

Фізична інженерія поверхні

Том 13, № 3

Физическая инженерия поверхности

Vol. 13, No. 3

Physical surface engineering

2015

ISSN 1999-8074

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА
НАУКОВИЙ ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ЦЕНТР МОН та НАН УКРАЇНИ
КОНЦЕРН «ЦЕНТР НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ»
ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
«ЦЕНТР НАУКОВО-ТЕХНІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ»

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Фізична інженерія поверхні

Физическая инженерия поверхности

ЗАСНОВАНИЙ У 2002 РОЦІ

ВИДАЄТЬСЯ 4 РАЗИ НА РІК

Physical surface engineering

Том 13, № 3, липень – вересень 2015

ХАРКІВ

Фізична інженерія поверхні

Физическая инженерия поверхности

Physical surface engineering

Зміст
Содержание
Contents

Крышталь А. П.
Определение эвтектической температуры изолированных двухфазных наночастиц Au-Ge на аморфной углеродной подложке.....292

Ачилов А. С., Мирсагатов Ш. А.
Температурная зависимость обратной ветви ВАХ Al-*p*-CdTe-Mo структуры.....298

Богатыренко С. И.
Взаимная растворимость компонентов в наноразмерной системе Au-Ni.....313

Сулаймонов Х. М., Юлдашев Н. Х.
Тензорезистивный эффект в поликристаллических полупроводниках с учетом продольных и поперечных поверхностных электронных состояний.....318

Mirsagatov Sh. A., Uteniyazov A. K.
The mechanism of current transport in the structure Al-*p*-CdTe-Mo with different thickness of the base.....325

Каримов А. В., Ёдгорова Д. М., Абдулхаев О. А.
Физические явления в тонкобазовых транзисторных структурах.....330

Бойчук Т. Я., Будзуляк І. М., Рачій Б. І., Іванічок Н. Я.
Вплив температури карбонізації активованого нанопористого вуглецевого матеріалу на його електрохімічні властивості.....335

Балабай Р. М., Грицуля Д. Ю., Панкратов П. І., Мерзликін П. В., Тарасова О. Ю., Чернікова О. М.
Енергія міжфазних реакцій в процесах механічної сепарації гематиту і наночастинок кварцу.....340

Гордиенко Ю. Е., Щербак Е. Л., Левченко А. В.
Основные положения теории высоколокального сканирующего СВЧ нагрева полупроводников и диэлектриков.....348

Макуха З. М., Подуремне Д. В., Тищенко К. В., Проценко І. Ю.
Деформаційний, магніторезистивний і магнітодеформаційний ефекти у плівкових матеріалах на основі магнітних металів.....356

Гричановська О. А., Карпенко К. Г., Однодворець Л. В., Проценко І. Ю.
Термо- і магніторезистивні властивості плівкових систем на основі Fe, Co і Pd.....363

Яворський Ю. В., Зауличний Я. В., Ільків В. Я., Дудка О. І., Чмерук А. П., Зарко В. І., Карпець М. В.
Вплив механо-активаційного методу на розподіл валентних електронів сумішей Sio_2/Tio_2.....371

Миненков А. А., Богатыренко С. И., Крышталь А. П.
Размерная зависимость эвтектической температуры в слоистой плёночной системе Ag-Ge.....383

Ільків В. Я., Зауличний Я. В., Гунько В. М., Зарко В. І., Яворський Ю. В., Карпець М. В., Дудка О. І.
Енергетичний перерозподіл валентних електронів сумішей $Al_2O_3 + TiO_2$ з різним вмістом компонентів внаслідок механоактивації.....390

Турбин П. В. Эволюция морфологии поверхности покрытий (Ti-Hf-Si)N при термическом воздействии.....399

Маликов Л. В. Температурная зависимость распределения имплантированных ионов Mo^+ и W^+ по глубине в титановом сплаве ВТ-6.....406

Правила оформлення статтей.....411
Правила оформления статей.....412
Information for authors.....413

УДК 538.975

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗОЛИРОВАННЫХ ДВУХФАЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ Au-Ge НА АМОРФНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

А. П. Крышталь
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина, Харьков
Поступила в редакцию 16.06.2015

Приводятся результаты in situ электронно-микроскопического исследования плавления изолированных двухфазных частиц Au-Ge на аморфной углеродной подложке. Наноразмерные частицы Au-Ge формировались путем плавления и последующей кристаллизации двухслойных пленок Au/Ge с эвтектическим соотношением масс компонентов. Показано, что температура плавления двухфазной частицы Au-Ge размером ≈20 нм составляет 301 ± 15 °С, а частицы размером ≈13 нм — 211 ± 15 °С, что существенно ниже эвтектической температуры для макроскопической системы (361 °С).
Ключевые слова: наночастицы, эвтектическое плавление, электронная микроскопия, размерный эффект.

ВИЗНАЧЕННЯ ЕВТЕКТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ ІЗОЛЬОВАНИХ ДВОФАЗНИХ НАНОЧАСТИНОК Au-Ge НА АМОРФНІЙ ВУГЛЕЦЕВІЙ ПІДКЛАДЦІ

О. П. Кришталь

Наводяться результати in situ електронно-мікроскопічного дослідження плавлення ізольованих двофазних частинок Au-Ge на аморфній вуглецевій підкладці. Нанорозмірні частинки Au-Ge формувалися шляхом плавлення і наступної кристалізації двошарових плівок Au/Ge з евтектичним співвідношенням мас компонентів. Показано, що температура плавлення двофазної частинки Au-Ge розміром ≈20 нм становить 301 ± 15 °С, а частинки розміром ≈13 нм — 211 ± 15 °С, що істотно нижче евтектичної температури для макроскопічної системи (361 °С).
Ключові слова: наночастинки, евтектичне плавлення, електрона мікроскопія, розмірний ефект.

DETERMINATION OF EUTECTIC TEMPERATURE OF Au-Ge ISOLATED TWO-PHASE NANOPARTICLES ON AMORPHOUS CARBON SUBSTRATE

A. P. Kryshtal

The results of in situ electron microscopy studies of melting of isolated Au-Ge two-phase particles on an amorphous carbon support have been reported. Nanosized Au-Ge particles have been produced by melting and subsequent crystallization of Au/Ge layered films with eutectic mass ratio of the components. It has been shown that the melting temperature of Au-Ge two-phase particle of ≈20 nm in size was 301 ± 15 °С, and for particle of ≈13 nm in size it was 211 ± 15 °С, which are significantly below the eutectic temperature for macroscopic system (361 °С).
Keywords: nanoparticles, eutectic melting, electron microscopy, size effect.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе золота и германия являются перспективными материалами современной электроники. Так, сплавы Au-Ge широко используются для создания омических контактов с GaAs [1], представляют интерес в качестве новых высокотемпературных припоев, обладающих хорошей тепло и электропроводностью в сочетании с высокой коррозионной стойкостью [2], а также рассматриваются в качестве элементов цифровых устройств памяти [3]. Кроме этого, тонкие кристаллические пленки германия или кремния являются ключевым материалом при создании «гибкой» электроники, например, высокопроизводительных транзисторов для гибких дисплеев, 3-Д интегральных

 © Крышталь А. П., 2015

схем, эффективных оптических устройств, и т. д. Поскольку полимерные подложки, используемые в таких устройствах, не выдерживают температур обработки выше нескольких сот градусов Цельсия, то для низкотемпературной кристаллизации изначально аморфных пленок германия или кремния используются тонкие пленки металла (Al, Ni, Cu, или Au), образующего с полупроводником фазовую диаграмму эвтектического типа [4]. В этом случае температуру кристаллизации удается уменьшить до 120 °C для системы Au-Ge [8] или 150 °C для системы Al-Si [4].

Следовательно, изучение взаимодействия компонентов бинарной системы Au-Ge, особенно в наноразмерной области, является актуальной задачей. Имеющиеся в литературе данные указывают, что для системы Au-Ge наблюдается увеличение взаимной растворимости компонентов, смещение линий ликвидуса в область меньших температур при уменьшении размера частиц [5, 6], понижение эвтектической температуры при уменьшении толщины пленок [7, 8] или размера частиц [9]. В то же время достоверные данные о температурах плавления наноразмерных частиц Au-Ge эвтектического состава в литературе практически отсутствуют. Поэтому, в настоящей работе основное внимание уделено экспериментальному изучению температуры образования жидкой фазы в наноразмерных частицах Au-Ge находящихся на аморфной углеродной подложке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бинарная система Au-Ge характеризуется диаграммой типа простая эвтектика с эвтектической точкой (361 °C, 28 ат. % Ge) расположенной значительно ниже температур плавления чистых компонентов. Растворимость германия в золоте в твердом состоянии при эвтектической температуре составляет 3 ат. %, а при комнатной — менее 0,1 %; растворимость золота в твердом германии крайне мала. Отсутствие взаимной растворимости компонентов при комнатной температуре позволяет формировать двухфазные частицы Au-Ge на аморфной углеродной подложке с использованием метода термического диспергирования сплошных пленок.

Пленочная система Au/Ge/C формировалась путем последовательной конденсации компонентов при их испарении из независимых источников. Формирование образцов проводились в вакуумной установке с безмасляной системой откачки на основе магниторазрядного насоса НОРД-250 при давлении остаточных газов 2×10^{-6} Па. В качестве положки использовались свежие сколы монокристаллов KCl на которые при комнатной температуре последовательно осаждались пленка углерода толщиной 10–20 нм (из вольтовой дуги), пленка Ge толщиной 2,5 нм и пленка Au толщиной 5 нм (термическое испарение). Толщины пленок контролировались по изменению резонансной частоты кварцевого резонатора. Далее пленочная система отделялась от монокристаллов соли путем их растворения в дистиллированной воде и помещалась на никелевую электронно-микроскопическую сеточку. Исследование морфологии пленок при разных температурах проводилось в просвечивающем электронном микроскопе ПЕМ-125К с использованием держателя для нагрева образцов непосредственно в электронном микроскопе [10, 11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение пленочной системы Au/Ge с эвтектическим соотношением масс компонентов на аморфной углеродной пленке-подложке. Видно, что в исходном состоянии исследуемая система представляет собой однородную и практически сплошную пленку.

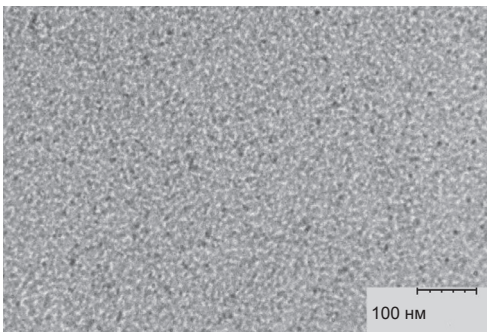


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение пленочной системы Au/Ge на углеродной пленке

Далее пленочная система Au/Ge практически мгновенно (1–2 с) нагревалась

до температуры на несколько градусов превышающей эвтектическую, что приводило к ее плавлению и распаду на изолированные сферические островки. После этого пленочная система медленно охлаждалась (0,2 K/c), и при кристаллизации жидких частиц происходил их распад на две кристаллические фазы: на основе золота и германия. В результате данного процесса формировались двухфазные равновесные частицы с ярко выраженной межфазной границей. В силу значительного отличия в атомных номерах золота и германия межфазная граница и соответствующие твердые растворы однозначно идентифицировались в отдельных частицах на светлопольных электронно-микроскопических изображениях (рис. 2*а*). Соотношение масс твердых растворов на основе золота и германия, оцененные по изображениям частицы, соответствовало эвтектическому. При этом сферическая форма частиц и отсутствие избыточного компонента в кристаллической фазе на изображениях пленочной системы, указывают, что формирование жидкой фазы эвтектического состава происходило одновременно по всей толщине пленочной системы.

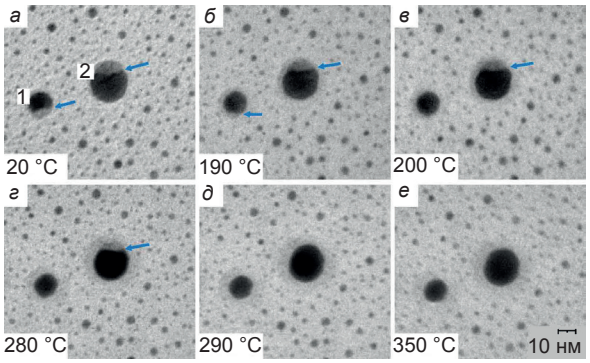


Рис. 2. Последовательность электронно-микроскопических изображений одного и того же участка пленочной системы Au/Ge на углеродной пленке при разных температурах

Таким образом, в результате плавления слоистой пленочной системы Au/Ge был сформирован образец, представляющий собой изолированные сферические частицы, состоящие из практически чистого германия и твердого раствора на основе золота с четко выраженной межфазной границей.

Для определения температуры эвтектического плавления исследуемая пленочная система нагревалась со скоростью ≈1 K/c и электронно-микроскопические изображения одного и того же участка пленки фиксировались с шагом в 10 K. Поскольку эвтектическое плавления сопровождается скачкообразным перераспределением состава, то момент плавления однозначно идентифицировался по исчезновению межфазной границы и двухфазности изолированной частицы.

Так, на рис. 2 приведены изображения одного и того же участка с пленки при разных температурах. Исследуемые частицы, отмеченные как 1 и 2, имеют размер 13 и 20 нм соответственно, при комнатной температуре являются двухфазными: четко идентифицируются межфазные границы (указаны стрелкой) и области твердых растворов на основе кристаллического германия и золота (рис. 2*а*).

По мере повышения температуры (рис. 2*б*) межфазная граница смещается в область германия, т. е. германий растворяется в золоте. Это представляется естественным, поскольку в соответствии с фазовой диаграммой растворимость германия в золоте при повышении температуры увеличивается, в то время как золото не растворимо в твердом германии во всей области температур. При достижении температуры ≈200 °C (рис. 2*в*) происходит скачкообразное исчезновение межфазной границы для частицы 1, при этом она приобретает контраст характерный для жидкой фазы, т. е. происходит ее эвтектическое плавление. Частица 2 при данной температуре все еще остается двухфазной, ее плавление происходит в диапазоне температур 280–290 °C (рис. 2*г*, *д*), т. е. имеет место эффект размерной зависимости температуры эвтектического плавления. Дальнейшее повышение температуры вплоть до 350–400 °C (рис. 2*е*), не приводило к какому либо изменению контраста частиц, что также подтверждает формирование равновесной жидкой фазы в исследуемой системе.Важно отметить, что охлаждение и последующий нагрев пленочной системы приводил к воспроизводимости двухфазной структуры и полученных значений температуры плавления для исследуемых частиц Au-Ge.

ВЛИЯНИЕ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ НАНОЧАСТИЦЫ

Необходимо отдельно остановится на определении температуры наноразмерной частицы при ее облучении ускоренным пучком электронов. Действительно, температура пленки определяется двумя основными процессами. Первый — это термический нагрев пленки держателем образцов, а второй — радиационный нагрев под действием электронного пучка. В первом случае температура достаточно точно определяется путем предварительной калибровки держателя с использованием прецизионных пирометров и зависит от величины тока пропускаемого через электронно-микроскопическую сеточку. Точность калибровки согласно оценкам составляет ±2 % или ±6 K при используемых температурах.

Изменение температуры объекта под действием электронного пучка учесть существенно сложнее. Предложено несколько подходов для оценки локального нагрева образца [12, 13, 14]. Так, авторами [13] в предположении, что электрон, проходящий через образец, теряет практически всю свою энергию, было получено выражение для изменения температуры образца ΔT при его облучении пучком с плотностью тока J:

$$\Delta T \approx \frac{3JQ}{8ek} R^2 \ln\left(1+\frac{4kt}{R^2cd}\right), \qquad (1)$$

где d — плотность, k — теплопроводность, c — теплоемкость вещества пленки, R — радиус облучаемой области, t — время облучения, Q — энергия, теряемая электроном в образце.

Как правило, для пленок с достаточной теплопроводностью (металлы, полупроводники) рост температуры образца при характерных токах электронного пучка не превышает несколько градусов. В тоже время, для случая частицы металла, находящейся на несмачиваемой подложке, например аморфного углерода, локальный нагрев может достигать 100 К [12]. Имеющиеся модели хорошо подходят для оценки максимально возможного повышения температуры образца, однако содержат множество параметров, которые нельзя учесть или измерить для образцов сложной конфигурации.

С другой стороны, степень нагрева образца ΔT под действием электронного пучка можно оценить экспериментально воспользовавшись тем фактом, что $\Delta T \approx I$, где $I = \pi R^2 J$ — ток электронного пучка [13, 14]. Действительно, если измерить температуру плавления одной и той же частицы при разных значениях тока I, то в силу неизменности остальных параметров можно рассчитать истинную температуру образца. В настоящей работе такие измерения проведены при значениях токах пучка $I_1 = 5$ нА (типичные параметры работы микроскопа) и $I_2 = 0{,}55$ нА (минимальный ток, при котором еще возможна регистрация изображения). Ток пучка определялся с использованием цилиндра Фарадея при аналогичных параметрах микроскопа. Разница между температурами плавления частицы, в результате нескольких измерений, составила $\Delta T_1 - \Delta T_2 \approx 10 \pm 3$ K. Следовательно, истинная температура образца при токе пучка $I_1 = 5$ нА была на ≈11 K выше, устанавливаемой держателем для нагрева образцов. Абсолютная погрешность измерений, с учетом точности определения температур плавления, погрешности самого держателя и радиационного нагрева образца, согласно оценкам, не превышала ±15 K.

Таким образом, температура плавления двухфазных частиц Au-Ge диаметром ≈20 нм и ≈13 нм (рис. 2) и эвтектическим соотношением масс компонентов составила 301 ± 15 °C и 211 ± 15 °C, что соответственно на 60 и 150 K ниже эвтектической температуры для макроскопической системы Au-Ge.

Понижение температур фазовых переходов в нанорамерных системах обычно объясняется в рамках термодинамического подхода и связывается с дополнительным вкладом поверхностной энергии в свободную энергию системы [7, 9]. В тоже время, наблюдаемое в настоящей работе понижение эвтектической температуры для наночастиц Au-Ge существенно превосходит имеющиеся в литературе данные. Так, при исследовании образования жидкой фазы в наночастицах золота, находящихся на кончике Ge нанопроволоки, электронно-микроскопическими и дифракционными методами получены значения температуры плавления 337–342 °C и 345–357 °C для частиц размером

20 нм и 40 нм соответственно [9]. Природа столь значительного отличия в измеряемых величинах температуры эвтектического плавления для одной и той же системы не до конца понятна и, вероятно, связана с разной геометрий исследуемых систем. Действительно, согласно данным работ [15, 16] смещение основных контуров фазовой диаграммы в область меньших температур для системы, в которой оба компонента представляют собой наноразмерные объекты, будет больше, чем для случая, когда только один из компонентов системы имеет пониженную размерность. При этом максимальное понижение эвтектической температуры будет наблюдаться для случая, когда оба компонента являются наночастицами. В пользу этого также свидетельствуют расчеты, выполненные в работе [9], согласно которым, температура эвтектического плавления наночастицы золота размером 10 нм на плоской поверхности и на кончике нанопроволоки германия составляет 342 и 317,7 °C соответственно.

Таким образом, в результате прямых электронно-микроскопических измерений определена температура плавления двухфазных наночастиц Au-Ge с эвтектическим соотношением масс компонентов и размером ≈20 нм и ≈13 нм, которая составила 301 ± 15 °C и 211 ± 15 °C соответственно. Оценена степень нагрева наночастиц Au-Ge находящихся на аморфной углеродной пленке в зависимости от тока пучка в просвечивающем электронном микроскопе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iliadis A., Singer K. E. The role of germanium in evaporated Au-Ge ohmic contacts to GaAs // Solid-State Electronics. — 1983. — Vol. 26, No. 1. — P. 7–14.
2. Chidambaram V., Yeung H. B., Shan G. Reliability of Au-Ge and Au-Si Eutectic Solder Alloys for High-Temperature Electronics // Journal of Electronic Materials. — 2012. — Vol. 41, No. 8. — P. 2107–2117.
3. Guzman J., Boswell-Koller C. N., Beeman J. W. et. al. Reversible phase changes in Ge-Au nanoparticles // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 98. — 193101 p.
4. Wang Z., Jeurgens L. P. H., Wang J. Y., Mittemeijer E. J. Fundamentals of Metal-induced Crystallization of Amorphous Semiconductors // Adv. Eng. Mater. — 2009. — Vol. 11. — P. 131–135.
5. Lee J. G., Mori H. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // Solid State Phenomena. — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
6. Sutter E. A., Sutter P. Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires // ACS Nano. — 2010. — Vol. 4, No. 8. — P. 4943–4947.
7. Сухов Р. В., Миненков А. А., Крышталь А. П. Понижение температуры эвтектики в наноразмерной слоистой пленочной системе Au-Ge // Вестник Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина. Серия «Физика». — 2010. — № 915, вып. 14. — С. 88–90.
8. Kryshtal A. P., Sukhov R. V., Minenkov A. A. Critical thickness of contact melting in the Au / Ge layered film system // Journal of Alloys and Compounds. — 2012. — Vol. 512. — P. 311–315.
9. Adhikari H., Marshall A. F., Goldthorpe I. A. et. al. Metastability of Au-Ge Liquid Nanocatalysts: Ge Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth Far below the Bulk Eutectic Temperature // ASCNano. — 2007. — Vol. 1, No. 5. — P. 415–422.
10. Kryshtal A. P., Bogatyrenko S. I., Sukhov R. V., Minenkov A. A. The kinetics of the formation of a solid solution in an Ag-Pd polycrystalline film system // Applied Physics A. — 2014. — Vol. 116, No. 4. — P. 1891–1896.
11. Bogatyrenko S. I. Formation of the solid solutions in the Au-Ni film system: In situ TEM study // Technical Physics. — 2014. — Vol. 59, No. 9. — P. 1374–1377.
12. Gryaznov V. G., Kaprelov A. M., Belov A. Y. Real temperature of nanoparticles in electron microscope beams // Phil. Mag. Lett. — 1991. — Vol. 63(5). — P. 275–279.
13. Liu L., Risbud S. H. Realtime hotstage high-voltage transmission electron microscopy precipitation of CdS nanocrystals in glasses: Experiment and theoretical analysis // J. Appl. Phys. — 1994. — Vol. 76. — P. 4576–4580.
14. Hobbs L. W. Introduction to analytical electron microscopy, ed. J. J. Hren, J. I. Goldstein, and D. C. Joy. — New York: «Plenum Press»,

1979. — P. 437–480.
15. Gladkikh N. T., Chizhik S. P., Larin V. I., et. al. // Soviet Phys. Dokl. — 1988. — Vol. 33 (5). — P. 362–364.
16. Gladkikh N. T., Bogatyrenko S. I., Kryshtal A. P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system // Applied Surface Science. — 2003. — Vol. 219. — P. 338–346.

LITERATURA

1. Iliadis A., Singer K. E. The role of germanium in evaporated Au-Ge ohmic contacts to GaAs // Solid-State Electronics. — 1983. — Vol. 26, No. 1. — P. 7–14.
2. Chidambaram V., Yeung H. B., Shan G. Reliability of Au-Ge and Au-Si Eutectic Solder Alloys for High-Temperature Electronics // Journal of Electronic Materials. — 2012. — Vol. 41, No. 8. — P. 2107–2117.
3. Guzman J., Boswell-Koller C. N., Beeman J. W. et. al. Reversible phase changes in Ge-Au nanoparticles // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 98. — 193101 p.
4. Wang Z., Jeurgens L. P. H., Wang J. Y., Mittemeijer E. J. Fundamentals of Metal-induced Crystallization of Amorphous Semiconductors // Adv. Eng. Mater. — 2009. — Vol. 11. — P. 131–135.
5. Lee J. G., Mori H. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // Solid State Phenomena. — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
6. Sutter E. A., Sutter P. Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires // ACS Nano. — 2010. — Vol. 4, No. 8. — P. 4943–4947.
7. Suhov R. V., Minenkov A. A., Kryshtal A. P. Ponizhenie temperatury evtektiki v nanorazmernoj sloistoj plenochnoj sisteme Au-Ge // Vestnik Har'kovskogo nacional'nogo universiteta im. V. N. Karazina. Seriya «Fizika». — 2010. — No. 915, vyp. 14. — P. 88–90.
8. Kryshtal A. P., Sukhov R. V., Minenkov A. A. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system // Journal of Alloys and Compounds. — 2012. — Vol. 512. — P. 311–315.
9. Adhikari H., Marshall A. F., Goldthorpe I. A. et. al. Metastability of Au-Ge Liquid Nanocatalysts: Ge Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth Far below the Bulk Eutectic Temperature // ASCNano. — 2007. — Vol. 1, No. 5. — P. 415–422.
10. Kryshtal A. P., Bogatyrenko S. I., Sukhov R. V., Minenkov A. A. The kinetics of the formation of a solid solution in an Ag-Pd polycrystalline film system // Applied Physics A. — 2014. — Vol. 116, No. 4. — P. 1891–1896.
11. Bogatyrenko S. I. Formation of the solid solutions in the Au-Ni film system: In situ TEM study // Technical Physics. — 2014. — Vol. 59, No. 9. — P. 1374–1377.
12. Gryaznov V. G., Kaprelov A. M., Belov A. Y. Real temperature of nanoparticles in electron microscope beams // Phil. Mag. Lett. — 1991. — Vol. 63 (5). — P. 275–279.
13. Liu L., Risbud S. H. Realtime hotstage high-voltage transmission electron microscopy precipitation of CdS nanocrystals in glasses: Experiment and theoretical analysis // J. Appl. Phys. — 1994. — Vol. 76. — P. 4576–4580.
14. Hobbs L. W. Introduction to analytical electron microscopy, ed. J. J. Hren, J. I. Goldstein, and D. C. Joy. — New York: «Plenum Press», 1979. — P. 437–480.
15. Gladkikh N. T., Chizhik S. P., Larin V. I., et. al. // Soviet Phys. Dokl. — 1988. — Vol. 33 (5). — P. 362–364.
16. Gladkikh N. T., Bogatyrenko S. I., Kryshtal A. P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system // Applied Surface Science. — 2003. — Vol. 219. — P. 338–346.

УДК 53.043, 53.023.539.234

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБРАТНОЙ ВЕТВИ ВАХ Al-*p*-CdTe-Mo СТРУКТУРЫ

А. С. Ачилов, Ш. А. Мирсагатов
Физико-технический Институт, *Научно-производственное объединение «Физика-Солнце» Академия Наук Узбекистана*
Поступила в редакцию 24.06.2015

Приведены результаты исследований вольт-амперной характеристики структуры Al-*p*-CdTe-Mo с протяженной базой (w = 120 μm) в зависимости от температуры. Показано, что такая структура имеет протяженный сублинейный участок высокого значения на обратной вольт-амперной характеристике, который практически не изменяет свою форму в области температур 173–373 К. Результаты объясняются в рамках диффузионного и дрейфового механизмов переноса тока учитывающих возможность обмена свободными носителями внутри рекомбинационного комплекса.
Ключевые слова: вольт-амперная характеристика, рекомбинационный комплекс, теллурид кадмия, фотоэлемент.

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЗВОРОТНЬОЇ ГІЛКИ ВАХ Al-*p*-CdTe-Mo СТРУКТУРИ

А. С. Ачілов, Ш. А. Мірсагатов

Наведено результати досліджень вольт-амперної характеристики структури Al-*p*-CdTe-Mo з протяжною базою (w = 120 μm) залежно від температури. Доведено, що ця структура має протяжну сублінійну ділянку високого значення на зворотній вольт-амперній характеристиці, яка практично не змінює свою форму в діапазоні температур 173–373 К. Результати пояснюються в межах дифузійного та дрейфового механізмів переносу струму, що враховують можливість обміну вільними носіями всередині рекомбінаційного комплексу.
Ключові слова: вольт-амперна характеристика, рекомбінаційний комплекс, телурид кадмію, фотоелемент.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE REVERSE BRANCH OF THE CVC Al-*p*-CdTe-Mo STRUCTURE

A. S. Achilov, Sh. A. Mirsagatov

The results of investigations voltage characteristic structure of Al-*p*-CdTe-Mo with an extended base (w = 120 μm), depending on the temperature. It is shown that such a structure has an extended sublinear portion of high value on the reverse current-voltage characteristic, which is almost does not change its shape at temperatures of 173–373 K. The results are explained in terms of the diffusion and drift mechanisms of current transport takes into account the possibility of exchanging free carrier recombination inside the complex.
Keywords: current-voltage characteristic, the recombination complex, cadmium telluride, solar cell.

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия *p*-типа проводимости является оптимальным материалом для создания фотоэлементов наземного применения. Его ширина запрещенной зоны, составляющая 1,45 eV, хорошо соответствует максимуму спектра солнечного излучения. Поэтому СЭ с базовым слоем из теллурида кадмия имеют самый высокий теоретический коэффициент полезного действия — 29 % [1]. Теллурид кадмия также широко применяется для создания детекторов рентгеновского (X) и γ-излучений. Большие атомные номера компонент этого материала и ширина запрещенной зоны обеспечивают более высокую эффективность регистрации ядерных излучений CdTe детекторами без охлаждения по сравнению с Si и Ge детекторами. Монокристаллические CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ детекторы уже показали свои преимущества перед Si и GaAs детекторами и с успехом применяются для спектрометрии X и γ-излучений. В последние годы

 © Ачилов А. С., Мирсагатов Ш. А., 2015

на основе CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$-материалов начали интенсивно разрабатываться детекторы с барьером Шоттки [2–4]. Существенным преимуществом таких детекторов являются малые темновые токи (~10^{-7}A) и высокие рабочие температуры ($T \geq 300$ K). Кроме этого, детекторы на основе диодов с барьером Шоттки могут регистрировать кванты с энергией до 1 MeV и выше, предельным энергетическим разрешением [5].

Однако детекторные монокристаллы соединений A^2B^6 имеют недостатки. Основным недостатком таких монокристаллов является наличие в них значительного количества дефектов различной природы, которые уменьшают времена жизни носителей заряда и ухудшают функциональные характеристики детекторов.

Крупноблочные поликристаллические CdTe-пленки со столбчатой структурой зерен (кристаллитов) обладают уникальными свойствами. Основным преимуществом такого материала является то, что его кристаллиты в направлении вертикального роста обладают свойствами монокристаллов, а в горизонтальном направлении свойствами поликристаллов. Границы между кристаллитами являются стоками для дефектов различного рода, что может привести к увеличению времени жизни неосновных носителей заряда в кристаллитах. Создание на основе таких материалов солнечных элементов и полупроводниковых структур с протяженной базой, в которой ток практически остается постоянной при изменении напряжения смещения в широком диапазоне, является актуальной задачей.

Целью данной работы является исследование электронных процессов и влияние температуры на кинетические параметры диодной структуры с протяженной базой (*p*-CdTe), толщина которой намного превышает длину пробега ядерных частиц слабой энергии, и обеспечивает малые темновые токи при изменении температуры в широком диапазоне.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Пленочные структуры с барьером Шоттки Al-*p*-CdTe-Mo были созданы путем напыления алюминия в вакууме (~10^{-6}) на поверхность крупноблочных CdTe-пленок *p*-типа проводимости. Фронтальный Al-контакт имел толщину 50 Å и площадь $S \approx 1$ cm^2. Тыловой контакт изготовлялся из молибдена. Пленки *p*-CdTe имели удельное сопротивление $\rho \approx (2–3)10^7\,\Omega\cdot$cm. Пленки обладали столбчатой структурой кристаллитов в направлении роста и представляли собой практически монокристалл. Размеры кристаллитов в поперечном сечении составляли от 150 до 200 μm. Толщина пленок *p*-CdTe была 120–150 μm, так что их кристаллиты пронизывали всю толщину пленки. Проведенные исследования показали, что электрофизические характеристики пленок весьма чувствительны к технологическим параметрам их получения. Крупноблочные пленки *p*-CdTe получали методом газотранспортной эпитаксии в потоке водорода. В этой методике основными технологическими параметрами являются температура источника испарения ($T_и$), подложки ($T_п$), градиент температуры между источником и подложкой, длительность испарения, а также скорость потока водорода и скорость охлаждения пленки. Среди этих параметров особое место занимает температура подложки. Изменение $T_п$ при постоянстве значений других параметров сильно влияет на размер и на характер упаковки кристаллитов, что сильно влияет на электрофизические и кинетические параметры пленок. Например, при температуре подложки ~560–580 °C (1-й режим) размер кристаллитов составляет ~100–150 μm, а при $T_п \approx$ 630–670 °C (2-й режим) эта величина достигает 150–200 μm при одних и том же значениях других технологических параметров. Пленки, выращенные при первом технологическом режиме, имели удельное сопротивление $\rho \approx 10^8\,\Omega\cdot$cm и время релаксации неравновесных носителей $\tau_n \approx 10^{-8}$ s, а для второго технологического режима их значения, соответственно, равны ~$2\cdot10^7\,\Omega\cdot$cm и $\tau_n \approx 10^{-7}$ s. Отметим, что с увеличением температуры подложки количество кристаллитов с ориентацией в направлении (III) резко увеличивается. Далее приводятся результаты исследования структуры Al-*p*-CdTe-Mo, полученные на основе пленок *p*-CdTe по второму технологическому режиму, так как они интересны в плане приборной разработки.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) изготовленных детекторных структур измерялись в прямом и обратном направлении тока в темноте при температурном диапазоне 173–373 K. Вольт-фарадные $C(V)$ характеристики были измерены на частоте 5 kHz, что позволяло выявить наличие МОП-элементов (структур) в исследуемых образцах.

Постоянное время релаксации неравновесных носителей (τ_n) было измерено как фотоэлектрическим методом, так и по релаксации электрического сигнала в режиме холостого напряжения V_{cc} [6, 7]. При измерении τ_n фотоэлектрическим методом были использованы светодиоды, излучающие электромагнитные волны длиной 0,54 μm и 0,69 μm. На светодиоды с импульсного генератора подавались «П» образные импульсы длительностью 100 микросекунд и с крутизной фронтов не более 2×10^{-8} s. Скважность между «П» образными импульсами составляла 10^4–10^3 s. При измерении τ_n методом релаксации электрического сигнала также от генератора калиброванных импульсов Г5-53 подавались «П» образные импульсы с амплитудой 60–80 mV и длительностью 100–200 μs. Крутизна фронтов таких импульсов составляла не более 2×10^{-8} s, а скважность — не менее 5×10^4 s.

Проведенное исследование рентгеноструктурного фазового анализа Al-*p*-CdTe-Mo-структуры позволил установить ее реальное строение, а именно: Al-Al_2O_3-*p*-CdTe-MoO_3 {(или твердый раствор $(CdTe)_{1-x-y}Mo_x(MoO_3)_y$} -Mo (рис. 1*а*) [8]. Такая транзисторная структура в окончательном виде представляется как n^+-*p*-*n*-структура (рис. 1*б*), база (*p*-CdTe) которой с двух сторон контактирует с широкозонными тонкими окисными слоями *n*-Al_2O_3 и *n*-MoO_3 или твердым раствором $(CdTe)_{1-x-y}Mo_x(MoO_3)$ [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперная характеристика

При подаче отрицательного потенциала «–» (напряжения смещения V_b) на Al-контакт структура работает в прямом режиме, а при подаче «+» потенциала в запорном режиме. Анализ ВАХ показывает, что структура обладает выпрямляющими свойствами и ее коэффициент выпрямления «*K*» (определяемый как отношение прямого и обратного тока при фиксированном напряжении смещения $V_b = 25$ V), составляет $K \approx 10^4$– 10^5 (рис. 2). Отсюда следует, что фронтальный n^+-*p*-гетеропереход обладает

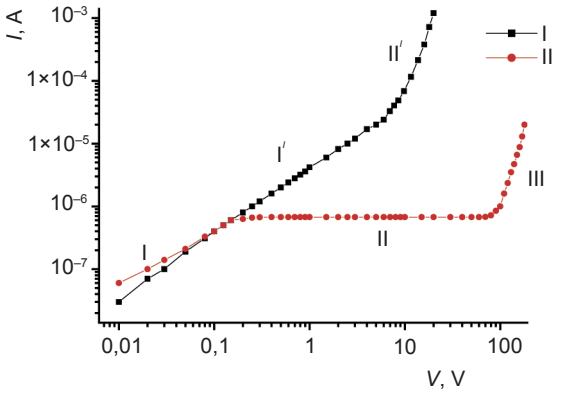
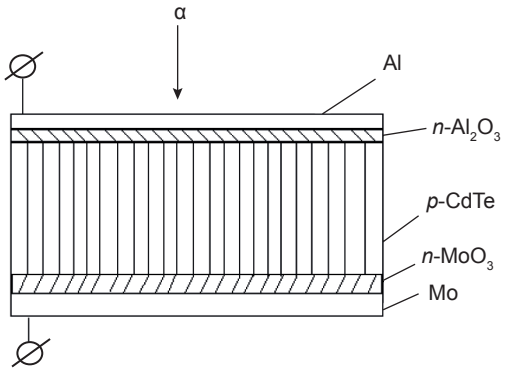
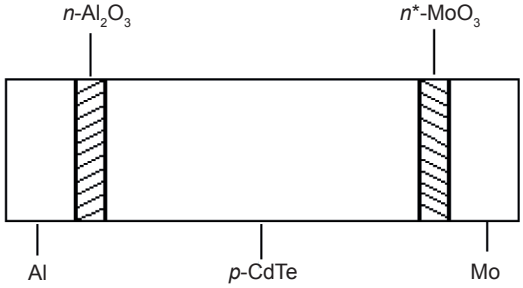


Рис. 2. Вольтамперная характеристика типичной Al-*p*-CdTe-Mo-структуры при комнатной температуре: I — прямая, II — обратная ($T = 300$ K)

более высокими инжекционными свойствами по сравнению с тыльным гетеропереходом. Прямая ВАХ имеет два участка; $I \sim V$, и $I \sim V^\beta$, где $\beta = 4{,}9$, а обратная ВАХ имеет три участка: 1) $I = I_{01} \exp(qV/ckT)$, где $c = 3{,}7$; 2) $I \sim V^\beta$ $\beta = 0{,}005$ (сублинейный участок) и 3) $I \sim V^\beta$, где $\beta = 4{,}7$.



а



б

Рис. 1. *а* — схема реальной Al-p-CdTe-Mo-структуры, *б* — схема n^+-*p*-*n* структуры

Обратная ветвь вольтамперной характеристики

При включении структуры Al-*p*-CdTe-Mo в обратном направлении тока появляется протяженный сублинейный участок на вольтамперной характеристике (ВАХ) (см. рис. 2). Показано, что появление сублинейного участка на обратной ВАХ связано с инжекцией электронов из тылового МОП-контакта и возникновением в базе (*p*-CdTe) диффузионных и дрейфовых токов, направленных противоположно друг другу [10], а также расширением слоя объемного заряда. Компенсация дрейфовых и диффузионных потоков неравновесных носителей заряда приводит к возрастанию сопротивления базы в широком диапазоне напряжения смещения ($V_b \approx$ 0,3–70 V). При этом ток остается почти постоянным ~$6{,}7 \cdot 10^{-7}$ A/cm^2 в начале и в конце ~$6{,}9 \cdot 10^{-7}$ A/cm^2 сублинейного участка при комнатной температуре. Такая структура с протяженной базой может быть использована для создания детекторов ядерных излучений и переключательных устройств.

Для создания приборных устройств на основе такой структуры необходимо знать влияние внешнего воздействия на выходные параметры структуры, в том числе, на стабильность ВАХ. Поэтому была исследована температурная зависимость обратной ВАХ, которая приведена на рис. 3. Проведенный анализ показывает, что на первом участке ток в структуре ограничивается рекомбинацией неравновесных носителей (НН) в базе (*p*-CdTe) и обратная ВАХ описывается формулой В. И. Стафеева [11], где учитывается сопротивление толщины базы

$$I = I_{02} \cdot \exp(qV/c \cdot kT), \qquad (1)$$

где

$$c = (2b + ch \cdot w/L + 1)/(b + 1), \qquad (2)$$

$$I_c = (kT/q) \cdot (Sb \cdot ch(w/L))/$$

$$/[(2(b + 1) \cdot L \cdot \rho \cdot \mathrm{tg} \cdot w/2L)], \qquad (3)$$

здесь b — μ_n/μ_p — отношение подвижностей электронов и дырок, ρ — удельное сопротивление базы, L — длина диффузии неосновных носителей, S — активная площадь структуры.

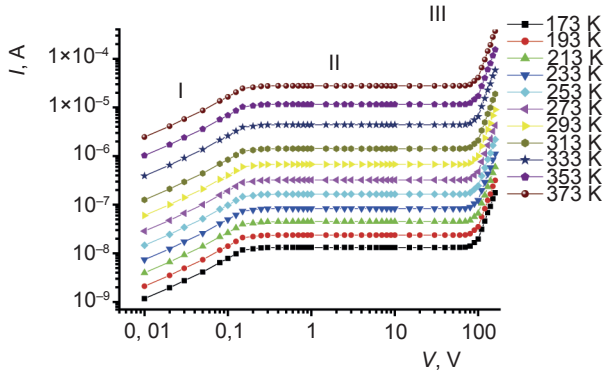
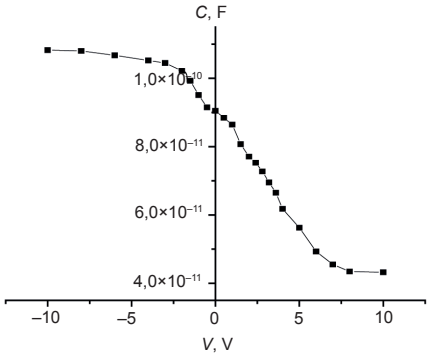
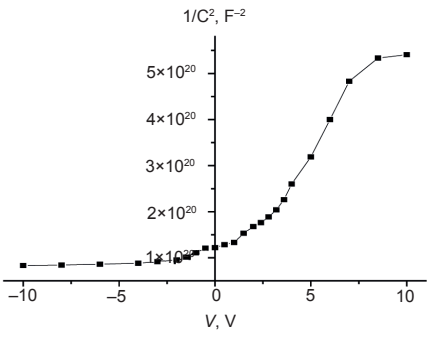


Рис. 3. Обратная ВАХ в зависимости от температуры

Подставляя экспериментальное значение c = 3,7 в формулу (2) находим, что: L_n = 5,4 μm и $\mu_n\tau_n = 1{,}17 \times 10^{-5}$ cm^2/V (произведение подвижности на время жизни электронов) при значениях: b = 10 [12] и w = 9,4 μm при комнатной температуре. При этом в качестве базы использована толщина объемного заряда. Вольт-фарадная характеристика структуры Al-*p*-CdTe-Mo, снятая при частоте тестового сигнала f = 5 kHz (рис. 4*а*, *б*), дает толщину объемного заряда ≃ 9,4 μm



а



б

Рис. 4. *а* — вольт-фарадная характеристика типичной Al-*p*-CdTe-Mo-структуры при частоте f = 5 kHz (T = 300 K), *б* — зависимость $C(V)$ в координатах $1/C^2$ от V Al-*p*-CdTe-Mo-структуры при частоте f = 5 kHz (T = 300 K)

при термодинамическом равновесии, т. е. в отсутствии напряжения смещения. Емкость такой структуры при отсутствии напряжения смещения ≃9,1 F, отсюда следует, что толщина объемного заряда w = 9,4 μm при термодинамическом равновесии, определенная по формуле плоского конденсатора $C = \varepsilon\varepsilon_0 S/d$ при значениях: $\varepsilon = 10$, $\varepsilon_0 = 0{,}86\cdot10^{-14}$ F/cm, $S = 1\text{cm}^2$. По формуле (3), найденное значение удельного сопротивления базы $\rho \approx 3{,}1\cdot10^9\,\Omega\cdot\text{cm}$ $S = 1\ \text{cm}^2$, на два порядка больше, чем $\rho \approx 2{,}1\times10^7\,\Omega\cdot\text{cm}$ исходной пленки p-CdTe. Проведенная оценка показывает, что объемный заряд такой толщиной и с $\rho \approx 3{,}1\cdot10^9\,\Omega\cdot\text{cm}$ и при одной и той же величине площади контакта $S = 1\ \text{cm}^2$ имеет сопротивление $R = 3{,}1\cdot10^6\,\Omega$, которое более чем на один порядок больше сопротивления пленки p-CdTe толщиной w = 120 μm с $\rho = 2{,}1\cdot10^7\,\Omega\cdot\text{cm}$ и $R = 2{,}4\cdot10^5\,\Omega$. Отсюда следует, что электронные процессы, происходящие в слое объемного заряда, определяют закономерности протекания тока на данном участке ВАХ. Кроме этого как показывает эксперимент, в $C(V)$-характеристике интегральный МОП-элемент проявляется при измерениях сравнительно на низких частотах килогерцового диапазона тестового сигнала. Это обстоятельство в свою очередь свидетельствует о большой величине RC-цепочки эквивалентной схемы структуры. Тем не менее, построенная зависимость $C(V)$ в координатах C^{-2}, V (рис. 4*б*) позволяет определить концентрацию равновесных носителей (p_0) по известной формуле [13]

$$p_0 = \frac{2}{q\varepsilon_0\varepsilon_S S^2}\cdot\frac{dV}{d(C^{-2})}, \qquad (4)$$

где q — заряд электрона, ε_0, ε_s — диэлектрические постоянные воздуха и полупроводника, S — площадь детекторной структуры.

Излом в C^{-2}, V-характеристике показывает, что поверхностный слой пленки, который образован при нанесении алюминиевого контакта неоднороден. По наклону изломов определенные концентрации составляют $p_0 \approx 1{,}5\cdot10^{11}\text{cm}^{-3}$ и $p_0 \approx 2{,}8\cdot10^{11}\text{cm}^{-3}$ и по величине практически соответствуют концентрации равновесных носителей в исходной пленке. Экстраполяция первой прямой зависимости C^{-2}, V на ось напряжения дает высоту фронтального потенциального барьера МОП-элемента $U_d \approx 0{,}98$ eV. Эти экспериментальные результаты позволяют утверждать, что в исследуемой структуре фронтальный МОП-элемент (Al-n-Al_2O_3-p-CdTe) является более совершенным в структурном аспекте, и играет основную роль в электронных процессах, происходящих в данной структуре. Из экспериментальных данных следует, что на данном участке механизм протекания тока является диффузионным.

С целью установления влияние температуры окружающей среды на механизм переноса тока в структуре были определены значения показателя экспоненты «c», предэкспериментального множителя I_{01} в зависимости от температуры и по ним вычислены значения величин L, $\mu_n\tau_n$, τ_n, ρ — базы, которые приведены в табл. 1. По данным величины удельного сопротивления при различных температурах (табл. 1) была построена зависимость $\ln(1/\rho) = f(1/T)$, наклон которой дает три значения энергия активации носителей заряда; 1) $\Delta E \approx 0{,}97$ eV (293–373 K); 2) $\Delta E \approx 0{,}47$ eV (233–293 K); 3) $\Delta E \approx 0{,}20$ eV (173–233 K). Полученные значения $L_n = 5{,}4$ μm и $\mu_n\tau_n = 1{,}17\cdot10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{V}$ на порядок больше, чем литературные данные [14]. Такой результат объясняется тем, что крупноблочные пленки p-CdTe на много совершеннее, чем аналогичные пленки, либо такие пленки имеют достаточное количество комплексов, внутри которых задерживаются неравновесные носители при рекомбинационном процессе [15]. Далее при обсуждении третьего участка ВАХ будет показано, что именно второе явление определяет кинетические параметры и процесс переноса тока. Из данных табл. 1 видно, что величина длины диффузии неосновных носителей (L_n) при увеличении температуры от 173 K до 373 K возрастает от величины 3,9 μm до величины 7,1 μm. При этом величина $\mu_n\tau_n$ очень мало изменяется в интервале температур 173–373 K. Подтверждением тому являются данные для $\mu_n\tau_n \approx 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{V}$ при T = 173 K и $1{,}6\cdot10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{V}$ при температуре T = 373 K, т. е. оно возрастает всего

Таблица 1

Экспериментальные значения показателя экспоненты «*c*», предэкспоненциального множителя I_{01}, длины диффузии неосновных носителей электронов (L_n), произведение подвижности на время жизни неосновных носителей ($\mu_n\tau_n$), а также величина удельного сопротивления (ρ) базы, вычисленные при помощи формулы 3, при различных температурах

T, K	$10^3/T$, K	*C*	*W*/*L*	*L*, μm	*I*, A/cm²	ρ, Ω·cm	$\mu_n\tau_n$, cm²/V	τ_n, s
173	5,78	6,34	2,44	3,9	2,6E-9	1,8E11	1E-5	1E-7
193	5,18	5,56	2,28	4,15	4,35E-9	1E11	1,03E-5	1,03E-7
213	4,7	5	2,16	4,4	8,5E-9	5E10	1,06E-5	1,06E-7
233	4,29	4,6	2,04	4,65	1,6E-8	2,6E10	1,08E-5	1,08E-7
253	3,95	4,36	1,97	4,8	3E-8	1,4E10	1,06E-5	1,06E-7
273	3,66	3,9	1,82	5,2	6E-8	6,6E9	1,15E-5	1,15E-7
293	3,41	3,7	1,75	5,4	1,3E-7	3,1E9	1,17E-5	1,17E-7
313	3,19	3,5	1,67	5,7	2,8E-7	1,4E9	1,2E-5	1,2E-7
333	3	3,35	1,61	5,9	8,6E-7	4,6E8	1,21E-5	1,21E-7
353	2,83	3,03	1,45	6,55	2,2E-6	1,6E8	1,4E-5	1,4E-7
373	2,68	2,81	1,33	7,14	5,2E-6	6,4E7	1,6E-5	1,6E-7

в 1,6 раз при увеличении температуры на 200 K (см. табл. 1). Такая температурная зависимость величин L_n и $\mu_n\tau_n$ объясняется тем, что время задержки увеличивается настолько, практически насколько уменьшается величина подвижности электронов. При этом электронный обмен в рекомбинационной ловушке может осуществляться, например, между уровнями основного и возбужденного состояний [16, 17], а подвижность электронов в CdTe в области температур 173–373 K уменьшается по степенному закону типа $\mu_n = AT^{-3/2}$ [18]. Измеренная релаксационная кривая в режиме холостого хода напряжения V_{cc} в отсутствие напряжения смещения при комнатной температуре состоит из двух кривых, наклон которых дают постоянные времена $\tau_1 \approx 2{,}1\cdot10^{-7}$ s и $\tau_2 \approx 6{,}3\cdot10^{-7}$ s соответственно. Первое постоянное время хорошо согласуется с величиной времени жизни неосновных носителей электронов $\tau_n \simeq 1{,}17\cdot10^{-7}$ s, вычисленной из произведения $\mu_n\tau_n \approx 1{,}17\cdot10^{-5}$ cm²/V ($T = 293$ K) при значении $\mu_n = 100$ cm²/V·s [12].

База исследуемой структуры является высокоомной и сильно компенсированной, т. е. почти диэлектрик (см. табл. 1), поэтому предполагается, что неравновесные носители заряда в ней диффундируют в виде плазмы электронно-дырочных пар, направление которых соответствует направлению неосновных носителей-электронов [18]. При этом плазма электронно-дырочных пар диффундирует как незаряженные частицы, в которых подвижность и коэффициент диффузии сохраняются неизменно. Правомочность такого механизма протекания тока подтверждает следующая оценка. По величине $L_n = 5{,}4$ μm определен коэффициент биполярной диффузии $D \approx 1{,}5$ cm²/s при значениях: $\tau_n \simeq 2\cdot10^{-7}$ s и $T = 293$ K. Затем по закону Эйнштейна $D = (kT/q)\,\mu_D$ была определена

величина подвижности биполярной диффузии $\mu_D \sim 60$ cm^2/s·V, которая хорошо совпадет с величиной подвижности электронов для поликристаллического теллурида кадмия при комнатной температуре [12]. Далее используя вычисленную величину $D \approx 1{,}5$ cm^2/s по формуле $D = (D_p\sigma_n + D_n\sigma_p)/(\sigma_p + \sigma_n)$ [19], где σ_p, σ_n — дырочная и электронная проводимость базы соответственно, было оценено отношение $(\sigma_n/\sigma_p) \approx 1{,}5$ электронной проводимости к дырочной проводимости в базе при $\mu_n = 10\,\mu_p$. При таком соотношении проводимостей электронов и дырок в базе биполярная дрейфовая подвижность $\mu_E \approx 40$ cm^2/s·V согласно проведенной оценке по формуле $\mu_E = (\mu_n\sigma_p - \mu_p\sigma_n)/(\sigma_p + \sigma_n)$ [19]. При такой величине биполярной подвижности дрейфа электронов биполярная скорость дрейфа электронов $\vartheta_n \approx \mu_E \cdot E = 8{,}4\cdot 10^3$ cm·s^{-1}, а длина биполярного дрейфа электронов $L_{nr} \approx \vartheta_\alpha \cdot \tau_n = 18$ μm при значениях: $\vartheta_n = 8{,}4\cdot 10^3$ cm^2/s·V, $w \approx 9{,}4$ μm, $\tau_n = 2{,}1\cdot 10^{-7}$ s и $V = 0{,}2$ V. Отсюда следует, что в конце первого участка обратной ВАХ длина биполярного дрейфа электронов L_{dn} более чем в три раза больше, биполярной длины диффузии электронов $L_n = 5{,}4$ μm. При этом отметим, что в начале этого участка ВАХ $L_{dn} = 4{,}2$ μm, что меньше чем $L_n = 5{,}4$ μm. Эти данные показывают динамику изменения механизма переноса неравновесных носителей с ростом тока. Согласно проведенной оценке в начале участка доминирует диффузионный режим переноса тока, а в конце участка перенос тока осуществляется преимущественно за счет дрейфового механизма. Из данной оценки также следует, что при увеличении температуры на 200 K очень мало изменяются величины μ_D и μ_E, так как в этих приделах температур совсем мало изменяются длина биполярной диффузии электронов и произведение подвижности электронов и времени жизни электронов. Поэтому можно заключить, что механизм переноса тока для этого участка ВАХ остается без изменения в области температур 173–373 K.

Из рис. 2 видно, что форма сублинейного участка с изменением температуры от 173 K до 373 K практически не изменяется, а лишь изменяется его величина тока, от значения $1{,}17\cdot 10^{-8}$A/cm^2 до $2{,}8\cdot 10^{-5}$A/cm^2 при изменении температуры на 200 K. Теперь рассмотрим, как согласуются эти экспериментальные данные с теорией ВАХ структур с сильно развитой аккумуляцией [20]. Согласно данной теории среди параметров входящих в выражение для ВАХ

$$V = V_0 \exp(Jaw), \tag{5}$$

$$\alpha = \frac{N_{Au} - N_d}{2qD_n N_d n_2(T)}, \tag{6}$$

где (α) для двухуровневого глубокого центра типа Au в Si.

Статические факторы

$$p_{it} = \exp\left(\frac{E_v - E_{it}}{kT}\right)$$

и

$$n_2 = N_C \exp\left(\frac{E_{2t} - E_C}{kT}\right) \tag{7}$$

отличаются сильной температурной зависимостью, J — плотность тока, w — толщина базы, D_n — коэффициент диффузии электронов, N_d — мелкие донорные центры, N_{Au} — глубокие донорные центры золота и q — заряд электрона.

