. L. Smith, Surf. Sci. 222(1), 95 (1989).
[29] I. Roggero, B. Civalleri, P. Ugliengo, Chem. Phys. Lett. 341(5), 625 (2001).
[30] J. Sauer, J.-R. Hill, Chem. Phys. Lett. 218(4), 333 (1994).

O. Filonenko, V. Lobanov, A. Grebenyuk

The Hollow Spherical Silica Molecule $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$: Theoretical Calculations of the IR spectrum

A.A. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences, 17, General Naumov Str, Kyiv 03164, Ukraine. E-mail: filonenko_ov@ukr.net

The IR spectrum of hollow spherical molecule $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ have been calculated within harmonic approximation using density functional theory method (exchange-correlation functional B3LYP and basis set 6-31G (d, p)) and an assignment have been made of the frequencies to the forms of vibrations. It has been shown that the theoretically calculated spectrum of molecule $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ is consistent with the experimental spectra of nanospheres, so the molecule $(SiO_2)_{20}(H_2O)_{10}$ and its higher homologues can be used in quantum-chemical calculations of the properties of synthesized hollow nanospheres (d ≈ 290 nm).

***Keywords*:** hollow spherical silica molecule; IR-spectroscopy; density functional theory.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 117-121
DOI: 10.15330/pcss.18.1.117-121

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 117-121

УДК 542.61: 546.47/49'24

ISSN 1729-4428

Є.Є. Гвоздієвський[1], Р.О. Денисюк[1], В.М. Томашик[2], З.Ф. Томашик[2]

Травлення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ водними розчинами HNO_3 – HI – гліцерин

[1]*Житомирський державний університет імені Івана Франка, вул. Велика Бердичівська, 40, м. Житомир, Україна, 10008, e-mail: zu@zu.edu.ua*
[2]*Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, пр-т Науки, 41, м. Київ, Україна, 03028, e-mail: gvozd@zu.edu.ua*

Досліджено процеси хімічного розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ (x = 0,04 та 0,1) і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в водних розчинах HNO_3 – HI – гліцерин. Визначено залежності швидкості травлення вказаних матеріалів від концентрації окисника та органічного розчинника і кінетичні особливості процесу. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими хіміко-динамічного полірування поверхні монокристалів досліджуваних напівпровідникових матеріалів.

Ключові слова: напівпровідник, тверді розчини, монокристал, травник, поверхня, хімічне травлення, хіміко-динамічне полірування.

Стаття поступила до редакції 13.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Кадмій телурид і тверді розчини на його основі представлять інтерес з точки зору практичного застосування для створення детекторів радіаційного та *X*-випромінювання, ІЧ приладів, сонячних елементів тощо. Так, тверді розчини $Zn_xCd_{1-x}Te$ використовують для виготовлення лазерів у видимій частині спектра, а $Cd_xHg_{1-x}Te$ − для інфрачервоних фотоприймачів далекого і середнього ІЧ-діапазону. Характеристики напівпровідникових приладів та їх стабільна робота залежать від технологічних особливостей виготовлення робочих елементів, що у великій мірі пов'язано з властивостями поверхонь підкладок CdTe та твердих розчинів на їх основі. Наявність на поверхнях підкладок дислокацій, забруднень, мікротріщин, преципітатів призводить до утворення структурних дефектів в епітаксійних шарах, причому їх густина, як правило, вища, ніж в самих підкладках. При створенні контактів *метал-напівпровідник*, властивості поверхні суттєво впливають на якість роботи приладу [1].

Однак, незважаючи на досить широке практичне використання цих напівпровідникових матеріалів та виготовлення на їх основі приладів, існують певні технологічні проблеми при виборі оптимального складу поліруючих травильних композицій для хіміко-механічного (ХМП) і хіміко-динамічного полірування (ХДП), а також визначення технологічних режимів для успішного здійснення вказаних операцій.

В роботі [1] встановлено, що при використанні HI в складі травника відбувається сповільнення швидкості розчинення та покращення якості полірованої поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів на його основі порівняно з травильними композиціями, до складу яких входять HBr та HCl. Крім того відмічається, що йодвиділяючі травники набагато екологічно та технологічно безпечніші в порівняні з хлор- та бромвиділяючими.

У роботі [2] досліджено фізико-хімічну взаємодію монокристалів CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,04 < x < 0,5$) з травильними композиціями I_2–HI і показано, що всі досліджені суміші (3 - 15 мас.% I_2 в HI) мають поліруючі властивості. Виявлено, що із збільшенням вмісту мангану в складі досліджуваних твердих розчинів збільшується швидкість їх травлення в сумішах I_2–HI.

Авторами [3] показано, що швидкість травлення CdTe і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ зростає із збільшенням концентрації йоду в йодидній кислоті. При використанні більш концентрованих розчинів (6 - 15 мас. % I_2 в HI) швидкість травлення зростає до 13 мкм/хв, а поверхня вказаних матеріалів стає полірованою.

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічної

взаємодії монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ з йодвиділяючими водними розчинами HNO_3 – HI – гліцерин, встановлення кінетичних закономірностей процесу розчинення, визначення концентраційних меж травильних композицій за їх дією на поверхню напівпровідника, розробка і оптимізація складів ефективних поліруючих травників та режимів їх ефективного застосування.

I. Експериментальна частина

Для досліджень використовували монокристалічні зразки CdTe *n*-типу провідності, вирощені методом Бріджмена, а також твердих розчинів $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Площа пластин становила приблизно 0,5 $см^2$, а їх товщина – 1,5 - 2,0 мм.

Процес полірування проводили за допомогою установки для ХДП, що дозволяє реалізувати процес розчинення у відтворюваних гідродинамічних умовах. Одночасно розчиняли 3-4 зразки. Лімітуючі стадії процесу розчинення матеріалів визначали із

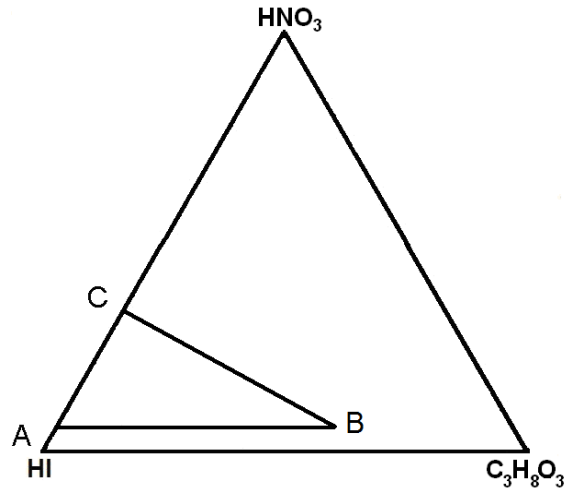


Рис. 1. Досліджуваний концентраційний інтервал розчинів HNO_3 – HI – $C_3H_8O_3$ при об'ємному співвідношенні HNO_3 : HI : 20%-ний гліцерин у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 5 : 95 : 0; **B** – 5 : 35 : 40; **C** – 25 : 75 : 0.

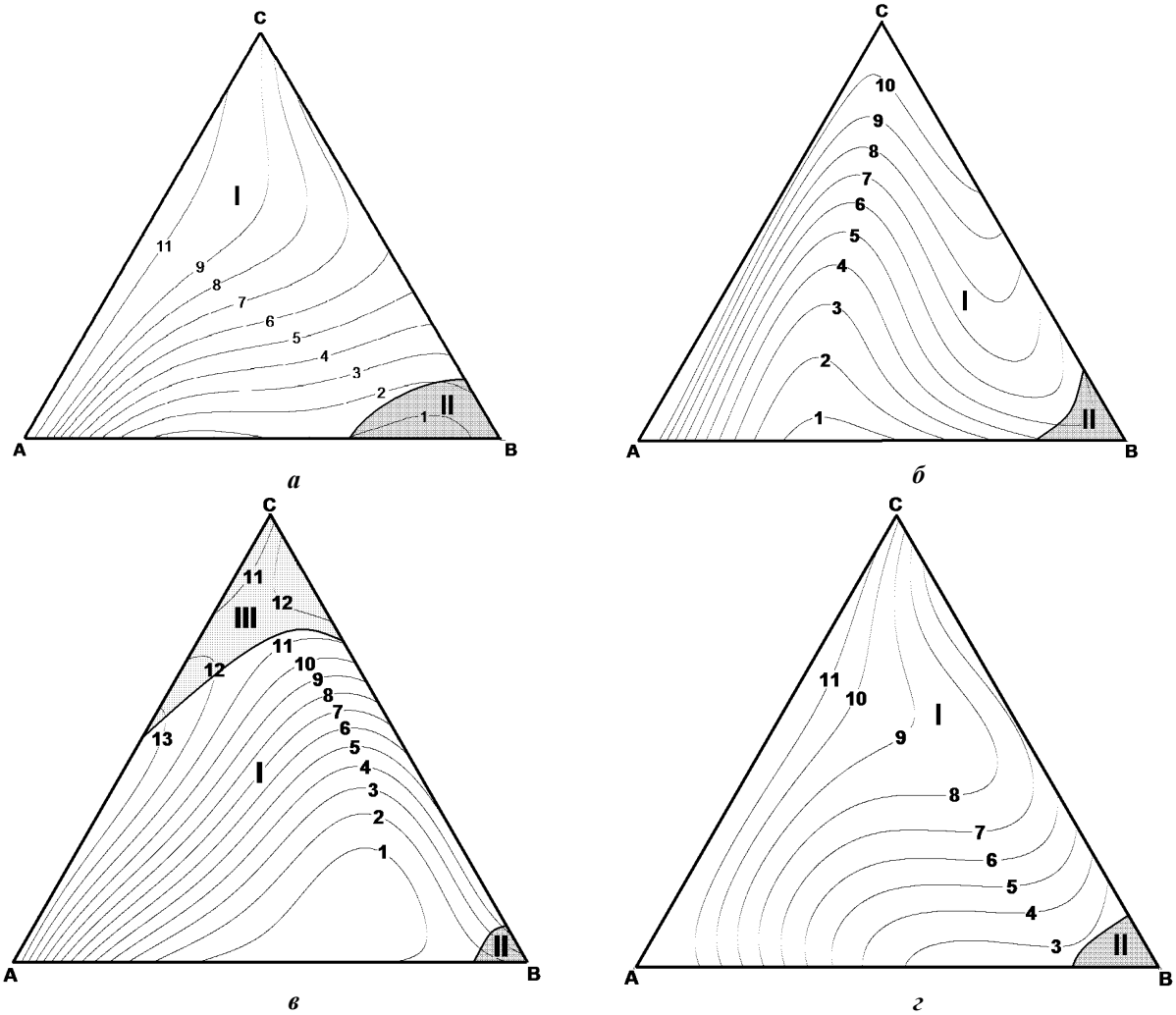


Рис. 2. Концентраційні залежності швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe (***а***), $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ (**б**), $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (**в**) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (**г**) (T = 297 K, γ = 82 $хв^{-1}$) при об'ємному співвідношенні HNO_3 : HI : $C_3H_8O_3$ у вершинах **A, B, C**: **A** – 5 : 95 : 0; **B** – 5 : 55 : 40; **C** – 25 : 75 : 0 (I –поліруючі, II – селективні, III – неполіруючі розчини).

залежностей швидкості травлення від температури (T = 283 - 303 К) та швидкості обертання диску (γ = 22 - 122 хв$^{-1}$).

Для приготування травильних композицій використовували 70 %-ну HNO_3 (ос.ч), 57 %-ну HI (х.ч.) і 20 %-ний водний розчин гліцерину (х.ч.). При виконанні експерименту важливим є порядок змішування компонентів травника та температурний режим приготування травильної суміші. Реактиви змішували у посудині, що була занурено в холодну воду з льодом для охолодження. Спочатку в колбу наливали HI та добавляли водний розчин гліцерину ($C_3H_8O_3$), а потім повільно по краплинах додавали окисника (HNO_3). Дана операція здійснювалась при постійному охолодженні для сповільнення реакції окиснення і перешкоджання втрати продуктів реакції (насамперед, різкому виділенню NO та I_2).

Травильні суміші після приготування витримували 60 хв для встановлення хімічної рівноваги взаємодії компонентів травника:

$$\mathbf{HNO_3 + 3HI = NOI + I_2 + 2H_2O}$$

$$\mathbf{2NOI = I_2 + 2NO}$$

Швидкість розчинення (мкм/хв) визначали за зміною товщини зразка до і після травлення при використанні годинникового індикатора 1МИГП із точністю ± 0,5 мкм. Для вивчення мікрорельєфу і структури поверхні пластин після травлення використовували універсальний контрольний мікроскоп ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25× до 1600× та механічний контактний метод визначення шорсткості поверхні за допомогою профілографа ДЕКТАК 3030 AUTO II.

II. Обговорення результатів

Для вивчення процесу хімічного розчинення та оптимізації поліруючих травників для ХДП обрано досліджуваний інтервал складів розчинів, який обмежено трикутником **ABC** при об'ємному співвідношенні компонентів HNO_3 – HI – $C_3H_8O_3$ у вершинах **A, B, C** відповідно: **A** – 5 : 95 : 0; **B** – 5 : 55 : 40; **C** – 25 : 75 : 0 **(**рис. 1**)**.

Концентраційна залежність "*склад травника – швидкість травлення*" в інтервалі **ABC,** побудована з використанням методу математичного планування експерименту на симплексі [4] за даними експериментальних досліджень (рис. 2.). Максимальні значення швидкості травлення (до 13 мкм/хв) спостерігаються в сумішах з найбільшим вмістом HI – біля вершини **A** концентраційного трикутника, а мінімальні (1 - 3 мкм/хв) – у розчинах із максимальним вмістом гліцерину. Область I концентраційного трикутника є найбільшою і характеризується розчинами з високою поліруючою здатністю для всіх досліджуваних матеріалів. Селективне травлення поверхні напівпровідникових матеріалів помітне у невеликому інтервалі розчинів (вершина B, область II), а неполіруючі розчини формуються в області III лише для $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$. Ізолінії розчинення CdTe та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ подібні, що свідчить про однотипність механізму розчинення цих твердих розчинів.

Таблиця 1

Склади поліруючих травників HNO_3 – HI – гліцерин для ХДП (T = 298 ± 0,5 K, γ = 82 хв$^{-1}$)

Напівпровідник	Склади травників HNO_3 : HI : $(C_3H_5(OH)_3)$, (об. %)	Швидкість ХДП, мкм/хв.
CdTe	(5-25) : (65-95) : (0-30)	2-9
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(5-25) : (60-95) : (0-35)	1-10
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(5-18) : (60-95) : (0-35)	1-13
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(5-25) : (60-95) : (0-35)	3-11

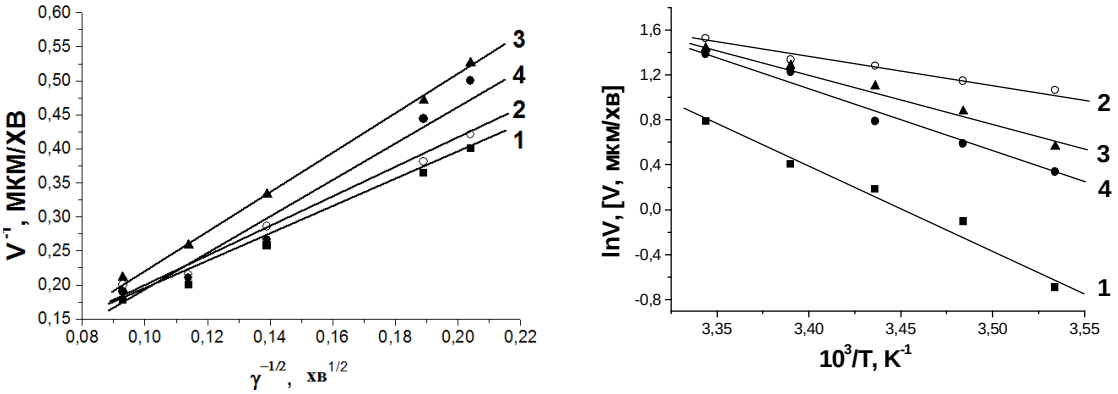


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення CdTe (**1**), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (**2**), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (**3**) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (**4**) від швидкостей обертання диску (T = 293 K) (***а***) та температури (γ = 80 хв$^{-1}$) (***б***) в розчині (в об. %.) 10 HNO_3 + 75 HI + 15 $C_3H_8O_3$.

Таблиця 2

Уявна енергія активації процесу розчинення CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в розчині (в об. %.) 10 HNO_3 + 75 HI + 15 $C_3H_8O_3$

Напівпровідник	CdTe	$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$
E_a,кДж/моль	61,0	19,4	37,9	47,9

Як видно з рис. 2, при збільшені об'ємної частки гліцерину в складі травильної композиції спостерігається зменшення швидкості травлення для всіх досліджуваних напівпровідникових матеріалів. При цьому кадмій телурид має дещо нижчі швидкості травлення, ніж тверді розчини на його основі, а найвищі швидкості розчинення характерні для твердого розчину $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Для полірування досліджуваних напівпровідників можуть бути використані розчини системи HNO_3 – HI – $C_3H_8O_3$ зі складами, що представлені в табл. 1, в яких швидкість полірування становить 1 - 13 мкм/хв.

З метою встановлення механізму процесу полірування даних напівпровідників в розчинах HNO_3 – HI – $C_3H_8O_3$ визначали залежність швидкості полірування від температури та швидкості перемішування травника. На рис. 3, а представлено залежності швидкості розчинення CdTe, $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ від швидкості обертання диску в поліруючому розчині з вмістом (в об.%): 10 HNO_3 + 75 HI + 15 $C_3H_8O_3$ при 293 ± 0,5 К. З наведеного рисунку видно, що прямі залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску відтинають відрізки на осі ординат: це свідчить, що процес розчинення носить змішаний характер.

За результатами досліджень температурної залежності швидкості розчинення, побудованої в координатах $ln\ v \sim /T$, (рис. 3, б) розраховані значення уявної енергії активації (E_a) (табл. 2).

Оскільки при значеннях $E_a < 40$ кДж/моль процес лімітується дифузійними стадіями, а при $E_a > 40$ кДж/моль – кінетичними, можна зробити висновок, що в цьому розчині процес травлення CdTe та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ обмежується кінетичним механізмом, а розчинення $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ і $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ відбувається за змішаним механізмом з переважанням дифузійних процесів.

Оптимізовано процес ХДП поверхні вказаних напівпровідників йодвиділяючими травниками HNO_3 – HI – $C_3H_8O_3$. Встановлено, що для отримання якісної полірованої поверхні CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ методом ХДП можна використовувати розчини системи HNO_3 – HI – $C_3H_8O_3$ з вмістом компонентів (в об. %): (5-25) HNO_3 : (60-95) HI : (0 - 35) $C_3H_8O_3$, а процес проводити в інтервалі температур 295 - 298 К при швидкості обертання диску 82 $хв^{-1}$.

Для успішного здійснення процесу полірування напівпровідників велике значення має міжопераційна відмивка поверхні, зокрема і після ХДП. При цьому слід враховувати не тільки природу самих напівпровідникових матеріалів, але також і складових травильної суміші та можливість утворення небажаних нерозчинних продуктів взаємодії з промивними розчинами або водою, що можуть осідати на полірованій поверхні. Необхідно застосовувати такі методики, щоб якомога швидше нейтралізувати активні компоненти травника, добре змити всі його залишки і при цьому не зіпсувати дзеркального блиску пластини. Нами розроблено процес ефективної відмивки полірованих поверхонь після ХДП досліджуваних напівпровідників розчинами системи HNO_3 – HI – $C_3H_8O_3$. Протравлені напівпровідникові зразки необхідно дуже швидко вилучати із травильного розчину і негайно промивати спочатку у 0,2 М водному розчині натрій тіосульфату впродовж 5 сек для повного видалення з поверхні непрореагованого йоду:

$$\mathbf{2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI}$$

Після цього рекомендується їх промивати послідовно розчином натрій тіосульфату та деіонізованою водою за схемою:

$$\mathbf{0,2\ M\ Na_2S_2O_3}(5\ сек) \rightarrow \mathbf{H_2O}\ (2\ хв) \rightarrow$$
$$\rightarrow \mathbf{H_2O}\ (2\ хв) \rightarrow \mathbf{H_2O}(2\ хв)$$

По завершені процесу промивки пластини необхідно просушувати потоком сухого повітря тривалістю ≈ 6 хв. При необхідності тривалого зберігання зразків з метою недопущення окиснення полірованої поверхні напівпровідників киснем повітря після обробки рекомендовано зберігати дані матеріали в ізопропанолі або ДМФА. Необхідно зауважити, що при зберіганні йодвиділяючих травильних сумішей понад 7 діб їх полірувальні властивості дещо погіршуються. Вірогідно, це пов'язано з тим, що йод поступово випадає з розчину в осад.

За даними мікроструктурного аналізу поверхня кристалів після ХДП розробленими і оптимізованими травниками має характерний для полірованої вигляд, а її шорсткість за даними профілографічних досліджень не перевищує допустимих для напівпровідникових матеріалів значень. Це дозволяє використовувати їх для фінішного полірування і отримувати полірані поверхні вказаних матеріалів із значеннями шорсткості в межах $R_z \leq 0,05$ мкм.

Висновки

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено хімічну взаємодію поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ з йодвиділяючими травниками HNO_3–HI–$C_3H_8O_3$. Побудовано діаграми "*склад травника – швидкість травлення*" для цих

напівпровідникових матеріалів із застосуванням математичного планування експерименту, встановлено межі поліруючих, селективних і неполіруючих розчинів, досліджено кінетичні закономірності хімічного травлення цих матеріалів від температури та перемішування розчинів. Показано, що додавання в'язкого компоненту – гліцерину – в склад травильних композицій призводить до формування поліруючих травників із швидкостями травлення 1 - 13 мкм/хв. Оптимізовано склади поліруючих розчинів $HNO_3 – HI – C_3H_8O_3$, розроблено методику ХДП поверхні напівпровідників, процес ефективної відмивки полірованої поверхні після травлення та її тривалого зберігання.

Гвоздієвський Є. Є. - асистент кафедри хімії;
Денисюк Р.О.- доцент, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії;
Томашик В.М. - професор, доктор хімічних наук, вчений секретар;
Томашик З.Ф. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

[1] Є.О. Білевич, Формування полірованої поверхні монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі в травильних композиціях HNO_3–HHal–комплексоутворювач для приладів електронної техніки. Дис. ... канд. техн. Наук (Київ, 2002).
[2] Р.О. Денисюк, З.Ф. Томашик, О.С. Чернюк, В.М. Томашик, І.І. Гнатів, Фізика і хімія твердого тіла 10(1), 134 (2009).
[3] Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, Є.Є. Гвоздієвський, Вопросы химии и химической технологии 2(106), 51 (2016).
[4] Ф.С. Новик, Р.С.Минц, Ю.С. Малков, Заводская лаборатория 53(7), 840 (1967).

E.E. Hvozdiyevskyi[1], R.O.Denysyuk[1], V.M.Tomashyk[2], Z.F.Tomashyk[2]

Chemical Polishig of CdTe and Solid Solution $ZnxCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ by the HNO_3 – HI – Glycerin Acid Aqueous Solutions

[1]*Ivan Franko Zhytomyr State University;*
[2]*V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine*

The chemical dissolution of the CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}$ solid solutions single crystals in the HNO_3 – HI – glycerin aqueous solutions has been investigated. The etching rate dependences of the mentioned above materials versus the iodine and organic content in the compositions and the kinetic peculiarities of the chemical dissolution have been determined. It was established that the dissolution rate of the semiconductor solid solutions in the HNO_3 – HI – glycerin etchant compositions decreases with the increasing of oxidizer and glycerin. Using experimental data, the compositions of polishing solutions and the conditions of chemical-dynamic polishing of the CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ surfaces have been optimized.

Keywords: semiconductor, solid solutions, single crystal, etchant, surface, chemical etching, polishing.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 122-128
DOI: 10.15330/pcss.18.1.122-128

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 122-128

УДК 539.213.27

ISSN 1729-4428

Л.М. Бойчишин, М.-О.М. Даниляк, Б.Я. Котур, Т.М. Міка[1]

Кінетичні особливості нанокристалізації аморфних сплавів $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, легованих рідкісноземельними металами

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна, lboichyshyn@yahoo.com
[1]Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського 36, 03142 Київ, Україна, mikat@ukr.net

Методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) вивчено термічну стабільність і кристалізацію аморфних металевих сплавів (АМС) $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy). Методом рентгенівської дифракції (XRD) встановлено, що вихідні АМС є аморфними. Легування базового АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ рідкоземельним металом (RE) спричинило збільшення температури їх нанокристалізації на ~ 110 К та енергії активації кристалізації на ~ 330 кДж/моль. Показник Аврамі для $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ становить 1,86 при 703 К, для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ – 1,17 при 813 К, для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ – 1,36 при 808 К, для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ – 1,76 при 808 К і 1,92 для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ при 808 К. Для досліджених АМС характерним є двовимірний механізм росту кристалічних фаз, зумовлений дифузією атомів зі зменшенням швидкості нуклеації фаз.