Результаты исследования ВАХ n^+-n-n^+-структур с развитой аккумуляцией, изготовленных из кремния, компенсированного золотом [21], из эпитаксиально выращенного арсенида галлия, легированного хромом [22] и из арсенида галлия, легированного хромом, с вплавленными контактами [23] хорошо согласуются с теорией [20]. В этих образцах сублинейный участок ВАХ проявляется при температурах 273–293 K. С ростом температуры величина тока на сублинейном участке возрастает, а постоянная α уменьшается по экспоненциальному закону. При этом сублинейный участок сильно деформируется, и он полностью исчезает при повышении температуры всего на 50–70 K. В то же время на образцах на основе сильно компенсированных пленок p-CdTe форма сублинейного участка практически остается без изменения при изменении температуры от 173 K до 373 K (см. рис. 3). Кроме этого

в пределах указанных температур величина напряжения смещения в начале и в конце сублинейного участка практически не изменяется, или изменяется не значительно. Отсюда следует, что высокая температурная чувствительность токовых характеристик на образцах, созданных на базе сильно компенсированного *p*-CdTe ($w \geq 120$ μm) не наблюдается, что было присуще кремниевым и арсенид галлиевым образцам.

Согласно теории [20] в структурах с развитой аккумуляцией сублинейный участок ВАХ проявляется при выполнении условия $Jaw \geq 2$. Проведенная оценка показывает, что для теллурид кадмиевых образцов величина $Jaw \simeq 6{,}14$ при $T = 373$ K, а и при $T = 173$ K, $Jaw \simeq 5{,}94$. т. е. практически остается постоянной при изменении температуры на 200 K. Отсюда можно заключить, что параметр α уменьшается настолько, насколько возрастает ток. В результате этого наблюдается слабое влияние температуры на процесс заполнения глубоких примесных центров, приводящее к появлению сублинейного участка ВАХ. В условиях инжекционной модуляции заряда глубоких примесей биполярная скорость дрейфа не зависит от уровня инжекции [20]. При этом параметр α для двухуровневого глубокого центра для структуры с *p*-типом базы записывается в виде

$$\alpha = \frac{N_{2t} - N_a}{2qD_p N_a p_2(T)}, \qquad (8)$$

а статический фактор Шокли–Рида

$$p_2 = N_V \exp\left(\frac{E_{2t} - E_V}{kT}\right). \qquad (9)$$

Из выражения (8) следует, что на температурное изменение параметра α в основном сказывается температурная зависимость статического фактора $p_2(T)$, который от температуры имеет экспоненциальную зависимость, а остальные члены выражения (8) либо не имеют, либо имеют слабую зависимость от температуры. При этом уровне прилипания, на котором происходит модуляция заполнения согласно выражению (8) имеет следующий вид

$$E_V + E_{2t} = \frac{0{,}2 \cdot \lg \dfrac{\left(\dfrac{1}{\alpha}\right)_2}{\left(\dfrac{1}{\alpha}\right)_1}}{\dfrac{10^3}{T_1} + \dfrac{10^3}{T_2}}. \qquad (10)$$

Далее определив величину параметра α для каждой температуры при помощи формулы (5), была построена зависимость $(1/\alpha)$, $10^3/T$, которая приведена на рис. 5. Как видно на рис. 5 зависимость $(1/\alpha)$, $10^3/T$, построенная в полулогарифмическом масштабе состоит из трех прямых линий и из двух участков насыщения. Из наклона этих прямых определенные значения уровней

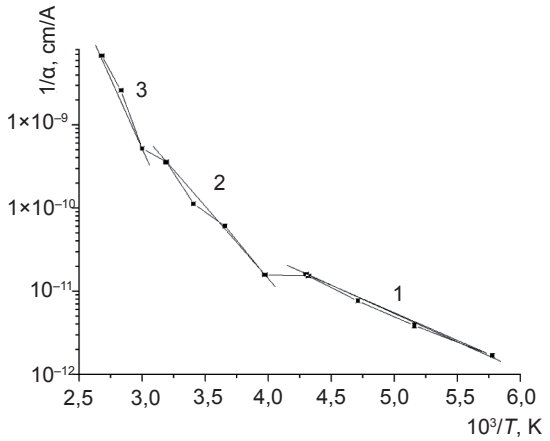


Рис. 5. Температурная зависимость параметра «1/α» от температуры

прилипания следующие: $E_{2t} \approx 0{,}15$ eV (1), $E_{2t} \approx 0{,}4$ eV (2), $E_{2t} \approx 0{,}66$ eV (3). Это означает, что инжектированные электроны из тылового контакта прилипают на акцепторный уровень с энергией активации 0,15 eV в области температур 173–213 K, а в областях температур 233–313 K и 333–373 K они прилипают соответственно на уровнях 0,4 eV и 0,66 eV. По литературным данным [14] уровень 0,15 eV дает отрицательно заряженные междоузельные атомы теллура, а уровней 0,4 eV и 0,66 eV дают атомы Cu, Ag, Au и нейтральные междоузельные атомы теллура (Te_i^*) или дважды отрицательно заряженные вакансии атома кадмия $(V_{cd})^2$ соответственно. Причем атомы Cu, Ag, Au образуют примесную зону на энергетическом интервале 0,3–0,4 eV, а нейтральные междоузельные атомы

теллура (Te_i^*) и дважды отрицательно заряженные вакансии атома кадмия $(V_{cd})^2$ — образуют примесную зону на энергетическом интервале 0,6–0,9 eV от потолка валентной зоны в CdTe. Из этих экспериментальных данных следует, что наличие нескольких уровней прилипания и их поэтапное заполнение с возрастанием температуры позволяет сохранить форму сублинейного участка ВАХ при изменении температуры от 173 K до 373 K.

Сохранение формы сублинейного участка почти без изменения в диапазоне 173–373 K (см. рис. 3) означает, что профиль распределения неравновесных носителей в *p*-базе, создающий встречные направления потоков биполярной диффузии и дрейфа практически не изменяется. Согласно теории темп нарастания концентраций неравновесных носителей с ростом «*x*» в прикатодной части высокоомной *p*-базы, где в первую очередь развивается эффект аккумуляции, определяется величиной скорости биполярного дрейфа. Таким образом, увеличение биполярной скорости дрейфа может приводить к образованию в прикатодной области *p*-базы слоя относительного обеднения, в котором концентрация неравновесных носителей убывает с ростом напряжения смещения. Следовательно, результатом такого локального убывания концентрации $n(x)$ является быстрый рост сопротивления *p*-базы с увеличением V. Образование области относительного обеднения вызвано «вдавлением» крутого диффузионного фронта функции $n(x)$ под действием нарастающего тока биполярного дрейфа свободных носителей, который деформирует профиль их распределения в *p*-базе. Возрастание этой деформации приводит, однако, к возрастанию крутизны функции $n(x)$ и к соответствующему усилению встречного диффузионного переноса носителей. Противоборство диффузионного и дрейфового потоков обеспечивает взаимную компенсацию их изменений с током. Поэтому на протяжении сублинейного участка ВАХ результирующий ток практически остается без изменения. С ростом обратного напряжения смещения увеличивается толщина объемного заряда n^+-p-гетероперехода, которая может быть значительной при $V \simeq 70$–100 V, что может повлиять на закономерность протекания тока от напряжения смещения. Однако этот эффект не является определяющим, в противном случае, ток в структуре от напряжения смещения возрастал бы по закону $I \sim (V^{1/2})$.

Проведенная оценка показывает, что в конце сублинейного участка скорость биполярного дрейфа электронов $\vartheta_n \approx 2{,}3 \cdot 10^5$ cm/s при значениях: $\mu_E \approx 40$ cm^2/V·s, $w = 120$ μm, $V_K = 70$ V и $T = 293$ K. При этом предполагалось, что в конце сублинейного участка толщина объемного заряда полностью охватывает всю толщину базы (*p*-CdTe). Как указывалось выше, в начале участка $\vartheta_n \approx 8{,}5 \cdot 10^3$ cm/sA. Отсюда следует, что величина длины биполярного дрейфа электронов в начале и в конце сублинейного участка соответственно равна $L_{dn} = 18$ μm и 480 μm при значении $\tau_n \approx 2{,}1 \cdot 10^{-7}$ s. При этом следует отметить, что при вычислении значений L_{dn} была использована величина времени жизни электронов, определенная из первого участка ВАХ. Это не корректно, поскольку здесь время жизни электронов изменяется с ростом тока из-за возрастания времени задержки внутри сложных рекомбинационных центров (комплексов). Тем не менее даже при заниженных величина τ_n значений L_{dn} намного превосходит величину длины биполярной диффузии электронов, особенно, в конце сублинейного участка ВАХ. Это означает во-первых, что в исследуемой диодной структуре по всей базе в температурном интервале 173–373 K протекают процессы, проводящие исключительно к обогащению ее свободными носителями, которые задают профиль распределения неравновесных носителей в *p*-базе, создающий встречные направления потоков биполярной диффузии и дрейфа; во-вторых сопротивление базы возрастает из-за эффекта инжекционного обеднения и из-за расширения слоя объемного заряда с ростом напряжения смещения; в-третьих генерационно-рекомбинационные процессы играют менее существенную роль, чем дрейфовая и диффузионная релаксация и выполняется неравенство [20]

$$\left(\frac{\vartheta_a \tau_n}{L_a}\right)^2 >> \frac{n-n_p}{\tau_n}, \qquad (11)$$

где n, n_p – концентрация неравновесных и равновесных электронов в базе (p-CdTe), а остальные параметры известны.

Кроме этого идентичность формы сублинейного участка в области температур 170–373 K показывает, что возрастание температуры на 200 K практически не влияет на процесс аккумуляции около Al-p-CdTe-контакта и этот контакт имеет очень высокий потенциальный барьер.

Увеличение величины тока на сублинейном участке с повышением температуры вероятно обусловлено генерацией равновесных носителей дырок из примесных уровней в базе (p-CdTe), о чем свидетельствует температурная зависимость величины тока от температуры. Зависимость тока (J) при приложенном напряжении V = 1 V на сублинейном участке ВАХ при постоянной величине напряжения смещения, построенная в координатах log J, $10^3/T$ хорошо укладывается на три прямые линии в области температур 173–373 K (см. рис. 6). Наклоны этих прямых дают три энергии активации, которые оказались соответственно равные: ≈ 0,21 eV (173– 213) K; 0,48 eV (233–293) K; 0,98 eV (293–373) K, по величине они близки энергиям активации, определенных из температурной зависимости линейного участка прямой ВАХ, что подтверждает выше сделанное предположение (рис. 6, кр. 1).

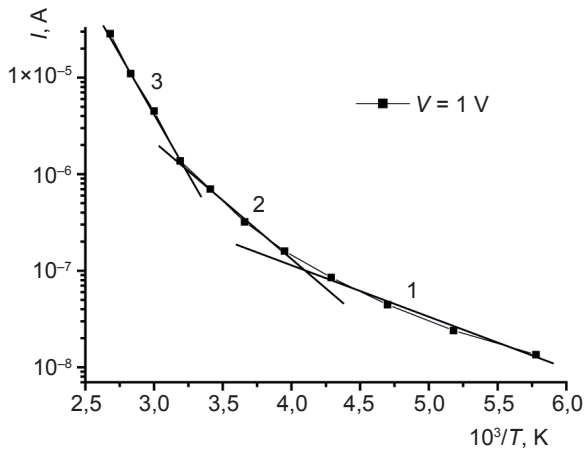


Рис. 6. Температурная зависимость плотности тока J на сублинейном участке обратной ВАХ при V = 1 V

Направление дырочного и электронного дрейфовых токов одинаково, но направление потоков дрейфовых электронов и дырок разное. Поэтому неравновесные и равновесные дырки только вносят вклад в величину дрейфового тока, и они не причастны к деформации крутизны фронта функции $n(x)$ у аккумулирующего n^+-p-контакта. Поскольку концентрация генерированных дырок при разных температурах разная, следовательно, разный вклад дырочного дрейфового тока в общий ток и поэтому с увеличением температуры растет величина тока на сублинейном участке ВАХ.

После сублинейного участка ВАХ прослеживается степенная зависимость тока от напряжения типа $J \sim V^{\beta}$, где β ≈ 4,8–4,9 остается практически без изменения при изменении температуры от 173 K до 373 K. Такая степенная зависимость тока от напряжения проявляется при высоком уровне инжекции, когда ток состоит в основном из дрейфового тока. При этом рекомбинационные процессы в базе структуры происходят не только через простые рекомбинационные центры [24], но также через дефект-примесные комплексы. В этом случае выражение для скорости рекомбинации претерпевает принципиальное изменение и принимает вид [15]

$$U = N_R \frac{c_n c_p \left(np - n_i^2\right)}{c_n \left(n - n_i\right) + c_p \left(p - p_i\right) + \beta \tau_i np}, \qquad (12)$$

где N_R — концентрация рекомбинационных центров (комплексов), n, p — концентрации электронов и дырок, n_i — собственная концентрация в полупроводнике, c_n, c_p — коэффициенты захвата электронов и дырок, n_1, p_1 — равновесные концентрации электронов и дырок в условиях, когда уровень Ферми совпадает с уровнем примеси (так называемые статические факторы Шокли-Рида), τ_i — время, учитывающее те или иные процессы электронного обмена внутри рекомбинационного комплекса, β — коэффициент, зависящий от конкретного типа примесных или дефект-примесных комплексов (см. [15]).

Рекомбинационные комплексы по составу могут быть разные: донорно-акцепторные пары или двухуровневого рекомбинационного

комплекса любой природы [25, 26], сложные комплексы типа «отрицательно заряженный акцептор + положительно заряженный ион внедрения» или «положительно заряженный донор + отрицательно заряженная вакансия», возникающих в результате рекомбинационно-стимулированных процессов [27, 28], а в работах [29, 30] — при распаде сложных комплексов типа «мелкий донор + вакансия». Несмотря на различия типа комплексов, в них прослеживается одна общая закономерность — рекомбинация неравновесных электронов и дырок в них происходит с задержкой, и учет инерционности электронного обмена внутри рекомбинационного комплекса обуславливает появления последнего члена в знаменателе формулы (12), который при достаточно высоком уровне возбуждения может стать определяющим. Согласно теории [15], участки ВАХ $J \sim V^{\beta}$, где $\beta > 2$, реализуются тогда, когда рекомбинация неравновесных носителей тока идет с задержкой, т. е. с участием комплексов, внутри которых происходит электронный обмен. В этом случае в знаменателе выражения (12) реализуется неравенство

$$c_n(n + n_1) + c_p(p + p_1) < \alpha\tau_i np \qquad (13)$$

и ВАХ имеет следующее аналитическое выражение для структуры p-типа базы:

$$V = \frac{(b+1)w^2N_R}{bN_a\mu_n\tau_i} + \frac{w\sqrt{J}b}{q\mu_n(b+1)C} + \\ + \frac{2(b+1)w^2N_Rc_p}{bN_a\mu_n\alpha\tau_iC\sqrt{J}} = A + B\sqrt{J} - \frac{D}{\sqrt{J}} \ . \qquad (14)$$

Так как исследуемая структура создана на основе сильно компенсированного теллурида кадмия, поэтому концентрация мелких акцепторных центров $N_A = N_a - N_d$. Параметр C связан с концентрацией электронов на границе p-CdTe с окисью n-MoO_3 или твердым раствором $(CdTe)_{1-x-y}Mo_x(MoO_3)$ с выражением [15]

$$p(0) = C\sqrt{J}. \qquad (15)$$

Зависимость (13) позволяет описать любое значение наклона ВАХ типа $J \sim V^{\beta}$, в том числе участка резкого роста. Сопоставление участка обратной ВАХ зависимостью $J \sim V^{\beta \approx 4,7–4,8}$ с выражением (13) позволяет определить такие параметры, как N_R/τ_i, $p(0)$, $\frac{c_p}{\alpha}$ (τ_i — время задержки внутри комплекса, N_R — концентрация комплексов). Для этого как в работе [31] составляется уравнение прямой линии для заданных экспериментальных точек. Например, составляя уравнение прямой линии для двух экспериментальных точек (J_1, V_1 и J_2, V_2), определяем значение напряжения

$$V = V_1 - \frac{V_1 - V_2}{J_2 - J_1}J_1, \qquad (16)$$

которое, затем, приравнивается к значению $A = \frac{(b+1)w^2N_R}{N_A\mu_n\tau_i}$ из формулы (14). Далее, подставляя значения $w = 120$ μm, $b = 10$, и $N_A = 1{,}5 \cdot 10^{10}$ cm^3 в (14) определяем $\frac{N_R}{\tau_i}$. Таким путем определенные значения $\frac{N_R}{\tau_i}$ при различных температурах приведены в табл. 2. Для определения других параметров из участка резкого роста тока выбирались три экспериментальные точки (V_1, J_1), (V_2, J_2), (V_3, J_3) и для них составляли три уравнения для определения коэффициентов B и D

$$B = \frac{V_2 - V_1}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}} - \frac{D\left(\frac{1}{\sqrt{J_1}} - \frac{1}{\sqrt{J_2}}\right)}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}}, \qquad (17)$$

$$D = \frac{(V_3 - V_2) - (V_3 - V_2)\frac{\sqrt{J_3} - \sqrt{J_2}}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}}}{\left(\frac{1}{\sqrt{J_2}} - \frac{1}{\sqrt{J_3}}\right) - \left(\frac{1}{\sqrt{J_1}} - \frac{1}{\sqrt{J_2}}\right)\frac{\sqrt{J_3} - \sqrt{J_2}}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}}}, \qquad (18)$$

которые затем приравнивались к их аналитическим значениям в формуле (14), что позволило оценить значения $\mu_n C$, $n(0)$, N_R/τ_i при различных температурах (табл. 2).

Анализ обратной ВАХ структуры Al-p-CdTe-Mo показывает, что она имеет

Таблица 2

Параметры, определенные из участка $J \sim V^{4,7}$ обратной ВАХ

T, K	ρ, Ω·cm	N_a, cm^{-3}	A	N_R/τ_i cm$^{-3}\cdot$s^{-1}	$\mu_n C$	C	$n(0)$, cm^{-3}	C_p/z
173	1E9	6E8	113,2	4,3E16	4,26E11	4,26E9	6E5-1,8E6	5,4E4
193	5,8E8	1,1E9	113,7	7,9E16	5E11	5E9	9,4E5-2,8E6	7,8E4
213	3E8	2,1E9	113,2	1,5E17	7,7E11	7,7E9	1,9E6-5,8E6	1,94E5
233	1,6E8	3,9E9	113,2	2,7E17	9,3E11	9,3E9	3,2E6-9,7E6	3,35E5
253	8E7	7,8E9	113,8	5,6E17	1,5E12	1,5E10	7,5E6-2,2E7	7,4E5
273	4,2E7	1,5E10	113,3	1,1E18	2,1E12	2,1E10	1,5E7-4,4E7	1,4E6
293	2,1E7	3E10	112,6	2,1E18	2,7E12	2,7E10	2,6E7-7,8E7	2E6
313	9,2E6	6,8E10	113,2	4,86E18	4,4E12	4,4E10	6,4E7-1,9E8	6,14E6
333	3,1E6	2E11	112,6	1,4E19	7,2E12	7,2E10	1,8E8-5,5E8	1,45E7
353	1,14E6	5,5E11	113,8	3,9E19	1,24E13	1,24E11	5,1E8-1,5E9	5,24E7
373	4,8E5	1,3E12	112,6	9,24E19	2,1E13	2,1E11	1,3E9-4,1E9	3,5E8

достаточно сложный механизм переноса тока, о чем свидетельствует последовательность участков: $I = I_{01}\exp\left(\frac{eV}{3,7kT}\right)$, $I \sim V^{0,005}$ и $I \sim V^{4,7}$ при комнатной температуре (см. рис. 2). Такая последовательность участков ВАХ не соответствует последовательности участков ВАХ, для которых в работе [14] учтено влияние инерционности внутрикомплексного электронного обмена на процессы рекомбинации и токопереноса. В теории [14] решается основное уравнение

$$D_n \frac{d^2n}{dx^2} - \frac{JN_Ab^2}{q(b+1)^2 p^2}\frac{dp}{dx} - U = 0, \quad (19)$$

где скорость рекомбинации U описывается выражением (11) и не учитывается диффузионный член уравнения. Для такого случая получено аналитическое решение уравнения (13) для длинных диодов с неидеальным инжектирующим контактом. Далее обсуждены закономерности протекания тока для четырех случаев, поскольку последний член в знаменателе выражения (11) растет с ростом уровня возбуждения.

Как указывалось выше, обсуждаемая структура представляется как n^+-p-n-структура, и в ней n^+-p- переход является идеальным, а p-n- неидеальным. Поэтому при включении такой структуры в обратном направлении тока аккумулируются неосновные неравновесные носители возле идеального контакта. В теории [15] не рассматривается структура развитой аккумуляцией. Однако, в работе [15] в рекомбинационных процессах участвуют сложные комплексы. Даже на первом участке при плотностях тока $J \approx 4\cdot10^{-8}$–$6\cdot10^{-7}$ A/cm^2 второй член в знаменателе выражения (12) существенно влияет на скорость рекомбинации. Так как на этом участке ВАХ ток от приложенного напряжения смещения описывается экспоненциальной зависимостью типа $J \sim \exp\left(\frac{eV}{3,7kT}\right)$ и величины $L_n \simeq 5,4$ μm $\mu_n\tau_n \simeq 1,17\cdot10^{-5}$ cm^2/V при комнатной температуре более чем на один порядок больше значений,

приведенных в литературе [14]. Вероятно, задержки рекомбинационных процессов из-за электронного обмена внутри сложных комплексов приводят к обогащению свободными носителями, которые задают профиль распределения неравновесных носителей в *p*-базе, создающий встречные направления потоков биполярной диффузии и дрейфа, в результате чего появляется протяженной сублинейный участок ВАХ.

Теперь рассмотрим влияние изменения температуры на параметры, определенные из участка резкого роста тока. Из табл. 2 следует, что величина отношения N_R/τ_i возрастает более чем на три порядка при увеличении температуры от 173 K до 373 K. С целью выяснения температурной зависимости каждого параметра N_R-концентрации комплексов и τ_i времени задержки были сняты кривые релаксации при температурах T = 173 K и T = 373 K. Кривые релаксации состоят из двух участков и имеют следующие постоянные времена: $\tau_1 \simeq 2{,}2\cdot10^{-5}$ s и $\tau_2 \simeq 9{,}1\cdot10^{-5}$ s (T = 173 K) и $\tau_1 \simeq 1{,}2\cdot10^{-4}$ s и $\tau_2 \simeq 7{,}1\cdot10^{-4}$ s (T = 373 K). Из этих данных следует, что с ростом температуры концентрация комплексов, участвующих в рекомбинационных процессах растет сильнее, чем увеличение времени задержки внутри комплексов. Повышение температуры также приводит к увеличению концентрации инжектированных электронов из тылового контакта (*n*-*p*) и концентрации равновесных дырок. Причем концентрация инжектированных электронов и равновесных дырок увеличивается примерно в $2\cdot10^3$ раза при возрастании температуры от T = 173 K до T = 373 K (табл. 2 и рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что рекомбинационные процессы в структуре Al-*p*-CdTe-Mo с протяженной базой (w = 120 μm) в основном происходят с участием сложных комплексов, внутри которых происходит электронный обмен, в результате чего задерживаются неравновесные носители. Вероятно, задержки рекомбинационных процессов приводят к обогащению свободными носителями, которые задают профиль распределения неравновесных носителей в *p*-базе, создающий встречные направления потоков биполярной диффузии и дрейфа, в результате чего появляется сублинейный участок на обратной ВАХ. Причем сохранение формы и протяженности сублинейного участка обратной ВАХ показывает, что из-за высоты потенциального барьера фронтального n^+-*p*-гетероперехода профиль распределения неравновесных носителей в *p*-базе практически не изменяется в интервале температуры 173–373 K.

Сохранение сублинейного участка без изменения в области температур 173–373 K показывает перспективность создания на базе таких структур полупроводниковых приборов, в которых принципиальное значение имеют малые величины темнового тока в широком диапазоне напряжения смещения и слабая чувствительность к температуре окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Durose K., Edwards P. R., Holliday D. P. // J. Cryst. Growth, 1999. — 733 p.
2. Takahashi T. and Wainabe S. // IEEE Trans. Nucl. Sei. — 2000. — Vol. 48.— 950 p.
3. Wainabe S., Takahashi T., Okada Y., et. al. // IEEE Trans. Nucl. Sei. — 2002.— Vol. 49. — 210 p.
4. Tanaka T., Kabayashi T., Mitani T., et. al. // New. Astron. Rev. — 2004. — Vol. 48. — 309 p.
5. Косяченко Л. А., Склярчук В. М., Мослянчук О. Л. // Письма в ЖТФ. — 2006. — Т. 32., № 2. — С. 29–37.
6. Davies L. W. // Proc., IEEE. — 1963. — Vol. 51. — 1637 p.
7. Фаренбрух А., Бьюб Р. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 278 с.
8. Мирсагатов Ш. А., Музафарова С. А., Ачилов А. С., Мовлонов А. А. // ФИП. — 2012. — Т. 10, № 1.
9. Ачилов А. С. Заверюхин Б. Н., Каланов М. У., Рустамова В. М. // ДАН Уз. 2, 2014.
10. Мирсагатов Ш. А., Ачилов А. С., Заверюхин Б. Н. // ФИП. — 2014. — Т. 12., № 2.
11. Стафеев В. И. // ФТТ. — 1961. — Т. 3. — 2513 с.
12. Физика и химия полупроводников AIIBVI / Под. ред. С. А. Медведова. — М.: Мир. — 1970. — 624 с.

13. Георгиу В. Г. Вольт-фарадные измерения параметров полупроводников. — Кишенев: «Штиинца», 1987. — 15 с.
14. Zanio K. Semiconductors and semimetals. — N. Y.: Acad. Press, 1978. — 210 p.
15. Лейдерман А. Ю., Минбаева М. К. // ФТП. — 1996. — Т. 30. — 1729 с.
16. Гуляев Ю. В. // ФТТ. — 1961.— Т. 3. — 385 с.
17. Ржанов А. В. // ФТТ. — 1961.— Т. 3.— 3698 с.
18. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. — М.: Мир, 1973. — 210 с.
19. Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. — М.: «ВЫСШАЯ ШКОЛА», 1977. — 418 с.
20. Карагеоргий-Алкалаев П. М., Лейдерман А. Ю. Фоточувствительность полупроводниковых структур с глубокими примесями. Из. «ФАН» Уз. ССР, 1981. — 200 с.
21. Абакумов А., Карагеоргий-Алкалаев П. М., Каримова И. З., Книгин П. И., Лейдерман А. Ю., Луговская З. П., Смирнов А. С. Фотоэлектрические явления в полупроводниковых структурах с глубокими уровнями и оптоэлектроника / Под. ред. С. А. Азимова. — Ташкент, «ФАН», 1976. — 3 с.
22. Саидов М. С., Садаев Б., Никитин В. В., Саидов А. С. // ФТП. — 1979. — Т. 13, № 1763.
23. Морозкин В. В. // ДАН Уз. ССР. — 1979. — № 12. — 31 с.
24. Shockley W., Read W. // Phys. Rev. — 1952. — Vol. 87. — 835 с.
25. Karageorgy-Alkalaev P. M., Leiderman A. Yu. // Phys. Status Solidi. — 1968. — A 26. — 419 с.
26. Карагеоргий-Алкалаев П. М., Лейдерман А. Ю. // В сб: Физика и материаловедение полупроводников / Под. ред. В. И. Фистуля Металлургия. — М, 1987. — 80 с.
27. Лейдерман А. Ю. // ДАН УзССР . — 1987. — Т. 7. — 21 с.
28. Лейдерман А. Ю. // ДАН УзССР. — 1989. — Т. 4. — 25 с.
29. Шейкман М. Г., Корсунская Н. Е. В кн.: Физика соединений A2B6. — М.: Наука, 1986. — 109 с.
30. Лейдерман А. Ю. // ДАН УзССР. — 1989. — Т. 1, № 24.
31. Мирсагатов Ш. А., Лейдерман А. Ю., Махмудов М. А. // ФТТ. — 2009. — Т. 51, № 10. — 1917 с.

LITERATURA

1. Durose K., Edwards P. R., Holliday D. P. // J. Cryst. Growth, 1999. — 733 p.
2. Takahashi T. and Wainabe S. // IEEE Trans. Nucl. Sei. — 2000. — Vol. 48. — 950 p.
3. Wainabe S., Takahashi T., Okada Y. // et. al. IEEE Trans. Nucl. Sei. — 2002. — Vol. 49. — 210 p.
4. Tanaka T., Kabayashi T., Mitani T. // et. al. New. Astron. Rev. — 2004. — Vol. 48. — 309 p.
5. Kosyachenko L. A., Sklyarchuk V. M., Moslyanchuk O. L. // Pis'ma v ZhTF. — 2006. — Vol. 32., No. 2. — P. 29–37.
6. Davies L. W. // Proc., IEEE. — 1963. — Vol. 51. — 1637 p.
7. Farenbruh A., B'yub R. — M.: Energoatomizdat, 1987. — 278 p.
8. Mirsagatov Sh. A., Muzafarova S. A., Achilov A. S., Movlonov A. A. // FIP. — 2012. — Vol. 10, No. 1.
9. Achilov A. S. Zaveryuhin B. N., Kalanov M. U., Rustamova V. M. // DAN Uz. 2, 2014.
10. Mirsagatov Sh. A., Achilov A. S., Zaveryuhin B. N. // FIP. — 2014. — Vol. 12., No. 2.
11. Stafeev V. I. // FTT. — 1961. — Vol. 3. — 2513 p.
12. Fizika i himiya poluprovodnikov AIIBVI / Pod. red. S. A. Medvedova. — M.: Mir. — 1970. — 624 p.
13. Georgiu V. G.. Vol't-Faradnye izmereniya parametrov poluprovodnikov. — Kishenev: «Shtiinca», 1987. — 15 p.
14. Zanio K. Semiconductors and semimetals. — N. Y.: Acad. Press, 1978. — 210 p.
15. Lejderman A. Yu., Minbaeva M. K. // FTP. — 1996. — Vol. 30. — 1729 p.
16. Gulyaev Yu. V. // FTT. — 1961. — Vol. 3. — 385 с.
17. Rzhanov A. V. // FTT. — 1961. — Vol. 3. — 3698 p.
18. Lampert M., Mark P. Inzhekcionnye toki v tverdyh telah. — M.: Mir, 1973. — 210 p.
19. Oreshkin P. T. Fizika poluprovodnikov i dielektrikov. — M.: «VYSShAYa ShKOLA», 1977. — 418 p.
20. Kakrageorgij-Alkalaev P. M., Lejderman A. Yu. Fotochuvstvitel'nost' poluprovodnikovyh struktur s glubokimi primesyami. Iz. «FAN» Uz.SSR, 1981. — 200 p.
21. Abakumov A., Kakrageorgij-Alkalaev P. M., Karimova I. Z., Knigin P. I., Lejderman A. Yu., Lugovskaya Z. P., Smirnov A. S. Fotoelektricheskaya yavleniya v poluprovodnikovyh

strukturah s glubokimi urovnyami i optoelektronika / Pod. red. S. A. Azimova. — Tashkent, «FAN», 1976. — 3 p.
22. Saidov M. S., Sadaev B., Nikitin V. V., Saidov A. S. // FTP. — 1979. — Vol. 13, No. 1763.
23. Morozkin V. V. // DAN Uz.SSR. — 1979. — No. 12. — 31 p.
24. Shockley W., Read W. // Phys. Rev. — 1952. — Vol. 87. — 835 p.
25. Karageorgy-Alkalaev P. M., Leiderman A. Yu. // Phys. Status Solidi. — 1968. — A 26. — 419 c.
26. Karageorgij-Alkalaev P. M., Lejderman A. Yu. // V sb: Fizika i materialovedenie poluprovodnikov / Pod. red. V. I. Fistulya Metallurgiya. — M, 1987. — 80 p.
27. Lejderman A. Yu. // DAN UzSSR . — 1987. — Vol. 7. — 21 p.
28. Lejderman A. Yu. // DAN UzSSR. — 1989. — Vol. 4. — 25 p.
29. Shejkman M. G., Korsunskaya N. E. V kn: Fizika soedinenij A2V6. — M.:Nauka, 1986. — 109 p.
30. Lejderman A. Yu. // DAN UzSSR. — 1989. — Vol. 1, No. 24.
31. Mirsagatov Sh. A., Lejderman A. Yu., Mahmudov M. A. // FTT. — 2009. — Vol. 51, No. 10. — 1917 p.

УДК: 538.975

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЕ Au-Ni

С. И. Богатыренко
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина, Харьков

Поступила в редакцию 27.06.2015

Приведены результаты экспериментального исследования влияния размерного фактора на взаимную растворимость компонентов в твердом состоянии для бинарной пленочной системы Au (35 ат. %)-Ni. Пленочные системы формировалась путем последовательной конденсацией компонентов из независимых источников в вакууме. Образование твердого раствора регистрировалось посредством дифракции быстрых электронов при нагреве непосредственно в электронном микроскопе ПЕМ-125К. Обнаружено, что в слоистой пленочной системе Au-Ni общей толщиной 23 нм уже при 425 °С происходит образование однородного твердого раствора, что существенно ниже чем для макроскопических систем.
Ключевые слова: тонкие плёнки, Au-Ni, взаимная растворимость.

ВЗАЄМНА РОЗЧИННІСТЬ КОМПОНЕНТІВ У НАНОРОЗМІРНОЮ СИСТЕМІ Au-Ni

С. І. Богатиренко

Наведено результати експериментального дослідження впливу розмірного фактора на взаємну розчинність компонентів у твердому стані для бінарної плівкової системи Au (35 ат. %)-Ni. Плівкові системи формувалася шляхом послідовної конденсації компонентів з незалежних джерел у вакуумі. Утворення твердого розчину реєструвалося за допомогою дифракції швидких електронів при нагріванні безпосередньо в електронному мікроскопі ПЕМ-125К. Виявлено, що в шаруватій плівковій системі Au-Ni загальною товщиною 23 нм вже при 425 °С відбувається утворення однорідного твердого розчину, що істотно нижче ніж для макроскопічних систем.
Ключові слова: тонкі плівки, Au-Ni, взаємна розчинність.

MUTUAL SOLUBILITY IN NANOSIZED Au-Ni SYSTEM

S. I. Bogatyrenko

The results of experimental studies of the effect of size on the solid state mutual solubility in a binary Au (35 at. %)-Ni film system have been reported. Film systems were formed by successive condensation of the components from independent sources in a high vacuum. The formation of a solid solution was detected by ED while heating directly in the PEM-125K electron microscope. It has been found that the formation of a uniform solid solution in layered Au-Ni film system with total thickness of 23 nm takes place at 425 °C. This value is substantially lower than appropriate for macroscopic systems one.
Keywords: thin films, Au-Ni, mutual solubility.

ВВЕДЕНИЕ

Использование бинарных систем в нанотехнологиях требует четкого понимания характера взаимодействия компонентов, которое описывается фазовой диаграммой состояния. К настоящему времени установлено, что с уменьшением характерного размера основные контуры фазовой диаграммы сдвигаются в область более низких температур [1–3]. Так, известно понижение температуры плавления эвтектики, смещение линий ликвидуса и солидуса. Также довольно хорошо изучена взаимная растворимость массивных металлических компонентов находящихся в твердом состоянии [4]. Значительно сложнее обстоит ситуация с пониманием данного процесса для наноразмерных систем. Так, наряду с формированием метастабильных

© Богатыренко С. И., 2015

пересыщенных растворов в толстых конденсатах имеются исследования, в которых показано, что с уменьшением толщины для сплошных и размера островков для островковых конденсатов наблюдается увеличение растворимости, обусловленные размерным эффектом. Одной из первых работ такого типа является [5], в которой электронографически исследованы изотермические сечения фазовой диаграммы в пленках Al-Cu различной толщины. При этом было показано, что уменьшение толщины пленок приводит к понижению температур фазовых превращений и к увеличению предельной растворимости меди в алюминии. Несмотря на то, что существующие литературные данные указывают на увеличение взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии при уменьшении их характерного размера [6–9], исследования устойчивости наноразмерных фаз бинарных сплавов по-прежнему ограничены. Недостаток данных, полученных прямыми экспериментальными методами, не позволяет проследить за эволюцией твердофазной растворимости компонентов в наносистемах. Поэтому актуальность исследований устойчивости наноразмерных фаз бинарных сплавов не вызывает сомнения. Настоящая работа продолжает исследования взаимной растворимости в твердом состоянии в системе Au-Ni [10] с учетом влияния размерного фактора при помощи in situ просвечивающей электронной микроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Данная система характеризуется фазовой диаграммой состояния типа сигара с минимумом и наличием обширной области расслоения в твердом состоянии ниже температуры 800 °C [9]. Отсутствие растворимости компонентов при комнатной температуре позволяет получать, путем последовательной конденсации компонентов, наноразмерные пленочные системы Au-Ni, состоящие из практически чистых слоев золота и никеля. Кроме того, компоненты данной системы имеют одинаковый кубический тип решетки, параметры которых значительно отличаются друг от друга и составляют 0,408 и 0,3524 нм для Au и Ni соответственно, что при помощи электронной дифракции позволит проследить за влиянием характерного размера системы на эволюцию двухфазной области в твердом состоянии при нагреве непосредственно в электронном микроскопе.

Соотношение массовых толщин пленок золота и никеля выбирались из расчета Au (25–35 ат. %)-Ni, что соответствует составу с наибольшей температурной устойчивостью двухфазной области для массивных образцов. В нашем случае это 8 нм Au и 15 нм Ni.

Поскольку морфология и микроструктура формируемой пленочной системы определяется характеристиками первого слоя, то крайне важно для получения достоверных результатов, чтобы первый слой обладал достаточной сплошностью. Поэтому учитывая то, что пленка золота массовой толщиной 8 нм при осаждении на α-C подложку, находящуюся при комнатной температуре, образует островковую структуру, первым препарировался никель.

Для увеличения размера зерна пленки никеля до размера сравнимого с толщиной собственной пленки осаждение проводилось на подогретую подложку. Для этого монокристаллы KCl помещались в медный блок нагреватель и в вакууме не менее $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. нагревались до температуры 350 °C. Затем на монокристаллы соли методом электроннолучевого испарения конденсировались пленки углерода толщиной приблизительно 20 нм и сразу же пленка Ni массовой толщиной около 15 нм. Пленка углерода наносилась для предотвращения взаимодействия исследуемой пленочной системы с кристаллами KCl. После этого медный блок нагреватель с кристаллами соли охлаждались в вакууме до комнатной температуры, и на никелевую пленку конденсировалось золото толщиной около 8 нм. Затем кристаллы соли с препарированной бинарной пленочной системой Au-Ni извекались на воздух. Толщины конденсированных слоев контролировались при помощи кварцевого резонатора.

Исследование взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии в бинарной пленочной системе Au-Ni проводились в просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К.

Методика in situ исследований подробно описана в работе [10], и вкратце состояла в следующем. Пленочная система отделялась от монокристаллов соли в дистиллированной воде и вылавливалась на никелевую микроскопическую сеточку. Сеточка с исследуемой системой помещалась в специальный держатель объектов для in situ исследований в просвечивающем электронном микроскопе. Нагрев образца осуществлялся посредством пропускания электрического тока непосредственно через микроскопическую сеточку. Держатель предварительно калибровался в вакууме на специальном стенде, оснащенном высокоточными пирометрами. При этом, точность калибровки составляла ±2 %.

Влияние электронного пучка на нагрев исследуемых пленочных систем оценивалось согласно методике описанной в работе [12]. Значение тока электронного пучка, измеренное при помощи цилиндра Фарадея в режиме микродифракции, составило 10^{-10}А.

Принимая во внимание высокую теплопроводность золота и никеля (318 и 90,9 Вт/(м·К) [13], соответственно) повышение температуры объекта за счет эффекта электронно-лучевого нагрева не превышает 1 градуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего, были проведены исследования структуры препарированных пленочных систем, с целью убедиться, что размер зерен в исследуемых пленках сравним с их толщиной. Так на рис. 1 приведена электронно-микроскопическая фотография сконденсированных пленок Ni массовой толщиной 15 нм на подогретую до 350 °С углеродную подложку. Видно, что пленка никеля практически сплошная, причем размер структурных элементов примерно одинаков и составляет около 15 нм. Последующее нанесение слоя золота толщиной 8 нм не меняет морфологию и микроструктуру получаемых слоистых пленок Au-Ni. Таким образом, характерным размером системы можно считать толщину пленки Ni.

Изучение влияния размерного фактора на взаимную растворимость компонентов проводилось при помощи электронной дифракции от пленочной системы при нагреве ее непосредственно в просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К.

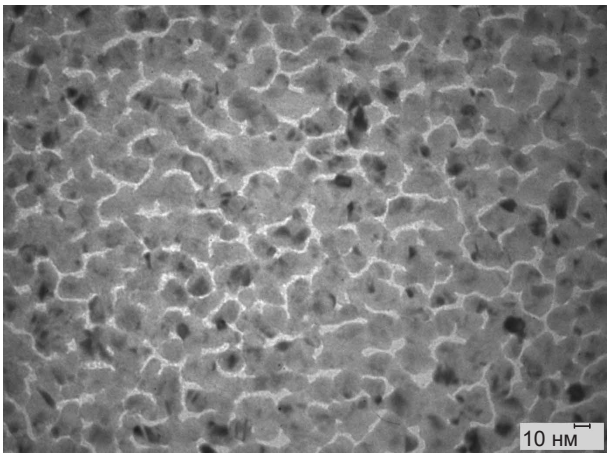


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография пленок Ni толщиной 15 нм сконденсированных на углеродную подложку при 350 °С

На рис. 2 приведены микродифракционные картины исследуемой пленочной системы до нагрева и при температуре 425 °С. Как видно из рисунка при 25 °С наблюдаются два семейства линий, соответствующие дифракции электронов на ГЦК решетках золота и никеля. При повышении температуры эти линии смещаются, вследствие образования твердых растворов на основе золота и на основе никеля при взаимном растворении компонентов, и уже при 425 °С присутствует только одно семейство линий соответствующее однородному твердому раствору (рис. 2).

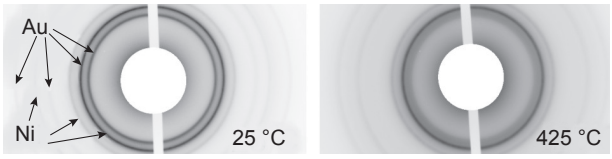


Рис. 2. Микродифракционные картины слоистой пленочной системы Au (8 нм)-Ni (15 нм) при различных температурах

Такое значительное увеличение растворимости компонентов в наноразмерных пленках по сравнению с массивными образцами объясняется возрастающей ролью поверхностной энергии при переходе к малым частицам. Так, используя метод геометрической термодинамики в работе [14] было показано, что при переходе к образцам малых размеров необходимо учитывать поверхностное слагаемое свободной энергии, которое можно рассматривать как дополнительный вклад

в свободную энергию. Уменьшение характерного размера частицы радиуса r приводит к смещению кривых свободной энергии на величину $3\sigma/r$, и как следствие, смещение фазовой диаграммы в область более низких температур по сравнению с диаграммой для массивных образцов. Поскольку поверхностная энергия положительна, то переход к малым частицам всегда сопровождается увеличением растворимости. При этом, чем меньше характерный размер, тем больше будет смещение фазовой диаграммы.

Таким образом, в результате выполненных исследований получено прямое экспериментальное подтверждение увеличения взаимной растворимости при уменьшении характерного размера системы. Образование однородного гомогенного раствора для слоистой пленочной системы Au-Ni, общей толщиной 23 нм, происходит уже при температуре 425 °С, что на 300 °С ниже, чем для толстых слоистых пленочных систем [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Junggoo Lee, Joonho Lee, Toshihiro Tanaka, at al. Phase Diagrams of Nanometer-Sized Particles in Binary Systems // Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy. — Osaka University. — 2005. — P. 56–59.
2. Liang L. H., Liu D. and Jiang Q. Size-dependent continuous binary solution phase diagram. // Institute of Physics Publishing Nanotechnology.Nanotechnology14.—2003.— P. 438–442. PII: S0957–4484(03)55857–3.
3. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. Н. Т. Гладких. — Харьков.: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. — 276 с.
4. Иевлев В. М., Трусов Л. И., Холмянский В. А. // Структурные превращения в тонких пленках. — Москва.: «Металлургия», 1982.
5. Палатник Л. С., Бойко Б. Т. О диаграмме состояния сплавов Al-Cu в тонких пленках // ФММ. — 1961. — Т. 11, № 1. — С. 123–127.
6. Joonho Lee a, Joongchul Park a, Toshihiro Tanaka. Effects of interaction parameters and melting points of pure metals on the phase diagrams of the binary alloy nanoparticle systems: A classical approach based on the regular solution model // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermo chemistry. — 2009. — Vol. 33.— P. 377–381.
7. Eli A. Sutter, Peter W. Sutter. Giant carbon solubility in Au nanopartcles // J Mater Sci. — 2011. — P. 7090–7097. — DOI 10.1007 / s10853–011–5663–9.
8. Jung-Goo Leea, Hirotaro Morib. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // Solid State Phenomena. — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
9. Nadi Braidy, Gary R. Purdy, Gianluigi A. Botton. Equilibrium and stability of phase-separating Au-Pt nanoparticles // Acta Materialia. — 2008. — Vol. 56, I. 20. — P. 5972–5983.
10. Богатыренко С. И. Формирование твердых растворов в пленочной системе Au-Ni: in situ ПЭМ исследование // ЖТФ. — 2014. — Т. 84, вып. 9. — С.113–116.
11. Okamoto. H. Desk Handbook. Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International, 2000. — 828 p.
12. Hobbs L. W. «Radiation Effects in Analysis of Inorganic Specimens by TEM Introduction to Analytical Electron Microscopy, 1979. — 437 p.
13. Smithells Colin I. Metals reference book. — London.: Butterworth and Co. Publishers, 1976. — 728 c.
14. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Григорьева Л. К. и др. // ДАН СССР. — 1988. — Т. 300, № 3. — С. 588–592.

LITERATURA

1. Junggoo Lee, Joonho Lee, Toshihiro Tanaka, at al. Phase Diagrams of Nanometer-Sized Particles in Binary Systems // Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy. — Osaka University. — 2005. — P. 56–59.
2. Liang L. H., Liu D. and Jiang Q. Size-dependent continuous binary solution phase diagram. // Institute of Physics Publishing Nanotechnology.Nanotechnology14.—2003.— P. 438–442. PII: S0957–4484(03)55857–3.
3. Poverhnostnye yavleniya i fazovye prevrascheniya v kondensirovannyh plenkah / Pod red. N. T. Gladkih. — Har'kov.: HNU im. V. N. Karazina, 2004. — 276 p.
4. Ievlev V. M., Trusov L. I., Holmyanskij V. A. // Strukturnye prevrascheniya v tonkih plenkah. — Moskva.: «Metallurgiya», 1982.
5. Palatnik L. S., Bojko B. T. O diagramme sostoyaniya splavov Al-Cu v tonkih plenkah //

FMM. — 1961. — Vol. 11, No. 1. — P. 123–127.
6. Joonho Lee a, Joongchul Park a, Toshihiro Tanaka. Effects of interaction parameters and melting points of pure metals on the phase diagrams of the binary alloy nanoparticle systems: A classical approach based on the regular solution model // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermo chemistry. — 2009. — Vol. 33.— P. 377–381.
7. Eli A. Sutter, Peter W. Sutter. Giant carbon solubility in Au nanopartcles // J Mater Sci. — 2011. — P. 7090–7097. — DOI 10.1007 / s10853–011–5663–9.
8. Jung-Goo Leea, Hirotaro Morib. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // Solid State Phenomena. — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
9. Nadi Braidy, Gary R. Purdy, Gianluigi A. Botton. Equilibrium and stability of phase-separating Au-Pt nanoparticles // Acta Materialia. — 2008. — Vol. 56., I. 20. — P. 5972–5983.
10. Bogatyrenko S. I. Formirovanie tverdyh rastvorov v plenochnoj sisteme Au-Ni: in situ PEM issledovanie // ZhTF. — 2014. — Vol. 84, vyp. 9. — P. 113–116.
11. Okamoto. H. Desk Handbook. Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International, 2000. — 828 p.
12. Hobbs L. W. «Radiation Effects in Analysis of Inorganic Specimens by TEM Introduction to Analytical Electron Microscopy, 1979. — 437 p.
13. Smithells Colin I. Metals reference book. — London.: Butterworth and Co. Publishers, 1976. — 728 c.
14. Gladkih N. T., Chizhik S. P., Grigor'eva L. K. i dr. // DAN SSSR. — 1988. — Vol. 300, No. 3. — P. 588–592.

УДК 621.315.592

ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ С УЧЕТОМ ПРОДОЛЬНЫХ И ПОПЕРЕЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Х. М. Сулаймонов, Н. Х. Юлдашев

Ферганский политехнический институт,
Фергана,

Поступила в редакцию 27.06.2015

Теоретически рассчитаны импеданс и коэффициент тензочувствительности поликристаллических полупроводников с учетом вклада модуляции поперечных приповерхностных областей поверхностного заряда кристаллических зерен под действием механической деформации и влияния поперечных поверхностных состояний, участвующих в формировании перпендикулярных к направлению тока потенциальных барьеров.

Ключевые слова: поликристаллические полупроводники, импеданс, область пространственных зарядов, продольные и поперечные потенциальные барьеры, поверхностные состояния, коэффициент тензочувствительности.

ТЕНЗОРЕЗИСТИВНИЙ ЕФЕКТ У ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ З УРАХУВАННЯМ ПОЗДОВЖНЬОГО І ПОПЕРЕЧНОГО ПОВЕРХНЕВИХ ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ

Х. М. Сулаймонов, Н. Х. Юлдашев

Теоретично розраховані імпеданс і коефіцієнт тензочутливості полікристалічних напівпровідників з урахуванням внеску модуляції поперечних приповерхневих областей поверхневого заряду кристалічних зерен під дією механічної деформації та впливу поперечних поверхневих станів, що приймають участь у формуванні перпендикулярних до напрямку струму потенційних бар'єрів.

Ключові слова: полікристалічні напівпровідники, імпеданс, область просторових зарядів, поздовжні і поперечні потенційні бар'єри, поверхневий стан, коефіцієнт тензочутливості.

PIEZORESISTIVE EFFECT IN POLYCRYSTALLINE SEMICONDUCTORS IN VIEW OF LONGITUDINAL AND TRANSVERSE SURFACE ELECTRONIC STATES

Kh. M. Sulaimonov, N. Kh. Yuldashev

An impedance and coefficient of tenzosensitivity of polycrystalline semiconductors is theoretically calculated taking into account the deposit of modulation transversal subsurface area of spatial charges crystalline grains under the action of mechanical deformation and influence of transversal surface state, participating in forming of perpendicular to the direction of current potential barriers.

Keywords: polycrystalline semiconductors, impedance, area of spatial charges, longitudinal and transversal potential barriers, superficial states, coefficient of tenzosensitivity.

ВВЕДЕНИЕ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ

Тензорезистивный эффект в поликристаллических полупроводниках имеет существенные особенности по сравнению с монокристаллами [1–5]. Это, прежде всего, вызвано неоднородной структурой, в частности наличием разориентированных кристаллических зерен различной формы, размера и межкристаллитных прослоек. Сильное изменение зонной структуры и условия рассеяния носителей в приграничных областях зерен также в значительной степени отражаются на кинетических явлениях. Параметры неоднородности порой сильно зависят от технологических факторов и внешних воздействий. Можно указать следующие главные факторы, влияющие на электропроводность поликристаллических полупроводников: а) приповерхностные области пространственных зарядов (ОПЗ);

 © Сулаймонов Х. М., Юлдашев Н. Х., 2015

б) межкристаллитные диэлектрические слои, в частности, поры; в) наличие поверхностных состояний (ПС) на границах кристаллитов; г) отклонения от стехиометрии и наличие различных квазиравновесных фазовых состояний в случае многокомпонентных соединений.

Свойства этих факторов в зависимости от конкретных материалов в той или иной степени зависят от механической деформации. При исследовании тензорезистивного эффекта первые два фактора обычно рассматривают совместно и составляют предмет изучения барьерного пьезосопротивления. Однако сразу же заметим, что в работах, посвященных изучению барьерного механизма тензоэффекта, рассматривались лишь одномерные модели [3, 4] неоднородных структур, т. е. линейные цепочки одномерных потенциальных барьеров прямоугольной формы, расположенных вдоль направления прохождения электрического тока («продольные барьеры»). Одномерная модель, описывая некоторые общие черты барьерного тензоэффекта, не может охватить все его особенности. «Поперечные барьеры» и соответствующие им области ОПЗ также очень чувствительны к односторонней деформации и играют далеко не последнюю роль в пьезосопротивлении поликристаллических полупроводников. Первая задача данной работы состоит в учете вклада модуляции поперечных приповерхностных ОПЗ кристаллических зерен под действием деформации при расчете коэффициента тензочувствительности (КТЧ). Изменение степени заполнения и перезарядка ПС при деформации должны сильно отразиться в пьезосопротивлении поликристаллов, особенно для узкозонных полупроводников типа PbS в силу того, что энергии активации поверхностных уровней в последних малы. Влияние ПС на тензочувствительность обсуждалось также для одномерных моделей потенциальных барьеров в случае наличия моноэнергетического поверхностного уровня [3, 4]. Вторая задача работы состоит в теоретическом расчете КТЧ поликристалла с учетом влияния поперечных ПС, участвующих в создании перпендикулярных к направлению тока барьеров.

РАСЧЕТ ИМПЕДАНСА И КОЭФФИЦИЕНТА ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Для простоты рассмотрим кристаллическое зерно кубической формы с прилегающими к ним диэлектрическими слоями. Считаем, что поликристалл типа PbS можно разбить на отдельные ячейки, показанные на рис. 1, *а*. Поликристалл образован периодическим чередованием в трех пространственных направлениях *OX*, *OY* и *OZ* одинаковых кубических кристаллитов с идентичными параметрами. При такой примитивной постановке задачи сопротивление — импеданс поликристалла определяется как (см. рис. 1*б*)

$$Z = r^0 \cdot Z_0, \qquad (1)$$

где $r^0 = Ld/ab$; L, a и b — длина, ширина и высота образца; $d = l_0 + d_0$, l_0 и d_0 — линейный размер кристаллита и ширина диэлектрической прослойки; z_0 — импеданс одной ячейки.

На рис. 1, *в* схематически представлена энергетическая зонная диаграмма отдельного кристаллита с прилегающими к ним диэлектрическими слоями вдоль оси *OX*. Поверхностные состояния и захват слоями свободных носителей из объема приводит к искривлению энергетических зон и образованию ОПЗ в приграничном слое кристаллита. Ширину этого слоя $L_э$ (длина экранирования Дебая) и высоту барьера — $e\varphi_S$ (где φ_S — поверхностный электростатический потенциал) при отсутствии деформации считаем одинаковыми во всех шести направлениях. Для конкретности рассмотрим полупроводник *n*-типа, акцепторные ПС преимущественно обмениваются электронами зоной проводимости. Тогда на поверхностях кристаллита возникает отрицательный заряд, а в его приграничных слоях — обедненный электронами области положительных пространственных зарядов.

Электропроводность ОПЗ существенно отличается от таковой квазинейтрального объема. Для расчета z_0 удобно разбивать ячейки на несколько участков, различных по электрическим свойствам, на основе чего получим эквивалентную электрическую схему сопротивлений ячейки (рис. 1, *б*).