Ключові слова: аморфні металеві сплави; кристалізація; кінетичні моделі; енергія активації.

Стаття поступила до редакції 24.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Унаслідок відсутності кристалічної структури, аморфні металеві сплави (АМС) володіють високою міцністю та еластичністю, відмінною корозійною тривкістю та зносостійкістю [1]. Аморфні та нанокристалічні сплави на основі заліза, отримані методом спінінгування розплаву, широко використовують як м'які магнітні матеріали [2, 3]. АМС також використовують як прекурсори наноструктурованих матеріалів. Використовуючи відповідну термічну обробку при температурі, близькій до температури кристалізації, можна отримати мікроструктуру АМС з нанозернами заліза, вбудованими в аморфну матрицю [4].

Можна контролювати утворення нанокристалітів в АМС певного хімічного складу змінюючи температуру і час відпалу АМС. Таким чином, можна забезпечити відносно високу швидкість нуклеації кристалічної фази (фаз) і невелику швидкість росту наноструктур. Відомо, що кінетика кристалізації (нанокристалізації) залежить від хімічного складу сплаву [2, 4]. Наприклад, додавання перехідного металу (Nb, Zr, Hf і т.д.) до зразка стабілізує аморфну фазу і пригнічує ріст зерен у процесі їх кристалізації. Перехідні елементи у складі зразка мають також визначальний вплив на магнітні властивості аморфних і нанокристалізованих сплавів на основі заліза [5, 6].

На даний час проведено велику кількість досліджень термічної стабільності та кінетики кристалізації аморфних сплавів на основі заліза, які містять рідкісноземельні елементи. Наприклад, у роботі [7] досліджено термічну стабільність та кристалізацію АМС $(Fe_{0.75-x}Dy_xB_{0.2}Si_{0.05})_{96}Nb_4$ (x = 0 - 0,07). Термічну стабільність АМС $(Fe_{0.75-x}Dy_xB_{0.2}Si_{0.05})_{96}Nb_4$ та енергію активації процесу нанокристалізації збільшували шляхом додавання невеликої кількості Dy (x = 0-0,07). Проте, додаючи більшу кількість Dy, можна обмежити кристалізацію α-Fe і змінити первинну кристалічну фазу з $Fe_{23}B_6$ на фази $DyFe_{11}Si$ і $DyFe_3$.

Досліджено також вплив складу сплаву на процес кристалізації АМС $Fe_{75-x}Nb_{10}B_{15+x}$ [8]. На першому етапі кристалізації сплавів $Fe_{65}Nb_{10}B_{25}$ і $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$ отримують $Fe_{23}B_6$, тоді як для сплаву $Fe_{75}Nb_{10}B_{15}$ першою кристалічною фазою є α-Fe. Крім того, для сплаву $Fe_{75}Nb_{10}B_{15}$ процес відбувається у два етапи без отримання значної кількості $Fe_{23}B_6$. Ці явища гальмують осадження наступної фази Fe_3B до більш високих температур у сплаві $Fe_{75}Nb_{10}B_{15}$. В двох інших сплавах $Fe_{65}Nb_{10}B_{25}$ і $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$, цей вплив

зберігається, але виражений слабше.

Механізми кристалізації можна кількісно оцінити

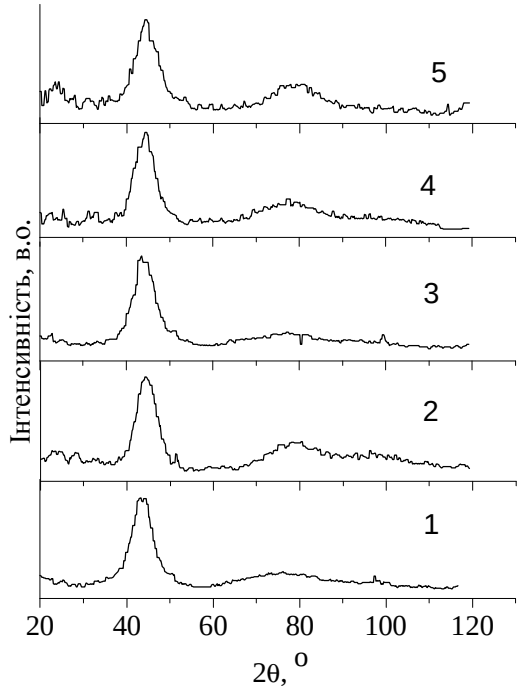


Рис. 1. Дифрактограми вихідних АМС: 1 - $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, 2 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, 3 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, 4 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, 5 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$.

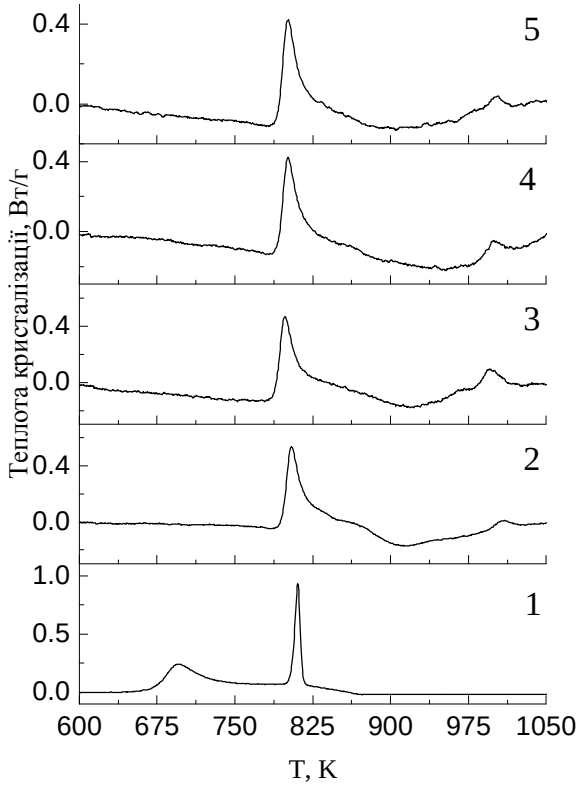


Рис. 2. ДСК-криві для сплавів Fe-Nb-B-RE з різними рідкоземельними легуючими добавками: 1 - $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, 2 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, 3 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, 4 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, 5 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (швидкість нагріву 10 К/хв).

використовуючи кінетичні моделі (Кіссінджера, Озави і Матусіта) та метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Крім того, за допомогою зазначених моделей можна визначити енергії активації кристалізації, експоненти Аврамі та механізми росту [9]. Метод Кіссінджера широко використовується для визначення енергії активації реакції, коли температура піків не може бути точно визначена через накладання теплових ефектів. З іншого боку, показник Аврамі і механізми росту можна визначити за допомогою моделі Матусіти. Наприклад, кристалізація магнітних АМС, таких як $(Fe_{50}Co_{50})_{73.5}Ag_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, $Fe_{83}B_{17}$, і $Fe_{75}Si_9B_{16}$ проходить у дві стадії, а механізм росту контролюється дифузією [6].

У нашому попередньому дослідженні [10] було показано, що кристалізація АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb та Dy) проходить у дві стадії. Легування рідкісноземельним елементом викликає уповільнення процесів дифузії і веде до підвищення температури первинної кристалізації на ~ 110 К у порівнянні з базовим сплавом $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ і прискорює нуклеацію наноструктур α-Fe і $Fe_{23}B_6$ із середнім розміром кристалітів 15 – 19 нм.

У даній роботі ми досліджували кінетику кристалізації та вплив легуючих компонентів RE (RE = Y, Gd, Tb, Dy) на зародження кристалічних фаз в АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$. Також сплав $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ досліджено в якості базового (еталонного).

I. Матеріали та методи дослідження

Аморфні металеві сплави: $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ у вигляді стрічок з товщиною і шириною 20 – 25 мкм і 3 мм, відповідно, були отримані методом спінінгування розплаву в атмосфері гелію на масивному мідному барабані, що обертався зі швидкістю ~ 30 м/с. Розплав отримували з чистих Fe і B та бінарних сполук $REFe_2$ (RE = Y, Gd, Tb, та Dy) і $NbFe_2$. Чистота (мас. %) вихідних компонентів була наступною: Fe – 99,99, B – 99,96, Y – 99,96, Gd – 99,96, Tb – 99,96 та Dy – 99,96.

Кристалізацію отриманих сплавів досліджували, методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) за допомогою калориметра NETZSCH DSC 404. Зразки нагрівали до 1050 К з різною сталою швидкістю нагріву (β) 5, 10, 20 і 40 К/хв. Дифракційні картини вихідних АМС отримано на рентгенівському дифрактометрі X'Pert Philips PW 3040/60 на CuKα-випромінюванні і лічильником X'Cellerator.

II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 представлені дифрактограми вихідних сплавів, які вказують на присутність широких дифракційних піків. На дифрактограмах не виявлено піків, які відповідають кристалічним фазам, що підтверджує аморфну структуру вихідних зразків.

АМС були досліджені методом ДСК при

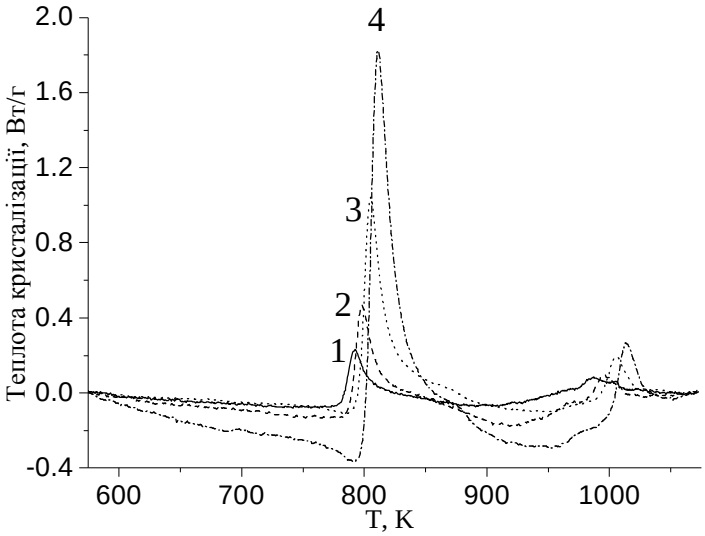


Рис. 3. ДСК-криві для АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ при чотирьох різних швидкостях нагріву: 1 – 5 К/хв.; 2 – 10 К/хв.; 3 – 20 К/хв.; 4 – 40 К/хв.

Таблиця 1

Значення температур першого (T_{X1}, К) і другого (T_{X2},К) етапів кристалізації при чотирьох різних швидкостях нагріву (β, К/хв) зразків

Сплав	T_{X1}				T_{X2}			
	β							
	5	10	20	40	5	10	20	40
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	684	696	708	719	802	811	821	830
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	798	804	811	818	995	1008	1016	1023
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	793	798	806	811	986	995	1006	1013
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	795	801	808	815	1000	1000	1008	1016
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	794	801	808	814	991	1000	1007	1017

швидкостях нагріву 5, 10, 20 і 40 К/хв. На рис. 2 показані ДСК-криві для досліджених сплавів. Два піки, які спостерігаються на всіх термограмах, засвідчують дві стадії (X_1 і X_2) процесу кристалізації сплавів. ДСК-криві АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ при чотирьох різних швидкостях нагріву представлені на рис. 3. З рисунка видно, що температури піків (T_{X1}, T_{X2}) зростають зі збільшенням швидкості нагріву, що свідчить про залежність кристалізації аморфної фази від швидкості дифузії атомів, яка змінюється зі зміною швидкості нагріву. У таблиці 1 показані зміни в першому (T_{X1}) і другому (T_{X2}) піках кристалізації при збільшенні швидкості нагріву для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$. Температури кристалізації T_{X1} і T_{X2} значно зростають унаслідок легування RE вихідного сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$. Із табл. 1 видно, що температури піків кристалізації для АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ є вищими у порівнянні з іншими сплавами.

Для визначення енергії активації E_a, першої стадії кристалізації сплавів, використані метод Кіссінджера і модель Озави. Відповідно до моделі Кіссінджера (рівняння (1)):

$$\ln\frac{T^2}{b} = \frac{E_a}{T_X R} + A \qquad ,(1)$$

де β – швидкість нагріву, E_a – енергія активації, R – газова стала, T_X температура піку і A – стала, графік залежності $\ln(T_X^2/\beta)$ від $1000/T_X$ є прямою лінією нахил якої дорівнює – E_a/R [11]. Криві Кіссінджера для досліджених АМС представлені на рис. 4.

Енергія активації для першої стадії кристалізації для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ дорівнює 232, 567, 581, 561, 543 кДж/моль, відповідно.

Для розрахунку енергії активації для першого піку кристалізації сплавів була також використана модель Озави (рівняння (2)):

$$\ln b = -\frac{E_a}{RT_X} + B, \qquad (2)$$

де B – стала для досліджуваних сплавів. У цій моделі, залежність $\ln\beta$ від $1/T_X$ також є прямою лінією, нахил якої дорівнює – E_a/R [12].

Криві в координатах $\ln\beta$ від $1000/T_X$ для досліджених сплавів для процесу нанокристалізації наведені на рис. 5. Енергія активації виділення нанокристалічних фаз для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$,

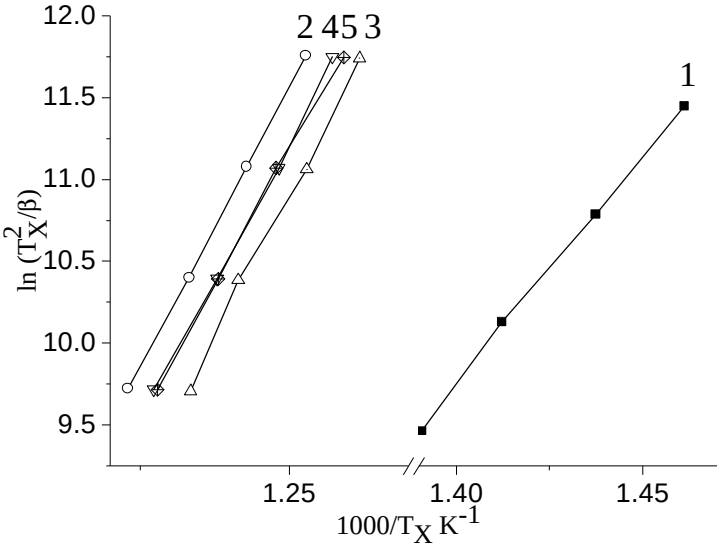


Рис. 4. Криві Кіссінджера для досліджених АМС: 1 - $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, 2 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, 3 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, 4 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, 5 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$.

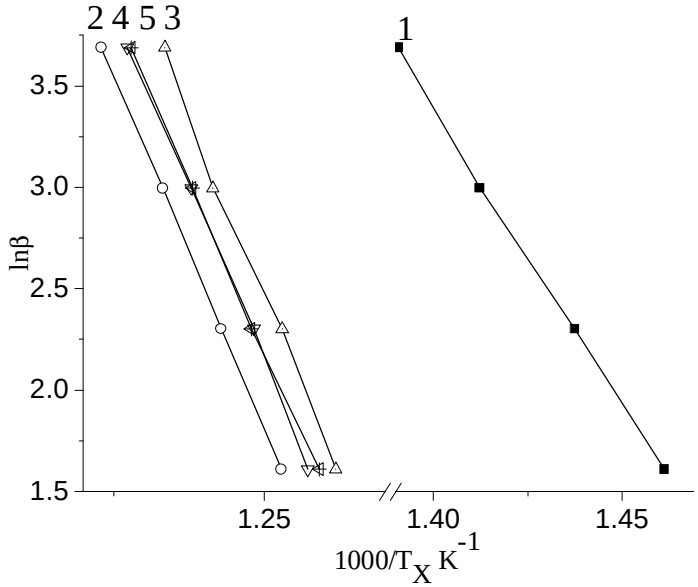


Рис. 5. Залежність lnβ від 1000/T_x для першого піку кристалізації АМС: 1 – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, 2 – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, 3 – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, 4 – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, 5 – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ відповідно до моделі Озави.

$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ дорівнює 245, 580, 595, 575, 557 кДж/моль, відповідно. Значення E_a, отримані за методом Кіссінджера дещо менші при порівнянні для одних і тих же даних, розрахованих за методом Озави. Відмінності між значеннями, одержаними двома методами, складають ~ 3–6 %. Подібні результати отримали автори робіт [13–15] при дослідженні кінетики кристалізації АМС $Fe_{95}Si_5$, $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ і $Fe_{89.8}Ni_{1.5}Si_{5.2}B_3C_{0.5}$.

Отже, легування лише 2 ат. % рідкісноземельного елемента базового АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ викликає значне підвищення температури нанокристалізації та енергії активації нанокристалізації аморфних сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$.

Об'ємна частка трансформованої структури з аморфного стану у кристалічний може бути отримана з ДСК-кривих. При кожній конкретній температурі, об'ємна частка кристалічних фаз (α) визначається відповідно до рівняння (3):

$$a = \frac{S_i}{S_T}, \qquad (3)$$

де S_T – загальна площа екзотермічного піка, S_i – площа між початковою точкою піку і точкою при будь-якій іншій температурі в межах піку [12].

На рис. 6 показані графік залежності α від T при різних швидкостях нагріву для першої стадії кристалізації для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$.

Усі криві мають сигмоїдальну форму. Мініч та ін. [16] інтерпретували цей вид кривих як дифузійно контрольовані під час процесу кристалізації.

Для того, щоб вказати точні механізми зростання кристалічної фази в сплавах, була використана модель Матусіта (рівняння (4), [9]):

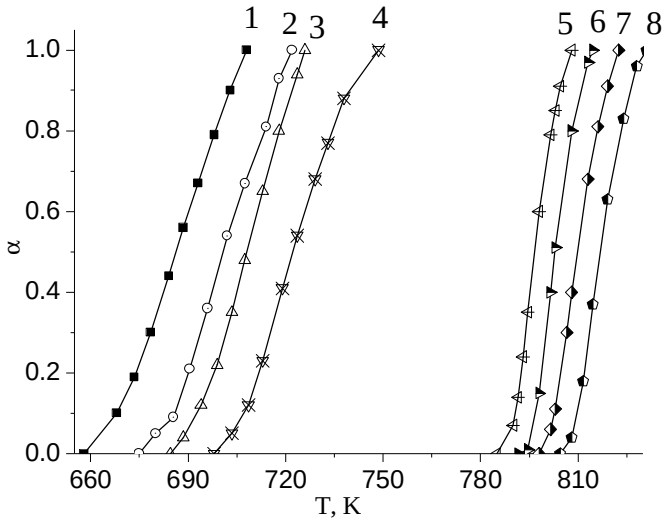


Рис. 6. Ступінь кристалізації (α) як функція температури при чотирьох різних швидкостях нагріву для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ (1 – 5 К/хв; 2 – 10 К/хв; 3 – 20 К/хв; 4 – 40 К/хв) і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (5 – 5 К/хв; 6 – 10 К/хв; 7 – 20 К/хв; 8 – 40 К/хв).

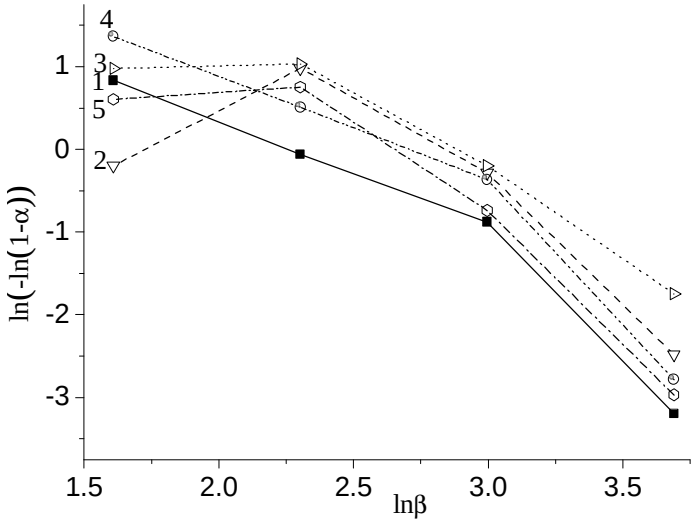


Рис. 7. Залежність ln[−ln(1−α)] від lnβ при сталій температурі для АМС: 1 – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ при 703 К, 2 – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ при 813 К, 3 – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ при 808 К, 4 – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ при 808 К, 5 – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ при 808 К.

$$\ln\left[-\ln\left(1-a\right)\right] = -n\ln\left(b\right) - 1.052\frac{mE_a}{RT} + C, \qquad (4)$$

де α – об'ємна частка кристалічних фаз, n – показник Аврамі, m – розмірність зростання, T – температура і C – стала. У цьому дослідженні показник Аврамі обчислений шляхом побудови графіка залежності [-ln(1-α)] від lnβ при постійній температурі. Крім того, шляхом побудови графіка залежності [-ln(1-α)] від оберненої температури (1/T) при постійній швидкості нагріву (β), отримано значення параметра m. На рис. 7 показані залежності ln[-ln (1-α)] від lnβ при постійній температурі для всіх досліджених сплавів. Залежності ln[-ln (1-α)] від 1/T при постійній швидкості нагріву (β) для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ наведені на рис. 8.

Модель Матусіта відрізняється від методу Кіссінджера і дає корисну інформацію про показник Аврамі і розмірність росту під час кристалізації АМС. На додаток до енергії активації, цим методом можна оцінити механізм росту кристалічних фаз. Показник Аврамі (n) можна визначити за формулою (5) [17]:

$$n = b + pm, \qquad (5)$$

де b – параметр, який показує швидкість нуклеації, і p – параметр, що показує тип трансформації, наприклад, дифузійно контрольовані перетворення.

У таблиці 2 представлені пояснення значень цих параметрів. Значення показника Аврамі (n) для досліджених АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ становить 1,86 при 703 К, 1,17 при 813 К, 1,36 при 808 К, 1,76 при 808 К і 1,92 при 808 К, відповідно.

Середнє значення параметра росту розмірності (m = 2) можна знайти з нахилів прямих, наведених на рис. 8. Отже, процес кристалізації АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ ймовірно відбувається за 2-вимірним механізмом. Кількість p вважається рівним 0,5, тобто параболічний ріст кристала (табл. 2), оскільки

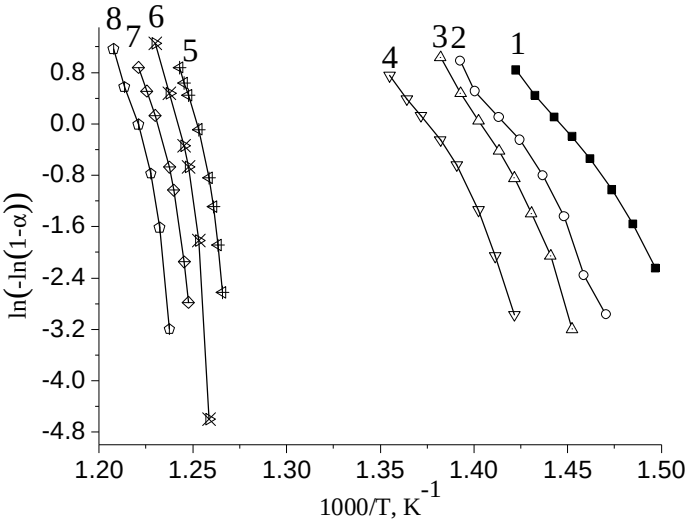


Рис. 8. Криві Матусіта при різних температурах та швидкостях нагріву для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ (1 – 5 К/хв; 2 – 10 К/хв; 3 – 20 К/хв; 4 – 40 К/хв) і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (5 – 5 К/хв; 6 – 10 К/хв; 7 – 20 К/хв; 8 – 40 К/хв).

Таблиця 2

Пояснення значень параметрів зародження і росту кристалічних фаз з аморфної матриці (рівняння 5 [8, 16]).