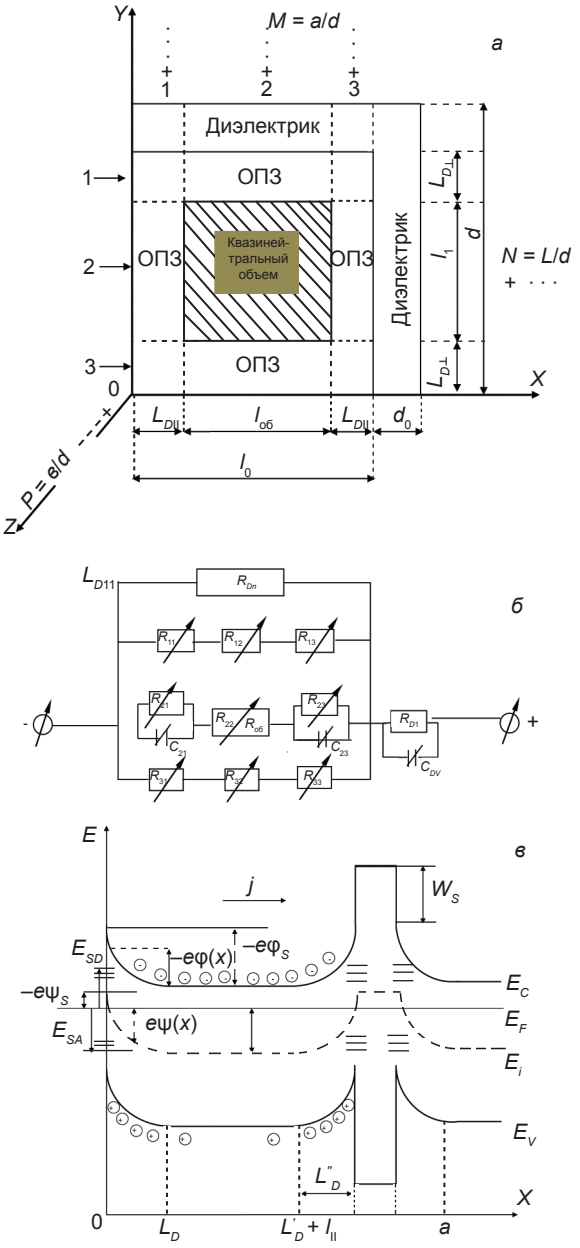


Рис. 1. Модельное представление сечения кристаллического зерна кубической формы плоскостью *XOY* (*а*), его эквивалентная схема сопротивлений (*б*) и энергетическая зонная диаграмма (*в*)

Необходимо обратить внимание на то, что все сопротивления и емкости изменяются под действием деформации. Исходя из этой схемы имеем

$$z_0 = \left(2R_{D\parallel}^{-1} + z_{\text{кр}}^{-1}\right)^{-1} + z_{D\perp}, \qquad (2)$$

где $R_{D\parallel}$, $z_{D\perp}$ — сопротивление продольного и импеданс поперечного диэлектрических слоев (ПДС), $z_{\text{кр}}$ — импеданс кристаллита;

$$z_{D\perp} = \left(R_{D\perp} + i\omega C_{D\perp} R_{D\perp}^2\right) \Big/ \left(1 + \left(\omega C_{D\perp} R_{D\perp}\right)^2\right), \quad (3)$$

где $i = \sqrt{-1}$, ω — циклическая частота питающего напряжения; $R_{D\perp}$ — активное сопротивление; $C_{D\perp}$ — электроемкость ПДС;

$$z_{\text{кр}} = \left(2/R_1 + 1/Z_2 + 2/R_3\right)^{-1} = \left(1/Z_2 + 4/R_1\right)^{-1}, \quad (4)$$

где $R_1 = R_{11} + R_{12} + R_{13}$, $R_3 = R_{31} + R_{32} + R_{3}$, причем $R_1 = R_3$. Здесь $R_{\alpha\beta}$ — активное сопротивление соответствующего характерного участка продольных ОПЗ (см. рис. 1*а*, *б*);

$$z_2 = R_{\text{об}} + \left(R_{21} + i\omega C_{21} R_{21}^2\right) \Big/ \left(1 + \left(\omega C_{21} R_{21}\right)^2\right) + \\ + \left(R_{23} + i\omega C_{23} R_{23}^2\right) \Big/ \left(1 + \left(\omega C_{23} R_{23}\right)^2\right) \qquad (5)$$

где $R_{\text{об}} = R_{22}$ — сопротивление квазинейтрального объема кристаллита; C_{21}, C_{22} и R_{21}, R_{23} — соответствующие емкости и активные сопротивления поперечных ОПЗ.

Строго говоря, если пользоваться формулой (1), то в каждый член (2) необходимо ввести поправочные коэффициенты, учитывающие реальные расположения и индивидуальные особенности каждого блока, однако для простоты от этого воздерживаемся.

Рассмотрим некоторые частные случаи:

1. ω = 0 — случай постоянных токов. Из (2)–(5) получим

$$z_0 = R_{\text{o}} = \left(2R_{D\parallel}^{-1} + R_{\text{кр}}^{-1}\right)^{-1} + R_{D\perp},$$

$$R_{\text{кр}} = R_1 R_2 / \left(R_1 + 4R_2\right),$$

$$R_2 = R_{\text{об}} + R_{21} + R_{23}; \qquad (2a)$$

а) при $R_{D\parallel}, R_{D\perp} >> R_{\text{кр}}$, $z_0 = R_{D\perp}$ и сопротивление под деформацией может изменяться лишь за счет изменения сопротивления ПДС, т. е. пьезосопротивление поликристалла в этом случае обусловлено туннельным механизмом;

б) если $R_{D\parallel} >> R_{\text{кр}}, R_{D\perp}$, то из (2а) находим

$$R_0 = R_{D\perp} + R_{\text{кр}}, \qquad (2б)$$

откуда лишь при условии получается выражение

$$R_0 = R_{D_\perp} + R_{21} + R_{23} = R_{б\perp}, \qquad (2в)$$

совпадающее с представлением пьезосопротивления по модели одномерных барьеров, однако даже и тогда необходимо учитывать влияние продольных ОПЗ на поперечные при деформации благодаря перезарядке ПС. В более общем случае, когда

$$R_2 >> R_{об}, R_2 << R_1,$$

из (2б) имеем

$$R_0 = R_{об} + R_{D\perp}; \qquad (2г)$$

2. ω = ∞ — случай сверхчастотных напряжений. При этом формула (2) сводится к выражению

$$z_0 = R_\infty = \left(2R_{D\perp}^{-1} + R_{об}^{-1} + 4R_1^{-1}\right)^{-1},$$

откуда при

$$R_{D\perp} >> R_{об},\ R_1$$

получим

$$R_\infty = \left(R_{об}^{-1} + 4R_1^{-1}\right)^{-1},$$

а в случае $R_{об} << R_1$ — $R_\infty = R_{об}\left(1 - 4R_{об}/R_1\right)$. (2д)

Однако заметим, что последнее не означает, что при ω → ∞ тензоэффект в поликристаллах обусловлен только объемным пьезосопротивлением, так как перезарядка ПС все еще может привести к существенным изменениям $R_{об}$. В этом случае значительная тензочувствительность поликристаллов при одноосной деформации обусловлена, если так можно выразиться, процессами перетекания носителей заряда из продольных ПС к поперечным ПС или наоборот, так как при любой одноосной деформации смещение атомов, находящихся на продольных и поперечных гранях кристаллитов, имеет разные знаки. По-видимому, это и является одним из главных механизмов пьезосопротивления в поликристаллах узкозонных полупроводников.

Для расчета $R_{\alpha\beta}$ необходимо знать параметры продольных и поперечных барьеров $L_{D\|}, L_{D\perp}, \varphi_{S\|}$ и $\varphi_{S\perp}$, которые зависят от энергии активации и концентрации поверхностных примесных состояний, от степени легирования и деформации, а $L_{D\perp}$ и $\varphi_{S\perp}$ также и от плотности тока j. При больших плотностях тока в полярностях внешнего постоянного тока (рис 1*б*) левый потенциальный барьер сильно уменьшается, соответственно ОПЗ сужается, а этот процесс для правого барьера и ОПЗ протекает наоборот. Благодаря именно этому факту, возможно, наблюдается нелинейность ВАХ поликристаллов. Величины L_D и φ_S определяются решением уравнения Пуассона:

$$\nabla^2\varphi = 4\pi e/\varepsilon_n \times$$
$$\times\left[n_0\left(\exp\left(e\varphi/kT\right)-1\right) - p_0\left(\exp\left(-e\varphi/kT\right)-1,\right.\right. \qquad (6)$$

где $\varepsilon_П$ — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника; n_0, p_0 — равновесные концентрации электронов и дырок в объеме. Считаем, что мелкие примеси в объеме полностью ионизированы, и справедливо распределение Максвелла – Больцмана. Уравнение (6) в одномерном случае имеет граничные условия

$$\varphi\big|_{x=0} = \varphi_s,\ \left|d\varphi/dx\right|_{x\to\infty} = 0. \qquad (7)$$

Строго говоря, для областей пространственных зарядов, соответствующих сопротивлениям R_{11}, R_{13}, R_{31} и R_{33}, где электростатический потенциал φ зависит не только от одной x, но и от y и z, решение уравнения (6) представляет значительные трудности. Для простоты будем считать, что φ в указанных областях является однопеременной функцией. Если сделать преобразования:

$$Y = e\varphi\left(x\right)/kT,\ \lambda = n_0/n_i = n_i/p_0$$

и

$$L_э = \sqrt{2\pi\varepsilon_П kT/e^2 n_i}, \qquad (8)$$

где n_i — концентрация носителей в собственном полупроводнике, то из (6) и (7) можно получить

$$dY/dx = L_э^{-1}F\left(\lambda, Y\right),$$

$$F(\lambda,Y)=\sqrt{\lambda\left(e^{Y}-1\right)-\lambda^{-1}\left(e^{-Y}-1\right)+\left(\lambda^{-1}-\lambda\right)}. \quad (9)$$

Ширину приповерхностной ОПЗ находим как

$$L_D = L_э\int_0^{Y_s} dY/F(\lambda, Y),$$

в который входит неизвестный параметр $Y_S = e\varphi_S/kT$, определяемый из условия равенства плотностей положительного объемного заряда

$$Q_{sp} = 4\pi e/\varepsilon_П \times$$
$$\times\int_0^{L_D}\left[n_0\left(\exp\left(\varphi(x)/kT\right)-1\right)-p_0\left(\exp\left(-\varphi(x)/kT\right)-1\right)\right]dx =$$
$$= 2en_iL_э F\left(\lambda, Y_s\right)$$

и отрицательного поверхностного заряда

$$Q_{SS} = -e\int_0^{\infty} f_S\left(E_S\right)g_S\left(E_S\right)dE_S,$$

т. е. из уравнения

$$Q_{sp} = -Q_{ss},$$

где $f_s\left(E_s\right)$ — степень заполнения поверхностного уровня, а $g_s\left(E_s\right)$ — плотность состояния этих уровней. В случае моноэнергетического поверхностного уровня акцепторного типа имеем

$$Q_{ss} = -eN_S\Big/\left(2\exp\left(\left(E_S-E_F\right)/kT\right)+1\right),$$

где N_S, E_S — концентрация и энергия активации поверхностных состояний, E_F — энергия Ферми. Расчет величин $L_{D\|}$, $\varphi_{S\|}$, $L^{+}_{D\perp}$, $\varphi^{+}_{S\perp}$, $L^{-}_{D\perp}$ и $\varphi^{-}_{S\perp}$ можно произвести в общем случае лишь численно, которые попарно определяют сопротивления R_1, R_{21}, R_{23} соответственно.

Исходя из общей (1) и предельных (2d), (2e) формул рассчитан КТЧ поликристаллических образцов типа PbS в упомянутом модельном представлении:

$$K_o = \left(R_{об}K_{об} + R_{б\perp}K_{б\perp}\right)/R_o$$

$$(\omega = 0),\quad K_\infty = \begin{pmatrix} R_{об}\left(1-8R_{об}/R_1\right)K_{об} + \\ +4\left(R_{об}/R\right)^2 R_1K_1 \end{pmatrix}/R_\infty$$

$$(\omega \to 0). \quad (10)$$

Здесь $R_{об} = R_{кр}\left(1-\lambda_{\|}\right)\Big/\left(\left(1-\lambda_{\perp}\right)^2\right)$ — сопротивление квазинейтрального объема кристаллита, где

$$R_{кр} = \rho\left(\ell_0/S_\perp\right),\ \lambda_{\|} = \left(L^{+}_{D\|} + L^{-}_{D\|}\right)/\ell_0,$$

$$\lambda_\perp = 2\left(L_{D\perp}/\ell_0\right),$$

сопротивления R_0 и R_∞ определяются формулами (2d) и (2e), а R_1 и $R_{б\perp}$ — соотношениями

$$R_1 = R_{кр}/f_1,$$

$$f_1 = \left(L_э/\ell_0\right)\int_{Y_{s1}}^{0}\left(\exp Y + \lambda^2\exp(-Y)\right)dY/F(\lambda,Y),$$

$$R_{б\perp} = R_{кр}\cdot f_{+-} + R_{D\perp}, \quad (11a)$$

$$f_{+-} = f^{+} + f^{-}, f^{\pm} = \left(L_э\Big/\ell_0\left(1-\lambda_{D\perp}\right)^2\right)\times$$
$$\times\int_{Y_{S\|}}^{0} F^{-1}(\lambda,Y)dY\Big/\left(\exp Y \pm \lambda^{-2}\exp(-Y)\right). \quad (11b)$$

Если полагать, что ток через ПДС проходит в основном туннельным образом, то $R_{D\perp}$ можно представить в виде (см. рис. 1)

$$R_{D\perp} = R_D\exp\left(-2\left(2m^{*}_n\left(W_S-E_F\right)\right)^{1/2}d_0/h\right), \quad (12)$$

где R_D зависит от линейных размеров диэлектрического слоя. Коэффициенты тензочувствительности $K_{об}$, $K_{б\perp}$ и K_1, определяющие парциальные вклады в пьезосопротивление поликристалла квазинейтральных объемов, поперечных и продольных барьерных областей соответственно, принимают вид

$$K_{об} = dR_{об}/R_{об}d\varepsilon,$$

$$K_{б\perp} = dR_{б\perp}/R_{б\perp}d\varepsilon = K^{\perp}_{барьер},$$

$$K_1 = dR_1/R_1d\varepsilon = K^{\|}_{барьер}. \quad (13)$$

Учитывая (8) из (13), получим

$$K_{\text{об}} = 1 + 2\nu + \overline{m} + K^{S}_{\text{геом.}},$$

где

$$K^{S}_{\text{геом.}} = d\left(L^{+}_{D\|} + L^{-}_{D\|} + 4L_{D\perp}\right)\Big/\ell_0 d\varepsilon \text{ —} \quad (14)$$

вклад в КТЧ, обусловленный модуляцией геометрических размеров продольных и поперечных ОПЗ, в результате перезарядки поверхностных состояний; ν — коэффициент Пуассона для кристаллита; $\overline{m}$ — константа эластосопротивления, полученная путем усреднения $\left(m_{11} + m_{12}\right)/2$ по пространственным направлениям.

Как видно из (14), если размер низкоомной области кристаллических зерен $\ell_0 >> L_D$, что реализуется для крупнозернистых поликристаллов или при очень малых концентрациях поверхностных состояний N_S, вклад $K^{S}_{\text{геом.}}$ будет ничтожно мал и им можно пренебрегать. Такое же обстоятельство имеет место при обратном предельном случае $\ell_0 << L_D$ и $dL_D / d\varepsilon << \ell_0$. Естественно, в случае, когда $dL_D / d\varepsilon >> \ell_0$ реализуется заведомо в высокоомных образцах, полученных в определенных технологических условиях, величина $K^{S}_{\text{геом.}}$ может достичь больших значений, так что модуляция геометрических размеров квазинейтрального объема при деформации может привести к большим эффектам пьезосопротивления поликристаллов.

Подставляя (14) и (10) в (13) соответственно, получим

$$K^{\perp}_{\text{барьер}} = \left[1 + 2\nu + m + df_{+-}/f_{+-}d\varepsilon\right]R_{\text{кр}}f^{\pm}/R_{\text{б}\perp} +$$

$$+\left[\begin{array}{c} 1 + 2\nu_D + m_D + \\ +\exp\left(-2\sqrt{2m^{*}_{n}}\left(\begin{array}{c}\sqrt{W_S - E_F}\,\varepsilon_2 + \\ +\Delta W_S/\sqrt{W_S - E_F}\end{array}\right)d_0\Big/h\right)\end{array}\right]R_{D\perp}/R_{\text{б}\perp},$$

(15)

$$K^{\|}_{барьер} = 1 + 2\nu + m - df/f_1 d\varepsilon, \quad (16)$$

где ν_D и m_D — коэффициент Пуассона и константа эластосопротивления для ПДС; ΔW_S — изменение высоты потенциального барьера на границе кристаллита с диэлектрическим слоем при одноосной деформации. Следует заметить, что при данной нагрузке значения деформации в кристаллите ε_1 и ПДС ε_1 разные:

$$\varepsilon_1 = d \cdot E_2\varepsilon\big/\left(\ell_0 E_2 + d_0 E_1\right)\varepsilon,$$

$$\varepsilon_2 = d \cdot E_1\varepsilon\big/\left(\ell_0 E_2 + d_0 E_1\right),$$

где E_1 и E_2 — значения модуля Юнга в кристаллите и в ПДС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для окончательного численного расчета КТЧ поликристаллических полупроводников необходимо определить тензорезистивные величины

$$K^{S}_{\text{геом.}},\ df^{\pm}/f^{\pm}d\varepsilon,\ df_1/f_1 d\varepsilon$$

и ΔW_S из уравнений (10–14), которые обусловлены смешением энергетических уровней поверхностных состояний, в конечном итоге перетеканием носителей зарядов между поперечными и поверхностными электронными состояниями под действием механической деформации. Численному расчету и сравнению с экспериментальными результатами будет посвящена отдельная работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колосов С. А., Клевков Ю. В., Плотников А. Ф. // ФТП. — 2006.— № 9 (40). — С. 1028–1032.
2. Абдуллаев Э. А., Юлдашев Н. Х. Эффект пьезосопротивлния в халькогенидах свинца и висмута. — Т.: «Фан», 1989. — Гл. 4. — 184 с.
3. Архипов А. Н., Ждан А. Г., Сандомирский В. Б. Тензочувствительность полупроводниковых пленок, содержащих межгранульные барьеры. // ФТП. — 1974. — Т. 8(5). — 1314 с.
4. Атакулов Ш. Б., Термо- и тензометрические свойства пленок халькогенидов свинца и висмута с неоднородным потенциальным рельефом. Дисс. канд. физ.-мат. наук. — Т. ФТИ АН РУз, 1981.
5. Султонов Ш. Д., Юлдашев Н. Х. Роль внутренних механических напряжений

в формировании деформационных характеристик поликристаллических пленок // ФИП. — 2009. — Т. 7, № 1–2. — С.123–129.

LITERATURA

1. Kolosov S. A., Klevkov Yu. V., Plotnikov A. F. // FTP. — 2006. — No. 9 (40). — P. 1028–1032.
2. Abdullaev E. A., Yuldashev N. H. Effekt p'ezosoprotivlniya v hal'kogenidah svinca i vismuta. — T.: «Fan», 1989. — Gl. 4. — 184 p.
3. Arhipov A. N., Zhdan A. G., Sandomirskij V. B. Tenzochuvstvitel'nost' poluprovodnikovyh plenok, soderzhaschie mezhgranul'nye bar'ery. // FTP. — 1974. — Vol. 8(5). — 1314 p.
4. Atakulov Sh. B., Termo- i tenzometricheskie svojstva plenok hal'kogenidov svinca i vismuta s neodnorodnym potencial'nym rel'efom. Diss. kand. fiz.-mat. nauk. — T. FTI AN RUz, 1981.
5. Sultonov Sh. D., Yuldashev N. H. Rol' vnutrennih mehanicheskih apryazhenij v formirovanii deformacionnyh harakteristik polikristallicheskih plenok // FIP. — 2009. — Vol. 7, No. 1–2. — P. 123–129.

УДК: 53.043, 53.023.539.234

THE MECHANISM OF CURRENT TRANSPORT IN THE STRUCTURE Al-*p*-CdTe-Mo WITH DIFFERENT THICKNESS OF THE BASE

Sh. A. Mirsagatov[1], A. K. Uteniyazov[2]
[1]*Physical technical institute of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent,*
[2]*Karakalpak State University, Nukus,*
Received 08.07.2015

In this paper the mechanism of current's transport in the structure Al-*p*-CdTe-Mo is studied, when the thickness of the base $w \leq 10$ μm. The results of study of current-voltage characteristics of the structure Al-*p*-Cd-Te-Mo with different thicknesses of the base and the influence of the thickness of the base on the mechanism of current's transport are given. The above results at current densities ~$8.62 \cdot 10^{-8}$–$4.36 \cdot 10^{-5}$ A/cm^2 and ~$5.08 \cdot 10^{-7}$–$2{,}44 \cdot 10^{-5}$ A/cm^2 for samples No. 1 and No. 2, respectively, were obtained by the theory that takes into account only duffusion components of the current and the applied voltage to the base of the diode structures. At high current densities ~$4.36 \cdot 10^{-5}$–1.95 A/cm^2 and ~$2.44 \cdot 10^{-5}$–3.98 A/cm^2 for samples No. 1 and No. 2, respectively, results were obtained by the theory of the drift current transport mechanism, taking into account the possibility exchange of free carriers inside the recombination complex.
Keywords: film, Schottky barrier, diode structure.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ТОКА В СТРУКТУРЕ Al-*p*-CdTe-Mo С РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНОЙ БАЗЫ

Ш. А. Мирсагатов, А. К. Утениязов

В работе исследуется механизм переноса тока в структуре Al-*p*-CdTe-Mo, когда толщина базы $w \leq 10$ μm. Приведены результаты исследований вольт-амперных характеристик структуры Al-*p*-CdTe-Mo с разными толщинами базы и влияния толщины базы на механизм переноса тока. Соответственно для образцов № 1 и № 2 при плотностях тока ~$8{,}62 \cdot 10^{-8}$–$4{,}36 \cdot 10^{-5}$A/cm^2 и ~$5{,}08 \cdot 10^{-7}$–$2{,}44 \cdot 10^{-5}$A/cm^2 результаты получены по теории, в которой учитываются только диффузионные составляющие тока и падение приложенных напряжений на толщине базы в диодных структурах. При больших плотностях тока ~$4{,}36 \cdot 10^{-5}$–1,95 A/cm^2 и ~$2{,}44 \cdot 10^{-5}$–3,98 A/cm^2, соответственно для образцов № 1 и № 2, результаты получены по теории дрейфового механизма переноса тока, учитывающей возможность обмена свободными носителями внутри рекомбинационного комплекса.
Ключевые слова: пленка, барьер Шоттки, диодная структура.

МЕХАНІЗМ ПЕРЕНЕСЕННЯ СТРУМУ В СТРУКТУРІ Al-*p*-CdTe-Mo З РІЗНОЮ ТОВЩИНОЮ БАЗИ

Ш. А. Мірсагатов, А. К. Утеніязов

У роботі досліджується механізм перенесення струму в структурі Al-*p*-CdTe-Mo, коли товщина бази $w \leq 10$ μm. Наведено результати досліджень вольт-амперних характеристик структури Al-*p*-CdTe-Mo з різними товщинами бази та впливу товщини бази на механізм перенесення струму. Відповідно для зразків № 1 і № 2 при щільності струму ~$8{,}62 \cdot 10^{-8}$–$4{,}36 \cdot 10^{-5}$A/cm^2 і ~$5{,}08 \cdot 10^{-7}$–$2{,}44 \cdot 10^{-5}$A/cm^2 результати отримані по теорії, в якій враховуються тільки дифузійні складові струму і падіння прикладених напруг на товщині бази в діодних структурах. При великій щільності струму ~$4{,}36 \cdot 10^{-5}$–1,95 A/cm^2 і ~$2{,}44 \cdot 10^{-5}$–3,98 A/cm^2, відповідно для зразків № 1 і № 2, результати отримані з теорії дрейфового механізму перенесення струму, що враховує можливість обміну вільними носіями всередині рекомбінаційного комплексу.
Ключові слова: плівка, бар'єр Шотткі, діодна структура.

© Mirsagatov Sh. A., Uteniyazov A. K., 2015

INTRODUCTION

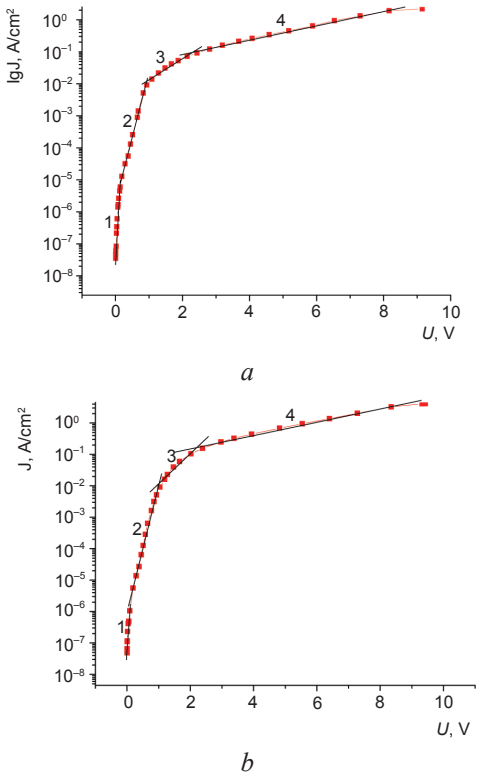
Cadmium telluride is widely used to create *X*-ray detectors and those of γ-radiation. The monocrystal CdTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$-detectors have already demonstrated their advantage over Si and GaAs-detectors and have been successfully used for spectrometry and γ-radiation. In the last years, detectors with Schottky barrier [1–3], based on CdTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ began intensively developed. The essential advantage of such detectors are small reverse currents (~10^{-7} A) and high operating temperature ($T \geq 300$ °K). In addition, detectors based on the diodes with Schottky barrier can detect high-energy photons with energies up to 1 MeV and higher within energy limit [4].

For the first time we obtained in [5] injection photodetector based on *p*-type conductivity coarse-film cadmium telluride with the thickness of the base $d \geq 50$ μm, and in [6] current transport mechanism of injection of photodetectors was examined. Resistance of the base of these photodetectors was close to the intrinsic conductivity.

The aim of this study is to investigate the influence of the thickness of the base on the current transport mechanism.

The studied film structures were prepared using formerly developed technology described in [7].

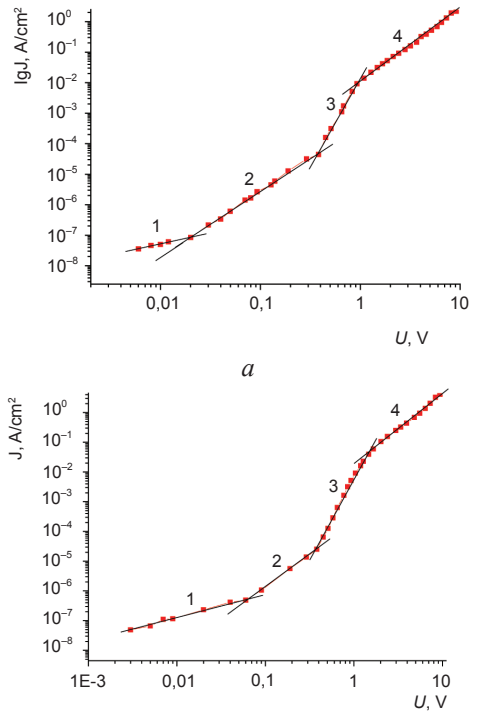
Current-voltage characteristics were studied at the forward (when the «+» was applied to Mo) and reverse (where «–» was applied to Mo) directions at the wide range of current and voltage changes. Total analysis of the current-voltage characteristics shows that they possess rectifying properties and their rectification coefficient defined as the ratio of forward current and reverse one at the fixed voltage (5 V), is more than four orders of magnitude. Figure 1 shows the dependence of current-voltage characteristics for direct current in semi-log scale for the two types of samples. Current-voltage characteristics of these samples fit well into direct lines of fig. 2. Consequently, they are described by dependence of type $J \sim AV^{\alpha}$. Seguence of the current-voltage characteristics' parts of the sample are different at forward current and at reverse one.



a

b

Fig. 1. Direct branch of the CVC for typical Schottky barrier diodes (Al-*p*-CdTe-Mo) in semi-log scale in the dark at $T = 300$ K. The area of Al-contact $S \approx 0.07$ cm², (*a* – $w = 8$ μm, $\rho \approx 2 \cdot 10^8$ Ω·cm, base — sample No. 1, *b* – $w = 10$ μm, $\rho \approx 2 \cdot 10^7$ Ω·cm, base — sample No. 2)



a

b

Fig. 2. Direct branch of the CVC for typical Schottky diodes (Al-*p*-CdTe-Mo) in double logarithmic scale in the dark at $T = 300$ K. The area of Al-contact $S \approx 0.07$ cm², (*a* – $w = 8$ μm, $\rho \approx 2 \cdot 10^8$ Ω·cm, base — sample No. 1, *b* – $w = 10$ μm, $\rho \approx 2 \cdot 10^7$ Ω·cm, base — sample No. 2)

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Direct branch of CVC measured in the dark at room temperature is shown in Fig.1. As the figure shows the direct branch of the CVC consists mainly of four parts, which are described by the following exponential functions:

1) $I = I_{01}\left[\exp\left(qV / c_1 kT\right) - 1\right]$, where $c_1 = 1$ and $I_{01} = 2.61 \cdot 10^{-9}$ A;

2) $I = I_{02}\left[\exp\left(qV / c_2 kT\right) - 1\right]$, where $c_2 = 4.05$ и $I_{02} = 1.59 \cdot 10^{-8}$ A;

3) $I = I_{03}\left[\exp\left(qV / c_3 kT\right) - 1\right]$, where $c_3 = 23.98$ and $I_{03} = 1.96 \cdot 10^{-5}$ A;

4) $I = I_{04}\left[\exp\left(qV / c_4 kT\right) - 1\right]$, where $c_4 = 73.62$ and $I_{04} = 1.93 \cdot 10^{-3}$ A for the sample No. 1 and

1) $I = I_{01}\left[\exp\left(qV / c_1 kT\right) - 1\right]$, where $c_1 = 1$ and $I_{01} = 3.32 \cdot 10^{-9}$ A;

2) $I = I_{02}\left[\exp\left(qV / c_2 kT\right) - 1\right]$, where $c_2 = 4.08$ and $I_{02} = 6.43 \cdot 10^{-8}$ A;

3) $I = I_{03}\left[\exp\left(qV / c_3 kT\right) - 1\right]$, where $c_3 = 16.96$ and $I_{03} = 6.72 \cdot 10^{-5}$ A;

4) $I = I_{04}\left[\exp\left(qV / c_4 kT\right) - 1\right]$, where $c_4 = 78.96$ and $I_{04} = 3.86 \cdot 10^{-3}$ A for the sample No. 2.

In the first part of the CVC the current is probably limited by the thermal electron emission [8]. Since ideal factor for both samples is equal to one, $C = 1$ and the potential barrier's height is calculated as it is described in [6], equal respectively to $W = 0{,}84$ eV and $W = 0{,}83$ eV for samples No. 1 and No. 2.

The second part of the characteristic (see. Figure 1) is probably described as in [6] by the theory of V. I. Stafeev [9], because in it value of the exponent (c) more than 2 and it is equal to 4.05 and 4.08 for samples No. 1 and No. 2 respectively. Current-voltage characteristics is described [9]:

$$I = I_0\left(e^{\frac{qV}{ckT}} - 1\right), \qquad (1)$$

where $$C = \frac{2 + bCh\dfrac{w}{L_n} + b}{b+1}$$

and

$$I_o = \frac{kT}{2q(b+1)}\frac{S}{\rho L_n}\frac{ch\dfrac{w}{L_n}}{\mathrm{tg}\left(\dfrac{w}{2L_n}\right)}, \qquad (2)$$

here $b = \mu_n/\mu_p$ — the ratio of electron's and hole's mobilities. At the second part have been also identified the pre-exponential factors, they are $1.59 \cdot 10^{-8}$A and $6.43 \cdot 10^{-8}$A. Using the above mentioned experimental data and formulas (1) and (2) values of the diffusion length of minority carriers-electron L_n, mobility product for the lifetime of the electron — $\mu_n \cdot \tau_n$ and the resistivity of the base — ρ, were determined for the values $w \approx 8$ μm, $w \approx 10$ μm for samples No. 1 and number 2, respectively, $b = \mu_n/\mu_p = 10$ [8] and $T = 300$ K. Table 1 gives also the parameters calculated from the third and fourth parts of CVC from formulas (1) and (2) to compare the results.

Table 1

Parameters, determined from the first parts of the CVC

Number of sample	C	W/L	L_n, μm	$\mu_n\tau_n$, cm²·V⁻¹	τ_n, s	I_0, A	ρ, Ω·cm
1	4.05	1.87	4.27	$7.01 \cdot 10^{-6}$	$7.01 \cdot 10^{-8}$	$1.59 \cdot 10^{-8}$	$2.48\ 10^{10}$
	23.98	3.91	2.04	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$1.96 \cdot 10^{-5}$	$1.53 \cdot 10^{8}$
	73.62	5.07	1.57	$9.56 \cdot 10^{-7}$	$9.56 \cdot 10^{-9}$	$1.93 \cdot 10^{-3}$	$4.95 \cdot 10^{6}$
2	4.08	1.88	5.3	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-8}$	$6.43 \cdot 10^{-8}$	$4.86 \cdot 10^{9}$
	16.96	3.55	2.81	$3.04 \cdot 10^{-6}$	$3.04 \cdot 10^{-8}$	$6.72 \cdot 10^{-5}$	$2.55 \cdot 10^{7}$
	78.96	5.14	1.94	$1.45 \cdot 10^{-6}$	$1.45 \cdot 10^{-8}$	$3.86 \cdot 10^{-3}$	$2.15 \cdot 10^{6}$

Results of Table 1 shows that at increasing current density the diffusion length of minority carriers (electrons) L_n decreases and, accordingly, mobility product for the lifetime of electrons — $\mu_n \cdot \tau_n$, decreases. This experimental result is explained by rechanging recombination centers and as a result, decreasing lifetime of minority nonequilibrium carriers too. Researhed diode structure at high current densities transforms to the diode structure with a thick base. If it is so, the current–voltage characteristic of this diode structure at high current densities should be described well by dependence of the current on voltage of type $J \sim V^{\alpha}$ voltage. Indeed, built in double logarithmic current-voltage characteristics at current densities ~$4.36 \cdot 10^{-5}$–1.95 A/cm^2 and ~$2.44 \cdot 10^{-5}$–3.98 A/cm^2, respectively, for samples No. 1 and No. 2, 3 and 4 parts (See Figure 2) are described well by the dependence of the current on the voltage of type $J \sim V^{\alpha}$. According to the theory [10], CVC's part with a sharp increasing current appears when together with point impurities and defect-impurity centers complex recombination systems involve in recombination processes. They can be such complexes as «negatively charged acceptor + positively charged intercenter» or «positively charged donor + negatively charged vacancy», causing by recombination-stimulated processes [11, 12], «small donor + vacancy» appearing from the decay of complex systems [13, 14] and so on.

So in highly compensated *p*-CdTe film, together with simple point defects complex recombination systems are too.

In this case, the rate of recombination is described by [10]:

$$U = N_R \frac{c_n c_p \left(np - n_i^2\right)}{c_n \left(n + n_1\right) + c_p \left(p + p_1\right) + a\tau_i np}, \quad (3)$$

where N_R — concentration of recombination centers (complexes); n, p — concentration of electrons and holes; n_i — intrinic concentration in the semiconductor; c_n, c_p — coefficients of capture of electrons and holes; n_1, p_1 — equilibrium concentrations of electrons and holes on conditions when Fermi level coincides with the level of impurities (so-called statistical Shockley-Read factors); τ_i — time taking into account the inertia of those or other processes of electronic exchange within the recombination complex; *a*-coefficient depending on the specific type of impurity or defect-impurity complexes (see [10]). According to the theory [10], CVC's parts of type $J \sim V^{\alpha}$, where $\alpha > 2$, are realized when the recombination of nonequilibrium carriers is delayed, that is, involving complexes in which the electronic exchange takes place. In this case, in the denominator of (3) inequality

$$c_n \left(n + n_1\right) + c_p \left(p + p_1\right) < a\tau_i np \quad (4)$$

is realised and CVC has the following analytic expression:

$$V = \frac{\left(b+1\right) w^2 N_R}{N_A \mu_n \tau_i} + \frac{w\sqrt{J}}{q\mu_n \left(b+1\right) C} - \frac{2\left(b+1\right) w^2 N_R c_n}{N_A \mu_n a \tau_i C \sqrt{J}} = A + B\sqrt{J} - \frac{D}{\sqrt{J}}. \quad (5)$$

In this case, N_A – the concentration of shallow acceptor centers and the parameter *C* is related to the concentration of electrons [10, 15]:

$$n(0) = C\sqrt{J}\ . \quad (6)$$

From (5) we can determine such parameters as $N_R / \tau_i, n(0), \frac{c_n}{a\tau_i}$ (τ_i — delay time within the complex, N_R the concentration of complexes). Equating straight line for two given data points (J_1, V_1 и J_2, V_2), we define the value of the voltage

$$V = V_1 - \frac{V_1 - V_2}{J_2 - J_1} J_1, \quad (7)$$

which then equate to the value

$$A = \frac{\left(b+1\right) w^2 N_R}{N_A \mu_n \tau_i}$$

of the formula (5). To determine the parameters of the sharp increase of current we choose three experimental points (V_1, J_1), (V_2, J_2), (V_3, J_3) and then we compose two equation for them to determine coefficients B and D

$$B = \frac{V_2 - V_1}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}} - \frac{D\left(\frac{1}{\sqrt{J_1}} - \frac{1}{\sqrt{J_2}}\right)}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}}, \quad (8)$$

$$D = \frac{(V_3 - V_2) - (V_2 - V_1)\frac{\sqrt{J_3} - \sqrt{J_2}}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}}}{\left(\frac{1}{\sqrt{J_2}} - \frac{1}{\sqrt{J_3}}\right) - \left(\frac{1}{\sqrt{J_1}} - \frac{1}{\sqrt{J_2}}\right)\frac{\sqrt{J_3} - \sqrt{J_2}}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}}}, \quad (9)$$

which can be equated to their analytical value from the formula (5). Using the formula (5) $\mu_n C$ is determined, and using the formula (6) we can estimate the concentration of injected electrons $n(0)$ at the beginning and at the end of these parts of CVC. All parameters calculated from the parts of CVC are given in Table 2.

Experimental results show that at changing current density concentration of recombination centers taking part in the processes of current transport is changed. This implies that at low current densities CVC is described well by current-voltage characteristics, which takes into account the diffusion component of the current. At the same time for large current densities CVC is described well by drift current component. Jf we could have the theory of the current-voltage characteristics, taking into account both the diffusion and drift current components, we would get the full dynamics of the current's dependence on voltage.

REFERENCES

1. Takahashi T., Watanabe S. // IEEE Trans. Nucl. Sci. — 2001. — Vol. 48. — 950 p.
2. Watanabe S., Takahashi T., Okada Y., Sato G., Kouda M., Mitani T., Kabayashi Y., Nakazawa K., Kuroda Y., Onishi M. // IEEE Trans. Nucl. Sci. — 2002. — Vol. 49. — 210 p.
3. Tanaka T., Kabayashi T., Mitani T., Nakazawa K., Oonuki K., Sato G., Takahashi T., Watanabe S. // New Astronomy Reviews. — 2004. — Vol. 48. — 309 p.
4. Kosyachenko L. A., Sklyarchuk V. M., Maslyanchuk O. L., Grushko E. V., Gnatyuk V. A., Hatanaka Y. Letters to the RUs. — 2006. — Vol. 32, No. 24. — P. 29–37.
5. Mirsagatov Sh. A., Uteniyazov A. K. Technical Physics Letters. — 2012. — Vol. 38, No. 1. — P. 70–76.
6. Mirsagatov Sh. A., Uteniyazov A. K., Achilov A. S. // FTT. — 2012. —Vol. 54. — No. 9. — 1643 p.
7. Zhanabergenov Zh., Mirsagatov Sh. A., Karazhanov S. Zh. Inorganic Materials. — 2005. — Vol. 41. — No. 8. — 915 p.
8. Sze S., Physics of Semiconductor devices. — Moscow.: «Mir». — 1984. — Vol. 1. — 455 p.
9. Stafeev V. I. // JTP. — 1958. — Vol. 28. — No. 8. — 1631 p.
10. Leyderman A. Yu., Minbaeva M. K. // FTP. — 1996. — Vol. 30. — 1729 p.
11. Leyderman A. Yu. DAN UzSSR. — 1987. — Vol. 7. — 21 p.
12. Leyderman A. Yu. DAN UzSSR 1989. — Vol. 4. — 25 p.
13. Sheynkman M. G., Korsunskaya N. E. In: Physics connections A2. / Science, M. — 1986. — Vol. 6. — 109 p.
14. Leyderman A. Yu. DAN UzSSR. — 1989. — Vol. 1. — 24 p.
15. Adirovich E. I., Karageorgy-Alkalaev P. M., Leyderman A. Yu. Double injection currents in semiconductors. — M.: Sov. radio, 1978. — 249 p.

Table 2

Parameters determined from the CVC's parts of type $J \sim V^{\alpha}$

Number of sample	Branchesd CVC	N_R/τ_i, cm^3·s^{-1}	$n(0)$, cm^{-3}	N_A, cm^{-3}	$C_n/a\tau_i$, cm^{-3}
1	$J \sim V^{6}$	$1.72 \cdot 10^{15}$	$7.6 \cdot 10^{9}$–$1.12 \cdot 10^{11}$	$3.12 \cdot 10^{8}$	$2.21 \cdot 10^{9}$
	$J \sim V^{2.44}$	$4.65 \cdot 10^{15}$	$8.39 \cdot 10^{12}$–$1.22 \cdot 10^{14}$		$2.41 \cdot 10^{12}$
2	$J \sim V^{5.53}$	$2.21 \cdot 10^{16}$	$3.17 \cdot 10^{9}$–$1.33 \cdot 10^{11}$	$6.25 \cdot 10^{9}$	$6 \cdot 10^{8}$
	$J \sim V^{2.42}$	$9.6 \cdot 10^{16}$	$6.74 \cdot 10^{11}$–$8.6 \cdot 10^{12}$		$4.65 \cdot 10^{11}$

УДК 621.383.52:535.243

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТОНКОБАЗОВЫХ ТРАНЗИСТОРНЫХ СТРУКТУРАХ

А. В. Каримов, Д. М. Ёдгорова, О. А. Абдулхаев
Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце»
Ташкент

Поступила в редакцию 16.07.2015

Экспериментально показано, что германиевые p^+np- и кремниевые $n^{++}pnn^+$-структуры в режиме запирания перехода со слаболегированной областью выполняют функцию биполярного транзистора с соответствующим рабочим диапазоном и фоточувствительностью. В режиме запирания перехода с сильнолегированной областью приобретают улучшенные фотодиодные и транзисторные свойства, связанные с динамикой расширения областей объемного заряда и реализацией туннельного и лавинного механизмов пробоя.

Ключевые слова: p^+np-структура; $n^{++}pnn^+$-структура; туннельный, лавинный пробой; двухбарьерная структура, тонкобазовая структура.

ФІЗИЧНІ ЯВИЩА В ТОНКОБАЗОВИХ ТРАНЗИСТОРНИХ СТРУКТУРАХ

А. В. Карімов, Д. М. Йодгорова, О. А. Абдулхаєв

Експериментально доведено, що германієві p^+np- і кремнієві $n^{++}pnn^+$-структури в режимі замикання переходу зі слаболегованою ділянкою виконують функцію біполярного транзистора з відповідним робочим діапазоном і фоточутливістю. У режимі замикання переходу із сильнолегованою ділянкою набувають поліпшені фотодіодні і транзисторні властивості, пов'язані з динамікою розширення областей об'ємного заряду і реалізацією тунельного та лавинного механізмів пробою.

Ключові слова: p^+np-структура; $n^{++}pnn^+$-структура; тунельний; лавинний пробій; двобар'єрна структура; тонкобазова структура.

PHYSICAL PHENOMENA THE TRANSISTOR STRUCTURE TONKOBAZOVYH

A. V. Karimov, D. M. Yodgorova, O. A. Abdulhai

It is experimentally shown that the germanium p^+np- and silicon $n^{++}pnn^+$-structures in blocking mode of the junction with a lightly doped region operate as the bipolar transistor with a corresponding operating range and photosensitivity. In the blocking mode of the junction with a heavily doped region they acquires improved photodiode and transistor properties associated with the expansion dynamics of the space charge regions and development of the tunnel and avalanche breakdown mechanisms.

Keywords: p^+np-structure; $n^{++}pnn$-structure; tunneling, avalanche breakdown; double-barrier structure, thin base.

ВВЕДЕНИЕ

Трехслойную полупроводниковую структуру с чередующимися типами проводимости слоев и с (навстречу или обратно включенными) двумя p-n-переходами в зависимости от схемы включения можно рассматривать как транзистор – усилитель или диод - выпрямитель. Соответственно его диапазон рабочих напряжений также зависит от режима включения, так как концентрации носителей в слоях заметно отличаются друг от друга. В режиме запирания перехода со слаболегированными областями и прямого смещения перехода с сильнолегированной областью двухбарьерная структура выполняет функцию биполярного транзистора, к базовой области которого, подавая управляющий ток, создают рабочую точку [1]. При включении с плавающей базой освещаемой полезным световым излучением он становится фототранзистором [2]. Для стабилизации его параметров базовую область блокируют резистором или диодом [3].

В случае, когда относительно напряжения питания переход с сильнолегированной областью (эмиттер) включен в режиме запирания

 © Каримов А. В., Ёдгорова Д. М., Абдулхаев О. А., 2015

двухбарьерная структура становится аналогом диода. Такой режим включения является нежелательным и остается практически неизученным. Как показали исследования модифицированных двух- трехбарьерных диодных структур, внешний воздействующий фактор (свет, температура, давление) выполняет функцию управляющего электрода. Задавая параметры соответствующих областей многослойных структур на основе кремния и арсенида галлия, созданы многобарьерные фоточувствительные структуры: инжекционно-полевые фотодиоды [4], диодно-транзисторные структуры [5], двухбазовые фотодиоды [6], трехбарьерные фотодиоды [7].

Настоящая работа посвящена изучению функциональных возможностей двухбарьерной транзисторной структуры с тонкой базовой областью в режиме запирания (эмиттерного) перехода с сильнолегированной областью. Исследования проведены на основе германиевой p^+np-структуры и кремниевой $n^{++}pnn^+$-структуры.

ГЕРМАНИЕВАЯ ТРАНЗИСТОРНАЯ p^+np-СТРУКТУРА

Исследуемый германиевый транзистор имеет p^+np-структуру, где диффузией сурьмы получена базовая область n-типа толщиной 1 мкм и площадью 1 мм^2, образующая коллекторный переход. На части ее поверхности сплавлением индия, создающего диффузионный слой p^+-типа, сформирована сильнолегированная эмиттерная область толщиной 0,5 мкм.

В схеме с общим эмиттером, когда напряжение на эмиттерном переходе прямое, а на коллекторном — обратное, имеем типичную выходную характеристику зависимости тока коллектора $I_К$ от напряжения коллектор-эмиттер — $U_{КЭ}$ при постоянном токе базы равном нулю. Как приведено на рис. 1 рабочий ток от напряжения вплоть до 3,5 В имеет низкие значения. Затем экспоненциально увеличивается до 4,7 В и далее переходит на участок пробоя.

В случае запирания отдельно взятого p^+-n-перехода эмиттер-база, (рис. 2, кривая 1) до напряжения 4 В имеем минимальные токи с дальнейшим его линейным увеличением с дифференциальным сопротивлением 67 Ом,

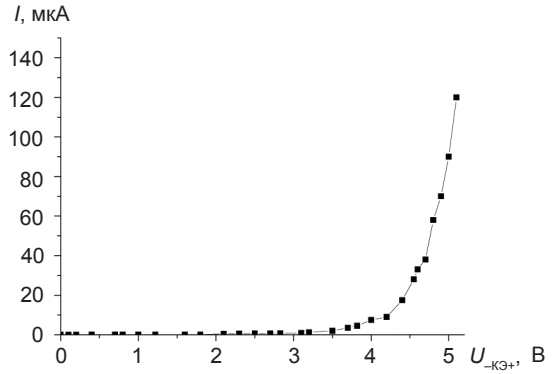


Рис. 1. Зависимости тока германиевого транзистора в режиме запирания коллекторного перехода

что связано с последовательным обеднением n-области. Увеличение температуры от комнатной (20) до 50 °С приводит к уменьшению напряжения пробоя, что обусловлено с туннельным механизмом пробоя.

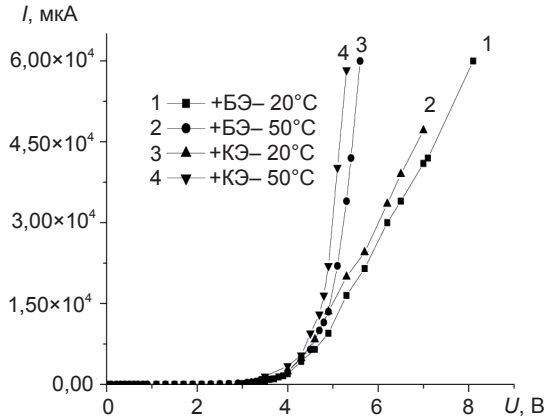


Рис. 2. Зависимости протекающего тока от напряжения в p^+-n-p-структуре при различных включениях

В «диодном» режиме (рис. 2, кривые 3, 4), когда эмиттерный переход смещен в обратном направлении, а коллекторный переход смещен в прямом направлении при напряжениях свыше 4,9 В наблюдается резкий рост тока с низким дифференциальным сопротивлением (15 Ом). В обоих случаях увеличение температуры от комнатной (20) до 50 °С приводит к уменьшению напряжения пробоя, что обусловлено с туннельным механизмом пробоя.

Наблюдаемый резкий рост тока можно объяснить сужением прямосмещаемого n-p-перехода и увеличением концентрации дырок в эмиттерной p^+-области при одновременном расширении области объемного заряда запираемого p^+-n-перехода вплоть до наступления режима смыкания (перекрытия

областей объемного заряда обоих переходов) (рис. 3). При этом падение напряжения на *n*-*p*-переходе линейно увеличивается с увеличением протекающего тока, придавая функцию стабилизатора напряжения (рис. 4).

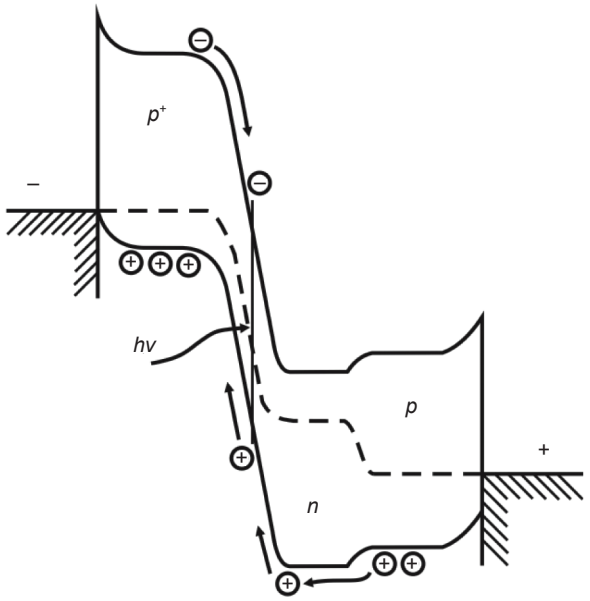


Рис. 3. Зонная энергетическая диаграмма p^+-n-p-структуры в режиме запирания p^+-n-перехода

Следует отметить, что в данном режиме включения при подсветке базовой области p^+np-структуры получена в 17 раз большая фоточувствительность, чем в германиевом фототранзисторе ФТГ-5 [8].

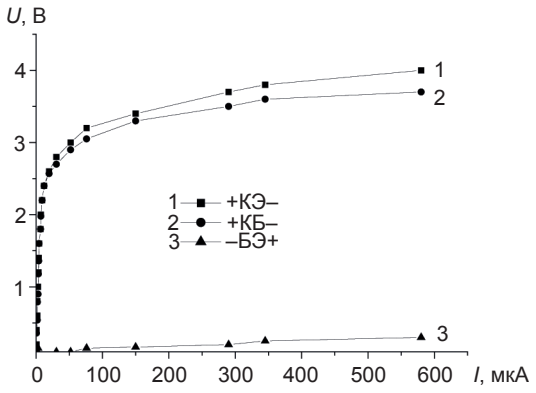


Рис. 4. Зависимости падающих напряжений от рабочего тока $n^{++}pnn^+$-структуры в режиме запирания эмиттера

КРЕМНИЕВАЯ ТРАНЗИСТОРНАЯ $n^{++}pnn^+$-СТРУКТУРА

Исследуемый кремниевый транзистор имеет $n^{++}pnn^+$-структуру, где область n^+-типа представляет собой подложку кремния на поверхности которой выращен эпитаксиальный слой n-типа с концентрацией носителей $5\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ и толщиной 6–10 мкм. На поверхность эпитаксиального слоя диффузией бора сформирована базовая область p-типа толщиной 2,0–2,5 мкм с концентрацией носителей $2\cdot10^{17}$ см$^{-3}$. Затем диффузией фосфора в эту базовую область получена сильнолегированная область эмиттера n^{++}-типа с концентрацией носителей $5\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ и толщиной 1,5 мкм.

В схеме с общим эмиттером в режиме запирания коллекторного перехода и прямом смещении эмиттерного перехода имеем аналогичную вольтамперную характеристику (рис. 5, кривая 1). Как видно из рисунка рабочий ток от напряжения увеличивается близко к линейному.

При смене полярности рабочего напряжения, так сказать в режиме запирания перехода с сильнолегированной областью, имеем диодную характеристику с резким ростом обратного тока (рис. 5, кривая 2). В данном режиме включения с повышением температуры напряжения пробоя увеличиваются, подтверждая лавинный механизм пробоя [9].

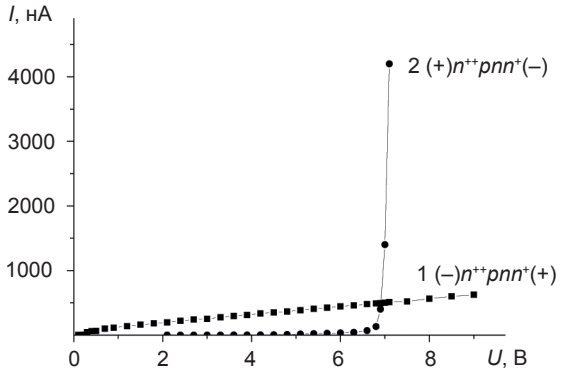


Рис. 5. Вольтамперная характеристика кремниевой $n^{++}pnn^+$-структуры при различных режимах включения

В данном режиме включения подсветка базовой области приводит к генерации фототока с самого начального участка, как и в фототранзисторе. А в предпробойном участке приобретает свойства лавинного фототранзистора [10]. Как видно из зонной диаграммы (рис. 6) по мере увеличения рабочего напряжения область объемного заряда расширяется в направлении базовой области. При этом увеличивается напряженность

электрического поля и область разделения фотогенерированных носителей.

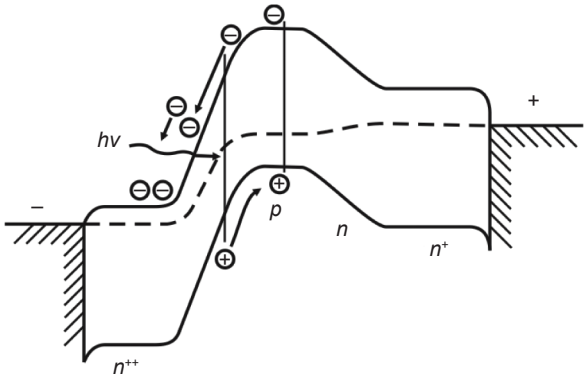


Рис. 6. Зонная энергетическая диаграмма $n^{++}pnn^{+}$-структуры в режиме запирания n^{++}-p-перехода

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Германиевые $p^{+}np$- и кремниевые $n^{++}pnn^{+}$-структуры в режиме запирания перехода со слаболегированной областью выполняют функцию биполярного транзистора, обладая свойственным им рабочим диапазоном и фоточувствительностью. В режиме запирания перехода с сильнолегированной областью приобретают улучшенные фотодиодные и транзисторные свойства, связанные с динамикой расширения областей объемного заряда возможно вплоть до смыкания прямо и обратно смещенных переходов с реализацией туннельного и лавинного механизмов пробоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов В. Многофункциональный датчик для электронных систем сбора данных // Электроника. Наука, Технология. Бизнес. — 2006. — № 5. — С. 96–101.
2. Шинкаренко В. Г. Фототранзистор. Сигнальные и пороговые характеристики // Электромагнитные волны и электронные системы. — 2009. — Т. 14, № 7. — С. 40–64.
3. Степаненко И. П. Основы теории транзисторов и транзисторных схем. —Москва: Энергия, 1977. — С. 142–143.
4. Патент РУз № IAP 03974. Инжекционно полевой фотодиод / Ёдгорова Д. М., Каримов А. В., Ашрапов Ф. М., Эргашев Ж. А., Якубов А. А. // Бюлл. — 2009. — № 7.
5. Karimov A. V., Yodgorova D. M., Abdulkhaev O. A., Nazarov J. T. The microduty bipolar phototransistor on the base of gallium arsenic *n-p-m*-structure // Physics Express. — 2011. — Vol. 1, No. 3. — P. 191–198.
6. Патент РУз № IAP 04244 «Многофункциональный полупроводниковый прибор» авторов Ёдгоровой Д. М., Каримова А. В., Саидовой Р. А., Гиясовой Ф. А., Бузрукова У. М., Якубова А. А. // Бюлл. — 2010. — № 8.
7. Karimov. A. V., Yodgorova D. M. and Abdulkhaev O. A. Physical principles of photocurrent generation in Multi-Barrier Punch-Throungh-Structures // Second chapter of book «Photodiodes — World Activities in 2011» edited by Jeong-Woo Park. — In Tech, 2011. — P. 23–36.
8. Вартанян С. П. Оптоэлектронные приборы и устройства в полиграфии http: // hi-edu.ru/e-books/xbook138/01/part-003.htm
9. Каримов А. В., Ёдгорова Д. М., Абдулхаев О. А., Гиясова Ф. А. Многобарьерные фоточувствительные структуры. «Фундаментальные и прикладный вопросы физики». Республиканская конференция посвященная 100-летию академика С. А. Азимова // Сборник обзорных научных статей. — Ташкент, 2014. — С.144–157.
10. Дьяконов В. П. Лавинные транзисторы вчера, сегодня и завтра // Компоненты и технологии. — 2010. — № 8. — С. 49–58.

LITERATURA

1. Gromov V. Mnogofunkcional’nyj datchik dlya elektronnyh sistem sbora dannyh // Elektronika. Nauka, Tehnologiya. Biznes. — 2006. — No. 5. — P. 96–101.
2. Shinkarenko V. G. Fototranzistor. Signal’nye i porogovye harakteristiki // Elektromagnitnye volny i elektronnye sistemy. — 2009. — Vol. 14, No. 7. — P. 40–64.
3. Stepanenko I. P. Osnovy teorii tranzistorov i tranzistornyh shem. — Moskva: Energiya, 1977. — P. 142–143.
4. Patent RUz № IAP 03974. Inzhekcionno polevoj fotodiod / Edgorova D. M., Karimov A. V., Ashrapov F. M., Ergashev Zh. A., Yakubov A. A. // Byull. — 2009. — No. 7.
5. Karimov A. V., Yodgorova D. M., Abdulkhaev O. A., Nazarov J. T. The microduty bipolar phototransistor on the base of gallium arsenic *n-p-m*-structure // Physics Express. — 2011. — Vol. 1, No. 3. — P. 191–198.
6. Patent RUz No. IAP 04244 «Mnogofunkcional’nyj poluprovodnikovyj pribor» avtorov

Edgorovoj D. M., Karimova A. V., Saidovoj R. A., Giyasovoj F. A., Buzrukova U. M., Yakubova A. A. // Byull. — 2010. — No. 8.
7. Karimov. A. V., Yodgorova D. M. and Abdulkhaev O. A. Physical principles of photocurrent generation in Multi-Barrier Punch-Through-Structures // Second chapter of book «Photodiodes — World Activities in 2011» edited by Jeong-Woo Park. — In Tech, 2011. — P. 23–36.
8. Vartanyan S. P. Optoelektronnye pribory i ustrojstva v poligrafii <http: // hi-edu.ru/e-books/xbook138/01/part-003.htm>
9. Karimov A. V., Edgorova D. M., Abdulhaev O. A., Giyasova F. A. Mnogobar'ernye fotochuvstvitel'nye struktury. «Fundamental'nye i prikladnyj voprosy fiziki». Respublikanskaya konferenciya posvyaschennaya 100-letiyu akademika S. A. Azimova // Sbornik obzornyh nauchnyh statej. — Tashkent, 2014. — P. 144–157.
10. D'yakonov V. P. Lavinnye tranzistory vchera, segodnya i zavtra // Komponenty i tehnologii. — 2010. — No. 8. — P. 49–58.

УДК 538.971

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ КАРБОНІЗАЦІЇ АКТИВОВАНОГО НАНОПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ НА ЙОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Т. Я. Бойчук[1], І. М. Будзуляк[1], Б. І. Рачій[1], Н. Я. Іванічок[2]

[1]*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника», Івано-Франківськ, Україна,*

[2]*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ*

Надійшла до редакції 12.08.2015

В роботі проведено дослідження електрохімічних властивостей нанопористого вуглецю, карбонізованого при різних температурах. Встановлено, що активація вуглецевого матеріалу приводить до збільшення кількості пор та оптимізації морфології. Розраховано значення питомої ємності СК на основі термічно активованих вуглеців та встановлено, що максимальною питомою ємністю (порядку 180 Ф/г) володіє зразок з температурою карбонізації 973 К.

Ключові слова: суперконденсатор, нанопористий вуглець, активація, питома ємність.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КАРБОНИЗАЦИИ АКТИВИРОВАННОГО НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛЛА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т. Я. Бойчук, И. М. Будзуляк, Б. И. Рачий, Н. Я. Иваничок

В работе проведено исследование электрохимических свойств нанопористого углеродного материалла, карбонизированного при различных температурах. Установлено, что активация углеродного материала приводит к увеличению количества пор и оптимизации морфологии. Рассчитано значение удельной емкости СК на основе термически активированных углеродных материаллов и установлено, что максимальная удельной емкостью (порядка 180 Ф/г) обладает образец с температурой карбонизации 973 К.

Ключевые слова: суперконденсатор, нанопористый углерод, активация, удельная емкость.

THE INFLUENCE OF CARBONIZATION TEMPERATURE OF ACTIVATED NANOPOROUS CARBON MATERIAL ON ITS ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

T. Ya. Boychuk, I. M. Budzulyak, B. I. Rachiy, N. Ya. Ivanichok

The paper studied the electrochemical properties of nanoporous carbon, carbonated at different temperatures. Established that activation of the carbon material leads to an increase in pore quantity and morphology optimization. The values of specific capacity of supercapacitor based on thermally activated carbon were calculated and found, that the maximum of specific capacity (about 180 F/g) has a sample with carbonization temperature 973 K.

Keywords: supercapacitors, nanoporous carbon, activation, specific capacity.

ВСТУП

Розширення сфер впровадження пристроїв накопичення енергії, що працюють за принципом заряд-розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) призвело до створення наноструктурованих модифікацій їх електродних матеріалів. Це, в першу чергу, стосується вуглецевих матеріалів, які завдяки своїй дешевизні, екологічності та доступності є найпоширенішими електродно-активними матеріалами суперконденсаторів. Технологія отримання вуглеців з фруктової сировини передбачає їх карбонізацію при різних температурах. Це дає можливість видалити органічну складову таких систем та створити пористу структуру з високою розвинутою поверхнею. Проте, наукові публікації вказують на те, що така хіміко-термічна обробка не дозволяє повністю розкрити внутрішні пори вуглецевого матеріалу. Отримані таким способом

© Бойчук Т. Я., Будзуляк І. М., Рачій Б. І., Іванічок Н. Я., 2015

вуглеці при використанні в ролі електродних матеріалів суперконденсаторів (СК) мають малу площу контакту з електролітом, що в кінцевому результаті призводить до невисоких значень їх питомої ємності.

На практиці для збільшення пористості та питомої поверхні використовують активацію карбонізованого вуглецевого матеріалу. Це дозволяє істотно збільшити об'єм пор і питому поверхню матеріалу за рахунок випалювання вуглецю і виділення летких продуктів в окислювальній атмосфері.

В даній роботі досліджено вплив температури карбонізації активованого вуглецевого матеріалу на його електрохімічні властивості.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджуваний ПВМ отримувався з абрикосових кісточок методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари $(12–15)\cdot10^5$ Па при температурах 873 К, 973 К, 1073 К, 1173 К та 1273 К. Карбонізовані таким чином вуглеці піддавалися термічній активації шляхом обгару в автоклаві при температурі 673 К протягом 180 хв.

Мікроскопічні дослідження проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопу ZeissSupra 40VP (виробництва компанії CarlZeissGroup, Німеччина) з польовим (FieldEmission) катодом, колоною електронної оптики GEMINI і повністю безмасляною вакуумною системою з режимом роботи на низькому вакуумі (VP).

Електроди досліджуваних СК виготовлялись у формі таблеток із суміші складу: <НВМ>:<СД> = <75>:<25>, де СД — струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza), обмежених нікелевими сітками. Отримані симетричні електроди просочувались електролітом, розділялись сепаратором та поміщались в двохелектродну комірку типорозміру «2525», після чого герметизувались. У якості електроліту використовувався 30 % розчин КОН.

Гальваностичні вимірювання проводились в діапазоні напруг 0–1 В, і струм заряд/розряду змінювався в межах з 10 до 100 мА. Для визначення питомої ємності на розрядній кривій виділялась лінійна ділянка і розрахунок здійснювався за формулою:

$$C = \frac{2I\Delta t_p}{mU},$$

де I — заряд/розрядний струм, Δt_p — проміжок часу розряду, U — різниця потенціалів на кінцях виокремленої ділянки, m — маса НВМ. Внутрішній опір СК визначався за стрибком потенціалу ΔU після десяти циклів заряд/розряду:

$$R = \frac{\Delta U}{2I}.$$

Значення питомої ємності за даними потенціодинамічних вимірів обчислювались як:

$$C = \frac{2I}{sm},$$

де I — струм анодної або катодної гілок вольтамперограми, s — швидкість сканування, m — маса НВМ.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив термічної активації на морфологію нанопористого вуглецевого матеріалу проявляється у появі додаткових пор на поверхні вуглецю внаслідок відкривання внутрішніх пор в процесі обгару в кисневій атмосфері. На рис. 1 представлені мікрофотографії вуглецю до (*а*) та після (*б*) активації. Причиною утворення

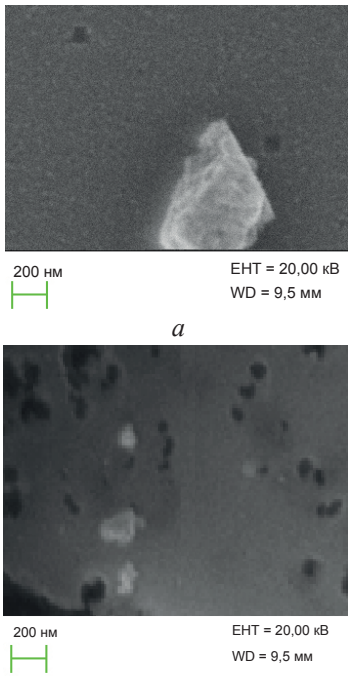


Рис. 1. СЕМ — зображення вуглецевого матеріалу до (*а*) та після (*б*) активації

такої структури поверхні вуглецевого матеріалу може бути те, що в процесі отримання вуглецю із матеріалу рослинного походження вигоряють органічні речовини, а рештки піднімаються по каналах (порах) із зерен на поверхню під дією тиску пари. Отже, термічна активація дозволяє очистити поверхню вуглецю від органічних та адсорбованих решток, що призводить до утворення нових пор та збільшення пористості.

Для встановлення впливу активації та змін морфології поверхні вуглецїв на їх електрохімічні властивості як електродів СК проведені гальваностатичні та потенціодинамічні дослідження.

Розрядні криві, зняті при величині струму 10 мА, представлені на рис. 2. При температурах карбонізації вище 973 К сформовані на основі отриманого вуглецю суперконденсатори демонструють лінійну залежність робочої напруги від часу. При цьому, найбільший час розряду характерний для зразків, карбонізованих при температурах 973 К та 1173 К. Навіть при струмі розряду 100 мА ця тенденція зберігається (рис. 3).

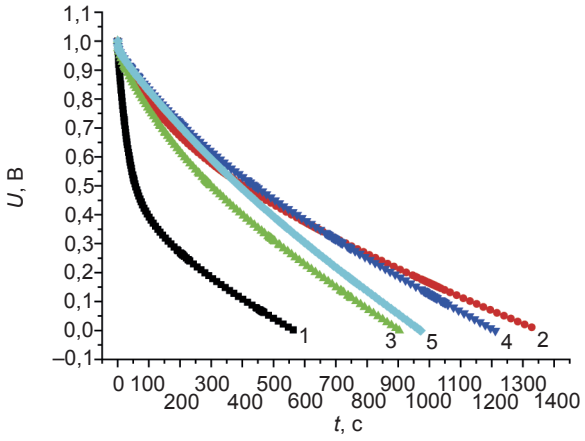


Рис. 2. Розрядні криві СК з електродами на основі активованого вуглецю, карбонізованого при температурах 873 К (1), 973 К (2), 1073 К (3), 1173 К (4) та 1273 К (5). Струм розряду 10 мА

Враховуючи, що ємність в таких системах забезпечується утворенням ПЕШ на межі розділу електрод-електроліт, такі результати свідчать про максимальний контакт вуглецю та електроліту, що зумовлено утворенням більш пористої поверхні внаслідок його карбонізації та наступної термічної активації.

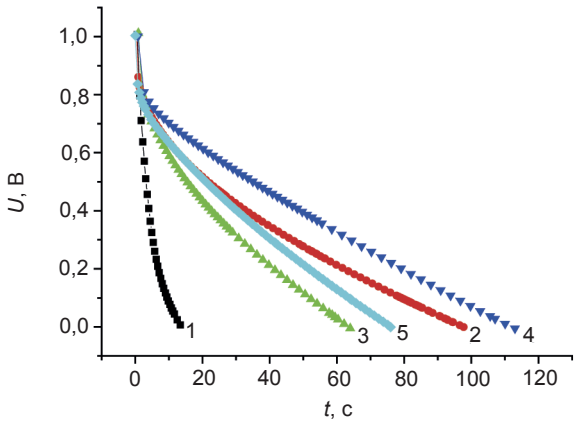


Рис. 3. Розрядні криві СК з електродами на основі активованого вуглецю, карбонізованого при температурах 873 К (1), 973 К (2), 1073 К (3), 1173 К (4) та 1273 К (5). Струм розряду 100 мА

Залежність питомої ємності від температури карбонізації та струму розряду представлена в таблиці 1.

Попри практично однаковий час розряду СК на основі карбонізованих при 973 К та 1173 К вуглецїв, є суттєва відмінність у значеннях питомої ємності, що зумовлено різною робочою напругою. Вона визначається величиною стрибка потенціалу на початковому етапі розряду, що в свою чергу залежить від величини внутрішнього опору джерела. На рис. 4 представлено залежність розрахованого опору від струму розряду для кожного з вуглецїв.

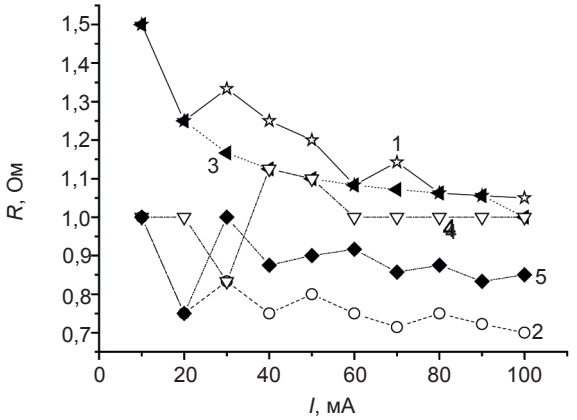


Рис. 4. Залежність внутрішнього опору СК від струму розряду на основі вуглецю, карбонізованого при температурах 873 К (1), 973 К (2), 1073 К (3), 1173 К (4) та 1273 К (5)

Оскільки масові співвідношення вуглецю та струмопровідної добавки, технологія формування та маса електродів для всіх вуглецїв була однакова, такі відмінності в значеннях

Таблиця 1

Залежність питомої ємності від температури карбонізації для різних струмів розряду

	873 К	973 К	1073 К	1173 К	1273 К
10 мА	61,9	183,6	98,9	133,3	107,7
20 мА	41,0	142,0	98,3	133,3	107,1
30 мА	32,6	139,4	94,6	131,3	106,5
40 мА	27,0	137,9	93,7	134,5	105,9
50 мА	24,2	135,0	92,8	131,8	105,4
60 мА	22,0	131,5	91,9	130,9	104,2
70 мА	21,3	127,7	89,6	130,2	103,5
80 мА	19,5	127,0	88,4	131,0	103,1
90 мА	18,9	123,5	87,7	128,7	100,5
100 мА	17,5	121,5	85,3	119,3	97,6

внутрішнього опору зумовлені впливом температури карбонізації. Найменші значення величини *R* для вуглецю, карбонізованого при 973 К що приводить до максимальних значень питомої ємності.

Результати, отримані в режимах гальваностатичного розряду, добре корелюють з результатами розрахунку питомої ємності, що здійснена потенціодинамічним методом.

На рис. 5 представлені циклічні вольтамперограми СК на основі активованих вуглецевих матеріалів. Швидкість сканування 1 мВ/с.

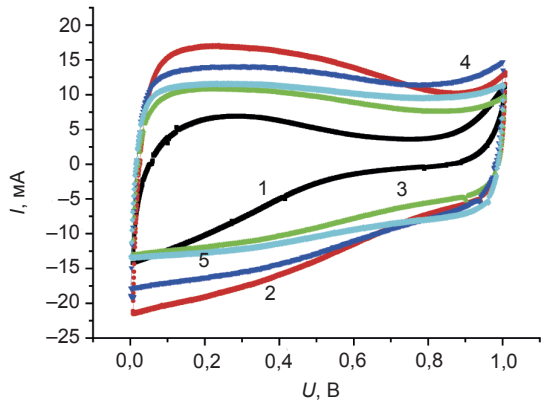


Рис. 5. Циклічні вольтамперограми СК на основі активованих вуглецiв, карбонізованих при температурах 873 К (1), 973 К (2), 1073 К (3), 1173 К (4) та 1273 К (5)

Характерними особливостями кривих ЦВА є максимальні значення струму на границях досліджуваних потенціалів для СК на основі вуглецiв, карбонізованих при 973 К та 1173 К (криві 2 та 4 на рис. 5). Оскільки при потенціалах порядку 1 В основний вклад в ємність вносять OH^--групи , а при низьких потенціалах йони K^+ застосовані прийоми активації сприяють утворенню великої кількості пор різних розмірів, що і приводить до збільшення ємності.

Питома ємність, розрахована на основі потенціодинамічного методу та порівняння з аналогічними значеннями, отриманими в результаті гальваностатичного розряду представлені на рис. 6. Як видно з рисунка, для всіх температур карбонізації значення питомої ємності корелюють між собою. Це ще раз підтверджує достовірність отриманих результатів та коректність вибраних електрохімічних методик.

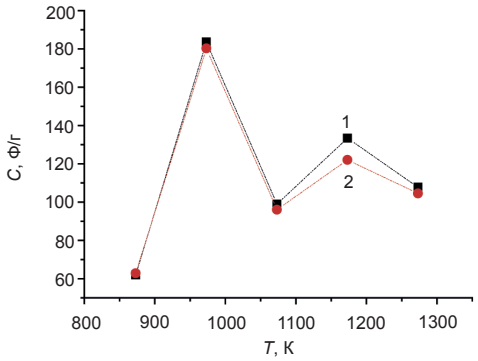


Рис. 6. Порівняння значень питомої ємності СК, отриманих гальваностатичним (1) та потенціодинамічним (2) методами для різних температур карбонізації

ВИСНОВКИ

Показано, що додаткова термічна активація карбонізованого вуглецевого матеріалу дозволяє збільшити його пористість та оптимізувати морфологію для випадку використання таких матеріалів як електродів суперконденсаторів. Розраховані значення питомої ємності є максимальними для СК на основі вуглецю карбонізованого при температурі 973 К., що пов'язано з максимальною кількістю пор та найнижчим внутрішнім опором.

На основі порівняння питомої ємності СК отриманих незалежними методами гальваностатичного циклювання та циклічної вольтамперометрії, показано що макети СК на основі активованих вуглецїв здатні реалізувати максимальну питому ємність на рівні 180 Ф/г.

ЛІТЕРАТУРА

1. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. Kluwer Academic / Plenum Publ. — N. Y. — 1999. — 698 p.
2. Остафійчук Б. К., Будзуляк І. М., Кузишин М. М., Рачій Б. І., Заторський Р. А., Лісовський Р. П., Мандзюк В. І. Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів суперконденсаторів // Журнал нано- та електронної фізики. — 2013. — Т. 5, № 3. — 3049 с.
3. Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen and Lin Xu Obtaining carbon nanotubes from grass // Nanotechnology. — 2005. — Vol. 16. — 1192 p.
4. Cunsheng Du, Ning Pan Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition // Journal of Power Sources. — 2006. — Vol. 160 — 1487 p.
5. Takeuchi M., Maruyama T., Koike K. Nonporous carbon for a high energy density electric double layer capacitor // Electrochemistry. — 2001. — Vol. 69. — P. 487–492.
6. Кузнецов Б. Н., Щипко М. Л., Чесноков Н. В. [и др.] Получения пористых углеродных материалов высокоскоростным нагревом и предварительной химической модификацией антрацитов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — № 13. — С. 521−529.
7. Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M. A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH // Carbon. — 2001. — Vol. 39, No. 5. — P. 741−749.
8. Будзуляк І. М., Рачій Б. І., Ващинський В. М., Беркещук М. В. Питомі ємнісні характеристики вуглецїв, активованих гідроксидом калію // Фізика і хімія твердого тіла. — 2015. — Т. 16, № 1. — С. 98 – 103.

LITERATURA

1. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. Kluwer Academic / Plenum Publ. — N. Y. — 1999. — 698 p.
2. Ostafijchuk B. K., Budzulyak I. M., Kuzishin M. M., Rachij B. I., Zatorskij R. A., Lisovskij R. P., Mandzyuk V. I. Azotovmisne nanoporiste vugillya dlya elektrodiv superkondensatoriv // Zhurnal nano- ta elektronnoї fiziki. — 2013. — T. 5, No. 3. — 3049 p.
3. Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen and Lin Xu Obtaining carbon nanotubes from grass // Nanotechnology. — 2005. — Vol. 16. — 1192 p.
4. Cunsheng Du, Ning Pan Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition // Journal of Power Sources. — 2006. — Vol. 160 — 1487 p.
5. Takeuchi M., Maruyama T., Koike K. Nonporous carbon for a high energy density electric double layer capacitor // Electrochemistry. — 2001. — Vol. 69. — P. 487–492.
6. Kuznecov B. N., Schipko M. L., Chesnokov N. V. [i dr.] Polucheniya poristyh uglerodnyh materialov vysokoskorostnym nagrevom i predvaritelnoj himicheskoj modifikaciej antracitov // Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya. — 2005. — No. 13. — P. 521−529.
7. Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M. A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH // Carbon. — 2001. — Vol. 39, No. 5. — P. 741−749.
8. Budzulyak I. M., Rachij B. I., Vaschinskij V. M., Berkeschuk M. V. Pitomi ємnisni harakteristiki vugleciv, aktivovanih gidroksidom kaliyu // Fizika i himiya tverdogo tila. — 2015. — Vol. 16, No. 1. — P. 98–103.

УДК 539, 621.928.5

ЕНЕРГІЯ МІЖФАЗНИХ РЕАКЦІЙ В ПРОЦЕСАХ МЕХАНІЧНОЇ СЕПАРАЦІЇ ГЕМАТИТУ І НАНОЧАСТИНОК КВАРЦУ

Р. М. Балабай[1], Д. Ю. Грицуля[1], П. І. Панкратов[2], П. В. Мерзликін[3], О. Ю. Тарасова[3], О. М. Чернікова[1]

[1]*Кафедра фізики та методики її навчання Криворізького педагогічного інституту ДВНЗ «Криворізький Національний Університет», м. Кривий Ріг,*

[2]*ДВНЗ «Криворізький Національний Університет», м. Кривий Ріг,*

[3]*Кафедра інформатики та прикладної математики Криворізького педагогічного інституту ДВНЗ «Криворізький Національний Університет», м. Кривий Ріг*

Надійшла до редакції 06.08.2015

Аналізується процес флотації залізної руди басейну Кривий Ріг. Обчислено електронну структуру поверхонь гематиту α-Fe_2O_3 і α-кварцу в поєднанні з молекулами води за допомогою методів ab initio та інтерпретовано дані експериментальних досліджень. Отримано зміни атомних рівнів в електронній структурі, які пов'язані з гетерогенними реакціями на поверхні.
Ключові слова: флотація, гематит, α-кварц, ab initio.

ЭНЕРГИЯ МЕЖФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССАХ МЕХАНИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ ГЕМАТИТА И НАНОЧАСТИЦ КВАРЦА

Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. И. Панкратов, П. В. Мерзликин, Е. Ю. Тарасова, Е. Н. Черникова

Анализируется процесс флотации железной руды бассейна Кривой Рог. Рассчитана электронная структура поверхностей гематита α-Fe_2O_3 и α-кварца в сочетании с молекулами воды с помощью методов ab initio и интерпретированы данные экспериментальных исследований. Получены изменения атомных уровней в электронной структуре, связанные с гетерогенными реакциями на поверхности.
Ключевые слова: флотация, гематит, α-кварц, ab initio.

THE ENERGY OF INTERFACIAL REACTIONS DURING MECHANICAL SEPARATION OF HEMATITE AND SILICA NANOPARTICLES

R. M. Balabai, D. Yu. Hrytsulya, P. I. Pankratov, P. V. Merzlikin, O. Yu. Tarasova, H. M. Chernikova

The paper analyses the flotation process of Kryvyi Rih basin iron ore. The electronic structure of hematite surfaces α-Fe_2O_3 and α-quartz combined with water molecules has been calculated by the ab initio methods and results of experimental studies have been interpreted. The atomic level changes in electronic structure associated with heterogeneous reactions on the surface.
Keywords: flotation, hematite, α-quartz, ab initio.

ВСТУП І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Флотаційні технології — це нанотехнології фізичних і хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу рідких, твердих і газоподібних фаз на відстанях порядку десятків ангстрем [1]. Флотація визначається не тільки механічним прикріпленням твердих частинок до поверхні розділу газ-рідина, але і процесом адсорбції і гетерогенними хімічними реакціями.

В цій статті аналізується процес флотації залізної руди басейну Кривий Ріг: суміш

 © Балабай Р. М., Грицуля Д. Ю., Панкратов П. І., Мерзликін П. В., Тарасова О. Ю., Чернікова О. М., 2015

гематиту α-Fe_2O_3 і α-кварц SiO_2 занурюють у воду з додатковими органічними реагентами. Ми вивчили електронну структуру поверхонь гематиту і α-кварцу в поєднанні з молекулами води за допомогою методів ab initio та інтерпретували експериментальні дані [1], а також отримали зміни атомних рівнів в електронній структурі, які пов'язали з етерогенними реакціями на поверхні.

Залізо, атомне ядро якого містить 26 електронів, відноситься до так званих перехідних металів. Їх особливість полягає в тому, що в міжатомних взаємодіях беруть участь електрони не лише з зовнішньої оболонки. Через те залізо утворює комбінації бівалентних та тривалентних оксидних сполук. Добре відомі чотири поліморфні форми сполуки Fe_2O_3: α, β, γ та ε. Найбільш поширеною є α-Fe_2O_3 (гематит).

Властивості α-Fe_2O_3 суттєво змінюються при переході до нанорозмірних масштабів. Наприклад, експериментально було виявлено [2], що сферичні наночастинки гематиту розміром менше 8 нм проявляють суперпарамагнітні властивості. Але ці розміри залежать також від способу синтезу частинок. Існують способи одержання таких наночастинок контрольованих розмірів [3]. Крім того, було показано, що наночастинки мають кращі каталітичні властивості, ніж кристал [4].

Експериментальні дослідження електронних властивостей α-Fe_2O_3 методами скануючої тунельної й фотоелектронної спектроскопії [5] показали, що в наночастинках залізо знаходиться переважно в стані Fe^{3+}, тобто найбільш окисленому стані. Ширина забороненої зони наночастинок для α-фази співпадала зі значенням для макроскопічного матеріалу, тоді як для γ-фази спостерігалося звуження забороненої зони у порівнянні з кристалом. Причому ширина забороненої зони не залежала від розмірів наночастинок для наночастинок менше 8 нм. Автори пояснюють це відмінностями поверхонь кристалу та наночастинки та дефектами всередині наночастинок.

Взаємодія наночастикок з водою — ще одне питання, що викликає не лише технологічний, а й екологічний інтерес (очищення питної води від домішок). В роботі [6] досліджувалася флотаційне відділення наночастинок SiO_2 від води за допомогою поверхнево-активного цетілтриметіламмонійброміду (CTAB, $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$). У такий спосіб можна виділити близько 96 % наночастинок SiO_2, наявних у воді. Аналізуючи результати, автори припускають, що для наночастинок різного розміру переважають різні фізичні механізми.

Найбільш повне трактування всіх цих процесів вимагає аналізу повної енергії систем і розподілу електронної густини на межі. Подивитися на межу розділу тверде тіло-рідина-газ в атомному масштабі можливо за допомогою квантово-хімічних розрахунків із перших принципів (теорії функціонала електронної густини).

МОДЕЛІ ТА МЕТОДИ ОБЧИСЛЕННЯ

Основні стани електронно-ядерних систем були розраховані за допомогою розв'язання самоузгоджених рівнянь Кона-Шема. Слідуючи Кону і Шему [7, 8], електронна густина записувалася в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 . \qquad (1)$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна-Оппенгеймера визначалася мінімумом по відношнnню до хвильових функцій енергетичного функціоналу:

$$E\left[\{\psi_i\},\{R_j\},\{\alpha_v\}\right] = \sum_i \int_\Omega d^3 r \psi_i^*(\vec{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right]\psi_i(\vec{r}) + U\left[\{n(\vec{r})\},\{R_j\},\{\alpha_v\}\right], \qquad (2)$$

де $\{R_j\}$ — координати атомних ядер; $\{\alpha_v\}$ — деякі зовнішні впливи на систему.

В загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей $\psi_i(\vec{r})$ при накладених додаткових умовах ортонормування на $\psi_i(\vec{r})$ приводить до самоузгоджених одночастинкових рівнянь Кона-Шема:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(\vec{r})}\right\}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) . \qquad (3)$$

Повна енергія на елементарну комірку має вигляд:

$$E_{tot}/\Omega = \sum_{k,G,i}\left|\Psi_i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)\right|^2\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{k}+\vec{G}\right)^2 + \\ +\frac{1}{2}4\pi e^2\sum_{G}{}'\frac{\left|\rho\left(\vec{G}\right)\right|^2}{\vec{G}^2}+\sum_{G}\varepsilon_{xc}\left(\vec{G}\right)\rho^*\left(\vec{G}\right)+ \\ +\sum_{G,\tau}{}'S_\tau\left(\vec{G}\right)V_\tau^L\left(\vec{G}\right)\rho^*\left(\vec{G}\right)+ \\ +\sum_{k,G,G',i,l,\tau}S_\tau\left(\vec{G}-\vec{G}'\right)\Delta V_{l,\tau}^{NL}\left(\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'\right)\times \\ \times\Psi_i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)\Psi_i^*\left(\vec{k}+\vec{G}'\right)+ \\ +\left\{\sum_\tau\alpha_\tau\right\}\left[\Omega^{-1}\sum_\tau Z_\tau\right]+\Omega^{-1}\gamma_{\text{Ewald}}, \qquad (4)$$

де $\vec{k}$ — це значення з першої зони Бріллюєна, $\vec{G}$ — вектор оберненої решітки, $\Psi_i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)$ — одночастинкова хвильова функція електрона, і позначає зайняті стани для конкретного $\vec{k}$, $\rho\left(\vec{G}\right)$ — коефіцієнт розкладу густини валентних електронів, $\sum'$ означає сумування, що не включає доданок для $\vec{G}=0$, $\vec{\tau}$ — число атомів в елементарній комірці, $S_\tau\left(\vec{G}\right)$ є структурним фактором, V_τ^L є локальним (l-незалежним) сферично симетричним псевдопотенціалом, l позначає орбітальне квантове число, $\Delta V_{l,\tau}^{NL}$ — нелокальна (l-залежна) добавка V_τ^L, Z_τ — заряд іона, γ_{Ewald} — це енергія Маделунга точкових іонів у однорідному негативному тлі.

Коефіцієнти перетворення Фур'є густини електронного заряду розраховуються за формулою:

$$\rho\left(\vec{G}\right)=\sum_i\sum_{\vec{G}',\alpha}\Psi_i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)\Psi_i^*\left(\vec{k}+\alpha\vec{G}'\right), \qquad (5)$$

де $\Psi_i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)$ — коефіцієнти розкладу одночастинкової хвильової функції електронів за плоскими хвилями, одержуються із зонноструктурних розрахунків, α — оператор симетричних перетворень з точкової групи симетрії елементарної комірки.

Слід звернути увагу на той факт, що Г-точка для розрахунків суперрешітки має значення точки Балдересчі середнього значення, яка представляє всі вектори в зоні Бріллюєна.

Оскільки алгоритм розрахунку передбачає трансляційну симетрію в досліджуваній атомній системі, спочатку була створена суперрешітка орторомбічного типу. Об'єкт дослідження визначав параметри суперрешітки та атомного базису. Для моделювання структури кластера, параметри решітки вздовж осей *Z*, *X*, *Y* були обрані таким чином, щоб почергово розташовані кластери не впливали один на одного.

Для дослідження зміни електронного потенціалу на межі розділу гематиту і кварцу у воді, були створені кілька груп наноструктур для порівняльного аналізу, кожна з яких містить від 12 до 33 атомів.

Серед оксидів заліза корундоподібний α-Fe_2O_3 (гематит) є найбільш термодинамічно стабільною формою оксиду заліза в умовах навколишнього середовища і через те вона також є найбільш поширеною формою кристалічного оксиду заліза [9]. Вона активно досліджувалась за допомогою атомістичних методів моделювання та експериментально [10–13]. Гематит містить залізо і кисень, розташовані в дитригонально-скаленоедричній структурі з просторовою групою $R\bar{3}c$ та параметрами решітки $a = b = 5{,}0356$ Å, $c = 13{,}7489$ Å [10]. Гексагональна елементарна комірка містить шість блоків Fe_2O_3, розміщених уздовж [0001] у порядку O_3-Fe-Fe-O_3. Відстань Fe-Fe в межах шарів коротша, ніж відстань Fe-Fe між шарами. Наші розрахунки проводились при накладених на кластер обмеженнях ромбоедричної симетрії. Кластер, що містить 12 катіонів Fe і 18 аніонів O, показаний на рис. 1.

Кристалічна структура α-кварцу є гексагональною з трьома атомами кремнію в елементарній комірці, що має параметри $a = b = 4{,}91$ Å і $c = 5{,}40$ Å. Кластер, що містить 3 катіони Si та 10 аніонів O (або 9 аніонів O), показана на рис. 1.

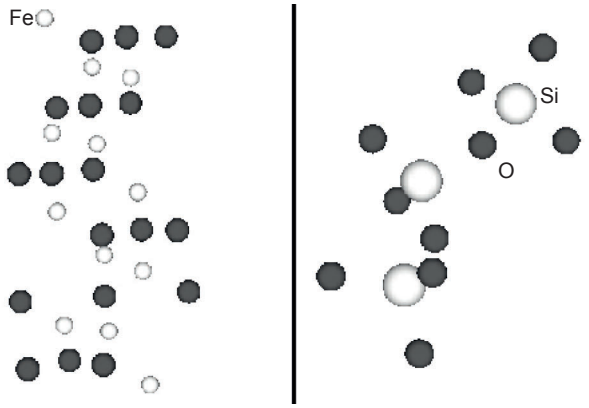


Рис. 1. Кластери α-Fe_2O_3 (гематит) (ліворуч), SiO_2 (α-кварц) (праворуч). Сірі сфери відповідають атомам O; білі сфери відображають атоми Fe або Si

При розрахунку бралися до уваги вісім валентних електронів кожного атома Fe($3d^7 4s^1$), чотири валентних електрони для кожного атома Si($3s^2 3p^2$) і шість валентних електронів кожного атома O($2s^2 2p^4$).

Як прокоментовано вище, флотація визначається процесами адсорбції і гетерогенними хімічними реакціями на поверхні розділу газ-рідина-тверді частинки [1]. Моделювання процесів гідратації було реалізовано відповідним розташуванням атомів молекули води поблизу атомів твердих наночастинок.

Атомні базиси, створені для всіх об'єктів розрахунку, мають однакову симетрію, яка включала тільки два перетворення в точковій групі — тотожні й інверсні перетворення. Атомний базис комірки не оптимізувався.

РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На практиці збагачення твердої мінеральної сировини (в аналізі умов для фіксації бульбашок газу в рідині) найбільш важливою є інформація про енергію поверхні розділу рідина-тверде тіло-газ.

Ми досліджували системи наночастинок ненасиченого заліза (або кремнію чи кисню) в поєднанні з молекулою води. Ці атоми неповністю зв'язані, отже, молекула води може зв'язуватися з ними. Вода може дисоціювати або ні, ми вважали, що молекула води не дисоціювала. Очевидно, існує широкий діапазон можливих поверхневих структур, що зумовлений випадковим розташуванням молекули води поруч з ненасиченими атомами кластера гематиту (або α-кварцу), атомами кисню або атомами водню. Розрахунок проводився за допомогою авторського програмного коду [14], що дає повну енергію змодельованих атомних систем, просторовий розподіл густини валентних електронів і перетинання цих просторових розподілів були визначені для Г-точки зони Бріллюєна в 3D суперрешітці.

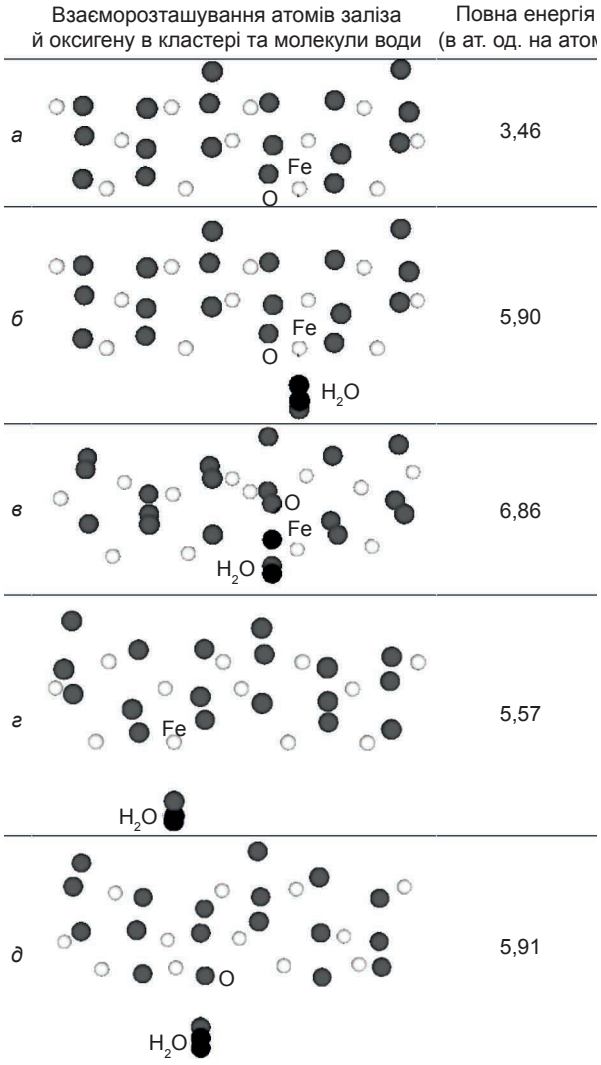


Рис. 2. Зміни повної енергії систем вода-тверде тіло (нанокластер α-Fe_2O_3): *а* — ізольований кластер (ненасичені атоми заліза та оксисену); *б* — молекула води орієнтована атомами H поблизу атома Fe із наночастинки гематиту; *в* — молекула води орієнтована атомами H поблизу атома O із наночастинки гематиту; *г* — молекула води орієнтована атомами O поблизу атома Fe із наночастинки гематиту; *д* — молекула води орієнтована атомами O поблизу атома O із наночастинки гематиту

На рис. 2, 4 ми наводимо значення повної енергії вищезгаданих атомних структур.

Крім того, щоб забезпечити оцінку змін в електронних властивостях атомних систем,

додатково розраховувалася ізольована молекула води. Просторові розподіли густини валентних електронів в молекулі води показані на рис. 3.

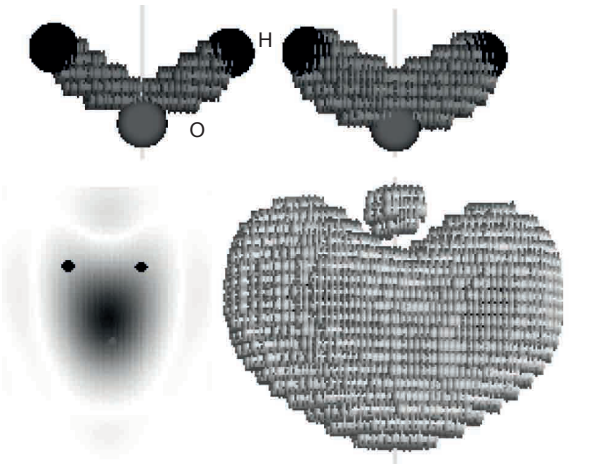


Рис. 3. Просторові розподіли густини валентних електронів в молекулі води: (зліва направо, згори вниз) в інтервалі 1,0–0,9 від максимального значення, в інтервалі 0,9–0,8, переріз просторових розподілів густини валентних електронів, просторовий розподіл в інтервалі 0,2–0,1

Повні енергії були розраховані в несамоузгодженій версії, однак порівняльний аналіз дозволяє встановити значну різницю в енергіях наночастинок гематиту і α-кварцу в порівнянні з кристалами. Це значення не змінюється після наближення до частинкок молекули води. У той час, як значення енергій ґраток, наведені в [15] дуже близькі (енергія ґратки для гематиту, термохімічний цикл — 14774 кДж моль$^{-1}$, одержано в розрахунках — 14309 кДж моль$^{-1}$; енергія решітки для кварцу, термохімічний цикл — не визначена, розрахункове значення — 13125 кДж моль$^{-1}$. Загальна потенціальна енергія іонного з'єднання, яку часто називають енергією решітки, U_L на моль, може бути представлена у вигляді суми електростатичної і відштовхувальної енергії. Позаяк повні енергії, отримані нами у відповідності з рівнянням (4), чисельним значенням збігаються з енергією кристалічної решітки, ми можемо порівнювати обчислену енергію для наночастинок з енергією кристалу. Тобто можна сказати, що відмінності в енергії породи, яка сепарується, може бути досягнута шляхом подрібнення її до наночастинок. І ця різниця в енергії не змінюється при зануренні частинок воду, яке є частиною процесу флотації. На підставі отриманих значень повної енергії можна судити про те, чому частинки

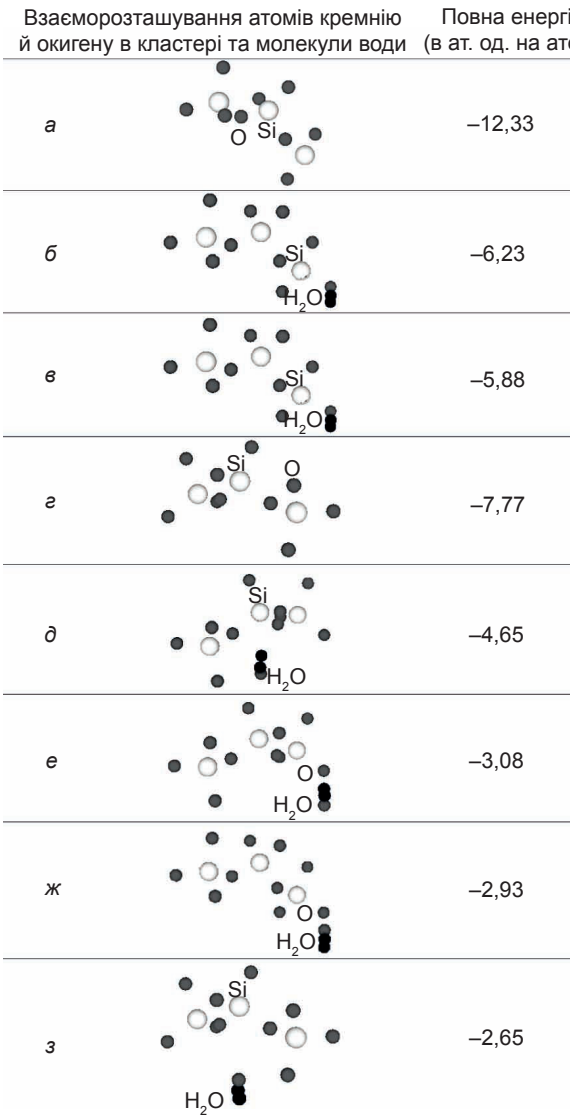


Рис. 4. Зміни повної енергії систем вода-тверде тіло (нанокластер SiO_2): *а* — ізольований кластер (ненасичені атоми кремнію та оксисену); *б* — молекула води орієнтована атомами H поблизу атома Si із наночастинки α-кварцу; *в* — молекула води орієнтована атомами O поблизу атома Si із наночастинки α-кварцу; *г* — ізольований кластер (повною мірою скоординовані атоми кремнію, насичені атоми кисню); *д* — молекула води орієнтована атомами H поблизу насиченого атома Si із наночастинки α-кварцу; *е* — молекула води орієнтована атомами H поблизу насиченого атома Si із наночастинки α-кварцу; *ж* — молекула води орієнтована атомами O поблизу атома O із наночастинки α-кварцу (насичені атомі Si); *з* — молекула води орієнтована атомами O поблизу атома Si із наночастинки α-кварцу (насичені атомі Si)

гематиту з'єднуються з бульбашками повітря при флотації і частинки кварцу — ні.

Детальна інформація про перерозподіл густини заряду валентних електронів на поверхні кластера гематиту (або кластера α-кварцу) після гідратації показані на рис. 5–11.

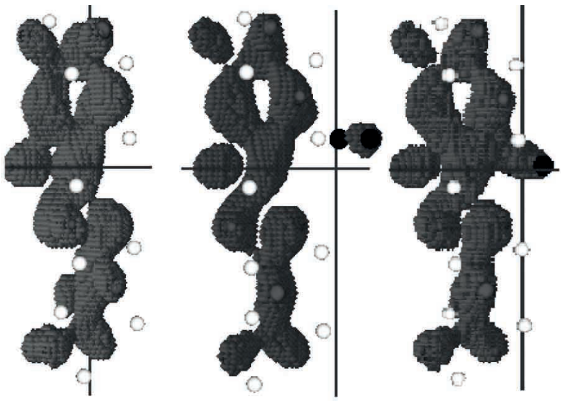


Рис. 5. Просторовий розподіл густини валентних електронів кластеру гематиту: (зліва направо атомні структури № 1, 2, 3, що відповідають *а*, *б*, *в* на рис. 2) в інтервалі 0,9–0,8 від максимального значення (орієнтація води атомами Н)

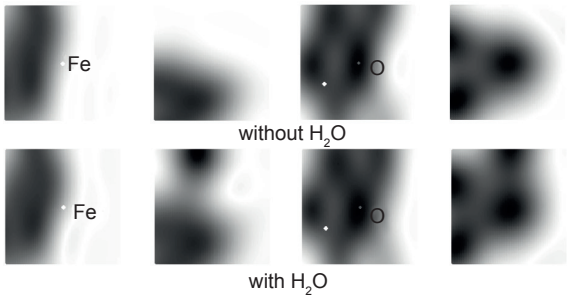


Рис. 6. Поперечні перерізи (у взаємно перпендикулярних напрямках) просторових розподілів густини валентних електронів кластеру гематиту (орієнтація води атомами Н)

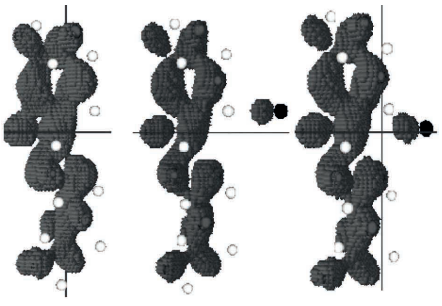


Рис. 7. Просторові розподіли густини валентних електронів кластеру гематиту: (зліва направо атомні структури № 1, 4, 5, що відповідають *а*, *г*, *д* на рис. 2) в інтервалі 0,9–0,8 від максимального значення (орієнтація води атомом О)

Аналіз інформації на рис. 5–11 дозволяє визначити електричний потенціал поверхні мінералів у водному середовищі. Цей потенціал може приписувати знак поверхневому заряду твердої частинки. Величина і знак поверхневого потенціалу гідратованих частинок, в свою чергу, визначає силу взаємодії частинки з газового бульбашкою і спливання частинки відповідно.

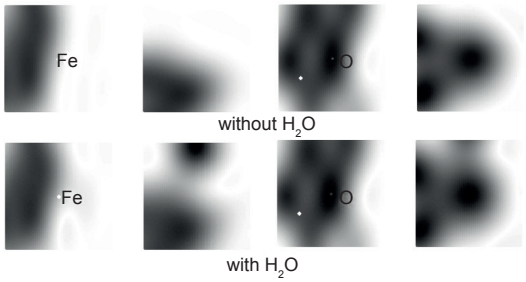


Рис. 8. Поперечні перерізи (у взаємно перпендикулярних напрямках) просторових розподілів густини валентних електронів кластеру гематиту (орієнтація води атомом О)

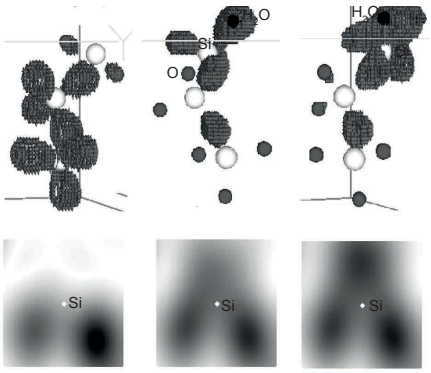


Рис. 9. Просторові розподіли і перерізи (в околицях ненасиченого атома Si) густини валентних електронів кластеру α-кварцу: (зліва направо атомні структури № 6, 7, 8, що відповідають *а*, *б*, *в* на рис. 4) в інтервалі 0,8–0,7 від максимального значення (орієнтація води атомами Н і атомом О; атоми Si ненасичені)

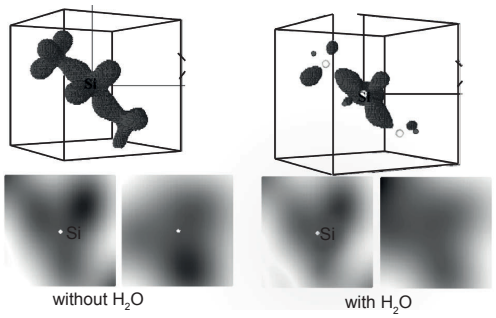


Рис. 10. Просторові розподіли і перерізи (у взаємно перпендикулярних напрямках) густини валентних електронів кластеру α-кварцу: (зліва направо, атомні структури № 9, 10, що відповідають *г*, *д* на рис. 4) в інтервалі 0,8–0,7 від максимального значення (орієнтація води атомами Н; насичені атоми Si)

Із розподілу електронних густин можна спостерігати взаємодію валентних електронів змодельованих кластерів та молекули води. Для конфігурації з молекулою води, що орієнтована воднем до кисню, характерне найбільш інтенсивне перетікання електронів з кластеру на молекулу води порівняно з іншими конфігураціями. Таким чином, молекула води стає акцептором, а кластер гематиту донором електронів, а, отже, отримує порцію позитивного заряду і повна енергія помітно збільшується (див. рис. 2).

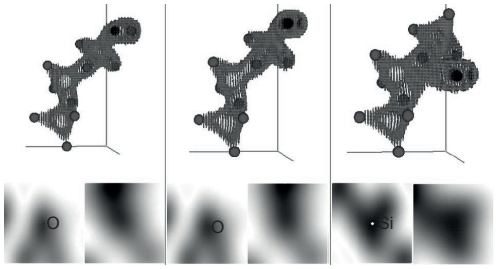


Рис. 11. Просторові розподіли і перерізи густини валентних електронів кластеру α-кварцу: (зліва направо атомні структури № 11, 12, 13, що відповідають *е*, *ж*, *з* на рис. 4) в інтервалі 0,8–0,7 від максимального значення (орієнтація води атомами H і атомами O; насичені атоми Si)

При взаємодії кварцу (насиченого та ненасиченого) з водою також відбувається перетікання заряду з кластеру до молекули води, але потік є менш інтенсивним порівняно з потоком заряду від гематиту. Як відомо, бульбашки повітря у воді мають електричний заряд з негативним знаком. Тому від бульбашки води нанокластер кварцу відштовхується й осідає на дно.

ВИСНОВКИ

В рамках методів функціоналу електронної густини і псевдопотенціалу ми отримали просторовий розподіл густини валентних електронів і повну енергію для суміші гематиту (α-Fe_2O_3) і α-кварцу (SiO_2), що взаємодіють з водою.

Визначена істотна відмінність в енергіях наночастинок гематиту і α-кварцу в порівнянні з кристалами. Ця різниця не змінюється після наближення до частинок молекули води. Різниця в енергії породи, яка сепарується, може бути досягнута шляхом подрібнення її до наночастинок.