Параметр	Значення	Пояснення
m	1	Механізм 1-вимірного росту
	2	Механізм 2-вимірного росту
	3	Механізм 3-вимірного росту
p	1	Лінійний ріст (міжфазовий контроль)
	0,5	Параболічний ріст (дифузійний контроль)
b	>1	Збільшення швидкості нуклеації
	0	Немає зародження в процесі кристалізації (тобто, всі ядра можуть бути присутніми до кристалізації)
	<1	Зменшення швидкості нуклеації

кристалізація сплавів контролюється дифузією атомів. Унаслідок розв'язку рівняння (5) і одержаних значень параметрів росту встановлено, що під час нанокристалізації ймовірним є зменшення швидкості нуклеації АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy).

Висновки

При нагріванні АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) процес їх кристалізації відбувається у два етапи. Перший етап для базового аморфного сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ відбувається за температури 696 К (β = 10 К/хв). Термічна стабільність ($\Delta E_a \approx 330$ кДж/моль, $\Delta T \approx 110$ К) сплавів може бути значно збільшена шляхом додавання лише 2 ат. % RE до базового АМС.

Енергія активації для процесу кристалізації нанофаз (α-Fe + $Fe_{23}B_6$) за методом Кіссінджера дорівнює 232, 567, 581, 561, 543 кДж/моль для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, відповідно. Значення E_a, обчислені за допомогою моделі Озави, становлять 245, 580, 595, 575, 557 кДж/моль для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, відповідно.

Показник Аврамі для першої стадії кристалізації становить 1,86 для $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ при 703 К, 1,17 для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ при 813 К, 1,36 для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ при 808 К, 1,76 для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ при 808 К і 1,92 для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ при 808 К.

На основі одержаних кінетичних характеристик можна зробити висновок, що кристалізація АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) відбувається за двовимірним механізмом росту, контрольованим дифузією зі зменшенням швидкості нуклеації кристалічних фаз.

Бойчишин Л.М. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Даниляк М.-О.М. - аспірант кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Котур Б.Я. - доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії;
Міка Т.М. - кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник.

[1] G. Wang, Zh. Huang, P. Xiao, X. Zhu, J. Manuf. Process 22, 34 (2016).
[2] M. Karolus, P. Kwapuliński, D. Chrobak, G. Haneczok, A. Chrobak, J. Mater. Process. Tech. 162-163, 203 (2005).
[3] M. Hasiak, W.H. Ciurzyńska, Y. Yamashiro, Mater. Sci. Eng. 261-266, A 293 (2000).
[4] A. Chrobak, D. Chrobak, G. Haneczok, P. Kwapuliński, Z. Kwolek, M. Karolus, Mater. Sci. Eng. A 382, 401 (2004).
[5] J. Torrens-Serra, S. Roth, J. Rodriguez-Viejo, M.T. Clavaguera-Mora, J. Non-Cryst. Solids 354, 5110 (2008).
[6] S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, M. Afsari, A. Abdollah-zadeh, J. Non-Cryst. Solids 365, 47 (2013).
[7] J. Li, W. Yang, M. Zhang, G. Chen, B. Shen, J. Non-Cryst. Solids 365, 42 (2013).
[8] J. Torrens-Serra, J. Rodriguez-Viejo, M.T. Clavaguera-Mora, J. Non-Cryst. Solids 353, 842 (2007).
[9] S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi, J. Mater. Sci. Technol. 27(8), 735 (2011).
[10] A. Chrobak , V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, M. Karolus, B. Kotur, J. Non-Cryst. Solids 357, 4 (2011).
[11] I.C. Rho, C.S. Yoon, C.K. Kim, T.Y. Byun, K.S. Hong, Mater. Sci. Eng. B96, 48 (2002).
[12] S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi, J. Mater. Sci. Technol. 27(6), 497 (2011).
[13] A. Frączyk, Techn. Sc. 14(1), 93 (2011).
[14] H.R. Wang, Y.L. Gao, Y.F. Ye, G.H. Min, Y. Chen, X.Y. Teng, J. Alloys Compd. 353, 200 (2003).
[15] D.M. Minić, A. Gavrilović, P. Angerer, D.G. Minić, A. Maričić, J. Alloys Compd. 482, 502 (2009).
[16] D.M. Minić, A. Maričić, B. Adnadević, J. Alloys Compd. 473, 363 (2009).
[17] S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi, Iran. J. Mater. Sci. Eng. 7(4), 25 (2010).

L. Boichyshyn, M.-O. Danyliak, B. Kotur, T. Mika[1]

The Kinetic Peculiarities of the Nanocrystallization of Amorphous Alloys $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, which are Doped by Rare Earth Metals

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia St. 6, 79005 Lviv, Ukraine, lboichyshyn@yahoo.com
[1]Institute for Metal Physics of NAS of Ukraine, 36 Vernadsky St., Kyiv 03142, Ukraine

The thermal stability and crystallization of the $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys were investigated by differential scanning calorimetric (DSC) method. By X-ray diffraction (XRD) method has been established that the initial AMA have amorphous structure. The RE alloying of $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ amorphous alloys increase the nanocrystallization temperatures for ~ 110 K and activation energies of crystallization for ~ 330 kJ/mol. The Avrami constant was found to be 1.86 for $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ at 703 K, 1.17 for $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ at 813 K, 1.36 for $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ at 808 K, 1.76 for $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ at 808 K and 1.92 for $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ at 808 K. Two-dimensional diffusion controlled growth mechanism with decreasing nucleation rate was observed in the alloys.

Keywords: Amorphous alloys; Crystallization; Kinetics models; Activation energy.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 18, № 1 (2017) С. 129-133
DOI: 10.15330/pcss.18.1.129-133

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 18, № 1 (2017) P. 129-133

УДК 677.027.622

ISSN 1729-4428

Л.С. Дзюбенко[1], В.П. Плаван[2], Н.М. Резанова[2], О.І. Оранська[1], О.О. Сап'яненко[1], П.П. Горбик[1]

Вплив пластифікатора на процеси структуротворення та кристалізації у сумішах поліпропілен-полівініловий спирт

[1]*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ–164; e-mail: ryash@i.ua*
[2]*Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка, 2, 01011, Київ–11, e-mail: mfibers@ukr.net*

Встановлено, що введення (7,0 ÷ 15,0) мас. % гліцерину у суміш поліпропілен/полівініловий спирт (ПП/ПВС) зі співвідношенням компонентів 30/70 мас. % не змінює характеру структуротворення ПП в матриці ПВС: поряд з мікроволокнами, утворюються частинки, плівки та зовнішня оболонка. При цьому зі зростанням концентрації селективного пластифікатора волокнотворення ПП в матриці ПВС погіршується – зростають середній діаметр мікроволокон та масова частка плівок. Особливості структуротворення пов'язані з пластифікувальною дією гліцерину на розплави сумішей та зі зменшенням їх кінетичної стабільності. Методами ДТА та рентгенофазового аналізу виявлено вплив гліцерину на процес кристалізації розплаву. За вмісту пластифікатора 7,0 мас. % температура кристалізації ПВС підвищується, а пік кристалізації ПП відсутній через аморфізацію полімеру. Ступінь кристалічності ПП знижується внаслідок того, що полімер знаходиться у високодисперсному стані.

Ключові слова: поліпропілен, полівініловий спирт, розплави сумішей полімерів, гліцерин, мікроволокна, плавлення, кристалізація

Стаття поступила до редакції 10.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Створення нових матеріалів з наперед заданими властивостями та розробка безвідходних екологічно чистих технологій шляхом використання сумішей полімерів – це провідна світова тенденція галузі хімічних волокон. Простим, доступним, а часто і найефективнішим методом модифікації полімерів є їх змішування. При цьому поєднуються властивості двох компонентів та реалізуються унікальні ефекти. Формування в несумісних системах матрично-фібрилярної морфології викликає значний інтерес, оскільки дає змогу підвищувати механічні властивості композиційних ниток за рахунок самоармування, а також одержувати тонковолокнисті матеріали з новими характеристиками завдяки мікронним розмірам філаментів та незвичайній структурі їх поверхні [1-3]. Морфологія екструдатів сумішей полімерів визначається макро- і мікрореологічними процесами за їх течії та здатністю компонентів дисперсної фази і дисперсійного середовища кристалізуватись, а також умовами, за яких відбувається процес кристалізації.

Мета роботи – встановити вплив концентрації пластифікувальної добавки (гліцерину) на закономірності процесів структуротворення та кристалізації у суміші поліпропілен–полівініловий спирт.

I. Експериментальна частина

Об'єкти дослідження – суміші поліпропілен/полівініловий спирт (ПП/ПВС) за їх співвідношення 30/70 мас. %. Використовували ізотактичний ПП марки РР 575 Р фірми SABIC з температурою плавлення $T_{пл}$ 172° С, ПВС марки «Moviol 4-88» фірми «Kuraray Co. Ltd.» (ступінь гідролізу 86,7 ÷ 88,7 %, вміст летких сполук до 5 мас. %, вміст золи в перерахунку на Na_2O – 0,5 мас. %) та хімічно чистий гліцерин. Введення добавок та змішування полімерів проводили за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера ЛГП-25. Вміст гліцерину (Гліц) у сумішах складав 7,0; 10,0; 15,0 мас. %. В'язкість розплавів ПП (η_1), ПВС (η_2) та їх сумішей ($\eta_{сум}$) визначали методом

капілярної віскозиметрії за допомогою мікровіскозиметра МВ-2 в діапазоні напруг зсуву $\tau = (0,1 \div 5,7)\cdot 10^4$ Па за температури 190 °С. Еластичність розплавів оцінювали за величиною розбухання (В) екструдатів сумішей, відпалених у силіконовій рідині за 170° С впродовж 5 хвилин. Процеси структуротворення вивчали методом оптичної мікроскопії, проводячи кількісний аналіз усіх типів структур у залишку після екстракції ПВС із досліджуваних екструдатів. Результати обробляли методом математичної статистики, визначаючи середній діаметр (đ) мікроволокон, однорідність їх розподілу (σ^2) та масову частку кожного типу структури. З метою вивчення закономірностей фазових переходів полімерів у композитах застосовували метод диференціального термічного аналізу. Запис термограм здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D фірми МОМ, Угорщина. Використовували платинові тиглі, як еталон брали порошок Al_2O_3. Зразки подрібнювали, досліджувана проба складала біля 400 мг. Точність визначення температур плавлення та кристалізації ± 2 °С. Рентгенофазовий аналіз досліджуваних зразків проводили методом порошкової дифрактометрії. Дифрактограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у Cu K_α випромінюванні, геометрії зйомки за Бреггом-Брентано в інтервалі кутів дифракції $2\theta = (5 \div 70)$ град. Ступінь кристалічності вихідних полімерів та їх екструдатів визначали за методом Метьюза.

II. Результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані показали, що за течії розплавів досліджених сумішей полімер дисперсної фази утворює тонкі струмені, які розтягуються потоком другого полімеру (матриці). Структура екструдату (мононитки), що виходить із отвору фільєри, являє собою суцільну фазу ПВС, наповнену, в основному, тонкими струменями ПП, які залишаються у вигляді пучка мікроволокон (МВ) після розчинення полімеру матриці водою. Результати кількісного аналізу мікроструктури екструдатів свідчать, що збільшення концентрації гліцерину не змінює характеру структуротворення ПП в матриці ПВС: поряд з безперервними МВ, ПП утворює інші типи структур – частинки, плівки, короткі МВ, зовнішню тонковолокнисту оболонку – ЗТВО (табл. 1). При цьому підвищення вмісту добавки призводить до погіршення процесу волокнотворення (зростають середній діаметр довгих МВ та масова частка плівок). Селективна пластифікація впливає на реологічні властивості однієї із фаз суміші, і таким чином, змінює співвідношення в'язко-пружних характеристик компонентів та їх здатність до диспергування і деформації з утворенням струменів.

З точки зору гідродинаміки, процес деформації полімерних крапель у полімер-полімерних системах відбувається найбільш ефективно, коли величини в'язкостей і еластичностей дисперсної фази і дисперсійного середовища є близькими [1, 4]. Дослідження впливу концентрації гліцерину на реологічні властивості розплаву ПВС показали, що його в'язкість закономірно знижується (тобто проявляється ефект пластифікації). Еластичність розплавів вихідного ПВС і сумішей практично не змінюється, судячи з рівноважних величин розбухання екструдатів, що пов'язано з утворенням сітки водневих зв'язків між функціональними групами макромолекул ПВС та молекул гліцерину (табл. 2).

Зниження ступеню диспергування компоненту дисперсної фази та зростання плівкотворення зумовлені відхиленням співвідношення в'язко-пружних властивостей компонентів від одиниці та зниженням кінетичної стабільності сумішей внаслідок падіння їх в'язкості.