ЛІТЕРАТУРА

1. Панкратов П. И. Первичная переработка (обогащение) твердых полезных ископаемых флотацией. — Кривой Рог: «Видавничий дім», 2011.
2. Chirita M., Grozescu I. // Chem. Bull. «POLITEHNICA» Univ. — Timisoara. — 2009. — Vol. 54(68). — 1 c.
3. Akbar S., Hasanain S. K., Azmat N., Nadeem M. // arXiv:cond-mat/0408480v1, 2004.
4. Li P., Miser D. E., Rabiei S., Yadav R. T., and Hajaligol M. R. Appl. Catal. — 2003. — B 43. — Vol. 151.
5. Preisinger M., Krispin M., Rudolf T., Horn S., and Strongin D. R. // Phys. Rev. — 2005. — B 71, 165409.
6. Liu, Yanping and Tourbin, Mallorie and Lachaize, Sébastien and Guiraud, Pascal Chemosphere // ISSN 0045-6535. — 2013. — Vol. 92 (n. 6). — P. 681–687.
7. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B — Solid State. — 1964. — Vol. 2, No. 3. — P. 864–871.
8. Kohn W., Sham L. J. // Phys. Rev. A — Gen. Phys. — 1965. — Vol. 140, No. 4, P. 1133–1137.
9. Pauling L. and Hendricks S. B. // J. Am. Chem. Soc. — 1925. — Vol. 47. — 781 p.
10. Huda M. N., Walsh Y., Yan Y., Wei S. -H., Al-Jassim M. N. // J. Appl. Phys. — 2010. — Vol. 107. — 123712 p.
11. Lee J., Han S. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 15. — P. 18906–18914.
12. Dzade N. Y., Roldan A. and De Leeuw N. H. // Minerals . — 2014. — Vol. 4. — P. 89–115.
13. Nguyen M. -T., Seriani N., Piccinin S., and Gebauer, R. // J. Chem. Phys. — 2014. — Vol. 140. — 064703 p.
14. Balabai R. M. // Ukr. J. Phys. — 2013. — Vol. 58, No. 4. — P. 389–397.
15. Jenkins H. D. B. in CRC Handbook of Chemistry and Physics . — 1999–2000: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data (CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide, (ed.) (CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 79-th edition, 1998).

LITERATURA

1. Pankratov P. I., Pervichnaya pererabotka (obogaschenie) tverdyh poleznyh iskopaemyh flotaciej. — Krivoj Rog: «Vidavnichij dim», 2011.
2. Chirita M., Grozescu I. // Chem. Bull.

«POLITEHNICA» Univ. — Timisoara. — 2009. — Vol. 54(68). — 1 p.
3. Akbar S., Hasanain S. K., Azmat N., Nadeem M. // arXiv:cond-mat/0408480v1, 2004.
4. Li P., Miser D. E., Rabiei S., Yadav R. T., and Hajaligol M. R. Appl. Catal.— 2003. — B 43. — Vol. 151.
5. Preisinger M., Krispin M., Rudolf T., Horn S., and Strongin D. R. // Phys. Rev. — 2005. — B 71, 165409.
6. Liu, Yanping and Tourbin, Mallorie and Lachaize, Sébastien and Guiraud, Pascal Chemosphere // ISSN 0045-6535. — 2013. — Vol. 92 (n. 6). — P. 681–687.
7. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B-Solid State. — 1964. — Vol. 2, No. 3. — P. 864–871.
8. Kohn W., Sham L. J. // Phys. Rev. A — Gen. Phys. — 1965. — Vol. 140, No. 4, P. 1133–1137.
9. Pauling L. and Hendricks S. B. // J. Am. Chem. Soc. — 1925. — Vol. 47. — 781 p.
10. Huda M. N., Walsh Y., Yan Y., Wei S. -H., Al-Jassim M. N. // J. Appl. Phys. — 2010. — Vol. 107. — 123712 p.
11. Lee J., Han S. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — Vol.15. — P. 18906–18914.
12. Dzade N. Y., Roldan A. and De Leeuw N. H. // Minerals . — 2014. — Vol. 4. — P. 89–115.
13. Nguyen M. -T., Seriani N., Piccinin S., and Gebauer, R. // J. Chem. Phys. — 2014. — Vol. 140. — 064703 p.
14. Balabai R. M. // Ukr. J. Phys. — 2013. — Vol. 58, No. 4. — P. 389–397.
15. Jenkins H. D. B. in CRC Handbook of Chemistry and Physics. — 1999–2000: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data (CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide, (ed.) (CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 79-th edition, 1998).

УДК 536.331

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ВЫСОКОЛОКАЛЬНОГО СКАНИРУЮЩЕГО СВЧ НАГРЕВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

Ю. Е. Гордиенко, Е. Л. Щербак, А. В. Левченко
Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Украина

Поступила в редакцию 07.09.2015

В работе развиты предшествующие теоретические и экспериментальные исследования локального СВЧ нагрева полупроводников, диэлектриков и биообъектов. В результате сформулированы положения, оценивающие зависимость кинетики и локальности нагрева от длительности воздействующего СВЧ импульса, термодинамических характеристик объекта и геометрии острия СВЧ зонда. Показано, что при сферической форме острия локальность установления температуры в приповерхностной области объекта под СВЧ зондом характеризуется малоизменяющимся микронным объемом (порядка 1 мкм^3) при радиусе сферы от 1 до примерно 100 мкм. При радиусе сферы менее 1 мкм локальность становится субмикронной и улучшается с уменьшением радиуса. Длительность воздействия слабо влияет на локальность при сферической форме острия. При острие конической формы имеет место прямая зависимость локальности от радиуса острия и существенна делокализация с увеличением длительности воздействия. Отдельно представлены зависимости кинетики от физических параметров объекта.

Ключевые слова: СВЧ, нагрев, полупроводник, диэлектрик, технология, теория, микроэлектроника, поле, температура, локальность, зонд, модификация.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ ВИСОКОЛОКАЛЬНОГО СКАНУЮЧОГО НВЧ НАГРІВУ НАПІВПРОВІДНИКІВ І ДІЕЛЕКТРИКІВ

Ю. О. Гордієнко, Є. Л. Щербак, А. В. Левченко

У роботі розвинуті попередні теоретичні та експериментальні дослідження локального НВЧ нагріву напівпровідників, діелектриків та біооб'єктів. У результаті сформульовані положення які оцінюють залежність кінетики та локальності нагріву від тривалості впливу НВЧ імпульсу, термодинамічних характеристик об'єкта та геометрії вістря НВЧ зонду. Показано, що при сферичній формі вістря локальність встановлення температури у приповерхневій області об'єкта під НВЧ зондом характеризується малозмінним мікронним об'ємом (порядку 1 мкм^3) при радіусі сфери від 1 до, приблизно, 100 мкм. При радіусі сфери менше 1 мкм локальність стає субмікронною та покращується зі зменшенням радіуса. Тривалість впливу слабо впливає на локальність при сферичній формі вістря. При вістрі конічної форми має місце пряма залежність локальності від радіуса вістря та суттєва делокалізація зі збільшенням тривалості впливу. Окремо представленні залежності кінетики від фізичних параметрів об'єкта.

Ключові слова: НВЧ, нагрів, напівпровідник, діелектрик, технологія, теорія, мікроелектроніка, поле, температура, локальність, зонд, модифікація.

BASIC PROVISIONS OF THE HIGH LOCAL SCANNING MICROWAVE HEATING OF SEMICONDUCTORS AND DIELECTRICS THEORY

Yu. Ye. Gordienko, Ye. L. Csherbak, A. V. Levchenko

In this work, the previous theoretical and experimental researches of local microwave heating of semiconductors, dielectrics and biological objects are improved. As a result, the provisions evaluating the dependence of the kinetics and local heating from duration of microwave pulse, the thermodynamic characteristics of the object and the geometry of the tip of the microwave probe

 © Гордиенко Ю. Е., Щербак Е. Л., Левченко А. В., 2015

are set forth. It is shown that with the spherical shape of the tip the localization of the temperature setting in the surface region of the object under the microwave probe is characterized by a small change in volume of a micron (about 1 mcm^3) with a radius of the sphere from 1 to about 100 microns. With a radius of less than 1 micron the sphere localization becomes submicron sized and improves with decrease in the radius. The duration of exposure has little effect on the localization if the edge has a spherical shape. With the tip of the conical shape there is a direct dependence of the localization from the radius of the tip and significant delocalization with increase of the exposure duration. Separately the dependences of kinetics from the physical parameters of the object are presented.

Keywords: microwave, heating, semiconductors, dielectrics, technology, theory, microelectronics field, temperature, locality, probe, modification.

ВВЕДЕНИЕ

СВЧ нагрев диэлектриков и биообъектов используется уже давно и стал основой развития отдельной области науки и техники, известной как СВЧ энергетика. Важнейшей ее особенностью является практически безынерционное выделение тепла в объекте электромагнитным полем, введение которого не требует специального конфигурирования объекта. Объемный характер нагрева как правило, представляется также важным преимуществом перед обычной передачей тепла от внешнего нагревателя.

Нагреваемые в СВЧ энергетике объемы соизмеримы с длиной волны излучения. Более локальный нагрев не становится востребованным до тех пор, пока не возникает необходимость решения специальных технологических задач [1], связанных с малоразмерной тепловой обработкой.

Впервые локальный СВЧ нагрев начал систематически разрабатываться группой израильских исследователей, в первую очередь, для сверления миллиметровых отверстий в кремнии [2]. Стало очевидным, что это направление имеет широкую перспективу.

Нами [3, 4, 5] задекларировано, что высоколокальный СВЧ нагрев может стать основой развития зондовых сканирующих СВЧ микротехнологий, подобных зондовым туннельным, атомным и ионным технологиям [6].

Для оценки перспективы СВЧ зондовых технологий необходимо располагать рабочими гипотезами, основанными на количественных теоретических и экспериментальных исследованиях. Примером таких исследований являются уже цитированные работы [2–5]. Однако, в них еще не ставились конкретно задачи высокой локальности, например, необходимой для формирования микро- и наноструктур.

Поэтому целью данной работы является развитие указанных исследований в направлении создания теоретической базы физического проектирования высоколокальных зондовых СВЧ технологий. В первую очередь, при этом планируется системно, количественно описать влияние физико-электрических параметров объектов на локальность СВЧ зондового нагрева. Кроме того, необходимо установить влияние зазора между зондом и объектом на установление температуры и ее распределение по объекту. Важно также количественно охарактеризовать влияние временного режима СВЧ питания на кинетику СВЧ разогрева.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Как и в предыдущих работах модель исследуемой физико-технической системы строится на основе конического коаксиального нерезонансного зонда с аппертурой на узком открытом торце и СВЧ возбуждением со стороны закороченного широкого торца (рис. 1*а*). СВЧ электромагнитное поле имеет в отличии от работ [2] эванесцентный характер. Поэтому его проникновение в объект пространственно соизмеримо с геометрией конца острия (рис. 1*б*), образуемого центральным проводником коаксиала (рис. 1*б*), а излучением (бегущей волной) в объекте можно пренебрегать в количественных оценках.

Необходимое для установления искомых зависимостей распределение СВЧ поля в объекте во всех случаях находится из

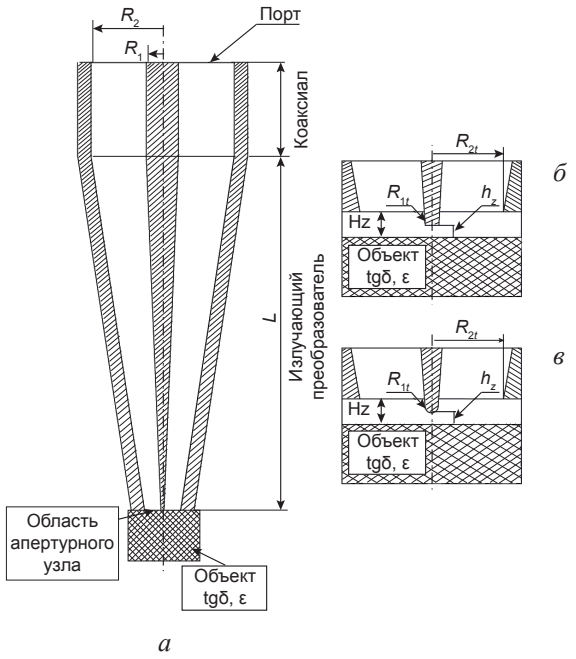


Рис. 1. Схематичные изображения конусного коаксиального излучателя *а* и апертурного узла с различными типами острия: *б* — коническим; *в* — сферическим

решения уравнений Максвелла прямым численным методом, основанном на стандартном методе конечных разностей [3]. Эти уравнения, с учетом осесимметричности модели, имеют следующий вид

$$\frac{\partial E_{ri}}{\partial t} = \left(\varepsilon\varepsilon_0\right)^{-1}\left(\frac{\partial H_{\varphi i}}{\partial z} + \sigma_i E_{ri}\right), \qquad (1)$$

$$\frac{\partial E_{zi}}{\partial t} = \left(\varepsilon_i\varepsilon_0\right)^{-1}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial\left(rH_{\varphi i}\right)}{\partial r} - \sigma E_{zi}\right), \qquad (2)$$

$$\frac{\partial H_{\varphi i}}{\partial t} = \left(\mu_i\mu_0\right)^{-1}\left(\frac{\partial E_{zi}}{\partial r} - \frac{\partial E_{ri}}{\partial z}\right), \qquad (3)$$

где ε_0 и μ_0 — диэлектрическая и магнитная проницаемости вакуума; E_{ri}, E_{zi}, $H_{\varphi i}$ — напряженность СВЧ поля в свободном пространстве и в различных частях электродинамической структуры; ε_i и μ_i — диэлектрическая и магнитная проницаемости материала заполнения; σ_i — электропроводность заполнения;

Для решения тепловой задачи необходимо использовать нестационарное уравнение теплопроводности.

$$C\rho\frac{\partial T(r,z)}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda r\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial z}\right) + q(r,z,t), \qquad (4)$$

где C — удельная теплоемкость материала объекта; λ — коэффициент его теплопроводности; ρ — удельная плотность материала; $q(r, z, t)$ — удельная мощность СВЧ тепловыделения.

Однако, перед тем как приступить к расчету тепловых процессов необходимым условием является расчет тепловых источников, распределенных в объекте исходя из решения электродинамической части задачи. Удельная мощность этих источников выражается следующим образом

$$q(r,z,t) = \sigma\left(E_r^2 + E_z^2\right). \qquad (5)$$

Численное решение базируется на самосогласованном решении приведенных систем уравнений с учетом граничных условий. Более подробно методика решения задачи рассматривалась ранее в нашей работе [3]. Подтверждением полученных данных является сравнение результатов с уже имеющимися данными полученными в пакете COMSOL Multiphysics.

Все численные исследования проводились на рабочей частоте 8 ГГц и мощности 50 Вт при следующей геометрии СВЧ зонда R_1 = 1,9 мм, R_2 = 8 мм, R_{1t} = 10 мкм, R_{2t} = 600 мкм.

Электрофизические параметры объекта в силу общей постановки задачи выбирались без привязки к конкретному материалу. Важным было определить физическую тенденцию зависимостей.

Установление влияния зазора между зондом и объектом на процессы в системе имеет принципиальный и практический характер. Принципиальный в силу значительных изменений этих процессов с изменением зазора. Практический, в связи с возникающей по ряду причин необходимости тепловой изоляции острия от объекта. Из предыдущих многочисленных исследований по сканирующей микроволновой микроскопии (СММ) известно, что для СВЧ зондов такого типа и эванисцентного

режима его работы основные изменения поля в зависимости от зазора между зондом и объектом имеют место при величине зазора меньше 2–5 мкм. Поэтому исследования осуществлялись в этом диапазоне значений.

Режим СВЧ питания практически может варьироваться с помощью отдельного устройства (рис. 2). Теоретически для обоснования его выбора необходимо в деталях количественно исследовать кинетику установления температуры в объекте и изменение ее пространственного распределения. Из физических представления следует предполагать, что в кинетике нарастания температуры при импульсном включении СВЧ питания будет существовать два участка, характеризуемых различной скоростью.

Начальный участок с быстрым нарастанием который формируется влиянием теплоемкости материала объекта его удельного веса, и участок медленного нарастания, который контролируется теплопроводностью материала.

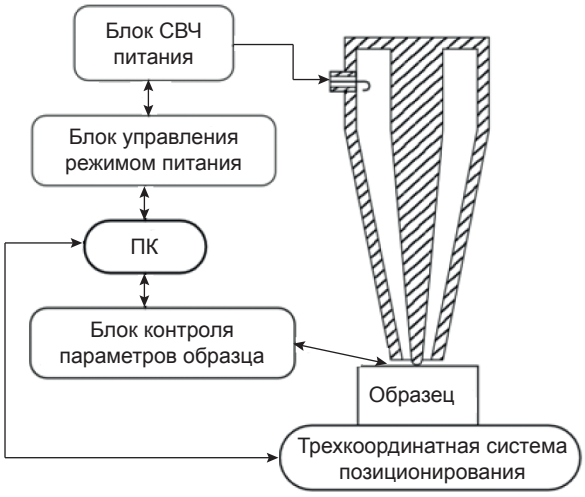


Рис. 2. Функциональная схема основных узлов СВЧ микромодификатора

В кинетике спада температуры процесс контролируется теплоемкостью и теплопроводностью. Высокая локальность нагрева наложит специфику на кинетику установления температуры, до сих пор мало изученную. При ее исследовании важно сходить из задачи поддержания заданной температуры в течении необходимого времени как это обсуждалось в [5].

КИНЕТИКА УСТАНОВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

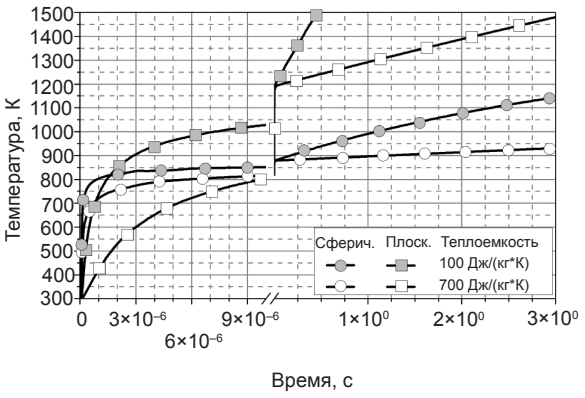
Большая часть особенностей локального СВЧ нагрева может проявляться при исследовании кинетики установления температуры в характерных точках разогреваемого объема. Такие точки в первую очередь связаны с геометрией СВЧ зонда и определяются через распределение СВЧ поля. Предшествующие исследования [5] показали, что это распределения зависит от геометрии острия зонда. Для сферической формы СВЧ поле сильно локализируется под центром острия. Для конического (с формой усеченного конуса), наоборот, под периферией. Под центром поле стремится к нулю по мере увеличения радиуса острия. Поэтому, для сферической формы острия характерными точками являются центр острия ($r = 0$); для конического следует отдельно рассматривать процессы разогрева под центром ($r = 0$) и на периферии ($r = R_{t1}$). Для обеих разновидностей формы острия СВЧ поле проникает вглубь объекта на расстояние сравнимое с радиусом острия. При сферическом острие на меньшую глубину.

На рис. 3 приведены результаты численного теоретического исследования кинетики высоколокального СВЧ нагрева поверхностной микрообласти полубесконечных объектов с помощью зондов со сферической и конусной формой острия при $R_{1t} = 10$ мкм. Материал объекта взят с $\rho = 2330$ кг/м^3, $\varepsilon = 11{,}7$, $\mathrm{tg}\delta = 1$.

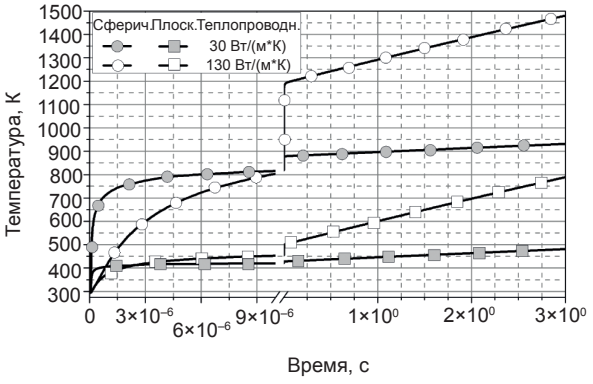
Из представленных графиков видно, что разогрев сферическим острием на начальном этапе происходит на порядок быстрее, чем разогрев коническим острием. При длительности разогрева превышающей характерное для фронта время, ситуация изменяется на обратную, однако, скорость нагрева существенно уменьшается в обоих случаях.

Кинетика нагрева при обеих формах острия сильно зависит от теплопроводности (λ) материала объекта и в меньшей степени от его теплоемкости (C). Полученные данные хорошо интерпретируются известными физическими представлениями и интересны, в первую очередь, своими количественными соотношениями. Отдельно следует отметить, что для сферической формы острия характерно не только увеличение пространственной

локализации нагрева, а и его ускорение более чем на порядок величины. Достижимая температура при этом сравнима на фронте нарастания и существенно выше для конической формы при длительном (более 1 с) нагреве.

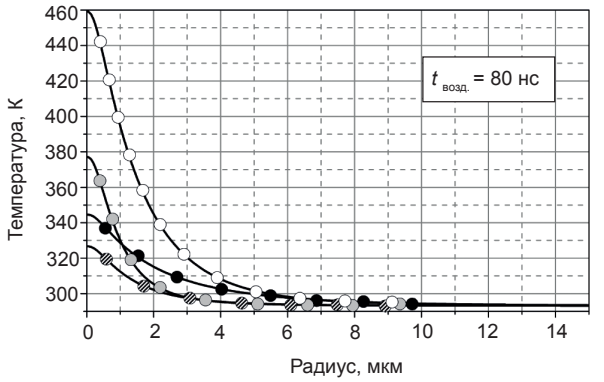


а

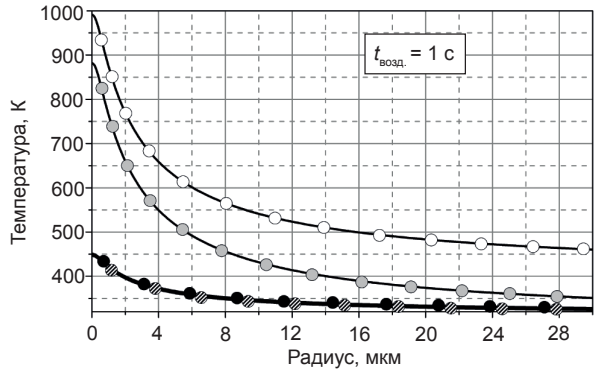


б

Рис. 3. Кинетика установления температуры в точке $z = 0$ при различной форме острия и в зависимости от теплоемкости и теплопроводности материала объекта



а



б

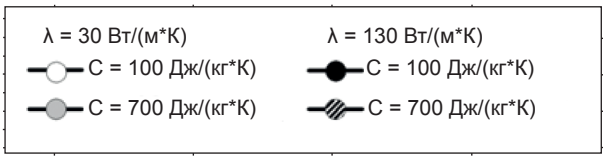


Рис. 4. Распределение температуры по поверхности при различной длительности СВЧ нагрева в зависимости от теплоемкости и теплопроводности материала объекта

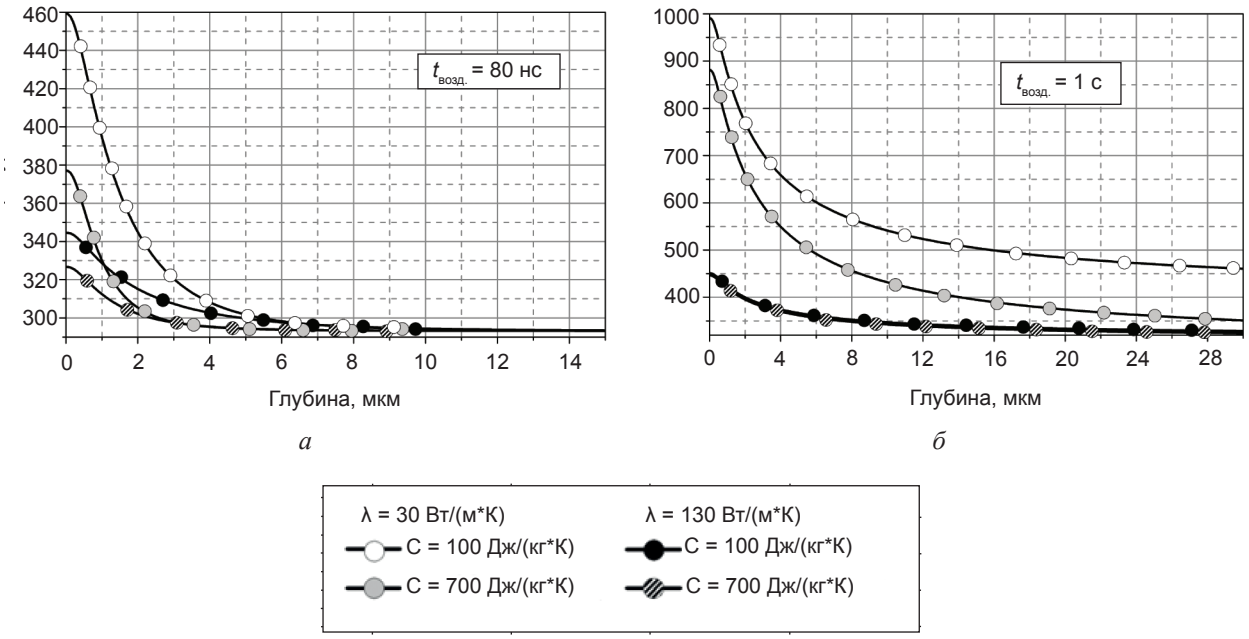
ЛОКАЛЬНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Как уже отмечалось, локализация СВЧ нагрева в первую очередь определяется поперечным сечением острия в области его контакта с объектом, а также формой острия. Следует также предполагать ее зависимость от длительности нагрева.

На рис. 4 приведены зависимости распределения температуры на поверхности объекта под сферическим острием при различном значении длительности нагрева. Учитывая осесимметричность острия здесь и далее эти зависимости приводятся в виде распределения по радиусу при $r > 0$. Из них видно, что потери локальности по поверхности при сферическом острие не возрастают катастрофически при увеличении длительности нагрева на несколько порядков (от 10^{-7} до 1,0 с). При этом в несколько раз возрастает достижимая температура под острием. Однако, ее величина существенно уменьшается с увеличением теплопроводности материала объекта. Влияние теплоемкости имеет место, но менее значительно в количественном отношении. Теплопроводность материала существенно влияет на величину температуры нагрева.

Локализация по глубине для сферического острия также не сильно изменяется при вариации длительности нагрева (рис. 5).

В целом, для сферического острия характерна также слабая зависимость локальности взаимодействия острия с образцом по поверхности и глубине от величины радиуса острия. В диапазоне его изменения от 5 до 50 мкм локализация поля в объекте



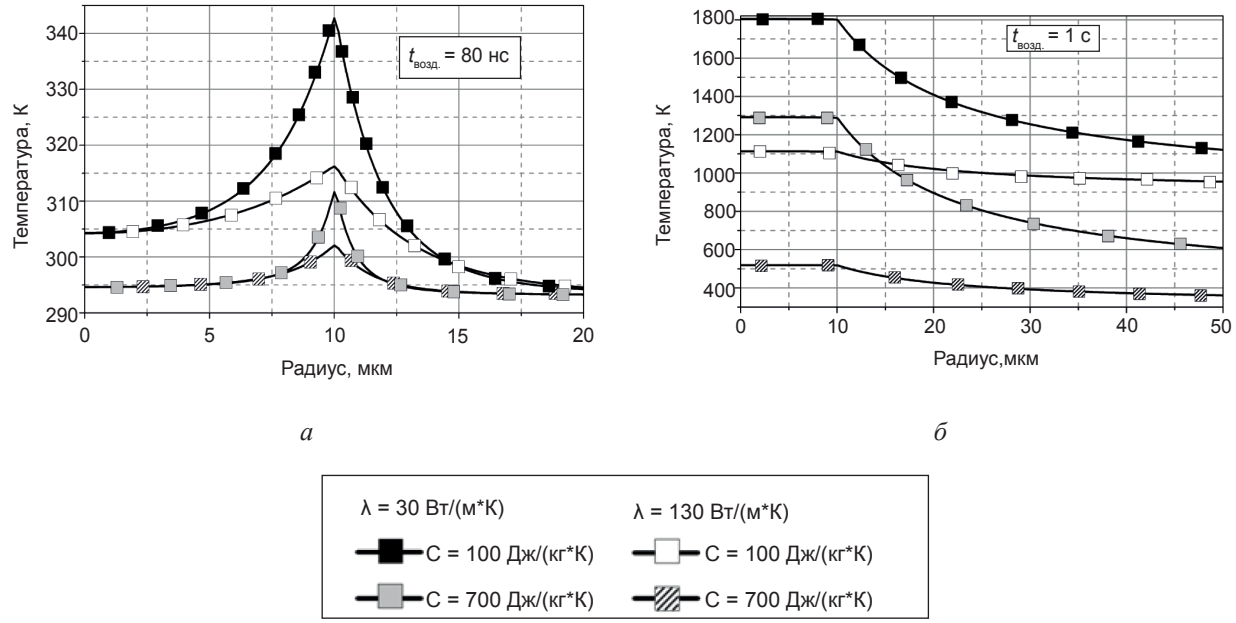
а *б*

Рис. 5. Распределение температуры по глубине при различной длительности СВЧ нагрева в зависимости от теплоемкости и теплопроводности материала объекта

оказывается близка к 1 мкм^3. При уменьшении R_{1t} < 1 мкм локальность улучшается становя менее 1 мкм^3, а энергетика поля возрастает. Это накладывает отпечаток на локальность и степень СВЧ нагрева таким острием.

Для конического острия характерно трубчатое распределение тепловыделения, а также поля и его локализация по периферии [5]. Эта особенность накладывает отпечаток на локальность СВЧ нагрева при конической форме острия. Ниже приводятся результаты моделирования пространственного распределения температуры при различных значениях длительности нагрева и тепловых параметров (рис. 6).

В частности, на рис. 6 представлено поверхностное распределение температуры для



а *б*

Рис. 6. Распределение температуры по глубине при различной длительности СВЧ нагрева в зависимости от теплоемкости и теплопроводности материала объекта

участков быстрого нарастания $8 \cdot 10^{-8}$ с и последующего медленного установления (1 с).

На участке $t_{возд.} < 10^{-6}$ с проявляется трубчатость тепловыделения СВЧ поля в объекте. На участке $t_{возд.} > 10^{-3}$ с видно сглаживание распределения температуры за счет теплопроводности с влиянием на процесс теплоемкости. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что делокализация поверхностного распределения температуры также, как и для сферического острия не носит сильного характера.

Аналогично, распределение температуры по глубине изменяется в начальный период ($t_{возд.} < 10^{-6}$ с) и стабилизируется при $t_{возд.} > 1$ с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований созданы предпосылки формирования общей теории высоколокального СВЧ нагрева полупроводников, диэлектриков и биообъектов.

В дополнение к ранее обоснованным зависимостям достижимой температуры от подаваемой на локализирующий СВЧ зонд мощности и диэлектрических свойств образцов получены количественные представления о кинетике установления температуры и делокализации ее в объекте. В частности, установлены количественные представления о зависимости нарастания температуры от длительности импульса СВЧ воздействия, а также потерь локальности нагрева от времени воздействия и термодинамических свойств материала.

Достойна особого внимания та особенность, что при сферической форме острия СВЧ зонда локальность нагрева по площади и глубине имеет практически неизменную размерность порядка 1 мкм при радиусе сферы острия от 1 мкм до 50 мкм и улучшается с уменьшением радиуса меньше 1 мкм. Потери локальности слабо увеличиваются при увеличении времени воздействия. Для острия с формой усеченного конуса зависимости проявляются более сильно. Однако, достижимые температуры при прочих равных условиях для сферической формы острия имеют меньшие значения по сравнению с конической.

Установлены также количественные представления о влиянии теплопроводности материала на отмеченные особенности характеристик локального СВЧ нагрева.

Показано, что зазор между острием и образцом сильно влияет на достижимую температуру. Следует вывод, что необходимо более подробно исследовать влияние зазора на другие характеристики СВЧ локального нагрева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thompson Keith. Millisecond microwave annealing: Driving microelectronics nano / Keith Thompson, J. H. Booske, R. L. Ives // Journal of vacuum Science and Technology. Microelectronics and Nanometer Structures. — 2005. — Vol. 23, No. 3. — P. 970–978.
2. Jerby. E. The microwave drill / E. Jerby, V. Dichtyar, O. Aktushev, U. Grosglick // Science. — 2002. — Vol. 298. — P. 587–589.
3. Gordienko Yu.Ye. The model of numerical investigation of highly localized thermal effect of the microwave electromagnetic field upon semiconductive substances / Yu.Ye. Gordienko, Ye. P. Taran. // Telecommunications and Radio Engineering. — 2013. — Vol. 72, No. 20. — P. 1899–1913.
4. Gordienko Y. E. Highly localized microwave heating of semiconductors and dielectrics / Y. E. Gordienko, D. A. Poletaev, A. M. Prokaza, N. I. Slipchenko // Applied Radio Electronics: Sci. Mag. — 2013. — Vol. 23, No. 3. — P. 426–430.
5. Гордиенко Ю. Е. Кинетика локального СВЧ разогрева полупроводников и диэлектриков / Гордиенко Ю. Е., Ларкина С. Ю., Слипченко Н. И., Щербака Е. Л. // Радиотехника: Всеукр. межвед. научн. -техн. сб. — 2014. — Вып. 177. — С. 98–104.
6. Неволин В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике / В. К. Неволин // Техносфера. — Смоленск, 2014. — 176 с.

LITERATURA

1. Thompson Keith. Millisecond microwave annealing: Driving microelectronics nano / Thompson Keith, Booske J. H., Ives R. L. // Journal of vacuum Science and Technology. Microelectronics and Nanometer Structures. —

2005. — Vol. 23, No. 3. — P. 970–978.
2. Jerby. E. The microwave drill / E. Jerby, V. Dichtyar, O. Aktushev, U. Grosglick // Science. — 2002. — Vol. 298. — P. 587–589.
3. Gordienko Yu.Ye. The model of numerical investigation of highly localized thermal effect of the microwave electromagnetic field upon semiconductive substances / Yu. Ye. Gordienko, Ye. P. Taran. // Telecommunications and Radio Engineering. — 2013. — Vol. 72, No. 20. — P. 1899–1913.
4. Gordienko Y. E. Highly localized microwave heating of semiconductors and dielectrics / Y. E. Gordienko, D. A. Poletaev, A. M. Prokaza, N. I. Slipchenko // Applied Radio Electronics: Sci. Mag. — 2013. — Vol. 23, No. 3. — P. 426–430.
5. Gordienko Yu. E. Kinetika lokalnogo SVCh razogreva poluprovodnikov i dielektrikov / Gordienko Yu. E., Larkina S. Yu., Slipchenko N. I., Scherbak E. L. // Radiotehnika: Vseukr. mezhved. nauchn. -tehn. sb. — 2014. — Vyp. 177. — P. 98–104.
6. Nevolin V. K. Zondovye nanotehnologii v elektronike / V. K. Nevolin // Tehnosfera. — Smolensk, 2014. — 176 p.

УДК: 538.975;537.634

ДЕФОРМАЦІЙНИЙ, МАГНІТОРЕЗИСТИВНИЙ І МАГНІТОДЕФОРМАЦІЙНИЙ ЕФЕКТИ У ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ МАГНІТНИХ МЕТАЛІВ

З. М. Макуха, Д. В. Подуремне, К. В. Тищенко, І. Ю. Проценко
Сумський державний університет,
Україна
Надійшла до редакції 16.09.2015

Представлені результати досліджень тензочутливості, магнітоопору і анізотропного магнітоопору та магнітодеформаційного ефекту в плівках Fe_xNi_{1-x}(x = 25, 50, 64 і 75 ат. %), тунельній структурі CoFe/a-Ge/CoFe і одношарових плівках Co. Установлені особливості деформаційної залежності диференціального коефіцієнта тензочутливості у плівкових сплавах Fe_xNi_{1-x}. Проведено розрахунок величини магнітоопору (до 0,2 %) і анізотропного магнітоопору (3,2–6,0 %) в плівках CoFe/a-Ge/CoFe. Особливість магнітодеформаційного ефекту в плівках Co полягає в тому, що у зовнішньому магнітному полі в області пружної деформації відбувається зменшення величини коефіцієнта тензочутливості на 22 %, а в області пластичної деформації — збільшується до 25 %.
Ключові слова: коефіцієнт тензочутливості, магнітоопір, анізотропний магнітоопір, магнітодеформаційний ефект.

ДЕФОРМАЦИОННЫЙ, МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ И МАГНИТОДЕФОРМАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТЫ В ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ

З. Н. Макуха, Д. В. Подуремне, К. В. Тищенко, И. Е. Проценко

Представлены результаты исследований тензочувствительности, магнитосопротивления, анизотропного магнитосопротивления и магнитодеформационного эффекта в пленках Fe_xNi_{1-x} (x = 25, 50, 64 і 75 ат. %), тунельной структуре CoFe/a-Ge/CoFe и однослойных пленках Co. Установлены особенности деформационной зависимости дифференциального коэффициента тензочувствительности в пленочных сплавах Fe_xNi_{1-x}. Проведен расчет величины магнитосопротивления (до 0,2 %) и анизотропного магнитосопротивления (3,2–6,0 %) в пленках CoFe/a-Ge/CoFe. Особенность магнитодеформационного эффекта в пленках Co состоит в том, что во внешнем магнитном поле в области упругой деформации происходит уменьшение величины коэффициента тензочувствительности на 22 %, а в области пластической деформации — увеличивается до 25 %.
Ключевые слова: коэффициент тензочувствительности, магнитосопротивление, анизотропное магнитосопротивление, магнитодеформационный эффект.

STRAIN, MAGNETORESISTIVE AND MAGNETOSTRAIN EFFECTS IN THE FILM MATERIALS BASED ON MAGNETIC METALS

Z. M. Makukha, D. V. Poduremne, K. V. Tyshchenko, I. Yu. Protsenkoo

The results of investigations strain effect, magnetoresistance, anisotropic magnetoresistance and magnetostrain effects in films Fe_xNi_{1-x} (x = 25, 50, 64 and 75 at. %), tunnel structure CoFe/a-Ge/CoFe and Co-layer films. The features of deformation depends differential factor in film strain coefficient alloys $FexNi_{1-x}$. The calculation of the value magnetoresistance (up 0.2 %) and anisotropic magnetoresistance (3,2–6,0 %) in the films CoFe/a-Ge/CoFe. Feature films magnetostrain effect in film Co is that in the an external magnetic field in elastic strain decreases the strain coefficient on 22 % in the range elastic strain, and in the field of plastic strain — increased to 25 %.
Keywords: gauge factor, magnetoresistance, anisotropic magnetoresistance, magnetostrain effect.

 © Макуха З. М., Подуремне Д. В., Тищенко К. В., Проценко І. Ю., 2015

ВСТУП

Дослідження властивостей нанорозмірних плівкових матеріалів дозволили розробити концепцію створення сенсорів деформації і магнітного поля, принцип яких заснований на ряді фізичних ефектів: деформаційному — залежності величини опору від деформації [1–4], магніторезистивному — залежності величини опору від індукції магнітного поля і магнітодеформаційному — залежності коефіцієнта тензочутливості (КТ) плівок від величини індукції магнітного поля. Необхідність розроблення багатофункціональних сенсорів для одночасного вимірювання декількох фізичних величин сприяють розвитку напряму експериментальних досліджень, пов'язаних із вимірюванням та розрахунком величин коефіцієнта тензочутливості, магнітого коефіцієнта тензочутливості, магнітоопору (МО), анізотропного (АМО) і тунельного (ТМО) магнітоопору. Багатошарові плівкові матеріали на основі магнітних металів (Co, Fe і Ni) представляють значний інтерес з дослідницької і прикладної точки зору, оскільки у цих системах відбуваються процеси фазоутворення (утворення твердих розчинів, інтерметалідів і плівкових сплавів), які впливають на характеристики матеріалів та реалізуються ефекти спін-залежного розсіювання і тунелювання електронів.

Мета роботи полягала у дослідженні магніторезистивних, деформаційних і магнітодеформаційних властивостей плівкових матеріалів на основі магнітних металів з метою прогнозування можливості їх застосування як чутливих елементів багатофункціональних сенсорів.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівкові зразки у вигляді одно- і багатошарових плівок формувались методом термічного випаровування у вакуумній установці ВУП-5М (10^{-3}–10^{-4} Па). Товщина контролювалась методом кварцового резонатора (в процесі конденсації) і методом оптичної інтерферометрії (після конденсації). Для дослідження тензорезистивних властивостей та магнітодеформаційного ефекту зразки деформувалися методом in situ в інтервалі пружної або пластичної деформації з використанням автоматизованої системи (див., наприклад, [1]), що підвищило точність вимірювання деформації та опору, а також дозволило проводити довільну кількість циклів деформації у статичному та динамічному режимах. Цикл «навантаження-зняття навантаження» проводився без, а потім при дії зовнішнього магнітного поля, орієнтованого перпендикулярно до напрямку розтягу плівки у вигляді полістиролової смужки як підкладки (П).

Середнє інтегральне значення коефіцієнту повздовжньої тензочутливості розраховувалось на основі співвідношення:

$$\gamma_l = \frac{1}{R(0)} \frac{\Delta R}{\Delta \varepsilon_l}, \qquad (1)$$

де $R_{\text{п}}$ — значення електричного опору при нульовій деформації; $\Delta R = R(\varepsilon_{l\max}) - R(0$ — зміна опору у всьому в інтервалі деформації $\Delta\varepsilon_l$; ε_l — величина поздовжньої деформації).

Диференціальне значення КТ (яке умовно можна назвати «миттєвим») розраховувалося за аналогічним співвідношенням:

$$\gamma_{l\text{м}} = \frac{1}{R_i} \frac{\partial R_i}{\partial \varepsilon_{li}}, \qquad (2)$$

де індекс «*i*» позначає номер деформаційного інтервалу.

Методика визначення КТ більш детально описана у наших попередніх роботах [1, 3, 6].

Польові залежності опору були побудовані в автоматизованому режимі за чотириточковою схемою в магнітному полі до 500 мТл. Результати вимірювання досліджуваних величин передавалися через інтерфейс GPIB-RS-232 на комп'ютер і оброблялися з використанням програмного забезпечення, що було створене в середовищі LabView. Розрахунок МО і максимальної величини АМО проводився за відомими формулами (див., наприклад, [2]):

$$\text{МО} = \Delta R/R(B_{\max}), \qquad (3)$$

де $\Delta R = R(B) - R(B_{\max})$;

$$\text{АМО} = \frac{3\left(R(B)_{\parallel} - R(B)_{+}\right)}{R(B)_{\parallel} + 2R(B)_{+}} \qquad (3')$$

або

$$\text{АМО} = \frac{3\left(R(B)_{\parallel} - R(B)_{\perp}\right)}{R(B)_{\parallel} + 2R(B)_{\perp}}, \qquad (3'')$$

$R(B)_{\parallel}$, $R(B)_{\perp}$ і $R(B)_{+}$ — опір зразка при паралельній, перпендикулярній і поперечній орієнтації вектора індукції зовнішнього магнітного поля відносно напряму протікання електричного струму у площині плівки, відповідно.

Для кількісної оцінки магнітодеформаційного ефекту (МДЕ) при повздовжній деформації зразка було розраховано магнітний коефіцієнт коефіцієнту тензочутливості [4, 5]:

$$\beta_{\gamma lB} = \frac{1}{\gamma_l(0)}\left(\frac{\Delta\gamma_1}{\Delta B}\right)_{\varepsilon_l}, \qquad (4)$$

де $\Delta\gamma_l = \gamma_l(B) - \gamma(0)$; ΔB — зміна індукції прикладеного магнітного поля.

Дослідження кристалічної структури і фазового складу зразків проводилося з використанням просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125К.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Деформаційний ефект. Для дослідження деформаційних властивостей двокомпонентних плівок на основі Ni і Fe було за методикою, описаною в роботах [1, 6], отримано серії деформаційних залежностей для зразків з різною концентрацією компонент (c_{Fe} = 25, 50, 64 і 75 ат. %) у трьох деформаційних інтервалах — $\Delta\varepsilon_{l1}$ = 0–1 %, $\Delta\varepsilon_{l2}$ = 0–2 % та $\Delta\varepsilon_{l3}$ = 0–3 %. Розрахунок середньої інтегральної величини КТ здійснювався за формулою (1), а диференціальної — за формулою (2). На рис. 1 наведені типові деформаційні залежності для плівок з різною концентрацією компонент в двох інтервалах деформації.

Результати експериментальних досліджень деформаційних властивостей плівкових сплавів на основі Ni і Fe показують, що при концентрації c_{Fe} = 25 ат. % у плівках при відносно малих деформаціях ($\Delta\varepsilon_{l1}$ = 0–1 %) у діапазоні товщин від 15 до 60 нм спостерігається близька до лінійної розмірна залежність γ_l від d. При більших деформаціях (інтервали $\Delta\varepsilon_{l2}$ та $\Delta\varepsilon_{l3}$) спостерігається зміна кута нахилу залежності, починаючи з товщини 55 нм, що свідчить про

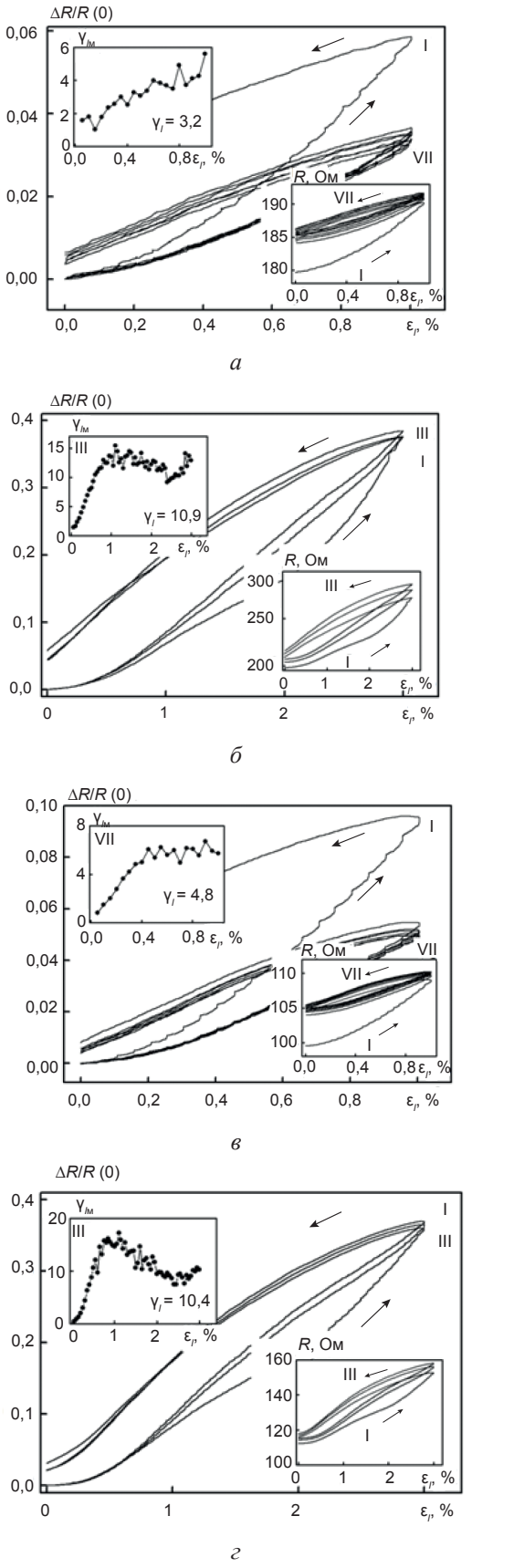


Рис. 1. Деформаційні залежності $\Delta R/R(0)$, γ_{l_M} і R для плівок $Ni_{0,75}Fe_{0,25}$ (62 нм)/П (*а*, *б*) та $Ni_{0,5}Fe_{0,5}$ (61 нм)/П (*в*, *г*). На вставках залежностей γ_{l_M} від ε_l вказане середнє значення диференціального КТ. Римськими цифрами позначені номери деформаційних циклів

їх пластичну деформацію і, як наслідок цього, зміну умов розсіювання електронів.

Для плівок з концентрацією c_{Fe} = 75 ат. % у діапазоні товщин 4–80 нм характерна лінійна розмірна залежність γ_l від d у всьому інтервалі деформацій. Значне відхилення від умов лінійності спостерігається на графіках залежності γ_l від d для плівок із c_{Fe} = 50 та 64 ат. % при деформаціях зразків більше 1 %. Починаючи з товщин $d \approx 30$ нм γ_l різко зростає з виходом на насичення, чого не спостерігалося у зразках з іншими концентраціями компонент. Для даних плівок також характерне зменшення питомого опору у порівнянні зі зразками із $c_{Fe} \cong$ 25 і 75 ат. %.

Аналіз отриманих результатів, а також результати робіт [2, 5], вказують на те, що в деформаційних властивостях плівкових сплавів на основі магнітних металів велику роль відіграють концентраційні та розмірні ефекти, а також ті структурні зміни, які відбуваються у плівці при деформації.

Моделювання розмірно-концентраційних залежностей КТ (рис. 2) проводилося

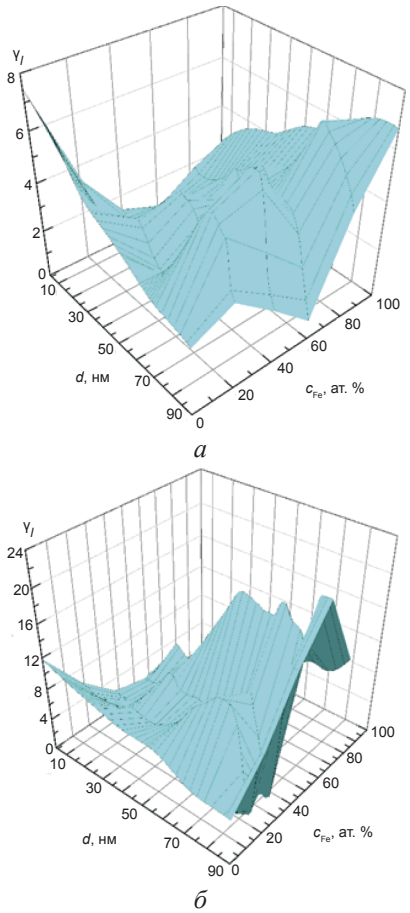


Рис. 2. Залежність γ_l від d та c_{Fe} для плівкових сплавів Ni_xFe_{1-x}/П. Інтервал деформацій: $\Delta\varepsilon_{l1}$ = 0–1 % (*а*) і $\Delta\varepsilon_{l3}$ = 0–3 % (*б*)

на основі експериментальних розмірних залежностей КТ для плівкових сплавів з c_{Fe} = 25, 50, 64 і 75 ат. %, які доповнені даними для одношарових плівок Fe і Ni. Установлено, що величина межі переходу між типами деформації $\varepsilon_{l\text{п}}$ поступово зменшується із ростом товщини плівки у всьому концентраційному інтервалі. Разом із цим, на залежностях, поблизу інварної області сплаву ($c_{Fe} \cong$ 64 ат. %), спостерігається зменшення величини $\varepsilon_{l\text{п}}$, у порівнянні із зразками з іншими концентраціями компонент у сплаві.

Магніторезистивний ефект. Завдяки унікальним властивостям, плівкові матеріали на основі феромагнітних металів застосовуються в інформаційних і сенсорних системах як чутливі елементи магнітних запам'ятовуючих пристроїв з довільною вибіркою та сенсорах, принцип функціонування яких заснований на явищах ГМО і ТМО.

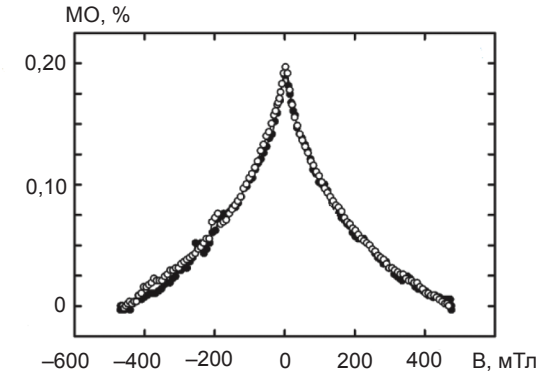
Для плівок Fe/a-Ge/Co(a-Ge —аморфний Ge) [7], CoFe/Al_2O_3/Co [8] і Fe/Al_2O_3/Fe [9] величина ТМО при кімнатній температурі складає 14; 12 і 18 % відповідно. У зв'язку з розвитком напівпровідникової спінтроніки ведуться пошуки нових функціональних матеріалів. На відміну від магнітних напівпровідників, які формуються методом введення магнітних домішок у напівпровідник, можлива реалізація систем з можливим спін-залежним розсіюванням електронів і тунельних структур при чергуванні магнітних і напівпровідникових шарів.

Нами досліджені магніторезистивні властивості тунельних структур CoFe(15–30 нм)/a-Ge(3–6 нм)/CoFe(15–30 нм)/П, отриманих пошаровою конденсацією при $T \cong$ 300 К. Фазовий склад плівок відповідає ОЦК-CoFe (параметр решітки a_{CoFe} = 0,2859 нм) + a-Ge + сліди оксиду GeO_2.

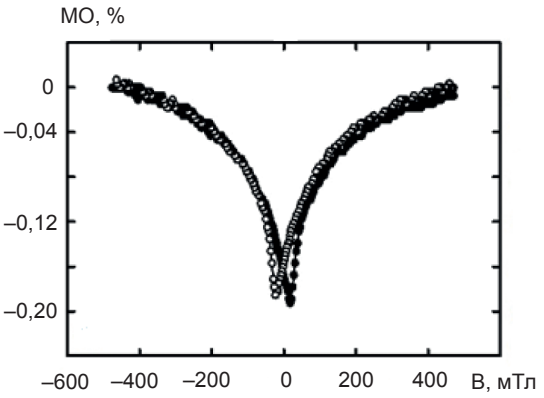
Експериментальні польові залежності МО (рис. 3) вказують на анізотропний характер їх властивостей. Величини МО, які розраховані за формулою (3), при кімнатній температурі для тунельних структур на основі сплаву CoFe і a-Ge приймають значення від 0,1 до 0,2 % при зміні товщини ФМ шару в інтервалі 15–30 нм.

Розрахунок максимального значення АМО (при B = 450 мТл) за співвідношенням (3′) дає

величину від 3,2 до 3,5 %. Якщо розрахунок здійснити за співвідношенням (3′′), то величина АМО зменшується до 6,0 %.



а

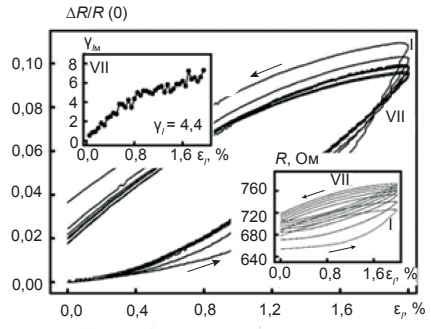


б

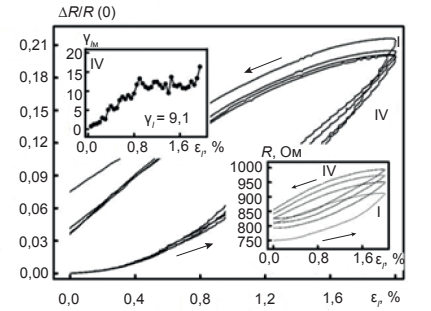
Рис. 3. Залежність МО від індукції магнітного поля в свіжосконденсованих плівках CoFe(10)/a-Ge(6)/CoFe(10)/П при поперечній (*а*) і перпендикулярній (*б*) орієнтації магнітного поля відносно напряму електричного струму

Магнітодеформаційний ефект. Проведені експериментальні дослідження МДЕ на прикладі одношарових плівок Co в області пружності ($\Delta\varepsilon_l$ = (0–0,2) %) або пластичності ($\Delta\varepsilon_l$ = (0–2) %) при дії магнітного поля з індукцією B = 30 мТл.

На рис. 4 наведені типові деформаційні залежності відносної зміни опору від деформації для одношарових плівок Co в області пластичної деформації. Як видно із цих залежностей, перший цикл «навантаження-зняття навантаження» відрізняється від наступних, які, в свою чергу, практично повторюють один одного, що є типовою ситуацією для плівок Co. В області пластичної деформації залежності мають гістерезисний характер (рис. 4), в той час як в області пружної деформації (рис. 4) залежності $\Delta R/R_{\text{п}}$ і R



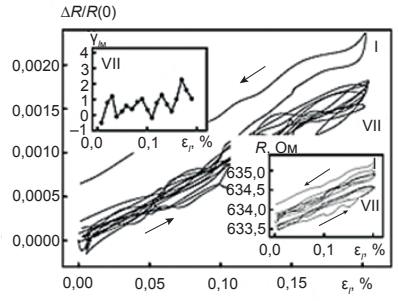
а



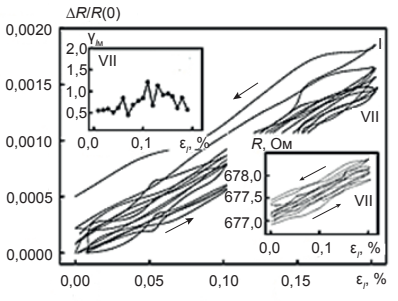
б

Рис. 4. Деформаційні залежності $\Delta R/R$ та R і $\gamma_{l\text{м}}$ (на вставках) при відсутності (*а*) та дії (*б*) магнітного поля для плівки Co(19)/П в області пластичної деформації

від ε_l практично співпадають і мають лінійний характер (рис. 5).



а



б

Рис. 5. Деформаційні залежності $\Delta R/R$ та R і $\gamma_{l\text{м}}$ (на вставках) при відсутності (*а*) та при дії (*б*) магнітного поля для плівки Co(19)/П в області пружної деформації

Узагальнені результати досліджень можна подати у вигляді розмірної залежності $\gamma_l(d)$ (рис. 6). Установлено, що в цілому величина КТ в області пластичності (рис. 6 *а*) має більше значення у порівнянні з КТ в області пружності (рис. 6 *б*). Цей ефект збільшення γ_l можна пояснити підсиленням ефекту зерномежового розсіювання електронів при пластичній деформації.

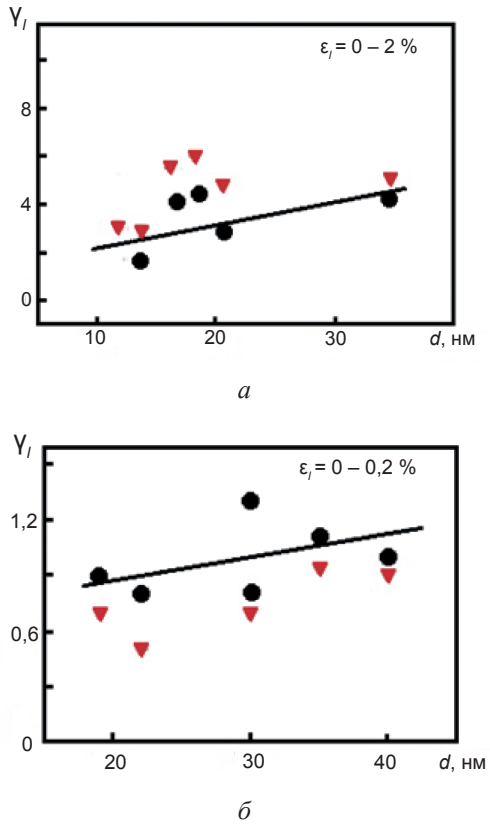


Рис. 6. Розмірна залежність γ_l від товщини d (нм) для плівок Co(d)/П при відсутності (●) та при дії (▼) магнітного поля

Питання про вплив динаміки руху електронів на їх розсіювання було розглянуто в нашій попередній роботі [10].

Виходячи із формули (4), здійснений розрахунок середнього магнітного коефіцієнта тензочутливості, величина якого дорівнює 7,4 $Тл^{-1}$ (область пружної деформації) та 8,3 $Тл^{-1}$ (область пластичної деформації).

ВИСНОВКИ

1. Проведені експериментальні дослідження деформаційного ефекту в плівкових сплавах на основі Fe і Ni дозволили встановити особливості залежності диференціального КТ від деформації; його середнє значення добре відповідає експериментальній і прогнозованій інтегральній величині КТ.
2. Досліджені МО і АМО в тунельній плівковій структурі CoFe/a-Ge/CoFe, які мають величину до 0,2 % або від 3,2 до 6,0 %, відповідно.
3. Аналіз результатів дослідження магнітодеформаційного ефекту в одношарових плівках Co в інтервалах пружності та пластичності, показав, що величина КТ зменшується на 22 % або збільшується на 25 %, відповідно.
4. Абсолютна величина магнітного коефіцієнта тензочутливості суттєво не залежить від типу деформації, оскільки його середнє значення дорівнює 7,4 $Тл^{-1}$ (область пружної деформації) та 8,3 $Тл^{-1}$ (область пластичної деформації).

Робота виконана у рамках держбюджетної тематики № 0115U000689 Міністерства освіти і науки України (2015–2017 рр.).

ЛІТЕРАТУРА

1. Тищенко К. В., Однодворець Л. В., Проценко І. Ю. Особливості тензоефекту в плівках на основі ОЦК-Fe і a-Gd / Металофиз. новейшие технол. — 2011. — Т. 33, № 310. — С. 1351–1359.
2. Куницький Ю. А., Курилюк В. В., Однодворець Л. В., Проценко І. Ю. Основи спінтроніки: матеріали, прилади та пристрої: навчальний посібник. — Суми: Сумський державний університет, 2013. — 127 с.
3. Buryk I. P., Velykodnyi D. V., Odnodvorets L. V., Protsenko I. E., Tkach E. P. Tensoresistive effect in thin metal films in the range of elastic and plastic strain // Techn. Phys. — 2011. — Vol. 56, No. 2. — P. 232–237.
4. Protsenko S. I. Magnetodeformation effect in thin metal films // J. Nano- Electron. Phys. — 2009. — Vol. 1, No. 2. — P. 7–10.
5. Makukha Z. M., Protsenko S. I., Odnodvorets L. V., Protsenko I. Yu. Magneto-strain effect in double-layer film system // J. Nano-Electron. Phys. — 2012. — Vol. 4, No. 2. — 02043 p.
6. Protsenko S. I., Velykodnyi D. V., Kheraj V. A., Desai M. S., Panchal C. J., Protsenko I. Yu. Electrophysical properties of Cu/Cr and Fe/Cr film systems within elastic and plastic

deformation range // J. Mater. Sci. — 2009. — Vol. 44, No. 18. — P. 4905–4910.
7. Julliere M. Tunneling between ferromagnetic films // Phys. Lett. A. — 1975. — Vol. 54, No. 3. — P. 225–226.
8. Moodera J. S., Kinder L. R., Wong T. M., Meservey R. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions // Phys. Rev. Lett. —1995. — Vol. 74. — P. 3273–3276.
9. Miyazaki T., Tezuka N. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al_2O_3/Fe junction // J. Magn. Magn. Mater. — 1975. — Vol. 139. — P. L231–L234.
10. Ткач О. П., Однодворець Л. В., Непийко С., Проценко С. І. Магніторезистивні властивості на-норозмірних плівкових систем на основі Fe і Pd // ФІП. — 2009. — Т. 7, № 3. — С. 256–261.

LITERATURA

1. Tyschenko K. V., Odnodvorets L. V., Protsenko I. Yu. Osoblivosti tenzoefektu v plivkah na osnovi OCK-Fe i a-Gd / Metallofiz. Noveishie Teknol. — 2011. — Vol. 33, No. 310. — P. 1351–1359.
2. Kunits'kyi Yu. A., Kurylyuk V. V., Odnodvorets L. V., Protsenko I. Yu. Osnovi spintroniki: materiali, priladi ta pristroï: navchalnij posibnik. — Sumi: Sumskij derzhavnij universitet, 2013. — 127 p.
3. Buryk I. P., Velykodnyi D. V., Odnodvorets L. V., Protsenko I. E., Tkach E. P. Tensoresistive effect in thin metal films in the range of elastic and plastic strain // Techn. Phys. — 2011. — Vol. 56, No. 2. — P. 232–237.
4. Protsenko S. I. Magnetodeformation effect in thin metal films // J. Nano- Electron. Phys. — 2009. — Vol. 1, No. 2. — P. 7–10.
5. Makukha Z. M., Protsenko S. I., Odnodvorets L. V., Protsenko I. Yu. Magneto-strain effect in double-layer film system // J. Nano-Electron. Phys. — 2012. — Vol. 4, No. 2. — 02043 p.
6. Protsenko S. I., Velykodnyi D. V., Kheraj V. A., Desai M. S., Panchal C. J., Protsenko I. Yu. Electrophysical properties of Cu/Cr and Fe/Cr film systems within elastic and plastic deformation range // J. Mater. Sci. — 2009. — Vol. 44, No. 18. — P. 4905–4910.
7. Julliere M. Tunneling between ferromagnetic films // Phys. Lett. A. — 1975. — Vol. 54, No. 3. — P. 225–226.
8. Moodera J. S., Kinder L. R., Wong T. M., Meservey R. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions // Phys. Rev. Lett. — 1995. — Vol. 74. — P. 3273–3276.
9. Miyazaki T., Tezuka N. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al_2O_3/Fe junction // J. Magn. Magn. Mater. — 1975. — Vol. 139. — P. L231–L234.
10. Tkach O. P., Odnodvorets L. V., Nepijko S., Protsenko S. I. Magnitorezistivni vlastivosti na-norozmirnih plivkovih sistem na osnovi Fe i Pd // FIP. — 2009. — Vol. 7, No. 3. — P. 256–261.

УДК: 535.42.2; 538.114

ТЕРМО- І МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe, Co І Pd

О. А. Гричановська, К. Г. Карпенко, Л. В. Однодворець, І. Ю. Проценко
Сумський державний університет,
Україна
Надійшла до редакції 16.09.2015

Представлені результати досліджень термо- і магніторезистивних властивостей двокомпонентних плівкових сплавів на основі Fe, Co і Pd. Установлено, що в процесі конденсації плівок Co/Pd і Fe/Pd індивідуальність окремих шарів майже не зберігається і утворюється неупорядкований твердий розчин (т. р.) із ГЦК-решіткою, який при термообробці переходить в упорядкований т. р. (фаза $L1_0$ із тетрагональною решіткою) з елементами гранульованого стану. Термічний коефіцієнт опору має відносно малу величину (порядка 10^{-4} K^{-1}), що може свідчити про термічну стабільність плівкових сплавів. Магнітоопір має усі ознаки ГМО, величина якого монотонно збільшується при зростанні температури відпалювання плівок.
Ключові слова: процеси фазоутворення, твердий розчин, упорядкована $L1_0$-фаза, термічний коефіцієнт опору, магнітоопір.

ТЕРМО- И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ Fe, Co И Pd

О. А. Гричановская, Е. Г. Карпенко, Л. В. Однодворец, И. Е. Проценко

Представлены результаты исследований термо- и магниторезистивных свойств двухкомпонентных пленочных сплавов на основе Fe, Co и Pd. Установлено, что в процессе конденсации пленок Co/Pd и Fe/Pd индивидуальность отдельных слоев почти не сохраняется и образуется неупорядоченный твердый раствор (т. р.) с ГЦК-решеткой, который при термообработке переходит в упорядоченный т. р. (фаза $L1_0$ с тетрагональной решеткой) с элементами гранулированного состояния. Термический коэффициент сопротивления имеет относительно малую величину (порядка 10^{-4} K^{-1}), что может свидетельствовать о термической стабильности пленочных сплавов. Магнитосопротивление имеет все признаки ГМС, величина которого монотонно увеличивается при росте температуры отжига пленок.
Ключевые слова: процессы фазообразования, твердый раствор, упорядоченная $L1_0$-фаза, термический коэффициент сопротивления, магнитосопротивление.

THERMO- AND MAGNETORESISTIVE PROPERTIES OF THE FILM SYSTEMS BASED ON Fe, Co AND Pd

O. A. Hrychanovs'ka, K. H. Karpenko, L. V. Odnodvorets, I. Yu. Protsenko

The results of investigations of thermal and magnetoresistive properties of two-component film alloys based on Fe, Co, and Pd. It was found that in the process of film condensation Co/Pd and Fe/Pd personality of the individual layers preserved hardly formed a disordered solid solution (s. s.) with fcc-lattice, which at the annealing proceeds in an orderly s. s. ($L1_0$ phase with tetragonal lattice) with elements of the granular state. The thermal coefficient of resistance has a relatively small value (on the order 10^{-4} K^{-1}), which may indicate thermal stability of the alloy films. Magnetoresistance has all the signs of GMR, the value of which increases monotonically with increasing temperature annealing of films.
Keywords: phase formation, solid solution, $L1_0$-ordered phase, the thermal coefficient of resistance, magnetoresistance.

ВСТУП

Багатошарові плівкові системи на основі феромагнітних і немагнітних компонентів у вигляді мультишарів чи гранульованих сплавів інтенсивно досліджуються як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору. Відомо, що процеси спін-залежного розсіювання електронів у таких структурах протікають

© Гричановська О. А., Карпенко К. Г., Однодворець Л. В., Проценко І. Ю., 2015

переважно у площині поділу окремих шарів. Літературні дані вказують на те, що електрофізичні і магніторезистивні властивості багатошарової плівкової системи до великої міри визначаються особливостями меж поділу між шарами [1–3]. Так, при повільній конденсації надтонких плівок у мультишарах на основі магнітних і немагнітних матеріалів утворюються надрешітки, а застосування швидкого термічного осадження спричиняє утворення твердих розчинів в тих же системах [3]. Основною умовою формування феромагнітних наногранул у немагнітній матриці твердого розчину (т. р.) є надлишкова концентрація феромагнітної складової (Δc_{mp}) [4]. Прогнозувати концентрацію гранул і їх розмірів можна виходячи із співвідношення для загальної концентрації атомів феромагнітної компоненти у плівковій системі ($c_{заг}$):

$$c_{заг} = \Delta c_{тр} + c_{зм}^{гр} + \Delta c_{г},$$

де $c_{зм}^{гр}$ — гранична концентрація насичення феромагнітної компоненти на межах зерен, $\Delta c_{г}$ — концентрація атомів в гранулах.

Режими термічної обробки і дифузійні процеси суттєво впливають на структуру і магніторезистивні властивості плівкових систем. Відпалювання багатошарових плівкових систем на основі Co і Pd при температурах вище 670 К призводить до деградації перпендикулярної магнітної анізотропії (вісь легкого намагнічування орієнтується паралельно площині зразка), що пояснюється перемішуванням атомів і утворенням т. р. та інтерметалідних фаз [5, 6]. Ці процеси суттєво впливають на величину та характер температурних залежностей опору, температурного коефіцієнту опору (ТКО) і магнітоопору (МО) плівкових систем.

Після відкриття ефекту гігантського магнітоопору (ГМО) відбувається постійний пошук нових матеріалів із спін-залежним розсіюванням електронів і магнітною перпендикулярної анізотропією для створення носіїв з надщільним магнітним записом інформації та високостабільними робочими характеристиками. Це потребує формування нових функціональних матеріалів, до яких можна віднести матеріали з великою магнітною анізотропією: FePd і CoPd (див., наприклад, роботи [7, 8]). Упорядковані сплави на основі феромагнітних і неманітних металів за певних умов проявляють перпендикулярну магнітну анізотропію, завдяки чому, застосовуються для формування чутливих елементів пристроїв для магнітного запису з перпендикулярної орієнтацією.

У масивних зразках на основі Fe і Pd при певних умовах (концентрації і температурі) відбувається формування упорядкованих фаз [9]: ГЦТ фази $L1_0$ (типу CuAu) — при концентрації паладію c_{Pd} = 48–60 ат. %; ГЦК фази $L1_2$ (типу Cu_3Au) — при c_{Pd} = 67–86 ат. % у вузькому діапазоні концентрацій від 60 до 62 ат. % одночасно можуть співіснувати обидві фази $L1_0$ і $L1_2$.

У бінарних масивних системах на основі Co і Pd також формуються упорядковані фази $L1_0$-CoPd і $L1_2$-$CoPd_3$. Фаза CoPd існує у вузькому інтервалі концентрацій поблизу ідеального складу, а фаза $CoPd_3$ має значну область гомогенності [9]. Максимальна температура розупорядкування фази CoPd вища за 1120 К (відповідає складу 50 % ат. Pd), а фази $CoPd_3$ — 1000 К (відповідає складу 80 % ат. Pd). Метастабільні упорядковані фази $L1_0$-CoPd і $L1_2$-$CoPd_3$ з температурами переходу неупорядкована → упорядкована фази $T_{пер}$ ~ 1100 К були виявлені в плівкових сплавах на основі Co і Pd, отриманих методом вакуумного осадження [6].

Мета даної роботи полягала в експериментальному вивченні термо- і магніторезистивних властивостей плівкових систем на основі Fe, Co і Pd, в яких в залежності від концентрації атомів магнітної компоненти може реалізуватись гранульований стан твердих розчинів магнітних компонент в кристалічній решітці Pd.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для отримання плівкових зразків використовувалася вакуумна установка типу ВУП-5М (вакуум ~10^{-3}–10^{-4} Па). Пошарова конденсація проводилася терморе-зистивним методом зі швидкістю 1,0–1,4 нм/с при температурі підкладки $T_{п} \cong$ 300 К. Осадження відбувалося на ситалову підкладку (П) через маску з геометричними розмірами 1 × 10 мм. Товщина окремих шарів (d) змінювалась від 5 до 45 нм. Пристрої для отримання плівкових

зразків та подальшого їх дослідження розміщувались в корпусі робочої камери. За допомогою цифрових мультиметрів типу UT70D та UT70B контролювалися відповідно електричний опір плівок та температура підкладки.

Відпалювання проводилось в інтервалі температур $\Delta T \cong$ 300–850 К протягом двох термостабілізаційних циклів «нагрівання ↔ охолодження». Величина інтегрального ТКО розраховувалась на основі температурних залежностей опору при охолодженні в II термостабілізаційному циклі згідно співвідношення:

$$\text{ТКО} = \frac{1}{R(300K)}\frac{\Delta R}{\Delta T},$$

де $\Delta R = R(T) - R(300\ \text{К})$.

Розрахунок величини магнітоопору (МО) проводився за співвідношенням:

$$\text{МО} = \frac{1}{R(B)}\frac{\Delta R_i}{\Delta B_i} = \frac{1}{R(B_{\max})}\frac{R_i(B) - R(B_{\max})}{\Delta B_i},$$

де індекс «*i*» позначає номер інтервалу вимірювання індукції магнітного поля; $B_{\max}$ — максимальна величина індукції зовнішнього магнітного поля (в наших експериментах — до 450 мТл).

Керування ходом експерименту здійснювалось з використанням автоматизованого комплексу із програмним забезпеченням на основі середовища LabVIEW. Вимірювання електричного опору проводилось за чотирьохточковою схемою з використанням 8 канальних 16 бітних АЦП ADAM-4018 і ADAM-4118.

Товщини шарів у процесі осадження контролювалися методом кварцового резонатора частотою 10 МГц. Для додаткового контролю загальної товщини зразків використовувався інтерферометричний метод.

При розрахунку концентрації і-го компонента плівкових зразків використовувалось співвідношення:

$$c_i = \frac{D_i d_i \mu_i^{-1}}{\sum_{i=1}^{n} D_i d_i \mu_i^{-1}},$$

де D_i — густина металів; d_i — товщина *i*-го шару; μ_i — молярна маса.

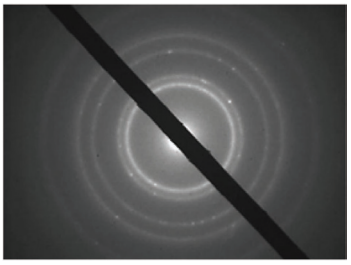
Кристалічна структура і фазовий склад зразків досліджувались методами електронної мікроскопії та електронографії за допомогою ПЕМ 125К. Як підкладки використовувалися монокристали NaCl із нанесеною на них плівкового вуглецю товщиною 10–20 нм.

При розрахунках параметрів ГЦК- і ГЦТ-решіток використовувалися відомі квадратичні форми [10]:

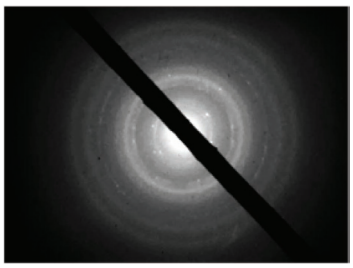
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2} \text{ та } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_{hkl}^2} + \frac{l^2}{c_{hkl}^2}.$$

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Фазовий склад. Характерною особливістю для плівкових матеріалах на основі Co, Pd і Fe є можливість протікання процесів структурного упорядкування. У процесі конденсації плівок Co/Pd/П і Fe/Pd/П індивідуальність окремих шарів майже не зберігається і утворюється неупорядкований т. р. із ГЦК-решіткою, який при термообробці переходить в упорядкований т. р. (фаза $L1_0$ із тетрагональною решіткою) з елементами гранульованого стану. Рис. 1 і 2 ілюструють процеси упорядкування ГЦК фаз після термовідпалювання.

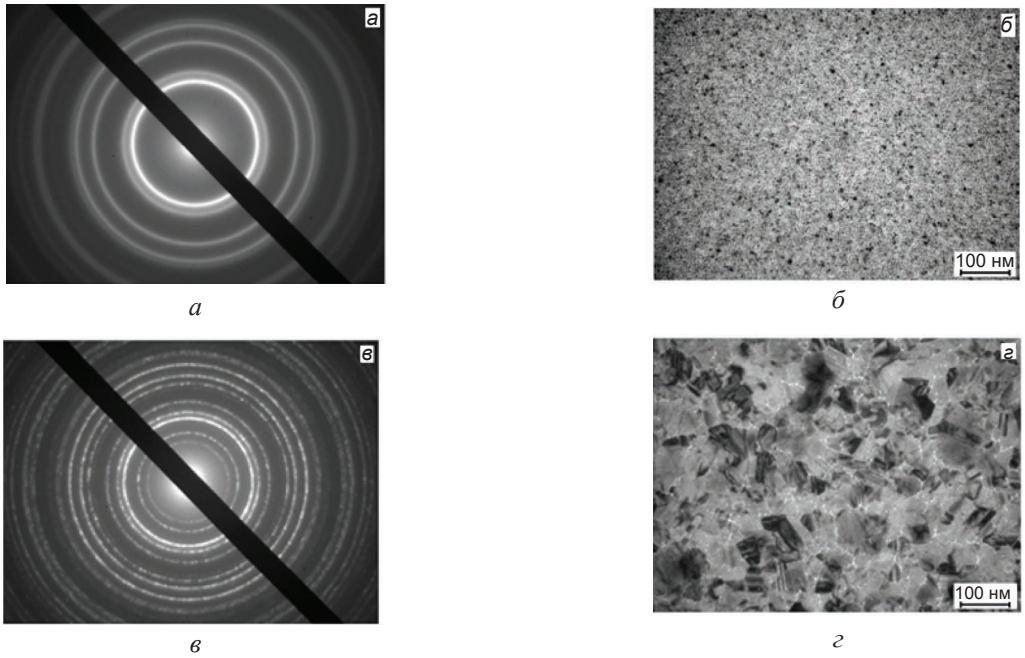


а



б

Рис. 1. Дифракційні картини від плівок Pd(15)/Co(10)/П, отриманих при 300 К (*а*) та після відпалювання до 850 К (*б*). Тут і далі в дужках вказана товщина в нм



а *б* *в* *г*

Рис. 2. Дифракційні картини і мікроструктура від плівок Pd(13)/Fe(10)/П, отриманих при 300 К (*а*, *б*) та після відпалювання до 850 К (*в*, *г*)

У табл. 1 і 2 представлені результати розшифрування електронограм від неупорядкованих ГЦК та упорядкованих ГЦТ($L1_0$)-фаз CoPd і FePd. В останньому випадку поряд із лініми від ГЦТ-фази фіксуються слабкі лінії від оксиду Fe_3O_4.

Таблиця 1

Розшифрування електронограм від Pd(15)/Co(10)/П плівок

***T* = 300 К**						***T* = 850 К**					
№	***I*, в. о.**	**d_{hkl}, нм**	***hkl***	**фаза**	***a*, нм**	***I*, в. о.**	**d_{hkl}, нм**	***hkl***	**фаза**	***a*, нм**	***c*, нм**
1	С.	0,215	111	ГЦК-CoPd	0,372	сер.	0,399	100	ГЦТ-CoPd ($L1_0$)	0,399	–
2	сер.	0,186	200		0,372	сер.	0,282	110		0,399	–
3	сл.	0,132	220		0,373	С.	0,229	111		–	0,386
4	сл.	0,112	311		0,371	сер.	0,200	200		0,400	–
5	сл.	0,108	222		0,371	сл.	0,194	002		–	0,388
6	д. сл.	0,093	400		0,372	сл.	0,185	201		0,398	–
$\overline{a}$ (ГЦК-CoPd) = 0,372 нм;						$\overline{a}$ (ГЦТ-CoPd) = 0,399 нм; $\overline{c}$ (ГЦТ-CoPd) = 0,387 нм					
a_0(ГЩП-Co) = 0,251 нм; c_0(ГЩП-Co) = 0,410 нм; a_0(ГЦК-Co) = 0,355 нм; a_0(Pd) = 0,389 нм [10]; a_0($L1_0$–CoPd) = 0,410 нм; c_0($L1_0$-CoPd) = 0,388 нм											
С. — сильна; сер. — середня; сл. — слабка; д. сл. — дуже слабка											

Таблиця 2

Розшифрування електронограм від Pd(13)/Fe(10)/П плівок

T = 300 К						T = 850 К					
№	I, в. о.	d_{hkl}, нм	hkl	фаза	a, нм	I, в. о.	d_{hkl}, нм	hkl	фаза	a, нм	c, нм
1	С.	0,224	111	ГЦК-FePd	0,388	сл.	0,297	220	Fe_3O_4	0,840	–
2	сер.	0,194	200		0,388	сер.	0,275	110	ГЦТ-FePd ($L1_0$)	0,389	–
3	сл.	0,137	220		0,387	С.	0,222	111		–	0,377
4	сл.	0,117	311		0,388	сл.	0,212	400	Fe_3O_4	0,848	–
5	сл.	0,112	222		0,388	сер.	0,193	200	ГЦТ-FePd ($L1_0$)	0,386	–
6	д. сл.	0,097	400		0,388	сл.	0,185	002		–	0,371
7	сл.	0,089	331		0,388	сер.	0,172	210		0,385	–
$\overline{a}$ (ГЦК-FePd) = 0,388 нм						$\overline{a}$ (ГЦТ-FePd) = 0,388 нм; $\overline{c}$ (ГЦТ-FePd) = 0,374 нм					
a_0(Pd) = 0,389 нм; a_0(Fe) = 0,286 нм [10]; $a_0(L1_0$-FePd) = 0,385 нм; $c_0(L1_0$-FePd) = 0,372 нм											

Електрофізичні властивості. На рис. 3 наведені перші цикли температурної залежності електричного опору вихідних плівок Co і Fe та двошарових плівкових систем Pd/Co/П і Pd/Fe/П. Ці залежності мають типовий характер: при відпалюванні електричний опір монотонно зменшується у результаті заліковування дефектів кристалічної будови (вакансії, міжвузлові атоми, дефекти пакування), а при повторному відпалюванні спостерігається звичайний для металевих матеріалів температурний хід опору. Деяке збільшення опору при $T \cong 750$ К (рис. 2, криві 6, 7) можна пояснити процесами упорядкування ГЦК фази FePd. Узагальнення деяких результатів терморезистивних досліджень представлені в табл. 3.

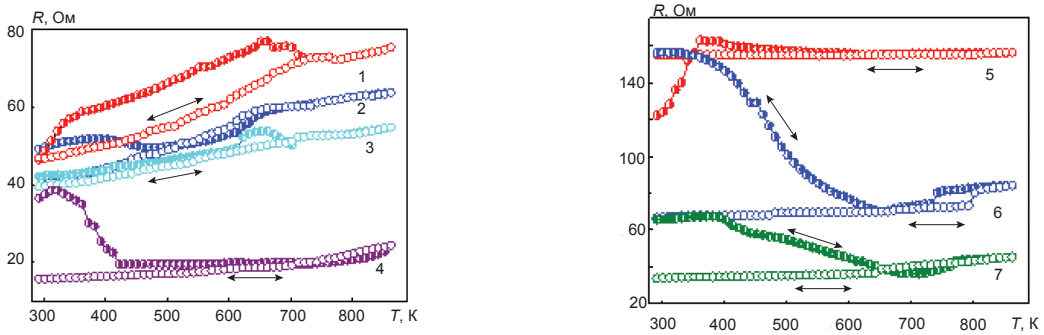


Рис. 3. Температурні залежності опору у процесі термостабілізації за схемою «нагрівання ↔ охолодження» для плівок на основі Co і Pd (*а*) та Fe і Pd (*б*): 1 — Co(10); 2 — Pd(5)/Co(10); 3 — Pd(15)/Co(10); 4 — Pd(45)/Co(10); 5 — Fe(15); Pd(5)/Fe(15); 6 — Pd(20)/Fe(15); 7 — Pd(45)/Fe(15). Концентрація c_{Pd}, ат. %: 28 (2); 54 (3); 77 (4); 22 (5); 53 (6) та 72 (7)

Таблиця 3

Концентраційна залежність ТКО і питомого опору плівкових зразків після відпалювання до 800 К

Зразок (товщина, нм)	Загальна товщина, нм	c_{Pd}, ат. %	ТКО × 10^4, K^{-1}	Фаза
Co(10)/П	10	–	12,0	ГЩП-Co
Pd(5)/Co(10)/П	15	32	6,7	ГЦК-CoPd
Pd(15)/Co(10)/П	25	54	5,0	ГЦТ-CoPd
Pd(45)/Co(10)/П	55	77	9,3	ГЦК-$CoPd_3$
Co(11)/Pd(42)/П	53	76	4,0	ГЦК-$CoPd_3$
Pd(20)/Fe(15)/П	35	55	4,0	ГЦТ-FePd
Pd(45)/Fe(15)/П	60	75	4,0	ГЦК-$FePd_3$

Магніторезистивні властивості. Типові залежності МО невідпалених плівкових систем на основі Co і Pd представлені на рис. 4.

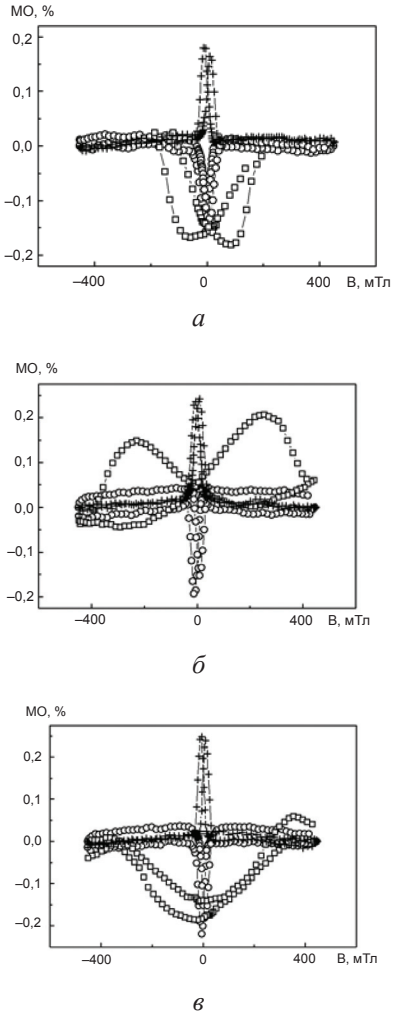
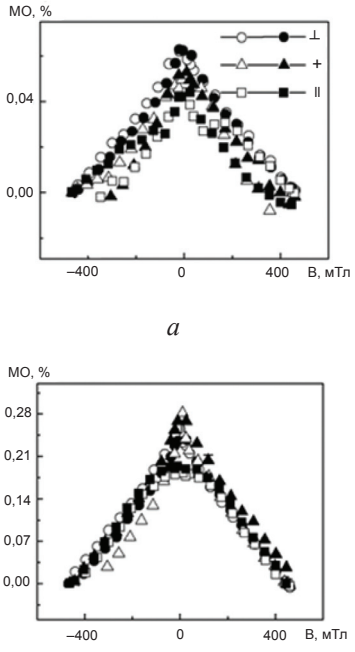


Рис. 4. Польові залежності МО для свіжосконденсованої плівки CoPd/П при $T_п$ = 300 К. Концентрація c_{Pd}, ат. %: 72 (*а*); 42 (*б*) та 38 (*в*). ○ — паралельна, □ — перпендикулярна та + — поперечна орієнтація магнітного поля. Загальна товщина зразків 48 нм

Ці залежності чітко ілюструють анізотропний характер МО.

У термооброблених плівках формується гранульований твердий розчин на основі ГЦК-Pd, що спричиняє ефект ГМО (рис. 5), за виключенням зразків із концентрацією c_{Pd} = 75 ат. %. На рис. 6 наведені узагальнені залежності МО від температури відпалювання ($T_в$) плівок FePd/П.

Залежність величини МО від температури відпалювання (рис. 6) вказує на те, що термообробка призводить до формування досконалішої системи гранул і більш ефективного спін-залежного розсіювання електронів.



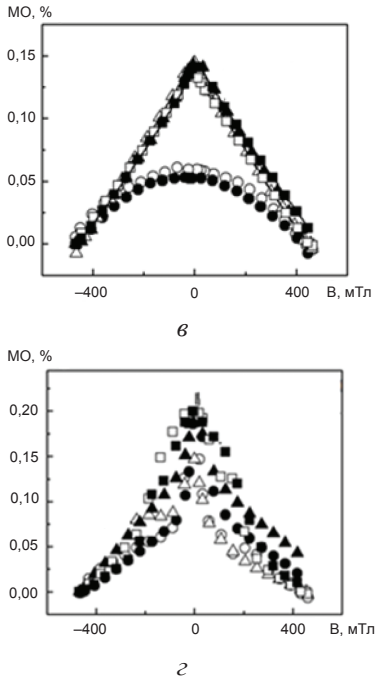


Рис. 5. Залежність МО від величини магнітного поля при трьох його орієнтаціях для термовідпалених до 600 К плівкових систем FePd/П. Концентрація c_{Pd}, ат. % : 87 (*а*); 83 (*б*); 75 (*в*) та 64 (*г*)

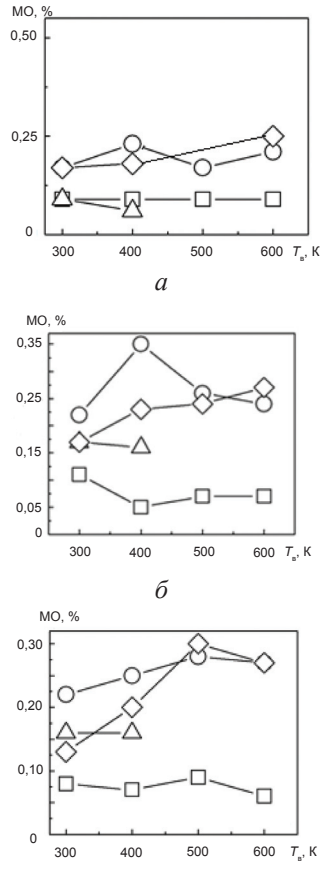


Рис. 6. Залежність МО від $T_в$ для двокомпонентної плівки на основі Fe і Pd при трьох орієнтаціях магнітного поля: перпендикулярна (*а*); поперечна (*б*) і паралельна (*в*). Концентрація c_{Pd}, ат. %: 87(□), 83(○), 75(Δ) та 64 (◊). Температура вимірювання 300 К

ВИСНОВКИ

1. Установлені умови формування неупорядкованих ГЦК-фаз, кристалічна структура яких відповідає твердим розчинам атомів Fe і Co у решітці ГЦК-Pd.
2. Вивчені електрофізичні властивості плівкових твердих розчинів при відсутності і з елементами гранульованого стану.
3. В неупорядкованих твердих розчинах спостерігається анізотропний магнітоопір, який трансформується в гігантський магнітоопір у результаті формування магнітних гранул у решітці твердого розчину.
4. Удосконалення елементів гранульованого стану в двокомпонентних плівках на основі Fe і Pd при зростанні температури відпалювання спричиняє деяке збільшення величини гігантського магнітоопору.

Робота виконана у рамках держбюджетної тематики № 0115U000689 Міністерства освіти і науки України (2015–2017 рр.).

ЛІТЕРАТУРА

1. Мягков В. Г., Быкова Л. Е., Жигалов В. С., Тамбасов И. А., Бондаренко Г. Н., Мацынин А. А., Рыбакова А. Н. Большая магнитная вращающаяся анизотропия в эпитаксиальных $L1_0CoPt(111)$ тонких пленках // Письма в ЖЭТФ. — 2015. — Т. 102, вып. 6. — С. 393–398.
2. Hrychanovs'ka O. A., Karpenko K. H., Odnodvorets L. V., Protsenko S. I., Panchal C. J., Kher V. H., Mehta P. K., Poduremne D. V., Protsenko I. Yu. // Proc. Conf. «Nanomaterials: Application and Properties». — 2014. — Vol. 3, No.1. — P. 01NTF09-1–01NTF09-4.
3. Проценко І. Ю., Чешко І. В., Однодворець Л. В., Кондрахова Д. М., Пилипенко О. В., Шабельник Ю. М., Власенко О. В. Магнеторезистивні та магнетооптичні властивості плівкових систем із можливим спінзалежним розсіянням електронів (огляд) // Успехи физ. мет. — 2013. — Т. 14. — С. 229–255.
4. Odnodvorets L. V., Shumakova M. O., Protsenko I. Yu., Shabelnyk Yu. M., Shumakova N. I. Phenomenological theory of strain effect in granular film alloys // Proc. Conf. «Nanomaterials: Application and

Properties». — 2014. — Vol. 3, No. 1. — P. 01NTF09-1–01NTF09-2.
5. Gottwald M., Lee K., Kan J. J., Ocker B., Wrona J., Tibus S., Langer J., Kang S. H., Fullerton E. E. Ultra-thin Co/Pd multilayers with enhanced high-temperature annealing stability // Appl. Phys. Lett. — 2013. — Vol. 102. — P. 052405-1–052405-4.
6. Murdoch A., Trant A. G., Gustafson J., Jones T. E., Noakes T. C. Q., Bailey P., Baddeley C. J. Alloy formation in the Co/Pd{111} system // Surf. Sci. — 2013. — Vol. 608. — P. 212–219.
7. Wei D. H. Controlling microstructure and magnetization process of FePd (001) films by staged thermal modification / D. H. Wei, Y. D. Yao // Appl. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 95. — P. 172503-1–172503-3.
8. Clavero C., Garcia-Martin J. M., Kramer J. L. C., Armelles G., Cebollada A. Temperature and thickness dependence at the on set of perpendicular magnetic anisotropy in FePd thin films sputtered on MgO (001) // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73. — P. 174405-1–174405-10.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / Под ред. Н. П. Лякишева. — Москва: Машиностроение, 1996. — 1027 с.
10. Горелик С. С., Расторгуев Л. И., Скаков Ю. А., Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Приложение. — Москва: Металлургия, 1970. — 107 с.

LITERATURA

1. Myagkov V. G., Bykova L. E., Zhigalov V. S., Tambasov I. A., Bondarenko G. N., Macynin A. A., Rybakova A. N. Bolshaya magnitnaya vraschayuschayasya anizotropiya v epitaksialnyh $L1_0$CoPt(111) tonkih plenkah // Pisma v ZhETF. — 2015. — Vol. 102, vyp.6. — P. 393–398.
2. Hrychanovska O. A., Karpenko K. H., Odnodvorets L. V., Protsenko S. I., Panchal C. J., Kher V. H., Mehta P. K., Poduremne D. V., Protsenko I. Yu. // Proc. Conf. «Nanomaterials: Application and Properties». — 2014. — Vol. 3, No. 1. — P. 01NTF09-1–01NTF09-4.
3. Protsenko I. Yu., Cheshko I. V., Odnodvorets L. V., Kondrahova D. M., Pylypenko O. V., Shabelnik Yu. M., Vlasenko O. V. Magnetorezistivni ta magnetooptichni vlastivosti plivkovih sistem iz mozhlivim spin-zalezhnim rozsiyannyam elektroniv (oglyad) // Uspehi fiz. met. — 2013. — Vol. 14. — P. 229–255.
4. Odnodvorets L. V., Shumakova M. O., Protsenko I. Yu., Shabelnyk Yu. M., Shumakova N. I. Phenomenological theory of strain effect in granular film alloys // Proc. Conf. «Nanomaterials: Application and Properties». — 2014. — Vol. 3, No. 1. — P. 01NTF09-1–01NTF09-2.
5. Gottwald M., Lee K., Kan J. J., Ocker B., Wrona J., Tibus S., Langer J., Kang S. H., Fullerton E. E. Ultra-thin Co/Pd multilayers with enhanced high-temperature annealing stability // Appl. Phys. Lett. — 2013. — Vol. 102. — P.052405-1–052405-4.
6. Murdoch A., Trant A. G., Gustafson J., Jones T. E., Noakes T. C. Q., Bailey P., Baddeley C. J. Alloy formation in the Co/Pd{111} system // Surf. Sci. — 2013. — Vol. 608. — P. 212–219.
7. Wei D. H. Controlling microstructure and magnetization process of FePd (001) films by staged thermal modification / D. H. Wei, Y. D. Yao // Appl. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 95. — P. 172503-1–172503-3.
8. Clavero C., Garcia-Martin J. M., Kramer J. L. C., Armelles G., Cebollada A. Temperature and thickness dependence at the on set of perpendicular magnetic anisotropy in FePd thin films sputtered on MgO (001) // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73. — P. 174405-1–174405-10.
9. Diagrammy sostoyaniya dvojnyh metallicheskih sistem. Vol. 1 / Pod red. N. P. Lyakisheva — Moskva: Mashinostroenie, 1996. — 1027 p.
10. Gorelik S. S., Rastorguev L. I., Skakov Yu. A., Gorelik S. S. Rentgenograficheskij i elektronnoopticheskij analiz. Prilozhenie. — Moskva: Metallurgiya, 1970. — 107 p.

УДК: 538.9

ВПЛИВ МЕХАНО-АКТИВАЦІЙНОГО МЕТОДУ НА РОЗПОДІЛ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ СУМІШЕЙ SiO_2/TiO_2

Ю. В. Яворський[1], Я. В. Зауличний[1], В. Я. Ільків[1], О. І. Дудка[1], А. П. Чмерук[1], В. І. Зарко[2], М. В. Карпець[3]

[1]*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, Україна,*

[2]*Національна Академія Наук України. Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка, Київ, Україна,*

[3]*Національна Академія Наук України. Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича, Київ, Україна*

Надійшла до редакції 16.09.2015

Методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії досліджено вплив механо-активаційного методу на енергетичний перерозподіл Si*sd*-, Ti*sd*- та O*p*-валентних електронів у чистих SiO_2, TiO_2 та у сумішах з співвідношенням компонент оксиду титану та діоксиду кремнію 90/10, 60/40, 40/60, 80/20 відповідно. За допомогою рентгеноструктурного аналізу досліджено фазовий склад та особливості кристалічної структури зразків, а саме області когерентного розсіювання та параметри граток. Розглянуто та проаналізовано зміну морфології при механоактивації нанокомпозитів з різним масовим співвідношенням вхідних прекурсорів. При аналізі результатів було зроблено висновок, що високі локальні тиски та температури, які супроводжують процес механо-активаційного синтезу, сприяють утворенню міжатомних зв'язків між наночастинками SiO_2 та TiO_2, результатом чого є збільшення заселеності O*pπ*-гібридних станів.

Ключові слова: ультрам'яка рентгенівська спектроскопія, розподіл валентних електронів, область когерентного розсіювання, фазовий склад, скануюча електронна мікроскопія, Si*sd*-, Ti*sd*-, O*p*-стани, Si*L*α-, Ti*L*α-, O*K*α-спектри.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНО-АКТИВАЦИОННОГО МЕТОДА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ СМЕСЕЙ SiO_2/TiO_2

Ю. В. Яворский, Я. В. Зауличный, В. Я. Илькив, А. И. Дудка, А. П. Чмерук, В. И. Зарко, М. В. Карпец

Методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии исследовано влияние механо-активационного метода на энергетическое перераспределение Si*sd*-, Ti*sd*- и O*p*-валентных электронов в чистых SiO_2, TiO_2 и в смесях с соотношением компонент оксида титана и диоксида кремния 90/10, 60/40, 40/60, 80/20 соответственно. С помощью рентгеноструктурного анализа исследовано фазовый состав и особенности кристаллической структуры образцов, а именно области когерентного рассеивания и параметры решетки. Рассмотрены и проанализированы изменения морфологии при механоактивации нанокомпозитов с различным массовым соотношением входящих прекурсоров. При анализе результатов был сделан вывод, что высокие локальные давления и температуры, которые сопровождают процесс механо-активационного синтеза, способствуют образованию межатомных связей между наночастицами SiO_2 и TiO_2, результатом чего является увеличение заселенности O*pπ*-гибридных состояний.

Ключевые слова: ультрамягкая рентгеновская спектроскопия, распределение валентных электронов, область когерентного рассеивания, фазовий состав, сканирующая электронная микроскопия, Si*sd*-, Ti*sd*-, O*p*-состояния, Si*L*α-, Ti*L*α-, O*K*α-спектры.

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION OF HIGHLY DISPERSE SiO_2/ TiO_2 MIXTURES ON DISTRIBUTION OF VALENCE ELECTRONS

Y. V. Yavorskyi, Ya. V. Zaulychnyy, V. Ya. Ilkiv, A. I. Dudka, A. P. Chmeruk, V. I. Zarko, M. V. Karpetz

By the method ultra-soft *X*-ray spectroscopy investigated the influence of mechanical activation method on energy redistribution of Si*sd*-, Ti*sd*- and O*p*-valence electrons in pure SiO_2, TiO_2 and

© Яворський Ю. В., Зауличний Я. В., Ільків В. Я., Дудка О. І., Чмерук А. П., Зарко В. І., Карпець М. В., 2015

mixtures with a ratio of titanium oxide and silicon dioxide 90/10, 60/40, 40/60 80/20, respectively. The phase composition and characteristics of the crystal structure of samples, namely the region of coherent scattering and lattice parameters was investigated by *X*-ray diffraction analysis. Considered and analyzed changes in the morphology of nanocomposites with different weight ratio of incoming precursors and after mechanical activation. In analyzing the results, it was concluded that the high local pressure and temperature, which accompany the process of mechanical activation synthesis, facilitate the formation of atomic bonds between SiO_2 and TiO_2 nanoparticles. At the same time an increase in the population of O*p*π-hybrid states.

Keywords: ultra-soft *X*-ray spectroscopy, the distribution of valence electrons, coherent scattering region, phase composition, scanning electron microscopy, Si*sd*-, Ti*sd*-, O*p*-states, Si*L*α-, Ti*L*α-, O*K*α-spectra.

ВСТУП

Інтенсивне вивчення властивостей діоксидів титану спричинене широким застосуванням його в якості каталізатора [1], в сенсорах газових датчиків [2], оболонок біоматеріалів [3], катодного матеріалу літій-іонних джерел струму [4].

Традиційно, TiO_2 є компонентом у змішаних каталізаторах ванадію/титану, що використовується для селективних окислювальних реакцій [5]. Так, наприклад, суміш оксиду кремнію та оксиду титану використовується у якості носіїв каталізаторів для W[6], Pt [7], Au [8], Ni [9], Fe-Pt [10], у якості фотокаталізаторів [11] та кислотних каталізаторів [12]. Велика поверхнева енергія наночастинок TiO_2 та вуглецю широко використовується для розробки катодів літієвих джерел струму (ЛДС) на основані термічно і лазерно модифікованих нанокомпозитів TiO_2/C [13]–[21].

Крім того, автори роботи [22] отриманий композит, що складається з суміші анатаз/рутил та аморфного оксиду кремнію, в якій було показано, що ці зразки мають властивості такі, як індивідуальні оксиди. Хоча рентгенівські дифрактограми SiO_2/TiO_2 демонструють наявність лише піків анатазу, а оксид кремнію також знаходиться в аморфній формі [23].

В той же час в роботах [24], [25] за даними фотоелектронних та Оже досліджень показано, що в сумішах після обробки ультразвуком, а особливо в композитах отриманих золь-гель методом в супроводі ультразвукової обробки виявлено перенос електронів від SiO_2 до TiO_2, як за даними O*1s* ліній SiO_2 і TiO_2 так і за даними Si2*p* та Ti2*p*-рівнів. Згідно висновків авторів роботи [24] між наночастинками SiO_2 і TiO_2 спостерігається виникнення Ti-O-Si зв'язків.

З огляду на вказані вище результати та той факт, що поєднання властивостей композицій оксидів перехідних металів істотно залежить від співвідношення хімічних потенціалів компонент, а отже і від взаємного розміщення їх стель валентних зон та рівнів Фермі необхідно вивчити енергетичний розподіл валентних O*p*-Si*sd*-електронів в нанокомпозитах SiO_2 та TiO_2 отриманих методом механоактивації. Тому в задачу роботи входить дослідження O*K*α- та Si*L*α- ультра м'яких емісійних спектрів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Одним із компонентів для отримання сумішей використали високодисперсний чистий, аморфний кремнезем (ВДК) з питомою поверхнею 300 м^2/г (ПК300) та середнім розміром частинок 9 нм. Досліджуваний зразок пірогенного діоксиду кремнію синтезовано на дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Сировиною для його одержання був $SiCl_4$, який подавали у O_2/H_2 полум'я для гідролізу/окислення і утворення наночастинок індивідуальних оксидів SiO_2.

Другим компонентом служив чистий діоксид титану (анатаз + рутил) з питомою поверхнею 45 м^2/г, який отримали методом золь-гель синтезу у водному середовищі з тетрахлориду титану з подальшою очисткою продукту від залишків адсорбованого хлористого водню прожарюванням в термічній печі при 400 °С протягом 3 годин.

Синтез механоактивованих змішаних систем x-SiO_2 + y-TiO_2 виконували у механічному вібраторі Ardenne (Німеччина) з частотою 50 Гц в металевому реакторі діаметром 25 мм з використанням однієї металевої кулі діаметром 10 мм. Час синтезу всіх механоактивованих зразків 5 хвилин.

Синтез звичайних сумішей системи x-SiO_2 + y-TiO_2 проводили шляхом звичайного перемішування протягом 5 хвилин з наступним перемішуванням у механічному вібраторі Ardenne (Німеччина) з частотою 50 Гц в металевому реакторі діаметром 25 мм з використанням однієї металевої кулі діаметром 10 мм протягом 3 секунд.

Оскільки структура та морфологія нанокомпозитів залежать від рівномірності розподілу одного компонента в іншому та збереження розмірів їх наночастинок, то для синтезу нанокомпозитів нами було вибрано механо-активаційний метод, який супроводжується високими локальними тисками і температурами, що може сприяти з'єднання наночастинок між собою. Тому, щоб з'ясувати чи об'єднаються між собою частинки компонентів, проводилося дослідження поверхні та морфології, а також визначення хімічного складу агломератів при використанні скануючого електронного мікроскопа РЕМ-106И. Зображення поверхні об'єктів дослідження отримували з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах. Роздільна здатність в режимі високого вакууму становить 4 нм. Границі допустимої відносної похибки вимірювання масової частки елементу в діапазоні від $_{12}$Mg до $_{92}$U у складі масивних зразків, становить не більше:

- ±4 % для елементів з діапазоном масової частки більше 10 %;
- ±20 % для елементів с діапазоном масової частки більше 1 % до 10 %;
- ±50 % для елементів с діапазоном масової частки від 0,1 % до 1 %.

Для детального вивчення морфології і мікроструктури було зроблено фотографії при збільшеннях ×100, ×250, ×500, ×1000 та ×2500.

Враховуючи те, що в [24] було виявлено утворення Si-O-Ti зв'язків при використанні ультразвукової обробки під час золь-гель синтезу фізичної суміші SiO_2 + TiO_2 та виявлені зміни електронної структури внаслідок механоактивації сумішей SiO_2 + Al_2O_3 [26], необхідно провести дослідження впливу механоактивації на енергетичний розподіл валентних електронів у сумішах x-SiO_2 + y-TiO_2 методом ультра м'якої рентгенівської спектроскопії [27], яка дозволяє вивчати при поверхневі шари наночастинок та дає інформацію про енергетичний розподіл Op-, Sisd- та Tisd-електронів.

Рентгенівські емісійні спектри атомів зразків x-SiO_2 + y-TiO_2 одержували за допомогою рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ-500 при первинному збудженні спектрів променем електронів з енергією 5 кеВ та інтенсивністю 5×10^{17} електронів·см$^{-2}$ (ел·см$^{-2}$) для O$K\alpha$- та Ti$L\alpha$-смуги, а Si$L\alpha$-смуга отримана при 4 кеВ та інтенсивністю $2{,}0 \times 10^{17}$ електронів·см$^{-2}$. Вибрані режими збудження не приводять до утворення для смуги в досліджуваному матеріалі радіаційних дефектів.

Залишковий тиск в рентгенівській трубці та об'ємі спектрометра складав $2{,}67 \times 10^{-4}$ Н·м$^{-2}$. Для запобігання термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок SiO_2 та TiO_2 під час проведення вимірювань, дослідні зразки суміші оксиду титану та діоксину кремнію втирали у витравлену і промиту етиловим спиртом грань мідного аноду, який охолоджувався проточною водою.

Для того, щоб переконатись у відсутності накладання на O$K\alpha$ смугу зразка O$K\alpha$-спектру від CuO, таким же способом очищали сусідню із зразком грань і на ній вимірювали інтенсивність рентгенівських квантів в області енергії $h\upsilon$ = 510–535 еВ, яка відповідає O$K\alpha$ смузі сумішей. Ці вимірювання до і після дослідження зразків показали, що інтенсивність квантів генерованих мідним анодом в зазначеному інтервалі енергії не перевищувала рівень інтенсивності фону. Для уникнення впливу сорбованих O_2 та CO_2 та інших кисневмісних хемосорбентів брали стабілізовані O$K\alpha$-смуги емісії 4–8-го записів.

Рентгенівське випромінювання розкладалося в спектри покритими золотом дифракційними гратками з періодом 600 мм$^{-1}$ і радіусом кривизни 6 метрів при вимірюванні O$K\alpha$- та Ti$L\alpha$-смуг і з фільтруючим дзеркалом радіусом кривизни якого 4 м, а Si$L\alpha$-смуга отримана при використанні гратки та дзеркала з радіусами кривизни 2 метри. Останнє фільтруюче дзеркало покрите полістиролом для відсікання довжин хвиль менших ніж 4,4 нм. При ширинах щілин 10 мкм апаратурні спотворення,

виміряні по зіставленню теоретичної і виміряної ширин Ti*Ll*-лінії при ½ $I_{макс}$ в області дожин хвиль λ = 31 Å не перевищували 0,2 еВ, що в перерахунку на довжину хвилі λ = 23,6 Å, де знаходиться O*K*α смуга, становить 0,3 еВ. Рентгенівські кванти реєструвались за допомогою вторинного електронного помножувача з первинним фотокатодом із напиленого CsJ.