Відомо, що на формування мікроструктури екструдатів суттєво впливає здатність полімерів дисперсної фази та дисперсійного середовища кристалізуватись. Визначення температур фазових переходів дає змогу оцінити температурні інтервали експлуатації поліпропіленових МВ та виробів на їх основі. Слід зазначити, що процес кристалізації

Таблиця 1

Вплив вмісту гліцерину на структуротворення в екструдатах сумішей ПП/ПВС*

Вміст гліцерину, мас. %	Характеристики мікроволокон					Вміст інших типів структур, мас. %		
	довгих			коротких		частинок	плівок	ЗТВО
	d, мкм	частка, мас. %	σ^2, мкм^2	d, мкм	частка, мас. %			
7,0	3,0	66,0	2,6	2,4	20,5	3,8	7,0	2,7
10,0	3,5	73,7	2,1	2,2	17,4	3,6	5,2	8,7
15,0	4,4	66,8	2,7	2,6	9,8	1,1	14,7	7,6

* за $\tau = 5,69\cdot 10^4$ Па

Таблиця 2

Вплив концентрації гліцерину на реологічні властивості розплаву ПВС та сумішей ПП/ПВС*

Вміст гліцерину, мас. %	η_{1}**	η_1/η_2	$\eta_{сум}$	B_1***	B_1/B_2	$B_{сум}$
7,0	350	1,2	130	1,4	0,9	2,3
10,0	260	0,9	100	1,2	0,7	2,3
15,0	140	0,5	90	1,2	0,7	2,1

*за $\tau = 5,69\cdot 10^4$ Па; **$\eta_1 = 300$ Па·с; ***$B_1 = 1,6$

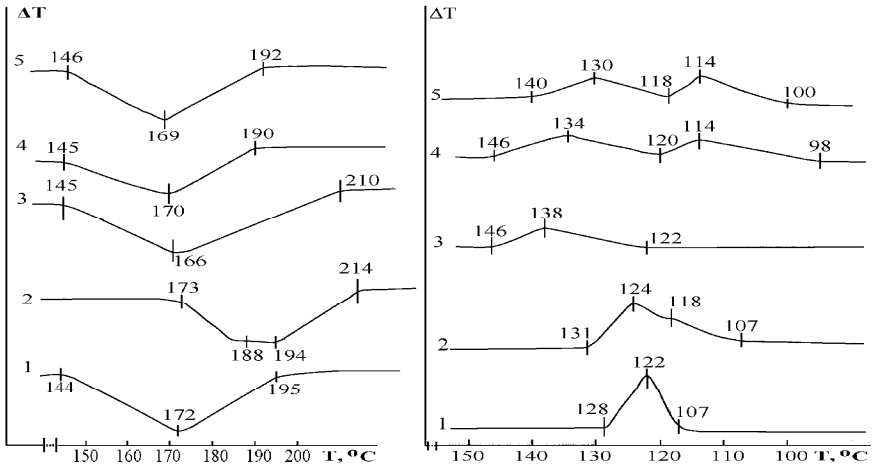


Рис. 1. Термограми плавлення та кристалізації для екструдатів: 1 – ПП; 2 – ПВС; 3 – ПП/ПВС(Гліц) 30/70/(7,0); 4 – ПП/ПВС(Гліц) 30/70/(10,0); 5 – ПП/ПВС(Гліц) 30/70/(15,0).

стабілізує струмені ПП, що виходять із формувального отвору. Це сприяє утворенню більш тонких МВ. Полімери ПП та ПВС мають близькі температури плавлення, тому на термограмах екструдатів їх сумішей піки плавлення співпадають. Вони слабо інтенсивні, бо екструдати одержували за різкого охолодження у воді. Процес кристалізації, що перебігає за низької температури, тобто за умов, далеких від рівноважних, зумовлює невисокий ступінь кристалічності. Термограми плавлення та кристалізації полімерів у екструдатах пластифікованих сумішей та вихідних полімерів наведено на рис. 1.

Найважливішою встановленою закономірністю фазових переходів досліджуваних сумішей є наявність одного піку кристалізації для екструдатів ПП/ПВС(Гліц) із співвідношенням 30/70(7). При цьому $T_{кр}$ першого піка не співпадає з $T_{кр}$ вихідних ПВС і ПП та є суттєво вищою за їх температури кристалізації. Концентрація гліцерину 7,0 мас. %, очевидно, є критичною, бо за вмісту гліцерину 10,0 мас. % на термограмі кристалізації екструдату присутні піки обох полімерів: за температур 134° С (ПВС) та 114° С (ПП). Піки малоінтенсивні та широкі, що вказує на низький ступінь кристалічності та значний розподіл кристалітів за розмірами. Наявність піків кристалізації для обох полімерів має місце і за вмісту гліцерину 15,0 мас. %. Такий вплив гліцерину на процес кристалізації суміші ПП/ПВС, ймовірно, полягає в тому, що за його 7-процентного вмісту в розплаві суміші утворюються асоціати макромолекул ПВС з молекулами гліцерину, які відіграють роль гомогенних зародків кристалізації і сприяють кристалізації ПВС за більш високих температур. ПП при цьому майже аморфізований, оскільки знаходиться у високодисперсному стані у вигляді МВ із середнім діаметром 3 мкм. Через це пік кристалізації ПП практично не прописується. За збільшення вмісту гліцерину до 15,0 мас. % частина його виділяється у окрему фазу на межі поділу компонентів, підсилює пластифікувальну дію, що призводить до зниження температур фазових переходів. Це сприяє утворенню МВ з більшими діаметрами та зростанню масової частки плівок.

Для з'ясування впливу вмісту гліцерину на структуротворення у розплаві ПП/ПВС було проведено рентгеноструктурний аналіз екструдатів. На рис. 2 представлено дифрактограми екструдатів сумішей ПП/ПВС з добавкою гліцерину 7,0, 10,0 і 15,0 мас. %.

На дифрактограмах екструдатів на фоні двох дифузних максимумів за кутів 20 і 40 град спостерігаються піки в положеннях піків вихідних полімерів (табл. 2) з інтенсивністю, нижчою за інтенсивність таких же піків на адитивній кривій, що свідчить про часткове збереження кристалічної структури ПП і ПВС в екструдатах сумішей з добавкою гліцерину. Екструдат, що містить 7,0 мас. % гліцерину, має найнижчий ступінь кристалічності серед досліджуваних зразків. Це підтверджується розрахованими значеннями ступеню кристалічності екструдатів: 22; 30; 30 % для екструдатів, що містять 7,0; 10,0 та

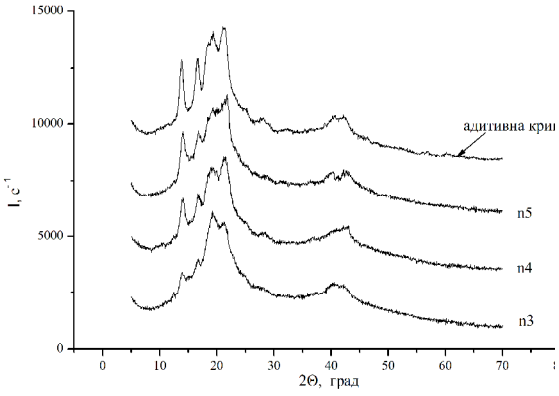


Рис. 2. Дифрактограми зразків екструдатів сумішей ПП і ПВС із добавкою гліцерину: 7,0 (n3), 10,0 (n4), 15,0 мас. % (n5) та адитивна дифракційна крива для суміші ПП/ПВС.

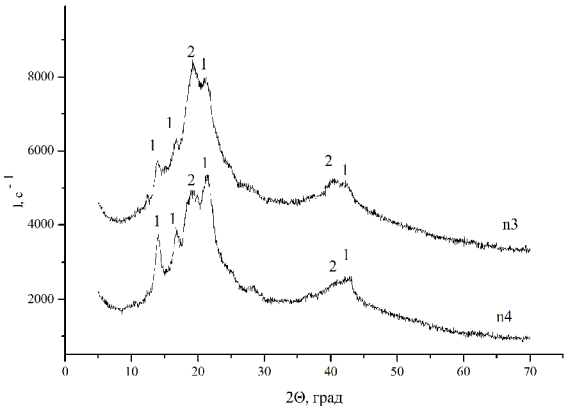


Рис. 3. Ілюстрація до перерозподілу вкладу кристалічності ПП і ПВС в екструдатах сумішей із вмістом 7,0 (n3) і 10,0 мас. % (n4) Гліц: 1 – піки ПП; 2– піки ПВС.

15,0 мас. % гліцерину відповідно.

Для порівняння наведено розраховану за дифракційними даними вихідних полімерів адитивну криву для суміші ПП/ПВС. Для суміші полімерів ступінь кристалічності вважається адитивною величиною, і для даної композиції він складає 42 %. Слід зазначити, що крім мінімальної величини ступеню кристалічності, екструдат з добавкою гліцерину 7,0 мас. % має інше співвідношення інтенсивностей піків ПП і ПВС (рис. 3) порівняно з екструдатами, що містять 10,0 і 15,0 мас. % гліцерину, а саме має місце його зростання за рахунок збільшення частки кристалічного ПВС по відношенню до кристалічного ПП.

Це свідчить про те, що в кристалічності екструдату із вмістом 7,0 мас. % гліцерину переважає вклад кристалічності ПВС та пояснює відсутність теплового ефекту кристалізації ПП на термограмі даного екструдату.

Висновки

Проведені дослідження показали, що в сумішах поліпропілен/полівініловий спирт, які містять як пластифікатор гліцерин (7,0 ÷ 15,0) мас. %, чітко реалізується явище специфічного волокнотворення. Підвищення концентрації гліцерину супроводжується ростом середнього діаметру поліпропіленових мікроволокон та масової частки плівок. Це пояснюється тим, що селективна пластифікація впливає на реологічні властивості однієї із фаз та призводить до зміни всіх мікрореологічних процесів за течії розплаву суміші, а саме: деформації крапель полімеру дисперсної фази, коалесценції їх у рідкі циліндри, розпаду утворених струменів, направленої міграції тощо.

Встановлено, що в екструдатах сумішей поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт зростає температура кристалізації ПВС, що пов'язано з утворенням у розплаві асоціатів його макромолекул з молекулами гліцерину, які є гомогенними зародками кристалізації. За вмісту гліцерину 7,0 мас. % має місце аморфізація поліпропілену, що викликано його високодисперсним станом. Зі збільшенням концентрації гліцерину до 15,0 мас. % утворюються асоціати його молекул, що виділяються в окрему фазу та змінюють умови кристалізації.

Для досліджених сумішей поліпропілен/полівініловий спирт в'язкість розплавів падає, що пов'язано зі збільшенням вмісту пластифікатору та утворенням анізотропних структур (мікроволокон). Рівноважні величини розбухання екструдатів сумішей нижчі за аналогічні показники для композицій, за течії яких реалізується волокнотворення.

Практичним результатом досліджень є те, що використання як матричного полімеру водорозчинного полівінілового спирту дає змогу розробити екологічно безпечну технологію виробництва поліпропіленових мікроволокон та нових матеріалів на їх основі.

Дзюбенко Л.С. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Плаван В.П. – професор, доктор технічних наук;
Резанова Н.М. - кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Оранська О.І. - кандидат хімічних наук; старший науковий співробітник;
Сап'яненко О.О. - молодший науковий співробітник;
Горбик П.П. – професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу наноматеріалів.

[1] П.А. Глубіш, В.М. Ірклей, Ю.Я. Клейнер, Н.М. Резанова, М.В. Цебренко, С.М. Кернер, В.Д. Омельченко, Ю.Т. Турчаненко, Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них (Арістей, Київ, 2007).
[2] Z. Pan, M. Zhu, Y. Chen, L. Chen, W. Wu, Ch. Yu , Z. Xu , L. Cheng, Fibers and Polymers 11(3), 494 (2010).
[3] Л.С. Дзюбенко, О.О. Сап'яненко, П.П. Горбик, І.О. Цебренко, Н.М. Резанова, І.А. Мельник, Фізика та хімія твердого тіла 15(2), 849 (2014).
[4] Полимерные смеси. Т. 1: Систематика (под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Баклелла. Пер. с англ. В.Н. Кулезнева (Научные основы и технологии, Санкт-Петербург, 2009).