Для аналізу зміни енергетичного розподілу валентних електронів в сумішах різного складу було перераховано масові співвідношення компонент в атомні (табл. 1).

допомогою монохроматичного випромінювання Cu*K*α — на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми отримали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2Θ 10–90° з кроком сканування 0,05° та часом експозиції 3–7 с. Обробка експериментальних даних проводилася у програмі Powder Cell 2.4.

Рентгенофазовий аналіз простих та механоактивованих сумішей з різним масовим співвідношенням компонент показав, що фазовий склад сумішей, в результаті ме-

Таблиця 1

Масовий та атомний склад сумішей x-SiO_2 + y-TiO_2

Масові співвідношення	Атомний склад сумішей				
	Si	O(Si)	Ti	O(Ti)	O(сумарне)
SiO_2	0,333333	0.666666	–	–	0,666666
TiO_2	–	–	0,333333	0.666666	0,666666
$0,8SiO_2 + 0,2TiO_2$	0,280583	0,561166	0,052750	0,105500	0,666666
$0,6SiO_2 + 0,4TiO_2$	0,222023	0,444047	0,111309	0,22261	0,666666
$0,4SiO_2 + 0,6TiO_2$	0,156640	0,313281	0,176692	0,353385	0,666666
$0,1SiO_2 + 0,9TiO_2$	0,042910	0,085851	0,290422	0,580845	0,666666

Для визначення впливу механоактивації на фазовий склад та величину області когерентного розсіювання (ОКР) були проведені рентгено-дифракційні дослідження за

ханоактивації та зміни масового співвідношення, не міняється і знаходиться в межах похибки експерименту (табл. 2). Тобто усі суміші мають приблизний вміст TiO_2

Таблиця 2

Фазовий склад, розміри ОКР (*D*) в зразках x-SiO_2 + y-TiO_2 в залежності від масового співвідношення вхідних прекурсорів

Зразок	Фазовий склад, %		*D*, нм	Δ*D*, нм	
$0,8SiO_2 + 0,2TiO_2$	Rutile	27,1	62		
	Anatase	72,9	42	Rutile	–5
$0,8SiO_2 + 0,2TiO_2$МХА	Rutile	27,8	57	Anatase	+6
	Anatase	72,2	48		
$0,6SiO_2 + 0,4TiO_2$	Rutile	26,5	65		
	Anatase	73,5	43	Rutile	+7
$0,6SiO_2 + 0,4TiO_2$МХА	Rutile	29,0	72	Anatase	+8
	Anatase	71,0	55		
$0,4SiO_2 + 0,6TiO_2$	Rutile	28,6	63		
	Anatase	71,4	42	Rutile	+2
$0,4SiO_2 + 0,6TiO_2$МХА	Rutile	30,9	65	Anatase	+17
	Anatase	69,1	61		
$0,1SiO_2 + 0,9TiO_2$	Rutile	30,0	65		
	Anatase	70,0	44	Rutile	+5
$0,1SiO_2/0,9TiO_2$МХА	Rutile	32,0	70	Anatase	+23
	Anatase	68,0	65		
Відносна похибка		±5 %	±2		±2

у фазі рутил ~30 %, а у фазі анатаз ~70 %. При аналізі результатів рентгеноструктурного аналізу по визначенні ОКР видно, що розміри кристалітів у всіх простих сумішах є приблизно однаковими. Розглядаючи дані ОКР простої та механоактивованої суміші $0{,}8SiO_2 + 0{,}2TiO_2$ видно, що в результаті механоактивації розміри кристалітів зростають. При цьому ОКР збільшується із збільшенням вмісту титану в суміші (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Загально відомо, що морфологія та структура, а отже і властивості нанокомпозитів істотно залежить від умов синтезу, тому розглянемо електронно-мікроскопічні зображення, з однаковим збільшенням сумішей $SiO_2 + TiO_2$ до і після механоактивації (рис. 1). За результатами дослідження точкового хімічного складу на рисунку напівпрозорим сірим кольором зображено SiO_2, а білішим TiO_2. Як видно з рисунка звичайної суміші $0{,}8SiO_2 + 0{,}2TiO_2$ наночастинки оксидів розподіляються по всьому об'єму без утворення якоїсь певної структури. В той же час, в механоактивованій суміші спостерігається утворення агломератів SiO_2 з явно вираженою структурою, які в об'ємі та на поверхні, яких знаходяться частинки оксиду титану. Така зміна морфології та структури нанокомпозиту, в результаті механоактивації суміші, може бути наслідком виникнення міжатомної взаємодії між наночастинками оксиду кремнію та оксиду титану. Порівнюючи електронно-мікроскопічні зображення суміші з вмістом TiO_2 40 %, 60 % та 90 % до

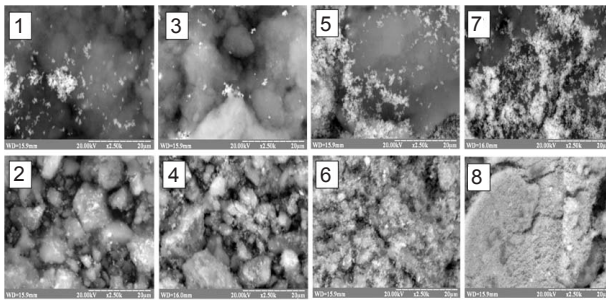


Рис. 1. СЕМ зображення нанокомпозитів, з різним масовим співвідношенням компонент до (1, 3, 5, 7) та після (2, 4, 6, 8) механоактивації, при збільшені в ×2500 раз. (1, 2) — $0{,}8SiO_2 + 0{,}2TiO_2$; (3, 4) — $0{,}6SiO_2 + 0{,}4TiO_2$; (5, 6) — $0{,}4SiO_2 + 0{,}6TiO_2$; (7, 8) — $0{,}1SiO_2 + 0{,}9TiO_2$

та після механоактивації (рис. 1) видно, що тенденція утворення агломератів зберігається але з більшим вмістом частинок оксиду титану в цих агломератах. Проте при порівнянні зображень сумішей до та після механоактиваційного синтезу при збільшенні в ×500 раз (рис. 2) видно, що морфологія та структура в механоактивованих сумішах з вмістом оксиду титану 60 та 90 % дещо відрізняється від морфології і структури механоактивованих сумішей з вмістом оксиду титану 40 та 20 %. Це може свідчити про зміну характеру об'єднання між частинками агломерату і взаємодії між ними.

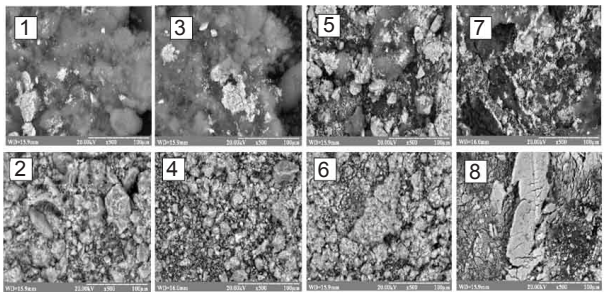


Рис. 2. СЕМ зображення нанокомпозитів, з різним масовим співвідношенням компонент до (1, 3, 5, 7) та після (2, 4, 6, 8) механоактивації, при збільшені в ×500 раз. (1, 2) — $0{,}8SiO_2 + 0{,}2TiO_2$; (3, 4) — $0{,}6SiO_2 + 0{,}4TiO_2$; (5, 6) — $0{,}4SiO_2 + 0{,}6TiO_2$; (7, 8) — $0{,}1SiO_2 + 0{,}9TiO_2$

Оскільки об'єднання наночастинок SiO_2 та TiO_2 внаслідок механоактивації свідчить про виникнення між ними взаємодії, то слід з'ясувати її характер. При механоактивації може виникати звичайне механічне або адгезійне зчеплення. Однак при високих локальних тисках і температурах можливе дифузійне проникнення атомів чи молекулярних фрагментів SiO_2 і TiO_2 в контактуючі наночастинки, та безпосереднє перекриття орбіталей між поверхневими іонами наночастинок SiO_2 і TiO_2, що повинно привести до енергетичного перерозподілу валентних O*p*-, Ti*sd*- та Si*sd*-електронів, який найефективніше відображається, рентгенівськими O*kα*-, Ti*Lα*- та Si*Lα*-емісійними спектрами.

Аналіз енергетичного розподілу валентних електронів TiO_2 проведений в роботах [28], [29] показав, що у високоенергетична підсмуга O*Kα* відображає негібридизовані, не зв'язуючі електронні O*p*-стани, які заселені електронами, перенесеними від

титану, а завдяки їх кулонівській взаємодії з катіонами, забезпечується іонна складова Ti-O-зв'язків. У низько енергетичній вітці зосереджені заселені Ti*sd* + O*p*-гібридні стани, які забезпечують ковалентну складову хімічного зв'язку. Порівнюючи отримані в роботі [29] повні щільності станів рутилу та анатазу видно, що ширина валентної зони у обох фазах є однаковою, проте, валентна зона анатазу знаходиться на 0,4 еВ вище по енергії ніж валентна зона рутилу. Аналіз енергетичного розподілу валентних електронів SiO_2 був проведений в роботах [30], [31] показав, що нижня підсмуга відповідає ковалентно зв'язуючим станам SiO_2, а високоенергетична смуга O*K*α описує не зв'язуючі електронні стани заселені перенесеними від кремнію на кисень електронами.

Оскільки форма і ширина O*K*α-смуг емісії сумішей SiO_2/TiO_2 є результатом суперпозиції таких смуг, отриманих від компонентів, то необхідно з'ясувати, як змінюється O*K*α-спектр в залежності від складу звичайних сумішей. Тому на (рис. 3) суміщено O*K*α-

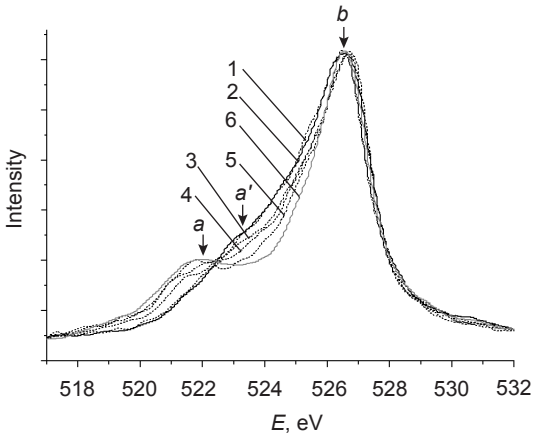


Рис. 3. Порівняння O*K*α-смуг сумішей в залежності від масового співвідношення прекурсорів: 1 — TiO_2, 2 — $10SiO_2 + 90TiO_2$, 3 — $60TiO_2 + 40SiO_2$, 4 — $40TiO_2 + 60SiO_2$, 5 — $20TiO_2 + 80SiO_2$, 6 — SiO_2

спектрів усіх сумішей. При аналізі O*K*α-смуг сумішей x-$SiO_2 + y$-TiO_2 з різним масовим складом, спостерігалося поступове розширення O*K*α-смуги з слабо вираженим піком «*a'*» характерної для TiO_2 за рахунок низько енергетичного зміщення довгохвильового контуру підсмуги «*a*», із зростаючим розділенням до добре вираженого максимуму в низько енергетичній області, який характерний для O*K*α-смуги SiO_2 (рис. 4). Ще при

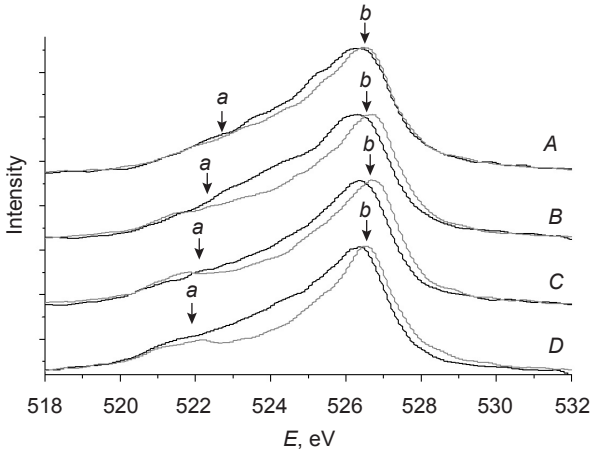


Рис. 4. Порівняння контурів O*K*α-смуг сумішей: *A* — $0,1SiO_2 + 0,9TiO_2$, *B* — $0,4SiO_2 + 0,6TiO_2$, *C* — $0,6SiO_2 + 0,4TiO_2$, *D* — $0,8SiO_2 + 0,2TiO_2$, сіра лінія O*K*α-смуга суміші, чорна O*K*α-смуга механоактивованої суміші

вмісті діоксиду кремнію в суміші 60 % O*K*α-смуга залишається досить близькою до O*K*α-смуги чистого TiO_2. При цьому збільшення вмісту SiO_2 в суміші супроводжується звуженням піку «*b*» O*K*α-смуги, завдяки зміщенню низько енергетичного контуру в області енергій (522,4–526,6) еВ в короткохвильову сторону (табл. 3).

Порівняння O*K*α-смуг (рис. 5) сумішей з різним масовим співвідношенням компонент до і після механоактивації бачимо, що низько енергетичні контури підсмуг «*a*» спектрів повністю співпадають, що свідчить про те, що на електрони в глибоких ковалентно зв'язуючих станах механоактивація не впливає. В результаті механоактивації суміші $0,9TiO_2 + 0,1\ SiO_2$ відбувається

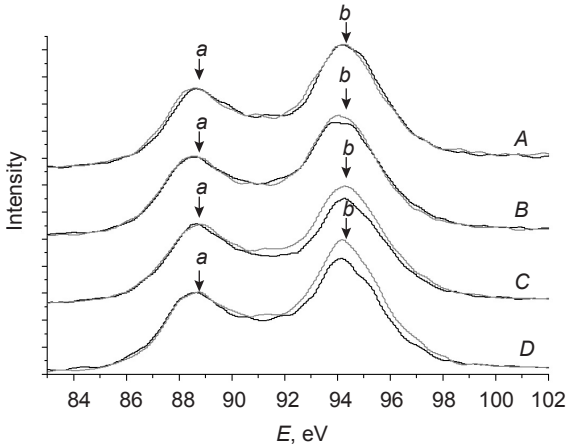


Рис. 5. Порівняння контурів Si*L*α-смуг сумішей: *A* — $0,1SiO_2 + 0,9TiO_2$, *B* — $0,4SiO_2 + 0,6TiO_2$, *C* — $0,6SiO_2 + 0,4TiO_2$, *D* — $0,8SiO_2 + 0,2TiO_2$, сіра лінія Si*L*α-смуга суміші, чорна Si*L*α-смуга механоактивованої суміші

Таблиця 3

Залежність відмінностей у зміщеннях контурів O*Kα*-смуг сумішей x-SiO_2 + y-TiO_2 та смуги чистого SiO_2 відносно O*Kα*–смуги чистого TiO_2 від складу

Склад сумішей	Δ*E* (діапазон енергій, еВ), еВ	
	Δ*E* (518,4–522,4), еВ	Δ*E* (522,4–526,6), еВ
TiO_2	0	0
$0{,}9TiO_2 + 0{,}1SiO_2$	0	0
$0{,}6TiO_2 + 0{,}4SiO_2$	0,2–0,6	0,2–0,5
$0{,}4TiO_2 + 0{,}6SiO_2$	0,2–0,9	0,2–0,6
$0{,}2TiO_2 + 0{,}8SiO_2$	0,2–1,0	0,2–1,1
SiO_2	0,2-1,1	0,2–1,6
Похибка	0,2	0,2

розширення піку «*b*» O*K*α-смуги в області енергій (522,4–526,4) еВ внаслідок зміщення низько енергетичного контуру і зростання тут нормованої на пік «*b*» інтенсивності 0,2–0,5 еВ. Збільшення вмісту оксиду кремнію в суміші до 40 % супроводжується значно більшим низько енергетичним розширенням 0,2–1,2 еВ O*K*α-смуги, в тому ж діапазоні енергій. Окрім того в результаті механоактивації в суміші з вмістом SiO_2 40 % спостерігається зміщення усього короткохвильового контуру в бік низьких енергій на 0,2–0,3 еВ. Це є наслідком перерозподілу електронів із областей енергій, що відповідають фотонам $h\nu$ = (526,6–529,0) еВ в інтервал енергій (522,4–526,4) еВ. При цьому зміщення, яке спостерігається в високоенергетичній вітці залишається не змінним при зростанні вмісту SiO_2 до 60 % та 80 % тоді, як в низько енергетичній вітці максимуму «*b*» суміші $0{,}4TiO_2 + 0{,}6SiO_2$ низько енергетичне зміщення довгохвильового контуру спадає до 0,2–0,8 еВ, а найбільшого значення досягає у O*K*α-смузі зразків з максимальним вмістом SiO_2 80 %, а саме на 1,5 еВ. Усі ці зміни O*K*α-смуги приводять до низько енергетичного зміщення цих спектрів, як цілого. Така зміна O*Kα*-смуг може бути лише результатом перерозподілу валентних електронів між іонами внаслідок виникнення певної міжатомної взаємодії між поверхневими іонами наночастинок SiO_2 та TiO_2.

Для того щоб з'ясувати природу розширення, енергетичного розподілу O*p*-станів необхідно розглянути Si*L*α- та Ti*L*α-смуги сумішей до та після механоактивації, які відповідно відображають розподіл Si*sd*- та Ti*sd*-електронів (рис. 5, 6). З цього порівняння Si*L*α-смуг видно, що довгохвильова частина смуги, яка відображає гібридні Si*sd* + O*p*-ковалентно зв'язуючим станам σ-типу в результаті механоактиваційного синтезу не міняється, тоді як інтенсивність високоенергетичного піку «*b*» цих спектрів в механоактивованих зразках нижча ніж у Si*L*α-смуг в простих сумішах, а різниця у інтенсивностях зростає із збільшенням вмісту оксиду кремнію. Окрім того у сумішах з вмістом SiO_2 60 % та 80 % спостерігається звуження усього піку «*b*» на 0,2–0,4 еВ внаслідок зниження його інтенсивності в усьому інтервалі

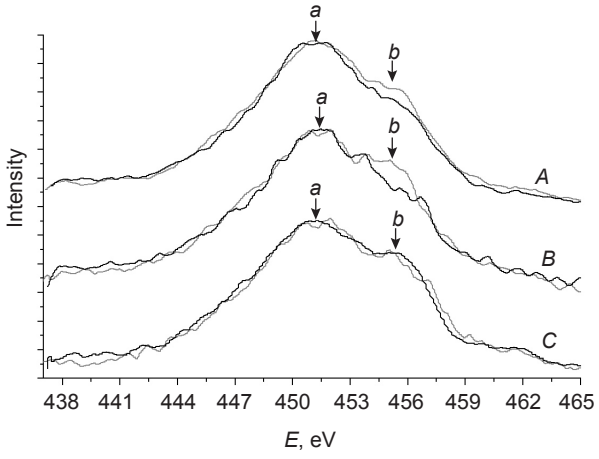


Рис. 6. Порівняння контурів Ti*L*α-смуг сумішей: *A* — $0{,}1SiO_2 + 0{,}9TiO_2$, *B* — $0{,}4SiO_2 + 0{,}6TiO_2$, *C* — $0{,}6SiO_2 + 0{,}4TiO_2$, сіра лінія — Ti*L*-смуга суміші, чорна — Ti*L*-смуга механоактивованої суміші

(91–99) еВ, в якому знаходиться уся підсмуга «*b*». Звуження підсмуги «*b*» і зниження інтенсивності при розширенні і зростанні інтенсивності в середині розподілу O*p*-станів, де зосереджені O*pπ*-рівні на перенос слабше високоенергетичних зв'язаних Si*sd*-електронів на O*p*-енергетичні рівні.

В той же час, при виникненні міжатомної взаємодії, разом з розглянутим перерозподілом Si*sd*- та O*p*-електронів, повинен змінювати також розподіл Ti*sd*-електронів, який відображається Ti*L*α-смугами порівняння яких показано на (рис. 6). Видно, що інтенсивність короткохвильової підсмуги «*b*» нормована на пік «*a*» Ti*L*α-спектру знижена найбільше в спектрі механоактивованого композиту $0{,}4SiO_2 + 0{,}6TiO_2$. При цьому низька інтенсивність Ti*L*α-смуги при наших анодних струмах 2,5 мА, завадила отримати достовірну Ti*L*α-смуги для 20 % вмісту TiO_2, а при 40 % вмісті ця смуга отримана із значною похибкою, оскільки вміст іонів Ti^{4+} у сумішах становить відповідно 5 та 10 %. Тому вказані зміни інтенсивності підсмуги «*b*» Ti*L*α-смуги, очевидно теж зумовлені перенесенням слабо зв'язаних Ti*sd*-електронів на O*p*-енергетичні рівні в процесі виникнення міжатомної взаємодії в процесі механоактивації. Таким чином проведений аналіз порівняння досліджених спектрів до і після механоактивації, показав, що внаслідок виникнення високих локальних тисків і температур при контакті наночастинок з великою кривизною та гостротою елементів поверхні наночастинок, між поверхневими іонами виникають хімічні зв'язки. Розширення O*K*α-смуг та підвищення інтенсивності в області енергій, яка відображає O*pπ*-стани свідчить про розширення тут енергетичних рівнів кисню, які заповнюються перенесеними від кремнію і титану електронами. Дійсно при високих локальних тисках та температурах відбувається перекриття O*p*-орбіталей і O*pπ*-рівні додатково розщеплюються та заповнюються електронами з вищих енергетичних рівнів. Оскільки переходи між *p*-станами заборонені правилами відбору, то розщеплені рівні заповнюються електронами кремнію і титану. Крім того утворенню хімічних зв'язків між поверхневими іонами наночастинок очевидно сприяє відмінність у хімічних потенціалах між оксидом титану і оксидом кремнію, так як механоактивація нанооксиду TiO_2 не спричинила змін O*K*α-спектру (рис. 7).

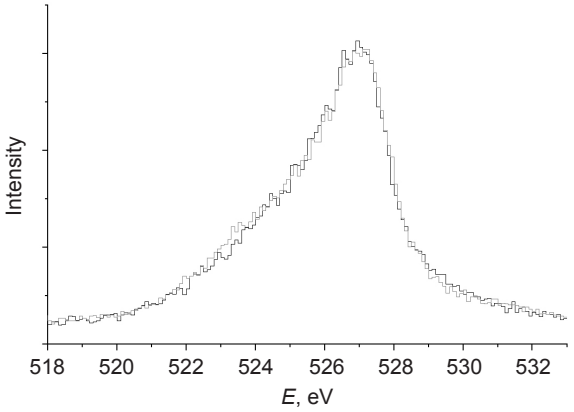


Рис. 7. Порівняння O*K*α-спектрів отриманих від чистого та механоактивованого TiO_2

ВИСНОВКИ

Розширення O*K*α-смуг та підвищення інтенсивності в області енергій, яка відображає O*pπ*-стани свідчить про розширення тут енергетичних рівнів кисню, які заповнюються перенесеними від кремнію і титану електронами. Дійсно при високих локальних тисках та температурах відбувається перекриття O*p*-орбіталей і O*pπ*-рівні додатково розщеплюються та заповнюються електронами з вищих енергетичних рівнів.

Високі локальні тиски та температури, які супроводжують процес механоактиваційного синтезу, сприяють утворенню міжатомних зв'язків між наночастинками SiO_2 та TiO_2, результатом чого є зміна морфології та структури нанокомпозитів, а саме утворення агломератів.

Сприятливою умовою до утворення хімічних зв'язків між поверхневими іонами наночастинок очевидно є відмінність у хімічних потенціалах між оксидом титану і оксидом кремнію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature (London). — 1972. — Vol. 238. — P. 37−38.
2. Comini E. Solid State Gas Sensing // Springer Science. — 2009. — 280 p.
3. Yones F. H. Teeth and bones: applications of

surface science to dental materials and related biomaterials // Sur. Sci. Rep. — 2001. — Vol. 42. — P. 75−205.

4. Челядин В. Л., Коваленко О. С., Коцюбинський В. О., Миронюк І. Ф., Ільїн В. Г. Інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид титану // Фізика і хімія твердого тіла — 2010. — Т. 11, № 4. — С. 868–875.
5. Satterfield C. N., Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice // 2-nd ed., McGraw-Hill. — New York, 1991.
6. Chaemchuen S., Limsangkass W., Netiworaraksa B., Phatanasri S., Sae-Ma N., Suriye K. Novel catalyst of mixed SiO_2-TiO_2 supported tungsten for metathesis of ethene and 2-butene // Bulgarian Chemical Communications. — 2012. — Vol. 44, No. 1. — P. 87–91.
7. Oi-Uchisawa J., Wang S., Nanba T., Ohi A., Obuchi A. Improvement of Pt catalyst for soot oxidation using mixed oxide as a support // Appl. Catal. B: Environmental. — 2003 — Vol. 44. — P. 207–215.
8. Grzechowiak J. R., Szyszka I., Masalska A. Effect of TiO_2 content and method of titania-silica preparation on the nature of oxidic nickel phases and their activity in aromatic hydrogenation // Catalysis Today. — 2008. — Vol. 137, Issues 2–4. — P. 433–438.
9. Huili Tang, Chih Hao Yu, William Oduoro, Heyong He, and Shik Chi Tsang Engineering of a Monodisperse Core-Shell Magnetic Ti-O-Si Oxidation Nanocatalyst // Langmuir. — 2008. — Vol. 24 (5). — P. 1587–1590.
10. Kim S. K., Chang H., ChoK., Kil D. S., Cho S. W., Jang H. D., Choi J. W., Choi J. Enchanced photocatalytic property of nanoporous TiO_2/SiO_2 micro-particles prepared by aerosol assisted co-assembly of nanoparticles // Materials Letters. — 2011. — Vol. 65. — P. 3330–3332.
11. Natee Rungjaroentawon, Surakerk Onsuratoom, Sumaeth Chavadej Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled TiO_2-SiO_2 mixed oxide photocatalysts International Journal of Hydrogen Energy. — 2012. — Vol. 37, Issue 15. — P. 11061–11071.
12. Xingtao Gao, Israel E Wachs Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties Catalysis Today. — 1999. — Vol. 51, Issue 2. — P. 233–254.
13. Лазерна модифікація сполук інтеркалювання $Li_xTiS_2F_y$ / Б. К. Остафійчук, І. І. Григорчак, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь, О. В. Морушко, А. М. Гамарник // Металофізика і новітні технології. — 2010. — Т. 32, № 6. — С. 749–756.
14. Спектри катодолюмінесценції термічно модифікованого TiO_2 / О. В. Морушко, І. М. Будзуляк, М. Я. Сегін, Б. К. Осгафійчук, Р. В. Ільницький, Л. С. Яблонь, О. Р. Кисляк // Фізична інженерія поверхні. — 2012. — Т. 10, № 2. — С. 207–210.
15. Термодинаміка та кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення в термічно та лазерно модифікованому нанодисперсному TiO_2 / О. В. Морушко, М. Я. Сегін, Л. С. Яблонь, І. М. Будзуляк, О. Р. Кисляк // Фізика і хімія твердого тіла. — 2012. — Т. 13, № 2. — С. 521–527.
16. Термогравіметричні дослідження композитів TiS_2<C> / О. В. Морушко, І. М. Будзуляк, Б. І. Рачій, Л. С. Яблонь, О. М. Хемій // Фізика і хімія твердого тіла. — 2012. — Т. 13, № 3. — С. 631–635.
17. Интеркалатные наноструктуры конфигурации неорганический полупроводник/липофильный анионный рецептор / И. И. Григорчак, Б. К. Остафийчук, Ф. О. Иващишин, В. И. Кушнир, И. И. Будзуляк, О. В. Морушко, Л. С. Яблонь // Металлофизика и новейшие технологи. — 2012. — Т. 34, № 8. — С. 1067–1079.
18. Термічна модифікація TiO_2: вплив на структуру та параметри інтеркаляційного струмоутворення / О. В. Морушко, М. Я. Сегін, І. М. Будзуляк, І. А. Климишин, Р. В. Ільницький, Л. С. Яблонь, Т. Л. Потапенко // Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника. Серія: «Хімія». — 2012. — Вип. XVI. — С. 102–106.
19. Thermodynamic parameters of the intercalation reaction in thermal and laser modified nanodispersed anatase / M. Sehin, I. Budzulyak, O. Morushko, L. Yablon // Journal of Materials Science and Engineering B. — 2013. — Vol. 3, No. 4. — P. 244–246.
20. Електрохімічні властивості композиту лазерно опромінений TiS_2 / нано- пористий вуглець / О. В. Морушко, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь, В. О. Коцюбинський, М. М. Кузишин, Б. К. Остафійчук, Б. І. Рачій,

О. М. Хемій, Б. І. Яворський // Фізика і хімія твердого тіла. — 2013. — Т. 14, № 3. — С. 630–636.

21. Процеси накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих на основі лазерно-опроміненого композиту TiO_2/C / І. М. Будзуляк, Р. В. Ільницький, О. В. Морушко, Б. І. Рачій, О. М. Хемій, Л. О. Шийко, Л. С. Яблонь // Журнал нано- та електронної фізики. — 2014. — Т. 6, № 4. — С. 04045-1–04045-4.
22. Gun'ko V. M., Zarko V. I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // Advances in Colloid and Interface Science. — 2001. — Vol. 91. — P. 1–112.
23. Yan Yu, Jian Wang, Parr J. F. Preparation and properties of TiO_2 / fumed silica composite photocatalytic materials // Procedia Engineering. — 2012. — Vol. 27. — P. 448–456.
24. Pabon E., Retuert J., Quijada R., Zarate A. TiO_2-SiO_2 mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method // Microporous and Mesoporous Materials. — 2004. — Vol. 67. — P. 195–203.
25. Garbassi F., Balducci L. Preparation and characterization of spherical TiO_2-SiO_2 particles // Microporous and Mesoporous Materials. — 2001. — Vol. 47. — P. 51–59.
26. Gun'ko V. M., Ilkiv V. Ya., Zaulychnyy Ya. V., Zarko V. I., Pakhlov E. M., Karpetz M. V. Structural features of fumed silica and alumina alone, blend powders and fumed binary systems // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2014. — Vol. 403. — P. 30–37.
27. Зауличний Я. В., Фоя О. О., Гунько В. М., Зарко В. І., Миронюк І. Ф., Гергель Т. В., Челядин В. Л. Вплив розміру наночастинок пірогенного кремнезему на енергетичний стан валентних електронів // Фізіка і хімія твердого тіла. — 2008. — Т. 9, № 4 — С. 767–773.
28. Зауличний Я. В., Фоя О. О., Бекенев В. Л., Зарко В. І., Гунько В. М., Карпець М. В. Кристало-структурна залежність розмірного енергетичного перерозподілу валентних електронів у нанопорошках діоксидів титану // Фізика твердого тіла. — 2009. — Розділ І. — 18 с.
29. David O. Scanlon, Charles W. Dunnill, John Buckeridge at all. Band alignment of rutile and anatase TiO_2 // Nature Materials. — 2013. — Vol. 12. — 125 p.
30. Donatti D. A., Ibanez Ruiz A., Vollet D. R. Structural study of composites of aerosil fumed silica and tetraethoxysilane-derived sonogels // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2005. — Vol. 351. — P. 226–1231.
31. Gilbert B., Frazer B. H., Naab F., Fournelle J., Valley J. W., and De Stasio G. *X*-ray absorption spectroscopy of silicates for in situ, submicrometer mineral identification // American Mineralogist. — 2003. — Vol. 88.— P. 763–769.

LITERATURA

1. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature (London). — 1972. — Vol. 238. — P. 37−38.
2. Comini E. Solid State Gas Sensing // Springer Science. — 2009. — 280 p.
3. Yones F. H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials // Sur. Sci. Rep. — 2001. — Vol. 42. — P. 75−205.
4. Chelyadin V. L., Kovalenko O. S., Kocyubins'kij V. O., Mironyuk I. F., Il'ïn V. G. Interkalyaciya ioniv litiyu v mezoporistij dioksid titanu // Fizika i himiya tverdogo tila — 2010. — Vol. 11, No. 4. — P. 868–875.
5. Satterfield C. N., Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice // 2-nd ed., McGraw-Hill. — New York, 1991.
6. Chaemchuen S., Limsangkass W., Netiworaraksa B., Phatanasri S., Sae-Ma N., Suriye K. Novel catalyst of mixed SiO_2-TiO_2 supported tungsten for metathesis of ethene and 2-butene // Bulgarian Chemical Communications. — 2012. — Vol. 44, No. 1. — P. 87–91.
7. Oi-Uchisawa J., Wang S., Nanba T., Ohi A., Obuchi A. Improvement of Pt catalyst for soot oxidation using mixed oxide as a support // Appl. Catal. B: Environmental. — 2003 — Vol. 44. — P. 207–215.
8. Grzechowiak J. R., Szyszka I., Masalska A. Effect of TiO_2 content and method of titaniasilica preparation on the nature of oxidic nickel phases and their activity in aromatic hydrogenation // Catalysis Today. — 2008. — Vol. 137, Issues 2–4. — P. 433–438.
9. Huili Tang, Chih Hao Yu, William Oduoro, Heyong He, and Shik Chi Tsang Engineering

of a Monodisperse Core-Shell Magnetic Ti-O-Si Oxidation Nanocatalyst // Langmuir. — 2008. — Vol. 24 (5). — P. 1587–1590.

10. Kim S. K., Chang H., Cho K., Kil D. S., Cho S. W., Jang H. D., Choi J. W., Choi J. Enchanced photocatalytic property of nanoporous TiO_2/SiO_2 micro-particles prepared by aerosol assisted co-assembly of nanoparticles // Materials Letters. — 2011. — Vol. 65. — P. 3330–3332.
11. Natee Rungjaroentawon, Surakerk Onsuratoom, Sumaeth Chavadej Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled TiO_2-SiO_2 mixed oxide photocatalysts International Journal of Hydrogen Energy. — 2012. — Vol. 37, Issue 15. — P. 11061–11071.
12. Xingtao Gao, Israel E Wachs Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties Catalysis Today. — 1999. — Vol. 51, Issue 2. — P. 233–254.
13. Lazerna modifikaciya spoluk interkalyuvannya $Li_xTiS_2F_y$ / B. K. Ostafijchuk, I. I. Grigorchak, I. M. Budzulyak, L. S. Yablon', O. V. Morushko, A. M. Gamarnik // Metalofizika i novitni tehnologiï. — 2010. — Vol. 32, No. 6. — P. 749–756.
14. Spektri katodolyuminescenciï termichno modifikovanogo TiO_2 / O. V. Morushko, I. M. Budzulyak, M. Ya. Segin, B. K. Osgafijchuk, R. V. Il'nic'kij, L. S. Yablon', O. R. Kislyak // Fizichna inzheneriya poverhni. — 2012. — Vol. 10, No. 2. — P. 207–210.
15. Termodinamika ta kinetika procesiv interkalyacijnogo strumoutvorennya v termichno ta lazerno modifikovanomu nanodispersnomu TiO_2 / O. V. Morushko, M. Ya. Segin, L. S. Yablon', I. M. Budzulyak, O. R. Kislyak // Fizika i himiya tverdogo tila. — 2012. — Vol. 13, No. 2. — P. 521–527.
16. Termogravimetrichni doslidzhennya kompozitiv TiS_2<C> / O. V. Morushko, I. M. Budzulyak, B. I. Rachij, L. S. Yablon', O. M. Hemij // Fizika i himiya tverdogo tila. — 2012. — Vol. 13, No. 3. — P. 631–635.
17. Interkalatnye nanostruktury konfiguracii neorganicheskij poluprovodnik / lipofil'nyj anionnyj receptor / I. I. Grigorchak, B. K. Ostafijchuk, F. O. Ivaschishin, V. I. Kushnir, I. I. Budzulyak, O. V. Morushko, L. S. Yablon' // Metallofizika i novejshie tehnologi. — 2012. — Vol. 34, No. 8. — P. 1067–1079.
18. Termichna modifikaciya TiO_2: vpliv na strukturu ta parametri interkalyacijnogo strumoutvorennya / O. V. Morushko, M. Ya. Segin, I. M. Budzulyak, I. A. Klimishin, R. V. Il'nic'kij, L. S. Yablon', T. L. Potapenko // Visnik Prikarpats'kogo nacional'nogo universitetu im. V. Stefanika. Seriya: «Himiya». — 2012. — Vip. XVI. — P. 102–106.
19. Thermodynamic parameters of the intercalation reaction in thermal and laser modified nanodispersed anatase / M. Sehin, I. Budzulyak, O. Morushko, L. Yablon // Journal of Materials Science and Engineering B. — 2013. — Vol. 3, No. 4. — P. 244–246.
20. Elektrohimichni vlastivosti kompozitu lazerno oprominenij TiS_2 / nano- poristij vuglec' / O. V. Morushko, I. M. Budzulyak, L. S. Yablon', V. O. Kocyubins'kij, M. M. Kuzishin, B. K. Ostafijchuk, B. I. Rachij, O. M. Hemij, B. I. Yavors'kij // Fizika i himiya tverdogo tila. — 2013. — Vol. 14, No. 3. — P. 630–636.
21. Procesi nakopichennya zaryadu v elektrohimichnih sistemah, sformovanih na osnovi lazerno-oprominenogo kompozitu TiO_2/S / I. M. Budzulyak, R. V. Il'nic'kij, O. V. Morushko, B. I. Rachij, O. M. Hemij, L. O. Shijko, L. S. Yablon' // Zhurnal nano- ta elektronnoï fiziki. — 2014. — Vol. 6, No. 4. — P. 04045-1–04045-4.
22. Gun'ko V. M., Zarko V. I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // Advances in Colloid and Interface Science. — 2001. — Vol. 91, — P. 1–112.
23. Yan Yu, Jian Wang, Parr J. F. Preparation and properties of TiO_2 / fumed silica composite photocatalytic materials // Procedia Engineering. — 2012. — Vol. 27. — P. 448–456.
24. Pabon E., Retuert J., Quijada R., Zarate A. TiO_2-SiO_2 mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method // Microporous and Mesoporous Materials. — 2004. — Vol. 67. — P. 195–203.
25. Garbassi F., Balducci L. Preparation and characterization of spherical TiO_2-SiO_2 particles // Microporous and Mesoporous Materials. — 2001. — Vol. 47. — P. 51–59.
26. Gun'ko V. M., Ilkiv V. Ya., Zaulychnyy Ya. V., Zarko V. I., Pakhlov E. M., Karpetz M. V.

Structural features of fumed silica and alumina alone, blend powders and fumed binary systems // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2014. — Vol. 403. — P. 30–37.

27. Zaulichnij Ya. V., Foya O. O., Gun'ko V. M., Zarko V. I., Mironyuk I. F., Gergel' T. V., Chelyadin V. L. Vpliv rozmiru nanochastinok pirogennogo kremnezemu na energetichnij stan valentnih elektroniv // Fizka i himiya tverdogo tila. — 2008. — Vol. 9, No. 4 — P. 767–773.
28. Zaulichnij Ya. V., Foya O. O., Bekenev V. L., Zarko V. I., Gun'ko V. M., Karpec' M. V. Kristalo-strukturna zalezhnist' rozmirnogo energetichnogo pererozpodilu valentnih elektroniv u nanoporoshkah dioksidiv titanu // Fizika tverdogo tila. — 2009. — Rozdil I. — 18 c.
29. David O. Scanlon, Charles W. Dunnill, John Buckeridge at all. Band alignment of rutile and anatase TiO_2 // Nature Materials. — 2013. — Vol. 12. — 125 p.
30. Donatti D. A., Ibanez Ruiz A., Vollet D. R. Structural study of composites of aerosil fumed silica and tetraethoxysilane-derived sonogels // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2005. — Vol. 351. — P. 226–1231.
31. Gilbert B., Frazer B. H., Naab F., Fournelle J., Valley J. W., and De Stasio G. *X*-ray absorption spectroscopy of silicates for in situ, submicrometer mineral identification// American Mineralogist. — 2003. — Vol. 88.— P. 763–769.

УДК: 538.975

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В СЛОИСТОЙ ПЛЁНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Ag-Ge

А. А. Миненков, С. И. Богатыренко, А. П. Крышталь

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина, Харьков,

Поступила в редакцию 30.09.2015

В данной работе приводятся результаты систематического экспериментального исследования размерной зависимости эвтектической температуры в бинарной плёночной системе Ag-Ge. Плёночная система формировалась путём последовательной конденсации компонентов в высоком вакууме при комнатной температуре. Эвтектическая температура T_E как функция толщины плёнки серебра была определена при помощи in situ и ex situ ПЭМ методов. Обнаружено существенное понижение T_E при уменьшении характерного размера системы. Показано, что образование жидкой фазы в системе происходит лишь при толщинах плёнки серебра больше ≈1,2 нм, при этом минимальная температура, при которой происходит образование зародыша жидкой фазы, составила ≈200 °С.

Ключевые слова: эвтектическая температура, размерный эффект, in situ ПЭМ, система Ag-Ge, тонкие плёнки.

РОЗМІРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕВТЕКТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ У ШАРУВАТІЙ ПЛІВКОВІЙ СИСТЕМІ Ag-Ge

О. О. Мінєнков, С. І. Богатиренко, О. П. Кришталь

У даній роботі наводяться результати систематичного експериментального дослідження розмірної залежності евтектичною температури в бінарній плівковою системі Ag-Ge. Плівкова система формувалася шляхом послідовної конденсації компонентів у високому вакуумі при кімнатній температурі. Евтектична температура T_E як функція товщини плівки срібла була визначена за допомогою in situ та ex situ ПЕМ методів. Виявлено значне зниження T_E при зменшенні характерного розміру системи. Показано, що утворення рідкої фази в системі відбувається лише при товщинах плівки срібла більших за ≈1,2 нм, при цьому мінімальна температура, необхідна для утворення зародка рідкої фази склала ≈200 °С.

Ключові слова: евтектична температура, розмірний ефект, in situ ПЕМ, система Ag-Ge, тонкі плівки.

EFFECT OF SIZE ON EUTECTIC TEMPERATURE LOWERING IN Ag-Ge LAYERED FILMS

A. A. Minenkov, S. I. Bogatyrenko, A. P. Kryshtal

We report the results of the systematic experimental investigation of the eutectic temperature size dependence for Ag-Ge binary system. The Ag-Ge layered films have been produced by sequential deposition of components in vacuum at room temperature. The eutectic temperature T_E as a function of Ag film thickness has been measured in a wide range of film thicknesses with use of in situ and ex situ TEM techniques. The significant lowering of T_E with the film thickness reduction was registered. In particular, the lowest thickness of the Ag film required for the liquid phase formation at the metal-semiconductor interface was estimated to be ≈1.2 nm, while the onset temperature of this process was found to be ≈200 °C.

Keywords: eutectic temperature, size effect, in situ TEM, the Ag-Ge binary system, thin films.

ВВЕДЕНИЕ

Эвтектические бинарные сплавы имеют большое значение для ряда современных технологий. Естественно, что для успешного применения таких систем необходимо иметь представление о степени взаимодействия их компонентов, которое принято описывать фазовой диаграммой состояния. Это приобретает решающее значение при использовании наноразмерных структурных элементов, так как уменьшением размера компонентов приводит к значительному изменению физических свойств многокомпонентных систем, включая условия их фазового равновесия [1–3].

© Миненков А. А., Богатыренко С. И., Крышталь А. П., 2015

Теоретические расчеты и экспериментальные данные указывают на смещение границ фазовых диаграмм в область более низких температур при уменьшении размера одного или обоих компонентов системы. В частности, наблюдается понижение эвтектической и перитектической температуры [4–7], сдвиг линий ликвидуса и солидуса [6, 8, 9], а также увеличение взаимной растворимости [10–12]. Малый объем компонентов в наноразмерных системах приводит к ограничению зарождения и роста новых фаз, следовательно, фазовая диаграмма может претерпевать еще более значительные изменения [3].

К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные достаточно ограничены и не позволяют проследить эволюцию фазовой диаграммы в широком диапазоне характерных размеров и, в особенности, при толщинах менее 20 нм. Это является актуальной задачей, так как наши недавние исследования показали, что плавление при эвтектической температуре в бинарных системах Sn-Bi и Au-Ge ниже определенного характерного размера не происходит [13, 14]. Так, в системе Sn-Bi жидкая фаза не образовывалась при толщинах висмута или олова менее 2 нм, а в системе Au-Ge, где плёнка золота пребывала в контакте с толстой плёнкой германия — при массовых толщинах пленки Au менее 0,2–0,3 нм. Таким образом, целью настоящей работы является дальнейшее систематическое экспериментальное исследование влияния размерного фактора на закономерности эвтектического плавления в бинарных системах.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования была выбрана слоистая плёночная система Ag-Ge. Компоненты данной бинарной системы в массивном состоянии образуют фазовую диаграмму эвтектического типа, при этом эвтектический состав формируется в системе при 24,5 ат. % германия и температуре 651 °C. Твердофазная растворимость германия в серебре (X_α) при эвтектической температуре достигает 9,6 ат. %, в то время как при комнатной температуре она не превышает 0,1 ат. %. Растворимость серебра в твёрдом германии незначительна [15].

Слоистые пленки Ag-Ge является удобным модельным объектом для исследования фазовых превращений в бинарных наносистемах, и их использование имеет ряд преимуществ. Во-первых, плёнка германия является сплошной уже при толщинах в несколько монослоёв, что обеспечивает атомарный контакт с плёнкой серебра. Во-вторых, атомные номера Ge и Ag существенно отличаются, что обеспечивает значительный фазовый контраст. Кроме того, стоит заметить, что Ge при комнатной температуре конденсируется в аморфную фазу и сохраняет её при последующем отжиге вплоть до ≈500 °C [16]. В целом, слоистые плёнки являются крайне удобным объектом для исследования влияния размерного фактора на физические характеристики системы, так как позволяют, варьируя толщину слоёв компонентов, управлять характерным размером и составом образцов в широком диапазоне.

Для определения эвтектической температуры в слоистых плёночных системах Ag-Ge мы использовали два экспериментальных подхода. Первый метод основан на исследовании кристаллической структуры плёнок при нагреве непосредственно в электронном микроскопе. Второй —на определении точки плавления образца по резкому изменению его морфологии. В обоих случаях слоистые пленки формировались при комнатной температуре путем последовательного термического испарения компонентов из независимых источников при давлении $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Массовые толщины компонентов системы определялись при помощи пьезоэлектрического кварцевого датчика. В качестве подложки использовались свежесколотые монокристаллы KCl. Перед осаждением плёнки подложка дегазировалась при 200–250 °C в течение 2 часов.

Для экспериментов по определению эвтектической температуры, выполненных согласно первому методу, указанному выше, формировались трёхслойные плёночные образцы Ge/Ag/Ge с толщинами плёнок серебра и германия, варьируемыми в диапазоне от 1 до 50 нм и от 5 до 75 нм соответственно. Использование трёхслойных плёночных систем позволило предотвратить

разбиение плёнки серебра при образовании в системе жидкой фазы и, тем самым, сохранить её массовую толщину (характерный размер системы) практически неизменной. Выбор толщин плёнок германия был обусловлен двумя факторами. Прежде всего — необходимостью сохранения целостности и механической стабильности образцов во всём диапазоне исследуемых температур. С другой стороны — толстая плёнка германия снижает интенсивность дифракционных линий серебра, что делает невозможным надёжную регистрацию точки плавления в системе. Для последующего ПЭМ исследования полученные образцы отделялись от подложки путём растворения соли в дистиллированной воде и вылавливались на Ni электронно-микроскопические сеточки. Структура пленок отслеживалась в ходе in situ ПЭМ нагрева до температуры ≈650 °C, при этом регистрировалась непрерывная последовательность микродифракционных картин. Типичная скорость нагрева и охлаждения составляла 0,5 $K \cdot c^{-1}$. Точность определения температуры составляла ±2 % во всем исследуемом диапазоне температур.

В основе второго подхода лежит морфологический критерий, хорошо зарекомендовавший себя как метод определения эвтектической температуры [7, 14]. Он предполагает отслеживание резкого изменения морфологии пленки, происходящего при плавлении. Методология исследования состояла из двух этапов: (I) нагрев до эвтектической температуры плёнок с толщиной, непрерывно меняющейся вдоль подложки; (II) нагрев плёнки постоянной толщины на подложке с градиентом температуры. Такой комплексный подход позволил установить как толщину плёнки, которая плавится при определённой температуре (I), так и температуру плавления плёнки определённой толщины (II). Таким образом, были подготовлены две серии образцов. Для этого монокристаллы KCl, используемые в качестве подложки, предварительно покрывались слоем аморфного углерода. Данный слой предотвращал взаимодействие между исследуемой системой и подложкой во время последующего цикла нагрева-охлаждения. После охлаждения до комнатной температуры образцы Ag/Ge/C отделялись от подложки путем растворения соли в дистиллированной воде и помещались на электронно-микроскопические сеточки для дальнейшего ПЭМ исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифракционные картины плёночной системы Ge/Ag/Ge с толщинами слоёв по 25 нм каждый при разных температурах. На дифрактограмме образца, находящегося при комнатной температуре, отчётливо видно кольцо (111) серебра, а также диффузные гало, соответствующие аморфному германию (рис. 1*а*). При нагреве, дифракционная картина остаётся неизменной вплоть до температуры 250 °C, когда в системе, наряду с гало, начинают выявляться пики кристаллического германия (см. рис. 1*б*). В тоже время, интенсивность дифракционных пиков серебра уменьшается, что отчётливо видно на зависимости, представленной на рис. 2. При дальнейшем нагреве интенсивность пиков кристаллического серебра непрерывно падает и при температуре 620 °C следы кристаллического серебра исчезают. При температуре 610 °C (рис. 1*в*) на дифрактограмме можно видеть едва различимое кольцо кристаллического серебра, в то время как на дифракционной картине, полученной при 620 °C (рис. 1*г*) кристаллическое серебро не наблюдается, а присутствует лишь диффузное гало. Таким образом, температура плавления эвтектики в системе с характерным размером 25 нм составила ≈615 °C.

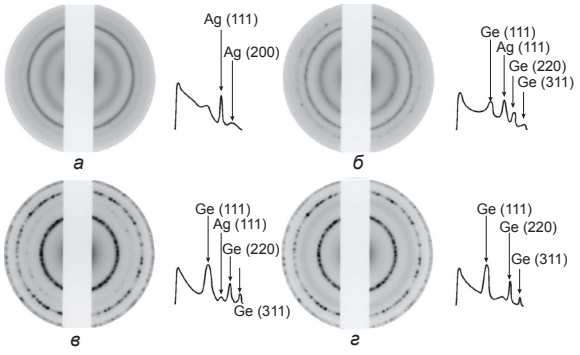


Рис. 1. Микродифракционные картины системы Ge/Ag/Ge при температуре 20 °C (*а*), 250 °C (*б*), 610 °C (*в*), 620 °C (*г*). Характерный размер системы — 25 нм

Подобным образом эвтектическая температура T_E была определена для образцов

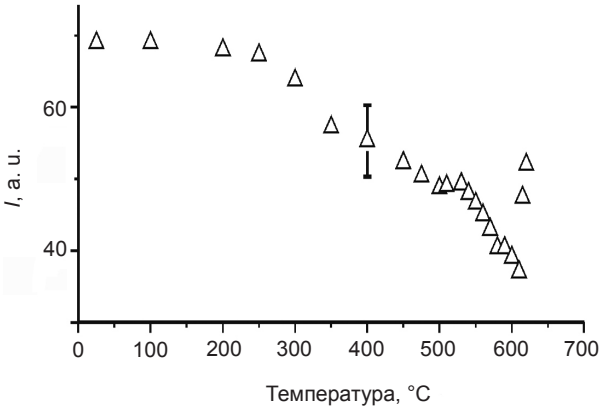


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности пика (111) Ag в образце с характерным размером 25 нм

с характерным размером от 3 до 50 нм. Результаты представлены на рис. 5 (■). К сожалению, определить T_E для более тонких образцов, в рамках этой методики, крайне затруднительно, поскольку плёночная система разрушается во время in situ нагрева. Поэтому, для дальнейших исследований использовался морфологический критерий, основное внимание при этом было уделено определению минимальных значений толщины серебра и температуры, необходимых для образования жидкой фазы.

Для определения так называемой критической толщины контактного плавления плёночная система Ag/Ge/C с толщиной плёнки германия 5 нм и плёнкой серебра переменной толщины (0,5–3,5 нм) отжигались при эвтектической температуре в течение 30 минут непосредственно после формирования. На рис. 3 приведены типичные микроскопические снимки образцов с различной толщиной плёнок серебра.

На микроснимках образцов (рис. 3*а–в*) видны сферические частицы, равномерно распределённые по площади. Эти частицы, судя по их форме, образовались в результате формирования в системе жидкой эвтектики и её последующей кристаллизации при охлаждении. Этот результат является ожидаемым, так как образование жидкой фазы всегда меняет морфологию пленок [7, 14]. Кроме того, при формировании жидкой эвтектики, в случае достаточно большого количества серебра, обнажается углеродный подслой. Это происходит потому, что частицы жидкой эвтектики не смачивают аморфный углерод, но смачивают плёнку германия. В результате частицы двигаются в сторону германия и собираются в большие островки. Следы данного движения отчётливо видны на снимках (рис. 3*а–в*). Также видно, что размер данных сферических частиц постепенно уменьшается с понижением характерного размера системы, и ниже определённой граничной толщины, которая составила ≈1,2 нм, следы движения и крупные частицы не наблюдаются (рис. 3*г*). При этом морфология плёнки претерпевает резкое изменение. Таким образом, установлено, что формирование жидкой фазы при эвтектической температуре в системе Ag-Ge происходит лишь при массовой толщине плёнки серебра больше ≈1,2 нм.

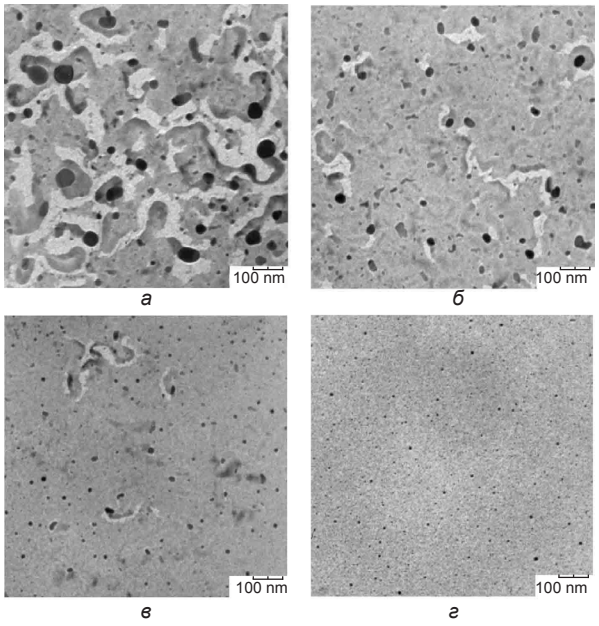


Рис. 3. Микроскопические снимки плёночной системы Ag/Ge/C отожжённой при эвтектической температуре. Толщина плёнки Ge — 5 нм, массовые толщины плёнки Ag: 3,5 нм (*а*), 2 нм (*б*), 1,5 нм (*в*), 1,2 нм (*г*)

Следует отдельно упомянуть, что наряду с резким изменением морфологии плёночной системы (рис. 3*в*, *г*) также наблюдается изменение её кристаллической структуры. Так, на дифракционной картине бинарной системы с толщиной плёнки серебра 1,5 нм выявляются не только диффузные гало от аморфного германия, но и дифракционные кольца, соответствующие кристаллическому германию (рис. 4*а*). В то время как на дифрактограммах от образцов с толщиной серебра меньше критической

присутствует только гало аморфного германия (рис. 4*б*). Этот факт однозначно указывает на то, что кристаллизация германия происходит при непосредственном участии жидкой фазы. Данное наблюдение имеет фундаментальное значение, так как свидетельствует в пользу контактного плавления, как наиболее вероятного механизма металл-индуцированной кристаллизации полупроводников [16].