L.S. Dzubenko[1], V.P. Plavan[2], N.M. Rezanova[2], O.I. Orans'ka[1],
O.O. Sapyanenko[1], P.P. Gorbyk[1]

The Plasticing Effect on Structure Forming and Crystallization Processes in Polymer Blends of Polypropylene-Poly(Vinyl Alcohol)

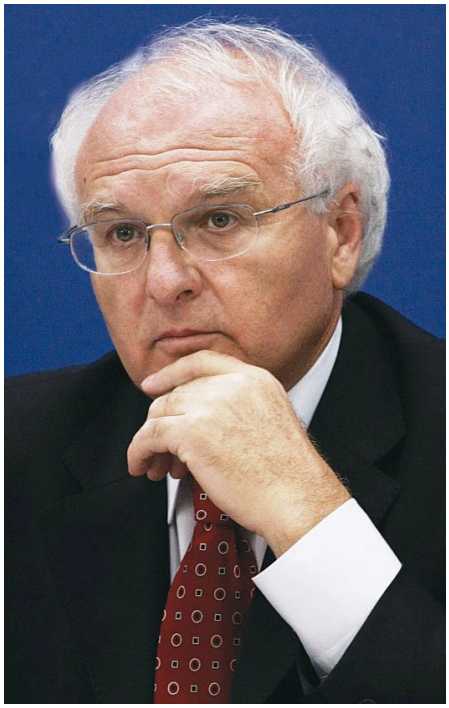
[1]O.O.Chuiko Institute for Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17, Generala Naumova Str., 03164, Kyiv-164; e-mail: ryash@i.ua,
[2]Kyiv National Univercity for Technologies and Design, 2, Nemyrovycha-Danchenko Str., 01011, Kyiv-11, e-mail: mfibers@ukr.net

There is one established, that glycerol's injection in (7,0 ÷ 15,0)% of mass. amount into polymer blend of polypropylene/poly(vinyl alcohol) (PP/PVA) of mass equation 30/70% is not changing the structure forming character of PP into PVA matrix: there are parts, films and external shells being formed alongside with PP fibers. When at this, during concentration increase of selective plastifier, there are PP fiber forming process into PP matrix gonna being bad, and those are consisting in average microfiber diameters and mass part of films increase. There are features of structure forming, being linked in plastifying effect of glycerol on the blend melts, and, when simultaneously with, in the those decrease of kinetical stability. There are crystallization temperature of PVA increasing, simultaneously at plasticizer content of 7,0 % of mass., and there is PP crystallization peak absent through polymer amorphization. There is crystallinity's degree of PP decreases, through high dispersion state of polymer.

Key words: polypropylene, poly(vinyl alcohol), melts of polymer blends, glycerol, microfibers, melting and crystallization.

ВАКАРЧУКУ
Івану Олександровичу

Заслуженому діячу науки і техніки України, доктору фізико-математичних наук, професору, міністру освіти і науки України (2007–2010), ректору Львівського державного університету імені Івана Франка (1990 - 2007 рр. і 2010 - 2013рр.), Герою України (2007), політику і громадському діячеві



70

У честь Вашого 70-ліття прийміть найщиріші вітання з побажаннями міцного здоров'я, сімейного благополуччя, душевної гармонії. Нехай життя приносить незабутні враження та яскраві події, завжди справджуються заповітні мрії, доля дарує повні щастям роки! А ця прекрасна пора року принесе Вам тепло душі, багатство думок, здійснення творчих задумів і планів.

З роси і води Вам, Іване Олександровичу!

Редакційна колегія

Іван Вакарчук народився 6 березня 1947 в селі Старі Братушани, Єдинецького району в Молдові. Навчався у Братушанській середній школі, яку закінчив з медаллю у 1965 році і вступив на фізичний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка. У 1970–1973 роках навчався в аспірантурі Львівського відділу статистичної теорії конденсованого стану Інституту теоретичної фізики АН УРСР. По закінченні аспірантури працював спочатку молодшим а потім старшим науковим співробітником цього інституту. У 1974 році захистив кандидатську дисертацію на тему "Застосування методу зміщень і колективних змінних до дослідження системи взаємодіючих бозе-частинок" під керівництвом академіка Ігоря Юхновського. У 1980 році, захистивши дисертацію "Мікроскопічна теорія бозе-рідини", Іван Вакарчук став одним із наймолодших докторів наук та очолив відділ квантової статистики Львівського відділення ІТФ АН УРСР. Від 1984 року професор Вакарчук – завідувач кафедри теоретичної фізики Львівського університету, а з 1990 – його ректор. З 18 грудня 2007 по 11 березня 2010 – Міністр освіти і науки України.

В 1989році І.О. Вакарчук був обраний народним депутатом СРСР, був членом Комітету ВР СРСР з науки, входив до складу Міжрегіональної депутатської групи.

За визначні особисті заслуги в розвитку вітчизняної освіти і науки, багаторічну плідну науково-педагогічну діяльність, вагомий внесок в утвердження незалежної Української держави отримав в березні 2007 року звання Герой України з врученням ордена Держави. За вагомий особистий внесок в увічнення пам'яті Івана Франка в 2006р. присуджено почесне звання «Заслужений діяч науки і техніки України». Іван Олександрович нагороджений Грамотою Президії АН УРСР, значком «Відмінник народної освіти УРСР», Почесною відзнакою Президента України, орденом «За заслуги» II ст. Він Лауреат; Державної премії України в галузі науки і техніки 2000 року – за підручник «Квантова механіка» та Премії НАН України імені М. П. Барабашова 2005 року за цикл робіт «Спектральні дослідження зір та комет» (спільно з К. І. Чурюмовим та Н. Г. Щукіною.

Професор Вакарчук є не лише відомим ученим, але й організатором науки, педагогом, громадським діячем. На фоні традиційної в сучасній науці вузької спеціялізації професора Вакарчука вирізняє широта наукових інтересів: фізика квантових рідин, у тому числі теорія надплинного гелію-4, теорія фазових переходів та критичних явищ, фізика невпорядкованих систем, фізика магнетних систем, математичні методи в теоретичній фізиці, фундаментальні проблеми квантової механіки та квантова інформатика, геофізика, загальна теорія відносности та космологія, теорія зоряних спектрів, філософія науки.

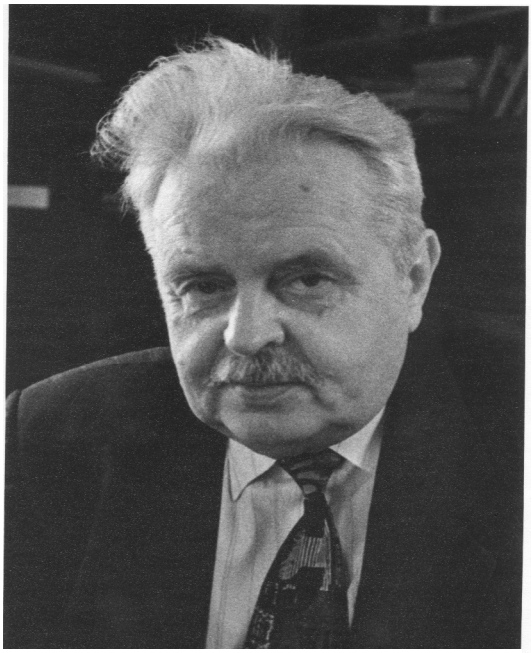
І.О. Вакарчук – засновник і головний редактор «Журналу фізичних досліджень» та журналу «Світ фізики».

На сьогодні науковий доробок професора Івана Вакарчука становить близько 400 публікацій.

Як ректор започаткував чимало освітньо-наукових ініціатив, зокрема, один з перших в Україні в 1992 р. запровадив тестові випробування для вступу до Львівського університету, зініціював програму "Обдаровані діти села"; як міністр запровадив зовнішнє незалежне оцінювання, створив належні умови для функціонування та розвитку української мови в освітній і науковій сфері, сприяв суттєвому розширенню автономії вищих навчальних закладів, запровадив додаток до диплома європейського зразка, відкриту процедуру ліцензування та акредитації вищих навчальних закладів, посилив вимоги до присвоєння вчених звань доцентів і професорів, запровадив реформи інклюзивної освіти.

Одружений. Дружина – Світлана Олександрівна (1947 р.н.) – викладач фізики, доцент Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С. Гжицького. Син Святослав (1975 р.н.) –народний депутат України (до 2008 р.), керівник групи «Океан Ельзи»; син Олег (1980 р.н.) – працівник банку.

Пам’яті професора Корнія Денисовича Товстюка



22.03.1922 – 16.09.2004

22 березня 2017 року виповнилось би 95 років знаному вченому-фізику і видатному громадянину, прекрасному педагогу і просвітителю, організатору науки і виробництва, полум’яному борцю за волю українського народу, за становлення незалежної української держави, доктору фізико-математичних наук, члену-кореспонденту НАН України, двічі лауреату Державної премії України в галузі науки і техніки, професору Корнію Денисовичу Товстюку.

Корній Денисович народився у буковинському селі Мамаївцях, що поблизу міста Чернівці. 1945 року вступив до Чернівецького державного університету на фізико-математичний факультет, який закінчив з відзнакою у 1950 році. З 1950 по 1953 рік працював асистентом кафедри експериментальної фізики ЧДУ. З 1953 по 1956 рік навчався в аспірантурі при кафедрі теоретичної фізики університету, яку завершив успішним достроковим (за півроку до закінчення терміну аспірантури) захистом кандидатської дисертації на тему “Квантова теорія напівпровідників типу Ge”. Впродовж 12 років (з 1956 по 1968 р.) Корній Денисович – завідувач кафедри напівпровідників ЧДУ. Вражаючою була широта наукових інтересів Корнія Денисовича. Теоретичні дослідження ізотропних, анізотропних напівпровідників, напівпровідників з непараболічним законом дисперсії, розробка моделі нееквівалентних електронних долин, методів застосування теорії груп до задач фізики твердого тіла органічно поєднувалися з експериментальними дослідженнями оптичних, магнітних, гальваномагнітних характеристик напівпровідників, магнітної сприйнятливості та ядерного магнітного резонансу. У 1967 р. активна наукова діяльність Корнія Денисовича вилилася в успішний захист докторської дисертації на тему “Особливості зонного спектру і механізмів розсіювання в анізотропних і непараболічних напівпровідниках”. На базі кафедри напівпровідників ЧДУ в 1968 році він організував першу в СРСР проблемну лабораторію з фізики напівпровідників.

У вересні 1968 року Корній Денисович очолює кафедру теорії твердого тіла у Державному університеті ім. І.Я. Франка у місті Львові, та вже наступного року знову повертається на Буковину, де організовує Чернівецьке відділення Інституту напівпровідників Академії наук УРСР, яке складається з двох великих проблемних лабораторій: лабораторії Міністерства оборонної промисловості СРСР та Міністерства авіапромисловості СРСР. У цей час наукові інтереси К.Д. Товстюка і його наукової школи поширюються на область кореляційної термодинаміки, що враховує взаємодію між частинками, теорію фазових переходів, багаточастинкові взаємодії в сильноанізотропних та вузькощілинних кристалах. Дослідження проводяться як експериментальними (ЯМР, магнітна сприйнятливість, оптична, фотоелектрична спектроскопія, гальваномагнітні ефекти), так теоретичними методами (метод функції Гріна, методи теорії груп, kp – збурення). Ці роботи, разом з вдосконаленням технічної бази експериментальних досліджень, дозволяють розвинути технологічний напрямок. Очолювані Корнієм Денисовичем лабораторії стають визнаним технологічним центром в Україні й усьому СРСР. Основні досягнення Чернівецького відділення того часу підсумовано у монографії Корнія Денисовича Товстюка “Напівпровідникове матеріалознавство” (Київ, 1984). На

базі науково-технологічних розробок Чернівецького відділення ІПМ АН УРСР створюються наукові основи нових технологій електроніки та фотоелектроніки. Це дало поштовх до організації, за ініціативою та безпосередньою участю К.Д. Товстюка, чотирьох підприємств електронної промисловості у місті Чернівцях. У 1973 р. наукова діяльність Корнія Денисовича Товстюка була відзначена Державною премією УРСР в галузі науки і техніки. У 1978 році проф. К.Д. Товстюк обирається членом-кореспондентом Академії наук УРСР.

З 1991 року проф. К.Д. Товстюк – завідувач Львівського відділення відновлювальних джерел струму ІПМ АН УРСР, з 1995 р. – професор кафедри напівпровідникової електроніки Державного університету "Львівська політехніка", багато років – голова Спеціалізованої вченої ради з захисту докторських дисертацій з технічних та фізико-математичних наук. Серед нових досягнень Корнія Денисовича і його співробітників цього періоду – відкриття об'ємного акумуляторного ефекту у шаруватих структурах. К.Д. Товстюк створив наукові основи технології нового покоління високопотужних і високоємних акумуляторів, накопичувачів та гібридів на їх основі, які запатентовані, сертифіковані і впроваджені у виробництво. Ці роботи відзначені Державною премією України в галузі науки і техніки у 2001 р.

Завершуючи спогади, хотілось би ще раз підкреслити величезний талант Корнія Денисовича організовувати науку, створювати наукові лабораторії та колективи з їх незабутньою творчою атмосферою, виховувати молодих науковців. У нього завжди було для цього дуже багато енергії, якої він не втрачав до кінця свого життя. Корній Денисович завжди орієнтував наукові дослідження на розвиток фізичних засад матеріалознавства. Він дуже добре розумів, наскільки воно є важливим. Сучасний розвиток фізики повністю підтверджує його правоту – саме у відкритті нових матеріалів, як то графен чи топологічні ізолятори, отримано найважливіші досягнення в останні роки. Розуміння перспективи дозволило Корнію Денисовичу стати справжнім фундатором наукової школи з фізики напівпровідників у Західній Україні. Під його безпосереднім керівництвом було захищено 56 кандидатських дисертацій. Понад 20 його учнів стали у подальшому докторами наук. Вони продовжують розвивати його наукові ідеї в різних університетах і академічних інститутах України та по всьому світу, працюючи на благо науки, служіння якій було смислом усього життя Корнія Денисовича. І, звичайно, пам'ятають свого вчителя.

Ярослав Бобицький, Ярослав Буджак, Іван Григорчак, Віталій Дугаєв, Дмитро Заячук, Захар Ковалюк, Володимир Літвінов, Богдан Лукіянець, Олександр Малик, Володимир Манассон, Степан Мельничук, Йосип Стахіра

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

Інформація для авторів

Увага! Змінено правила оформлення статей!!!

ЗАГАЛЬНА ІНФОМАЦІЯ

Журнал ***"Фізика і хімія твердого тіла"*** визнаний фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук. Журнал видається один раз на квартал зі статтями українською та англійською мовами.

Журнал індексується у міжнародних базах даних:

- Index Copernicus
- Ulrich's Periodicals Directory
- Directory of Research Journal Indexing;
- CrossRef
- Google Scholar
- MIAR
- Український реферативний журнал «Джерело»
- Перелік українських індексованих журналів (http://usj.org.ua/)

Зверніть увагу!!!

Починаючи з 2017 року, журнал "Фізика і хімія твердого тіла" буде виходити у двох варіантах:

1) ***Мовою оригіналу з анотацією українською та англійською мовами (ISSN 1729-4428 (Print), ISSN 2309-8589 (Online);***
2) ***Англійською мовою з анотацією українською мовою (ISSN 2309-8589 (Online);***

(обидві версії будуть у знаходитися у відкритому доступі на сайті журналу).

Редакційна колегія, відповідно, просить надсилати статті українською мовою та копію – англійською.

Редакція прагне якнайширше представити Ваші оригінальні наукові результати серед світової наукової спільноти через їх поширення у провідних міжнародних наукометричних базах.

В журналі ***"Фізика і хімія твердого тіла"*** (ФХТТ) друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

1. Кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
2. Фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
3. Фізика і хімія поверхні;
4. Наноструктури і нанотехнології;
5. Вимірювання властивостей матеріалів;
6. Фазові діаграми рівноваги;
7. Гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
8. Композитні та конструкційні матеріали;
9. Інформаційні та електронні технології;
10. Фізика і техніка НВЧ.

При подачі статті до розгляду необхідно вказати напрямок, до якого відноситься стаття (з вище перерахованих).

Всі наукові статті, що надійшли до редакції, підлягають обов'язковому рецензуванню. Рецензування проводиться анонімно (детальні умови – на сайті журналу).

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Структура поданої статті оформляється наступним чином.

1. **Коди** PACS або УДК.

2. **Ініціали та прізвище** (а) автора (ів).

3. **Назва статті** має бути лаконічною і відображати суть статті, відзначається напівжирним шрифтом (16 кегль),у назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.

4. **Установа**, де виконано роботу (повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи та електронну адресу кожного автора.

5. **Анотація**: об'єм – до 200 слів (написана мовою статті). Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

6. **Текст статті.** Послідовність подачі матеріалу у статті - вступ, головна частина (з можливим розбиттям на розділи і підрозділи), висновок. Набирати шрифтом Times New Roman 10 кеглем з одиничним міжрядковим інтервалом (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). а також заголовки підрозділів (11 кегль). Текст набирати в одну колонку. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ).

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор. Текст статті приймається у форматі MS Word (*.rtf; *.doc; *.docx).

Рівняння необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше.

Таблиці повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

Рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JEPG. Розмір файлу кожного рисунка не повинен перевищувати 1 Mb. Всі графічні зображення подаються окремим файлом із зазначенням підпису до рисунка, шириною до 8 см або до 16 см кожен. Файли з малюнками нумерують згідно з їх появою в тексті статті, наприклад, рис. 1. і т.д. Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

Ілюстрації приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані.

7. Відомості про авторів: прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада та електронна адреса кожного з співавторів. Слід вказати адресу для листування з відповідальним автором поданої статті (бажано вказати мобільний телефон).

8. Посилання на літературу: повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті**.** Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

[1]. B.K. Ridley, Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press, Oxford, 1999).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються абревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

[2]. N. Blutzer, A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

[3]. L. Stanko, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

9. Анотація англійською мовою. В кінці статті вказати ініціали та прізвище (а) автора (ів), назву статті, установа, де виконано роботу, а також анотацію з ключовими словами англійською мовою (для статті, що подається англійською мовою – наведені дані вказати українською мовою).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).
4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

10. До статті додаються:

1. Угода про передачу авторських прав.
2. Перелік можливих 2-х рецензентів, вказавши їх електронну адресу та заклад.

11. Статті подаються лише в електронному вигляді електронною поштою на адресу редакції журналу ***"Фізика і хімія твердого тіла"*** ***journal.pcss@gmail.com*** ***;*** ***fcss@pu.if.ua*****.**

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

Information for authors

Attention! New rules for authors!!!

GENERAL INFORMATION

Journal "***Physics and Chemistry of Solid State***" is a peer-reviewed academic periodical journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, included to the list of specialized journals of the Ministry of Education and Science of Ukraine on the physics & mathematics, chemical, and technical branches.

Journal Indexing:

- Index Copernicus
- Ulrich's Periodicals Directory
- Directory of Research Journal Indexing;
- CrossRef
- Google Scholar
- MIAR
- Ukrainian Abstract Journal
- Ukrainian list of journals indexed

New!

From 2017 Journal is published quarterly in the following versions:

1) In original language with both Ukrainian and English abstracts (ISSN 1729-4428 (Print), ISSN 2309-8589 (Online) – hard copy and on-line;

2) In English with Ukrainian abstracts (ISSN 2309-8589 (Online) – only on-line
(Both versions will be in open access on Journal's website)

Editorial Board requests to submit articles in Ukrainian language and copy in English.

Thus, editorial board seeks to present your original scientific results to global scientific community through their distribution in famous international indexing database.

The journal "***Physics and Chemistry of Solid State***" publishes papers that contain information on research and technological development in the next areas:

1. Crystallochemistry and thermodynamics of Solids;
2. Physics, chemistry and technology of crystals and thin films;
3. Physics and chemistry of surface;
4. Nanostructures and nanotechnologies
5. Material properties measuring;
6. The phase diagrams of equilibrium;
7. Heterogenous systems and interphase interaction;
8. Composite and structural materials;
9. Information and electronic technologies;
10. Physics and technics of Super High Frequency

Please, mark corresponding scientific area of your paper (from the list above).

Reviewing is anonymous (details are on Journal's website).

RULES FOR AUTHORS

Structure of paper.

1. **PACS or Universal Decimal Classification code**.

2. **Initials and names of all authors**.

3. **Title of the paper** should be concise and reflect the essence of paper and marked in bold (16 pt); the title should not contain cuttings (even accepted).

4. **Institution** (Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available)). Institution must be shown for each author.

5. **Abstract** includes up to 200 words. The quantity of **Keywords** should not exceed ten units. It is possible to use terms consisting two or three inseparable words.

6. **Text.** The sequence of presentation in paper is the following: the introduction, main text (with the possible breakdown into sections and subsections), conclusion. Susceptible font is Times New Roman (font size 10) with single spaced (margin: top, bottom, left and right - 2 cm), and chapters (11 pt). Text must be written in one column. All units must be in the International System of Units (SI).

The full text of paper, including pictures, tables, should not exceed 8 pages; and for review paper 25 pages. Acceptable text format is MS Word (* .rtf; * .doc; * .docx).

Equations should be written using MS Equation Editor. Notations should be defined for the variables when appear for the first time in the text

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate table processors. Using of pseudographic characters is not allowed.

Figures taken in formats: TIFF, GIF, BMP, or JEPG. Size of each figure should not exceed 1 Mb. All images submitted as a separate file with indicating of captions, width up to 8 cm or 16 cm each. The figure files are numbered according to their appearance in the text, for example, Fig. 1. etc. The axis lines thick may be 0.5 pt on figures, lines thick – 1.0 pt. Figures may be very quality, size of letters – 10 pt at the indicated of beginning sizes of figures.

Illustrations: start for printing only high-quality. The signatures and figures should be printed.

7. Information about authors*:* name and surname of each author must be submitted with scientific degree, rank, position and Email address. It should specify the address for correspondence author (the mobile number is preferred).

8. Reference: numbered in order of their appearance in the text. Reference must be written in original language with transliteration on separate file.

Next formatting for reference is available:

Book: Author(s) (initials, then last names), Book title. (Publishers, city and year of publishing at the brackets).

Example:
[1]. B.K. Ridley, Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press, Oxford, 1999).

Paper in journal: Author(s) (initials, then last names), Journal title (use abbreviated names only for wellknown journals), volume (and issue numbers at the brackets), page number (year of publishing at the brackets).

Example:
[2]. N. Blutzer and A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

Conference Proceeding: Author(s) (initials, then last names), Conference Title (publisher name, city, year), number of page.

Example:
[3]. L. Stanko, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

9. English abstract. At the end of paper the initials and name (s) of author (s) with title, institution, and annotation with keywords in English (for articles submitted in English - these data in Ukrainian) should be given.

The main criteria for the quality of English abstracts in Ukrainian papers:

1. Informative (does not contain general words).
2. The original (is not a copy of Ukrainian abstract).
3. Meaningful (must reflect the main content and research results).
4. Structured (follow the logic of results described in paper).
5. "English" (written in fluency English).
6. Compact (contain 100 – 250 words).

10. Additions:

3. Letter of Author's agreement.
4. List of two possibility reviewers with their E-mail and organization marked.

11. All papers must be sent by E-mail to the editorial board: ***journal.pcss@gmail.com*** ; ***fcss@pu.if.ua***.

Замовляйте наш журнал на 2017 рік!

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

Ф. СП-1

АБОНЕМЕНТ На _____ журнал | 22938

„Фізика і хімія твердого тіла" (індекс видання)

(найменування видання) | Кількість комплектів

На 200 рік по місяцях

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди:

(поштовий індекс) (адреса)

Кому:

(прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер

ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На _____ журнал | 22938

„Фізика і хімія твердого тіла" (індекс видання)

(найменування видання)

Вартість: передплати ____грн.___коп.; переадресування ____грн.___коп. | Кількість комплектів

На 200 рік по місяцях

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди:

поштовий індекс _____
код вулиці

місто/село _____
область _____
район _____
вулиця _____

буд. корп. кв.

прізвище, ініціали

Перевірте правильність оформлення передплати!

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата.
При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штемпеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

_____

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)/)

Всеукраїнський науковий журнал

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 18, № 1
Volume 18, № 1

Відповідальні за випуск:

фізико-математичні науки:
доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**
хімічні науки:
доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**
технічні науки:
доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Комп'ютерна верстка **Юрчишин Л.Д.**

Підписано до друку 05.03.2017 р. Формат 60×84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 13,0
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємець Голіней О.М.
вул. Галицька,128, м. Івано-Франківськ, 76008
Тел. +38(0342) 58-04-32