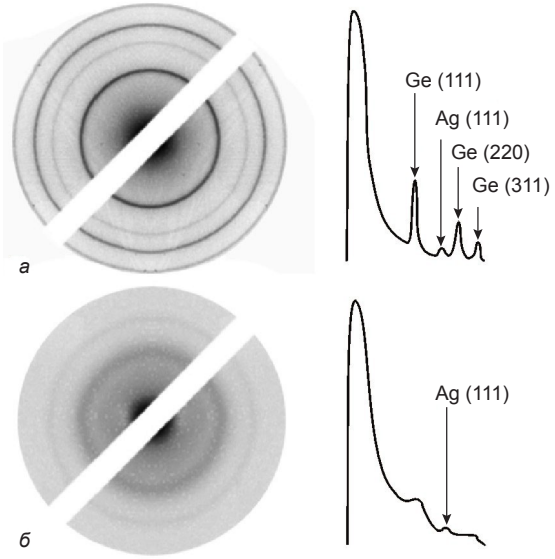


Рис. 4. Микродифрактограммы и соответствующие профили интенсивности. *а* — образец, представленный на рис. 3*в*, *б* — образец, представленный на рис. 3*г*.

Для определения минимальной температуры, необходимой для образования жидкой фазы в системе Ag-Ge и, как следствие, кристаллизации плёнки аморфного германия, формировались образцы с толщинами слоёв германия и серебра 2–3 нм и 1,5 нм соответственно. При последующем нагреве исследуемых систем, образование кристаллического германия наблюдалось только в образцах, нагретых до температур больше 200 °C. То есть, жидкая фаза в системе Ag/Ge с толщиной плёнки серебра 1,5 нм формировалась при температуре около 200 °C. При любых толщинах пленок серебра и германия ниже этой температуры контактного плавления в системе не происходило. Кроме того, если толщина серебра меньше критического значения, жидкая фаза при эвтектической температуре не формируется. Соответствующая точка (□) показана на рис. 5.

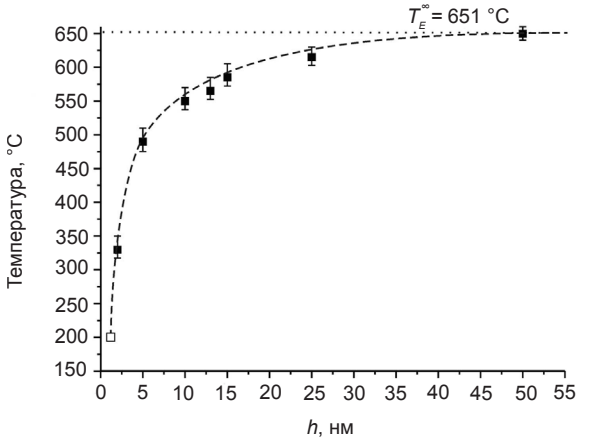


Рис. 5. Размерная зависимость эвтектической температуры T_E для плёночной системы Ag-Ge, h — массовая толщина плёнки Ag (характерный размер системы), T_E^∞ — значение эвтектической температуры, характерное для массивных образцов. ■ — результаты in situ ПЭМ исследования, □ — точка, полученная при помощи морфологического критерия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Принимая во внимание приведенные выше результаты, процесс плавления в бинарной плёночной системе Ag-Ge представляется следующим образом. При нагревании образца, при температуре около 200 °C, на границе металл-полупроводник происходит зарождение жидкой фазы, т. е. контактное плавление. Однако зародыш жидкой фазы является нестабильным в силу размерной зависимости температуры плавления эвтектики. При повышении температуры, количество жидкой фазы в системе увеличивается, и полный переход в равновесное жидкое состояние происходит при температуре, соответствующей эвтектической температуре частиц заданного размера. Очевидно, что если толщина пленки находится ниже критического значения, жидкая фаза на границе раздела не формируется. Следовательно, в свою очередь, не будет происходить и кристаллизации аморфного германия, что и наблюдалось экспериментально. Существование критической толщины контактного плавления так же было обнаружено нами ранее для систем Au/Ge и Bi/Sn [13, 14], таким образом, данный эффект, вероятно, свойственен всем эвтектическим системам.

В результате исследования, эвтектическая температура T_E в системе Ag-Ge была систематически измерена как функция массовой толщины пленки Ag, варьируемой в широком диапазоне. Было показано, что T_E

рассматриваемой системы значительно снижается с уменьшением характерного размера. Наименьшая температура, необходимая для формирования жидкой фазы на границе раздела металл-полупроводник по результатам исследования составила 200 °C, в то время как минимальная требуемая для данного процесса толщина пленки Ag была оценена как ≈1,2 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Renji Z., Li L., Ziqin W. Phase diagrams study of the formation and crystallization of Gemetal amorphous alloy films // J Mater Sci. — 1993. — Vol. 28. — P. 1705–1724.
2. Kaptay G. Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions // J Mater Sci. doi: 10.1007 / s10853-012-6772-9, 2012.
3. Shirinyan A. S., Gusak A. M., Wautelet M. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems // Acta Materialia. — 2005. — Vol. 53. — P. 5025–5032.
4. Palatnik L. S., Boiko B. T. On the state diagram of aluminum-copper alloys in thin films // Phys. Met. Metallogr. — 1961. — Vol. 11. — P. 119–122.
5. Gladkikh N. T., Chizhik S. P., Larin V. I., Grigor'eva L. K., Sukhov V. N. Phase diagrams of binary alloys in condensed films // Soviet Phys. Dokl. — 1988. — Vol. 33. — P. 362–364.
6. Jesser W. A., Shiflet G. J., Allen G. L., Crawford J. L. Equilibrium phase diagrams of isolated nanophases // Mat. Res. Innovat. — 1999. — Vol. 2. — P. 211–216.
7. Gladkikh N. T., Bogatyrenko S. I., Kryshtal A. P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system // Appl. Surf. Sci. — 2003. — Vol. 219. — P. 338–346.
8. Chen C. L., Lee J. G., Arakawa K., Mori H. Quantitative analysis on size dependence of eutectic temperature of alloy nanoparticles in the Ag-Pb system // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 98. — P. 083108-1.
9. Lee J., Lee J., Tanaka T., Mori H., Penttilä K. Phase Diagrams of Nanometer-Sized Particles in Binary Systems // JOM. — 2005. — Vol. 57. — P. 56–59.
10. Lee J. G., Mori H. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // Solid State Phenomena. — 2007. — Vol. 127. — P. 135 –140.
11. Braidy N., Purdy G. R., Botton G. A. Equilibrium and stability of phase-separating Au-Pt nanoparticles // Acta Materialia. — 2008. — Vol. 56. — P. 5972–5983.
12. Sutter E. A., Sutter P. W. Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires // ACSNANO. — 2010. — Vol. 4. —P. 4943–4947.
13. Gladkikh N. T., Kryshtal A. P., Sukhov R. V. Contact melting in layered film systems of the eutectic type // Phys. Solid State. — 2010. — Vol. 52. — P. 633–640.
14. Kryshtal A. P., Sukhov R. V., Minenkov A. A. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system // Jalcom. — 2012. — Vol. 512. — P. 311–315.
15. Okamoto H. Phase Diagrams for Binary Alloys // ASM International. — United States, 2000.
16. Sinclair R., Konno T. J. In situ HREM: application to metal-mediated crystallization // Ultramicroscopy. — 1994. — Vol. 56 — P. 225–232.

LITERATURA

1. Renji Z., Li L., Ziqin W. Phase diagrams study of the formation and crystallization of Ge-metal amorphous alloy films // J Mater Sci. — 1993. — Vol. 28. — P. 1705–1724.
2. Kaptay G. Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions // J Mater Sci. doi: 10.1007/ s10853-012-6772-9, 2012.
3. Shirinyan A. S., Gusak A. M., Wautelet M. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems // Acta Materialia. — 2005. — Vol. 53. — P. 5025–5032.
4. Palatnik L. S., Boiko B. T. On the state diagram of aluminum-copper alloys in thin films // Phys. Met. Metallogr. — 1961. — Vol. 11. — P. 119–122.
5. Gladkikh N. T., Chizhik S. P., Larin V. I., Grigor'eva L. K., Sukhov V. N. Phase diagrams of binary alloys in condensed films // Soviet Phys. Dokl. — 1988. — Vol. 33. — P. 362–364.
6. Jesser W. A., Shiflet G. J., Allen G. L., Crawford J. L. Equilibrium phase diagrams of isolated nano-phases // Mat. Res. Innovat. — 1999. — Vol. 2. — P. 211–216.

7. Gladkikh N. T., Bogatyrenko S. I., Kryshtal A. P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system // Appl. Surf. Sci. — 2003. — Vol. 219. — P. 338–346.
8. Chen C. L., Lee J. G., Arakawa K., Mori H. Quantitative analysis on size dependence of eutectic temperature of alloy nanoparticles in the Ag-Pb system // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 98. — P. 083108–1.
9. Lee J., Lee J., Tanaka T., Mori H., Penttilä K. Phase Diagrams of Nanometer-Sized Particles in Binary Systems // JOM. — 2005. — Vol. 57. — P. 56–59.
10. Lee J. G., Mori H. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // Solid State Phenomena. — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
11. Braidy N., Purdy G. R., Botton G. A. Equilibrium and stability of phase-separating Au-Pt nanoparticles // Acta Materialia. — 2008. — Vol. 56. — P. 5972–5983.
12. Sutter E. A., Sutter P. W. Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires // ACSNANO. — 2010. — Vol. 4. — P. 4943–4947.
13. Gladkikh N. T., Kryshtal A. P., Sukhov R. V. Contact melting in layered film systems of the eutectic type // Phys. Solid State. — 2010. — Vol. 52. — P. 633–640.
14. Kryshtal A. P., Sukhov R. V., Minenkov A. A. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system // Jalcom. — 2012. — Vol. 512. — P. 311–315.
15. Okamoto H. Phase Diagrams for Binary Alloys // ASM International. — United States, 2000.
16. Sinclair R., Konno T. J. In situ HREM: application to metal-mediated crystallization // Ultramicroscopy. — 1994. — Vol. 56. — P. 225–232.

УДК 538.9

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ ПЕРЕРОЗПОДІЛ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ СУМІШЕЙ $Al_2O_3 + TiO_2$ З РІЗНИМ ВМІСТОМ КОМПОНЕНТІВ ВНАСЛІДОК МЕХАНОАКТИВАЦІЇ

В. Я. Ільків[1], Я. В. Зауличний[1], В. М. Гунько[2], В. І. Зарко[2], Ю. В. Яворський[1], М. В. Карпець[3], О. І. Дудка[1]

[1]*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, Україна,*

[2]*Національна Академія Наук України. Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка, Київ, Україна,*

[3]*Національна Академія Наук України. Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича, Київ*

Надійшла до редакції 25.09.2015

Методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії досліджено енергетичних розподіл валентних електронів у нанорозмірних сумішах двофазних оксидів титану та алюмінію до і після механоактивації. З допомогою скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію структури та хімічний склад композитів. Виявлено, що після механоактивації в композитів спостерігається утворення агломератів з явно вираженою структурою. Однак аналіз O*Ka*- та Al*La*- смуг емісії показав, що ніяких змін в розподілі валентних електронів не відбувається. Це вказує на те, що хімічні зв'язки між частинками не утворюють, а об'єднання наночастинок в агломерати є результатом механічного зчеплення.

Ключові слова: Al_2O_3, TiO_2, ультрам'яка рентгенівська спектроскопія, емісійні O*Ka*- і Al*La*-спектри, механоактивація, рентгеноструктурний аналіз.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ СМЕСЕЙ $Al_2O_3 + TiO_2$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КОМПОНЕНТОВ ВСЛЕДСТВИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

В. Я. Илькив, Я. В. Зауличный, В. М. Гунько, В. И. Зарко, Ю. В. Яворский, М. В. Карпец, А. И. Дудка

Методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии исследованы энергетические распределения валентных электронов в наноразмерных смесях двухфазных оксидов титана и алюминия, до и после механоактивации. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследовано морфологию структуры и химический состав композитов. Обнаружено, что после механоактивации композитов наблюдается образование агломератов с явно выраженной структурой. Однако анализ O*Ka*- и Al*La*-полос эмиссии показал, что никаких изменений в распределении валентных электронов не происходит. Это указывает на то, что химические связи между частицами не образуются, а объединение наночастиц в агломераты является результатом механического сцепления.

Ключевые слова: Al_2O_3, TiO_2, ультрамягкая рентгеновская спектроскопия, эмиссионные O*Ka*- і Al*La*- спектры, механоактивация, рентгеноструктурный анализ**.**

EFFECT OF MASS RATIO OF INITIAL PRECURSORS AND MECHANICAL ACTIVATION ON DISTRIBUTION OF VALENCE ELECTRONS IN Al_2O_3/Fe_2O_3 MIXTURES

V. Ya. Ilkiv, Ya. V. Zaulychnyy, V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, Y. V. Yavorskyi, M. V. Karpetz, O. I. Dudka

The energy distribution of the valence electrons in two-phase mixtures of oxides titanium and aluminum before and after mechanical activation was investigated by ultra-soft *X*-ray spectroscopy

© Ільків В. Я., Зауличний Я. В., Гунько В. М., Зарко В. І., Яворський Ю. В., Карпець М. В., Дудка О. І., 2015

method. The morphology and the chemical composition of composites were studied by scanning electron microscopy. The formation of agglomerates with a strong structure of the oxides mixtures after process of mechanical activation was shown. However, analysis O*Ka*- and Al*La*-emission bands showed that no change in the distribution of valence electrons occurs. This indicates that the chemical bonds between the particles do not form, and agglomerates formation is the result of mechanical grip.

Keywords: Al_2O_3, TiO_2, ultra-soft *X*-ray spectroscopy, O*Ka*- і Al*La*- emission bands, mechanical activation, *X*-ray diffraction analyze.

ВСТУП

Сорбційні, фотокаталітичні, фотоелектричні та фотодеструктивні властивості нанооксидів [1] широко використовуються в різних галузях від медицини до сонячної енергетики, в якостях каталізаторів [2], в сенсорах газових датчиків [3], оболонок біоматеріалів [4], катодного матеріалу літій-іонних джерел струму [5]. Великий вклад поверхневих атомів у вільну енергію таких матеріалів, в релаксаційні процеси, тощо істотно впливають на модифікацію притаманних та формування нових властивостей і фазових станів. Основну роль у цих процесах відіграє міжатомна взаємодія, яка забезпечується валентними електронами. Дослідження енергетичного розподілу валентних електронів у різних кристалічних і аморфних наноматеріалах [6–10] з типами хімічного зв'язку від метало-ковалентного до іонного показало, що енергетичний перерозподіл валентних електронів, внаслідок диспергування матеріалів до нанорозмірів, залежить як від кристалічної структури, так і від зарядового стану іонів.

З огляду на вказані вище результати та той факт, що поєднання властивостей композицій оксидів істотно залежить від методу їх отримання та співвідношення хімічних потенціалів компонент, а отже і від взаємного розміщення їх стель валентних зон та рівнів Фермі. Тому необхідно вивчити енергетичний розподіл валентних O*p*-, Ti*sd*- та Al*sd*-електронів звичайних сумішей x-TiO_2 + y- Al_2O_3 та після механоактивації.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані зразки, були отримані із сумішей чистого, кристалічного, високодисперсного оксиду алюмінію (Al_2O_3) та чистого, кристалічного оксиду титану (TiO_2). Виготовлення звичайних сумішей систем x-TiO_2 + y-Al_2O_3 проводили шляхом звичайного перемішування протягом 5 хвилин в ступці, після чого протягом 3 секунд у механічному вібраторі Ardenne (Німеччина) з частотою 50 Гц з використанням однієї металевої кулі діаметром 10. Механоактивовані композити отримувалися аналогічним методом, тільки час механоактивації було збільшено до 5 хвилин.

Чисті Al_2O_3 та TiO_2 було синтезовано на дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Сировиною для їх одержання були $AlCl_3$ та $TiCl_4$, які подавали у O_2/H_2 полум'я для гідролізу/окислення і утворення наночастинок індивідуальних оксидів Al_2O_3 та TiO_2.

Рентгенографічне дослідження проведене в монохроматичному Cu K_α- випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом кругового сканування в інтервалі кутів 2Θ 10–90°. Крок сканування становив 0,05°, час експозиції в точці 3–7 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових Powder Cell 2.4[1]. Аналіз дифракційних профілів і виділення істинного фізичного розширення піків проводили методом апроксимацій. Поділ ефектів розширення дифракційних максимумів пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР) і напругами II роду здійснювали в наближенні Хола-Вільямса (Hall-Williamson). Кристалічність зразків визначали шляхом нормування інтегральної інтенсивності аморфного гало в досліджуваному зразку на інтенсивність відповідного аморфного гало в повністю аморфному зразку.

[1]See ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe

Зафіксовані дифрактограми свідчили про наявність текстури в фазових складових. Це проявляється в невідповідності інтенсивностей піків теоретично розрахованим величинам в припущенні їх нетекстурованості. Тому, при повнопрофільному аналізі дифракційних картин проводили врахування текстури в зразках з використанням моделі March-Dollase [11]. Поправка в інтенсивність будь-якого максимуму *hkl* в цій моделі здійснюється введенням ефективного множника повторюваності M_{hkl}:

$$\sum_{i=1}^{m} M_{hkl} = \sum \left(\tau^2 \cdot \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \cdot \sin^2 \varphi_i \right)^{-3/2}, \quad (1)$$

де τ — уточнюваний коефіцієнт текстури, m — кристалографічний множник повторюваності даного сімейства еквівалентних площин $\{hkl\}$, φ — найменше значення кута між нормаллю до даної площини $(hkl)_i$ і заданим вектором текстури. Згідно виразу (1) при відсутності текстури $\tau = 1$, при $0 < \tau < 1$ значення $M_{hkl} > 1$ і інтенсивність максимуму *hkl* стає більшою в порівнянні з нетекстурованим зразком, а при $\tau > 1$ — значення $M_{hkl} < 1$.

УМРЕС спектри були записані за допомогою рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ-500 (SCBXA, Буревісник, Санкт-Петербург, Росія) при первинному збудженні спектрів променем електронів з енергією 5 кеВ та інтенсивністю 5×10^{17} електронів·см$^{-2}$ (ел·см$^{-2}$) для O*K*α-смуги, 4 кеВ та інтенсивністю $2{,}0 \times 10^{17}$ електронів·см$^{-2}$ для Al*L*α-смуги. Вибрані режими збудження не приводять до утворення в досліджуваному матеріалі радіаційних дефектів.

Залишковий тиск в рентгенівській трубці та об'ємі спектрометра складав $2{,}67 \times 10^{-4}$ Н·м$^{-2}$. Для запобігання термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок Al_2O_3 та TiO_2 під час проведення вимірювань, дослідні зразки втирали у витравлену і промиту етиловим спиртом грань мідного аноду, який охолоджувався проточною водою.

Для того, щоб переконатись у відсутності накладання на O*K*α-смугу зразка O*K*α-спектру від CuO, таким же способом очищали сусідню із зразком грань, на якій вимірювали інтенсивність рентгенівських квантів в області енергії $h\upsilon$ = 510–535 еВ. Ці вимірювання до і після дослідження зразків показали, що інтенсивність квантів генерованих мідним анодом в зазначеному інтервалі енергії не перевищувала рівень інтенсивності фону. Для покращення достовірності результатів брали O*K*α смуги емісії 4–8 записів.

Всі вимірювання проводили з допомогою покритих золотом дифракційних граток з періодом 600 мм$^{-1}$ з радіусом кривизни 6 м для O*K*α-смуг і 2 м для Al*L*α-смуг. В першому випадку фільтруюче дзеркало було покрите золотом, а в другому покрите поліс-теролом для відсіювання лінії C*K*α-смуги. При ширинах щілин 10 мкм апаратурні спотворення, виміряні по зіставленню теоретичної і виміряної ширин TiL_l — лінії при $^{1}/_{2}I_{\text{макс}}$ в області довжин хвиль λ = 31 Å не перевищували 0,2 еВ, що в перерахунку на довжину хвилі λ = 23,6 Å, де знаходиться O*Ka*-смуга, становить 0,3 еВ, а точність запису спектрів становила 0,1 еВ. Рентгенівські фотони були зареєстровані з використанням вторинного електронного помножувача KBL-1505.

Для дослідження морфології та структури нанокопозитів використовувався скануючий електронний мікроскоп РЕМ-106И. Зображення поверхні об'єктів дослідження отримували з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах, а також отримали інформацію про хімічний склад по поверхні та в вибраних точках. Роздільна здатність в режимі високого вакууму становить 4 нм. Границі допустимої відносної похибки вимірювання масової частки елементу в діапазоні від $_{12}$Mg до $_{92}$U у складі масивних зразків, становить не більше:

- ±4 % для елементів з діапазоном масової частки більше 10 %;
- ±20 % для елементів с діапазоном масової частки більше 1 % до 10 %;
- ±50 % для елементів с діапазоном масової частки від 0,1 % до 1 %.

Для детального вивчення морфології і мікроструктури було зроблено фотографії при збільшеннях ×100, ×250, ×500, ×1000 та ×2500.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження енергетичного розподілу валентних електронів монофазних сумішей SiO_2 та Al_2O_3 до і після механоактивації [12], виявило енергетичний перерозподіл і зміну зарядових станів кисню, кремнію та алюмінію, завдяки розщепленню O*p*-рівнів при утворенні додаткових O*pπ*-зв'язків. В зв'язку з цим, порівнюючи рентгенівські емісійні спектри звичайних та механоактивованих сумішей двофазних $TiO_2 + Al_2O_3$, важливо з'ясувати, яким чином змінюється енергетичний перерозподіл валентних електронів і зарядовий стан іонів, отриманих таким же методом. Однак раніше [13] було показано, що пік та високоенергетичний контур O*Ka*-смуги TiO_2-анатазу, зміщена в високоенергетичних бік у порівнянні з такою смугою отриманою від рутилу. Тому O*Ka*-суміші фаз анатазу і рутилу (табл. 1), яка використана для отримання композитів повинні бути дещо ширші в порівняні з чистими фазами.

Із порівняння O*Ka*-смуг емісії (рис. 1) отриманих від чистих оксидів до і після механоактивації видно, що низькоенергетичний максимум «*a*» механоактивованого TiO_2 дещо знижує свою інтенсивність, внаслідок чого відбувається звуження низькоенергетичного контуру вітки в області енергій 520–523,5 еВ на 0,1–0,4 еВ. В той же час відбулося розширення високоенергетичної частини смуги на 0,1–0,3 еВ в області енергій 528–530 еВ. Це свідчить про зменшення заселеності електронів на ковалентно-зв'язуючих O*p*-станах та збільшення заселеності на O*p*-незв'язуючих, що відбувається внаслідок руйнування частинок та зменшення розміру ОКР рутилу на 7 нм (табл. 1). Тоді як O*Ka*-смуги емісії звичайного та механоактивованого Al_2O_3 практично не відрізняються за виключенням не значного розширення (в рамках похибки) високоенергетичної частини максимуму «*b*», що може бути пов'язано із збільшенням кількості θ-фази та більших розмірів ОКР обох фаз (табл. 1) ніж в чистій θ-фазі [14].

Із порівняння O*Ka*-смуг емісії звичайної суміші AT20z та після механоактивації AT20m (рис. 2) видно, що відбувається незначне

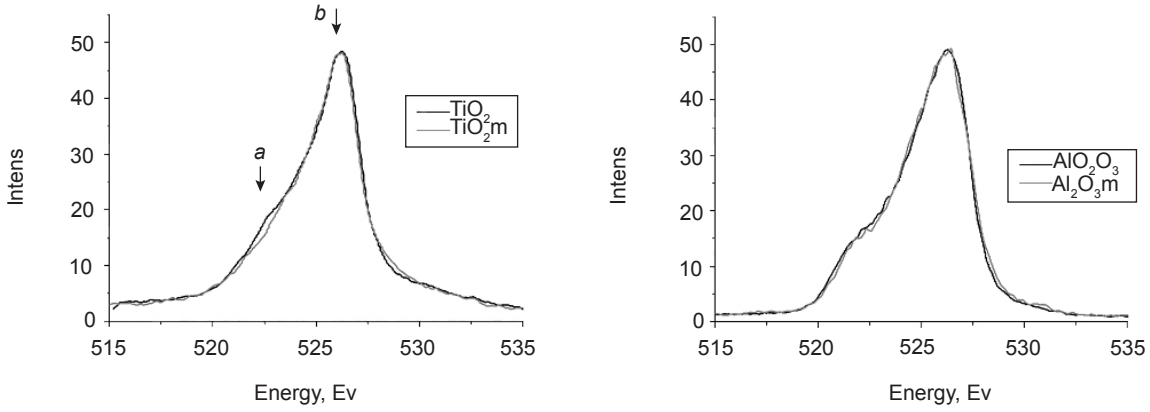


Рис. 1. Порівняння O*Kα*-спектрів отриманих від чистих оксидів до і після механоактивації

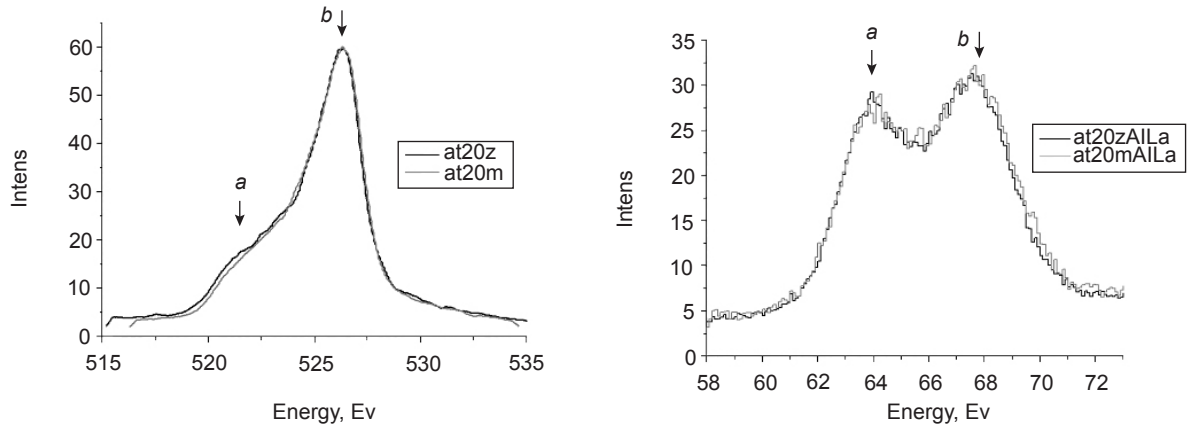


Рис 2. Порівняння O*Ka*- та Al*La*-смуг емісії отриманих від звичайної (AT20z) та механоактивованої (AT20m) суміші $0{,}2TiO_2 + 0{,}8Al_2O_3$

Таблиця 1

Хімічний склад, фазовий склад, розміри ОКР (*D*) та зміна ОКР (Δ*D*) в зразках *x*-TiO_2 + *y*- Al_2O_3 в залежності від масового співвідношення вхідних прекурсорів

Зразок	Хімічний склад та метод отримання	Фазовий склад, %	d_{CSR}, nm	Δd_{CSR}, nm
TiO_2	TiO_2	TiO_2 — анатаз — 68,8	50	анатаз –1 рутил –7
		TiO_2 — рутил — 31,2	71	
TiO_2m	TiO_2 МСА	TiO_2 — анатаз — 68,1	49	
		TiO_2 — рутил — 31,9	64	
Al_2O_3	Al_2O_3	δ-Al_2O_3 — 21,2	δ — 47	θ +10 δ +12
		θ-Al_2O_3 — 78,8	θ — 35	
Al_2O_3m	Al_2O_3 МСА	δ-Al_2O_3 — 17,1	δ — 59	
		θ-Al_2O_3 — 82,9	θ — 45	
AT20z	0,2 TiO_2/0.8 Al_2O_3	анатаз — TiO_2 — 10,3	49	анатаз –2 рутил –11 δ –5 θ –11
		рутил — TiO_2 — 5,6	74	
		δ-Al_2O_3 — 17,7	38	
		θ-Al_2O_3 — 66,4	61	
AT20m	0,2 TiO_2/0,8 Al_2O_3МСА	анатаз — TiO_2 — 16,5	47	
		рутил — TiO_2 — 9,4	63	
		δ-Al_2O_3 — 28,9	33	
		θ-Al_2O_3 — 45,3	50	
AT40z	0,4 TiO_2/0,6 Al_2O_3	анатаз —TiO_2 — 26,6	51	анатаз +16 рутил +14 δ –5 θ +1
		рутил — TiO_2 — 13,0	67	
		δ-Al_2O_3 — 25,4	35	
		θ-Al_2O_3 — 35,0	44	
AT40m	0,4 TiO_2/0,6 Al_2O_3 МСА	анатаз —TiO_2 — 24,8	67	
		рутил — TiO_2 — 12,9	81	
		δ-Al_2O_3 — 26,2	30	
		θ-Al_2O_3 — 36,1	45	
AT65z	0,65 TiO_2/0,35 Al_2O_3	анатаз — TiO_2 — 42,4	53	анатаз +5 рутил –5 δ +3 θ –5
		рутил — TiO_2 — 20,3	68	
		δ-Al_2O_3 — 14,9	36	
		θ-Al_2O_3 — 22,4	52	
AT65m	0,65 TiO_2/0,35 Al_2O_3 МСА	анатаз — TiO_2 — 42,8	58	
		рутил — TiO_2 — 21,1	63	
		δ-Al_2O_3 — 14,9	39	
		θ-Al_2O_3 — 21,2	47	
Відносна похибка	±0,05	±5 %	±2 nm	±2 nm

зниження інтенсивності високоенергетичного максимуму «*a*», очевидно в наслідок дегібридизації ковалентно-зв'язуючих Ti*sd* + O*p*- і Al*sp* + O*p*-станів, внаслідок розриву цих зв'язків при зменшенні ОКР (табл. 1). Слід відмітити, що при цьому заселеність O*p*- незв'язуючих станів не змінюється. Аналіз порівняння Al*La*-смуг емісії вказує на незначне розширення високоенергетичної вітки максимуму «*b*», за рахунок зміщення його короткохвильового контуру на +0,2–0,4 еВ (рис. 2). Це є результатом повернення електронів на катіони алюмінію при розриві ковалентних зв'язків. Малий вклад TiO_2 та великий перенос електронів від титану до кисню, не дозволив нам з достатньою статистикою виміряти Ti*La*-смуги емісії.

Із порівняння O*Ka*-смуг емісії звичайної суміші AT40z та після механоактивації AT40m (рис. 3) видно, незначне розширення низько енергетичної вітки в довгохвильову сторону, тоді як Al*La*-смуга емісії залишається не

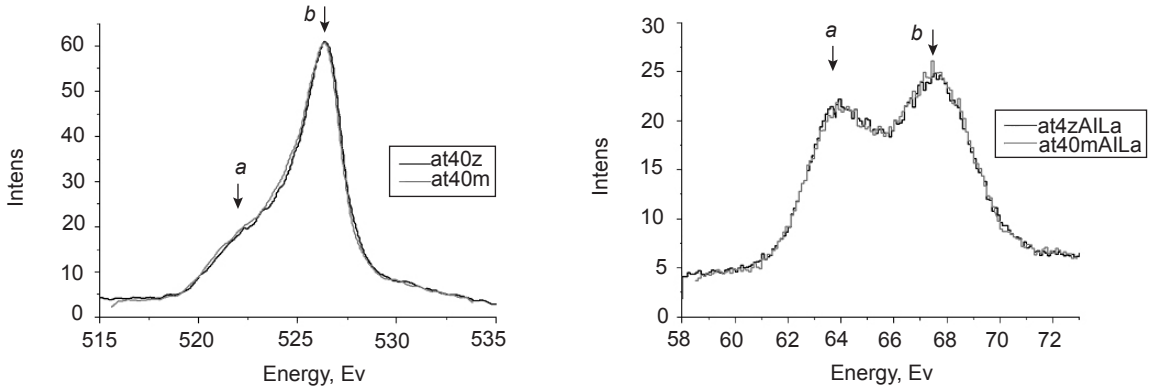


Рис 3. Порівняння O*Ka*- та Al*La*-смуг емісії отриманих від звичайної (AT40z) та механоактивованої (AT40m) суміші $0{,}4TiO_2 + 0{,}6Al_2O_3$

змінною. Такі незначні зміни відбуваються в наслідок рекомбінації зв'язків, при збільшенні розмірів ОКР рутилу і анатазу композиту в порівнянні із вихідною сумішшю (табл. 1).

Із порівняння O*Ka*-смуг емісії звичайної суміші AT65z та після механоактивації AT65m (рис. 4) видно, що відбувається незначне розширення на 0,2–0,4 еВ ковалентно-зв'язуючої складової в області енергій 522,8–524,8 еВ, тоді

В той же час, в механоактивованих сумішах спостерігається утворення агломератів з явно вираженою структурою та розмірами 5–50 мкм. Аналіз даних точкового хімічного складу (рис. 5 (1–2)) $0{,}8Al_2O_3 + 0{,}2TiO_2$ до та після механоактивації, показав, що в агломератах механоактивованого композиту одночасно присутні титан та алюміній (табл. 2), тоді як в звичайної суміші в основному зосередже-

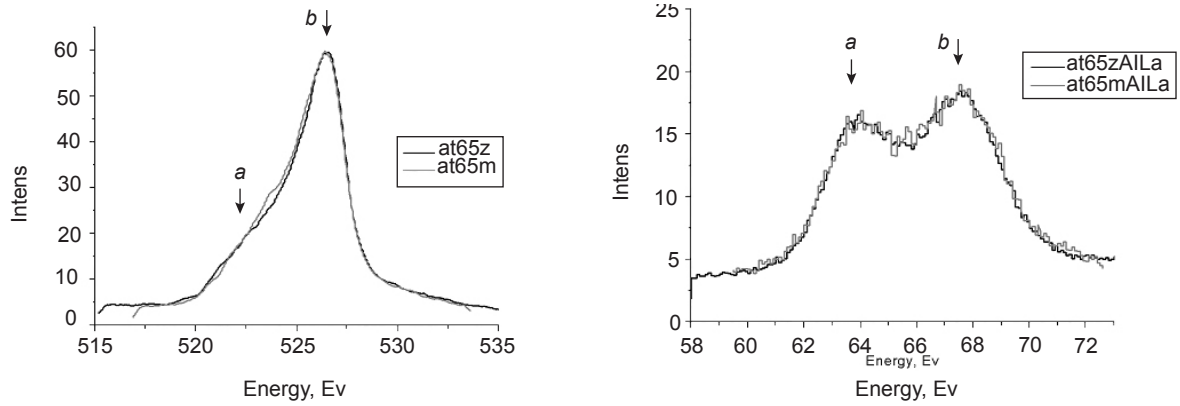


Рис 4. Порівняння O*Ka*- та Al*La*-смуг емісії отриманих від звичайної (AT65z) та механоактивованої (AT65m) суміші $0{,}65TiO_2 + 0{,}35Al_2O_3$

як Al*La*-смуга емісії залишається не змінна. Таке розширення зв'язано із перерозподілом ковалентно-зв'язуючих електронів в бік вищих енергій, внаслідок утворення дещо більших та спотворених ковалентних зв'язків при зміні ОКР в результаті механоактивації. Незмінність Al*La*-смуги свідчить про відсутність утворення нових та розриву наявних Al-O зв'язків.

При порівнянні зображень звичайних сумішей та механоактивованих композитів (рис. 5) видно, що в простої суміші наночастинки оксидів рівномірно розподіляються по всьому об'єму без утворення якоїсь певної структури, а густина розподілу частинок залежить від масового співвідношення компонент.

ні алюміній і титан окремо. Також схожі результати були отримані в сумішах із зміною кількості вихідних прикурсорів. Однак аналіз електронної структури показав, що ніяких змін не відбувається, це вказує на те, що хімічні зв'язки між частинками не утворюють. Отже об'єднання наночастинок в агломерати є результатом механічного зчеплення, а відсутність хімічних зв'язків в цих агломератів є наслідком того, що дані нанооксиди є високо модульними кристалічними фазами з досить високою твердістю. Це підтверджується даними СЕМ при збільшенні в 2500 раз (рис. 6.), яке показує, що в гранулі є велика кількість пустот і як результат, вони є не суцільні.

Таблиця 2

Точковий хімічний склад сумішей $0{,}2TiO_2 + 0{,}8Al_2O_3$ до та після механоактивації

Суміш	Точка	Ti, %	Відносна похибка, %	Al, %	Відносна похибка, %
$0{,}2TiO_2 + 0{,}8Al_2O_3$	1	13,25	24,25	86,75	4,4
	2	8,75	11,84	91,25	6,33
	3	91,72	2,92	8,28	9,88
$0{,}2TiO_2 + 0{,}8Al_2O_3$МХА	1	38,26	2,85	62,74	5,67
	2	76,21	2,98	23,79	4,35
	3	39,92	5,18	60,08	5,63

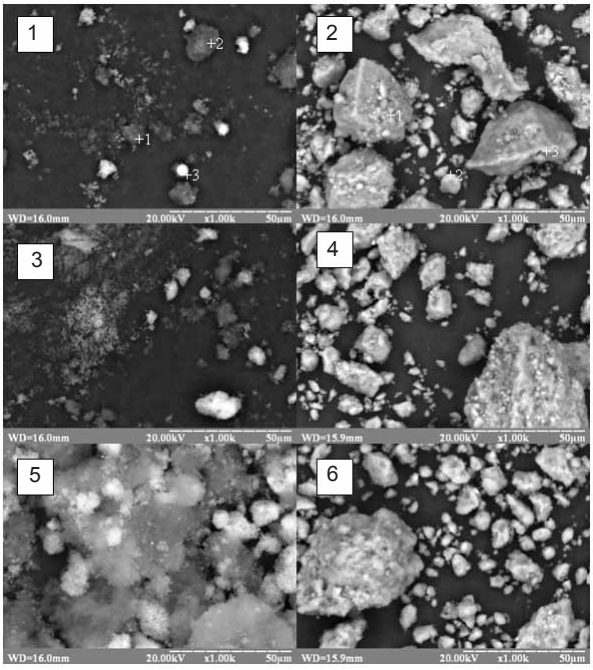


Рис. 5. СЕМ зображення нанокомпозитів, з різним масовим співвідношенням компонент до та після механоактивації, при збільшені в ×1000 раз. (1) — $0{,}2TiO_2$ + $0{,}8Al_2O_3$; (2) — $0{,}2TiO_2$ + $0{,}8Al_2O_3$МХА; (3) — $0{,}4TiO_2 + 0{,}6Al_2O_3$; (4) — $0{,}4TiO_2 + 0{,}6Al_2O_3$МХА; (5) — $0{,}65TiO_2$ + $0{,}35Al_2O_3$; (6) — $0{,}65TiO_2$ + $0{,}35Al_2O_3$МХА

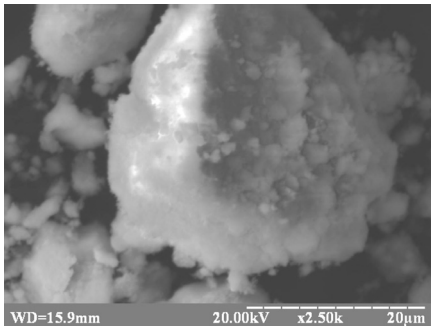


Рис. 6. СЕМ зображення механоактивованого композиту $0{,}2TiO_2 + 0{,}8Al_2O_3$ при збільшенні в 2500 раз

ВИСНОВКИ

Проведений аналіз зображень отриманих з допомогою скануючої електронної мікроскопії виявив, що в наслідок механоактивації сумішей дфохфазних оксидів алюмінію і титану з різним вмістом компонентів, спостерігається об'єднання наночастинок в агломерати, які мають характерну структуру в порівнянні із звичайними сумішами. Однак порівняння O*Ka*- та Al*La*-смуг емісії, не виявило змін енергетичного розподілу валентних електронів, це свідчить про те, що утворення нових хімічних зв'язків між частинками не відбувається, а формування агломератів є результатом механічного зчеплення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gun'ko V. M., Mironyuk I. F., Zarko V. I., Voronin E. F., Turov V. V., Pakhlov E. M.,. Goncharuk E. V, Nychiporuk Yu. M., Kulik T. V., Palyanytsya B. B., Pakhovchishin S. V., Vlasova N. N., Gorbik P. P., Mishchuk O. A., Chuiko A. A., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Turov A. V., Leboda R. Morphology and surface properties of fumed silicas // J. Colloid Interface Sci. — 2005.— Vol. 289. — P. 427–445.
2. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature (London). — 1972. — Vol. 238. — P. 37−38.
3. Comini E. Solid State Gas Sensing / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri // Springer Science. — 2009. — 280 p. — ISBN 978-0-387-09664-3.
4. Yones F. H. Teeth and bones : applications of surface science to dental materials and related

biomaterials / F. H. Yones // Sur. Sci. Rep. — 2001. — Vol. 42. — P. 75−205.
5. Челядин В. Л., Коваленко О. С., Коцюбинський В. О., Миронюк І. Ф., Ільїн В. Г. Інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид титану // Фізика і хімія твердого тіла. — 2010. — Т. 11, № 4 — С. 868–875.
6. Зауличний Я. В., Фоя О. О., Бекеньов В. Л., Зарко В. І., Гунько В. М., Карпець М. В. Енергетичний перерозподіл валентних електронів в анатазі TiO_2 внаслідок зменшення розмірів наночастинок // Наноструктурное материаловедение. — 2009. — № 2 — С. 103–110.
7. Зауличний Я. В. Энергетическое перераспределение валентных электронов и изменение зонной энергии материалов при их диспергировании до наноразмеров // Тези конференції НАНО. — Минск, 2008. — 85 с.
8. Зауличний Я. В. Зміна електронної структури Al_2O_3 внаслідок його диспергування до нанорозмірів та пірогенного синтезу сумішей $Al_2O_3 + SiO_2$ // Міжнародна науково-технічна конференція. Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 2. — Київ, 2009. — 10 с.
9. Зауличний Я. В., Красовський М. Энергетическое перераспределение валентных электронов и изменение зонной энергии материалов при их диспергировании до наноразмеров // Тези конференції «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах». — Минск, 2006. — 85 с.
10. Зауличний Я. В., Солонин Ю. М., Звезда С. С., Прилуцкий Э. В. Особливості електронної структури та їх залежність від розмірів в вуглецевих наноматеріалах у різних атомно-структурних станах // Наноструктурное материаловедение. — 2008. — № 2–4. — С. 64–70.
11. Dollase W. A. // J. Appl. Cryst. — 1986. — Vol. 19. — 267 c.
12. Gun'ko V. M., Ilkiv V. Ya., Zaulychnyy Ya. V., Zarko V. I., Pakhlov E. M., Karpetz M. V. // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2014. — Vol. 403. — P. 30–37.
13. Зауличний Я. В., Фоя О. О., Бекенев В. Л., Зарко В. І., Гунько В. М., Карпець М. В. Кристалоструктурна залежність розмірного енергетичного перерозподілу валентних електронів у нанопорошках діоксинів титану // Науковий вістник Волинського національного університету ім. Лесі Українки, Розділ 1, Фізика твердого тіла. — 2009. — № 18. — С. 33–43.
14. Zaulychnyy Ya. V., Ilkiv V. Ya, Zarko V. I., Karpetz M. V., Pereginiak M. V., Petrovska S. S., Gun'ko V. M. // Chem. Phys. Technol. Surf. — 2014. — Vol. 5. — 136 p.

LITERATURA

1. Gun'ko V. M., Mironyuk I. F., Zarko V. I., Voronin E. F., Turov V. V., Pakhlov E. M., Goncharuk E. V., Nychiporuk Yu. M., Kulik T. V., Palyanytsya B. B., Pakhovchishin S. V., Vlasova N. N., Gorbik P. P., Mishchuk O. A., Chuiko A. A., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Turov A. V., Leboda R. Morphology and surface properties of fumed silicas // J. Colloid Interface Sci. — 2005.— Vol. 289. — P. 427–445.
2. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature (London). — 1972. — Vol. 238. — P. 37−38.
3. Comini E. Solid State Gas Sensing / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri // Springer Science. — 2009. — 280 p. — ISBN 978-0-387-09664-3.
4. Yones F. H. Teeth and bones : applications of surface science to dental materials and related biomaterials / F. H. Yones // Sur. Sci. Rep. — 2001. — Vol. 42. — P. 75−205.
5. Chelyadin V. L., Kovalenko O. S., Kocyubins'kij V. O., Mironyuk I. F., Il'in V. G. Interkalyaciya ioniv litiyu v mezoporistij dioksid titanu // Fizika i himiya tverdogo tila. — 2010. — Vol. 11, No. 4 — P. 868–875.
6. Zaulichnij Ya. V., Foya O. O., Beken'ov V. L., Zarko V. I., Gun'ko V. M., Karpec' M. V. Energetichnij pererozpodil valentnih elektroniv v anatazi TiO_2 vnaslidok zmenshennya rozmiriv nanochastinok // Nanostrukturnoe materialovedenie. — 2009. — No. 2 — C. 103–110.
7. Zaulichnij Ya.V. Energeticheskoe pereraspredelenie valentnyh elektronov i izmenenie zonnoj energii materialov pri ih dispergirovanii do nanorazmerov // Tezi konferencії NANO. — Minsk, 2008. — 85 c.
8. Zaulichnij Ya. V. Zmina elektronnoї strukturi Al_2O_3 vnaslidok jogo disperguvannya do nanorozmiriv ta pirogennogo sintezu sumishej $Al_2O_3 + SiO_2$ // Mizhnarodna naukovo-tehnichna

konferenciya. Materiali dlya roboti v ekstremal'nih umovah – 2. — Kiïv, 2009. — 10 c.
9. Zaulichnij Ya. V., M. Krasovs'kij. Energeticheskoe pereraspredelenie valentnyh elektronov i izmenenie zonnoj energii materialov pri ih dispergirovanii do nanorazmerov // Tezi konferenciï «Fullereny i fullerenopodobnye struktury v kondensirovannyh sredah». — Minsk, 2006. — 85 c.
10. Zaulichnij Ya. V., Solonin Yu. M., Zvezda S. S., Priluckij E. V. Osoblivosti elektronnoï strukturi ta ïh zalezhnist' vid rozmiriv v vuglecevih nanomaterialah u riznih atomno-strukturnih stanah // Nanostrukturnoe materialovedenie. — 2008. — No. 2–4. — C. 64–70.
11. Dollase W. A. // J. Appl. Cryst. — 1986. — Vol. 19. — 267 c.
12. Gun'ko V. M., Ilkiv V. Ya., Zaulychnyy Ya. V., Zarko V. I., Pakhlov E. M., Karpetz M. V. // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2014. — Vol. 403. — P. 30–37.
13. Zaulichnij Ya. V., Foya O. O., Bekenev V. L., Zarko V. I., Gun'ko V. M., Karpec' M. V. Kristalostrukturna zalezhnist' rozmirnogo energetichnogo pererozpodilu valentnih elektroniv u nanoporoshkah dioksiniv titanu // Naukovij vistnik Volins'kogo nacional'nogo universitetu im. Lesi Ukraïnki, Rozdil 1, Fizika tverdogo tila. — 2009. — No, 18. — P. 33–43.
14. Zaulychnyy Ya. V., Ilkiv V. Ya, Zarko V. I., Karpetz M. V., Pereginiak M. V., Petrovska S. S., Gun'ko V. M. // Chem. Phys. Technol. Surf. — 2014. — Vol. 5. — 136 p.

УДК 621.715.539.376

ЭВОЛЮЦИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ (Ti-Hf-Si)N ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

П. В. Турбин

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков, Украина
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина

Поступила в редакцию 28.09.2015

Проанализированы результаты термического воздействия на образцы нанокомпозитного покрытия (Ti-Hf-Si)N. Выявлено снижение шероховатости покрытия в результате отжига и повышение твердости до значения 55,7 ГПа. Эволюция морфологии покрытий происходит в результате изменения структуры поверхностных слоев и процессов рекристаллизации. Изученные статистические характеристики рельефа поверхности покрытий согласуются с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: вакуумно-дуговые покрытия, морфология поверхности, статистические характеристики рельефа, термическое воздействие.

ЕВОЛЮЦІЯ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ ПОКРИТТІВ (Ti-Hf-Si)N ЗА УМОВ ТЕРМІЧНОГО ВПЛИВУ

П. В. Турбін

Проаналізовано результати термічного впливу на зразки нанокомпозитного покриття (Ti-Hf-Si)N. Виявлено зниження шорсткості покриття в результаті відпалювання та підвищення твердості до значення 55,7 ГПа. Еволюція морфології покриттів відбувається в результаті зміни структури поверхневих шарів і процесів рекристалізації. Вивчені статистичні характеристики рельєфу поверхні покриттів узгоджуються з експериментальними результатами.

Ключові слова: вакуумно-дугові покриття, морфологія поверхні, статистичні характеристики рельєфу, термічний вплив.

EVOLUTION OF SURFACE MORPHOLOGY COATINGS (Ti-Hf-Si)N ON THERMAL ACTION

P. V. Turbin

The results of the thermal effect on samples of nanocomposite coating (Ti-Hf-Si)N. Showed a reduction in the roughness of the coating as a result of annealing and hardening to a value of 55.7 GPa. Evolution coating morphology is the result of changes in the structure of the surface layers and recrystallization processes. The studies of statistical characteristics of the relief surface coatings are consistent with the experimental results.

Keywords: vacuum-arc coating, surface morphology, the statistical characteristics of topography, thermal effects.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности износостойких покрытий на основе нитридов переходных металлов возможно созданием наноструктурированных композиций. Вследствие значительного увеличения объемной доли границ разделения такие покрытия проявляют уникальное сочетание свойств: высокую твердость, износостойкость, термостойкость и, одновременно, сравнительно низкий коэффициент трения.

Нанокомпозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов в ряде композиций по физико-механическим показателям существенно превосходят покрытия на основе нитрида титана. Наиболее эффективным направлением совершенствования покрытий на основе нитридов переходных металлов является изменение их структуры и физико-механических свойств, путем введения легирующих элементов Si, B, Al, Y и др., а также формирование многослойных наноструктурных покрытий, позволяющих учитывать сложные физико-химические процессы, происходящие в системе «покрытие — основа».

Температурное воздействие на сформированные покрытия инициирует диффузионные

© Турбин П. В., 2015

процессы массопереноса элементов в слоях покрытия, из подложки в покрытие и, наоборот, что может приводить к образованию нитридов металлов и дисперсных фаз внедрения.

Ионно-плазменные потоки инициируют формирование поверхностных напряжений, активацию диффузии, изменение дислокационной структуры, фазового состояния. Развитие этих процессов приводит к модификациям рельефа поверхности. Необходимо учитывать интегральный результат взаимодействия указанных процессов формирующегося рельефа с процессами распыления, ионно-стимулированной сегрегации, десорбции и т. п. Покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения, характеризуются сложным рельефом поверхности. В связи с этим большой интерес представляет изучение влияния температуры на изменение морфологии поверхности многокомпонентных ионно-плазменных покрытий, в частности на основе системы (Ti-Hf-Si)N [1, 5].

Атомно-силовая микроскопия позволяет оценить статистические характеристики рельефа и степень шероховатости поверхности экспериментально.

Целью работы является изучение зависимости морфологии поверхности ионно-плазменных покрытий на основе (Ti-Hf-Si)N от температуры отжига в среде аргона с применением атомно-силовой микроскопии и статистического анализа топографии поверхности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия системы (Ti-Hf-Si)N толщиной 1,2 мкм формировались вакуумно-дуговым методом на полированные поверхности стальных образцов (сталь 45) диаметром 5,0 мм и толщиной 2,0 мм путем распыления цельнолитого катода Ti + Hf + Si. Высокочастотный потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ генератора, генерировавшего импульсы затухающих колебаний с частотой <1 МГц, длительностью каждого импульса ~60 миллисекунд, с частотой повторений ~10 КГц. Давление азота при нанесении составляло $P_N = 0{,}7$ Па. Подаваемый потенциал смещения составлял $U_{см} = -200$ В.

Полученные образцы покрытия отжигались в вакуумной печи при температурах 500 °C, 800 °C и 1000 °C [2]. Анализ топографии поверхности покрытия осуществлялся на воздухе с помощью атомно-силового микроскопа производства компании NT-MDT. Применялись Si-кантилеверы марки NSG10/W2C, с твердым токопроводящим покрытием W_2C толщиной 30 нм.

Исследование механических характеристик покрытий на основе (Ti-Hf-Si)N проведено методом наноиндентирования с использованием прибора Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) с применением трехгранной алмазной пирамидки Берковича с радиусом закругления при вершине около 20 нм.

Высокоточное определение размеров деталей поверхности покрытия на субмикронном уровне важно для современных технологий при определении размера зерен, шероховатости поверхности и т. д. Все перечисленные задачи требуют точности на нанометровом уровне.

В работе применяются статистические методы анализа поверхности сформированных покрытий и отожженных образцов, что позволяет детализировать структуру поверхности и уточнить физико-механические характеристики покрытий. Статистические характеристики получены в результате атомно-силовой микроскопии образцов покрытия.

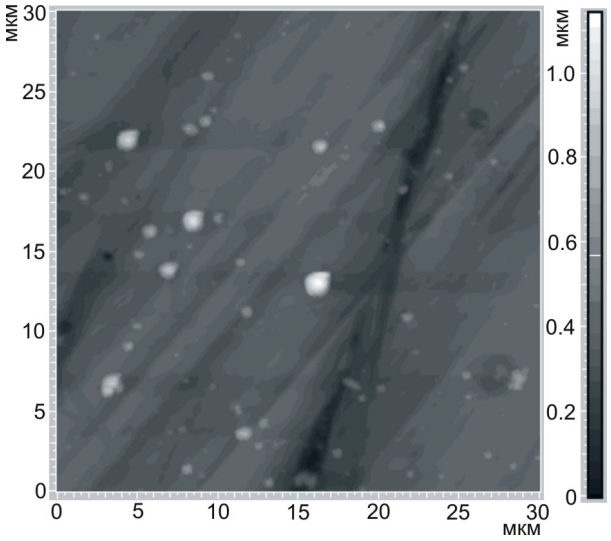
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 приведены АСМ изображения исходной поверхности с покрытиями (Ti-Hf-Si)N, на которых проявляется наличие межзеренных границ и наноструктурированного рельефа. Наблюдается чередование темных и светлых выступов, конусов, что свидетельствует об изменении высоты поверхностного рельефа.

Более детальную информацию о рельефе поверхности покрытия предоставляет анализ профилей АСМ изображения и статистический анализ распределения высот, приведенные на рис. 1*б*. Статистический анализ показал, что средняя высота выступов составляет 90 нм. Латеральные размеры выступов у основания составляют ~200 нм,

а ширина выступа на половине высоты – приблизительно 70 нм (см. рис. 1*б*).

Исходное покрытие (Ti-Hf-Si)N характеризуется одномодовой гистограммой распределения высот рельефа, описываемого функцией $Z(X, Y)$. Максимальное количественное значение рельефного уровня наблюдается в окрестности 300 нм. Одномодовость распределения указывает на существенную равномерность субструктурных образований.

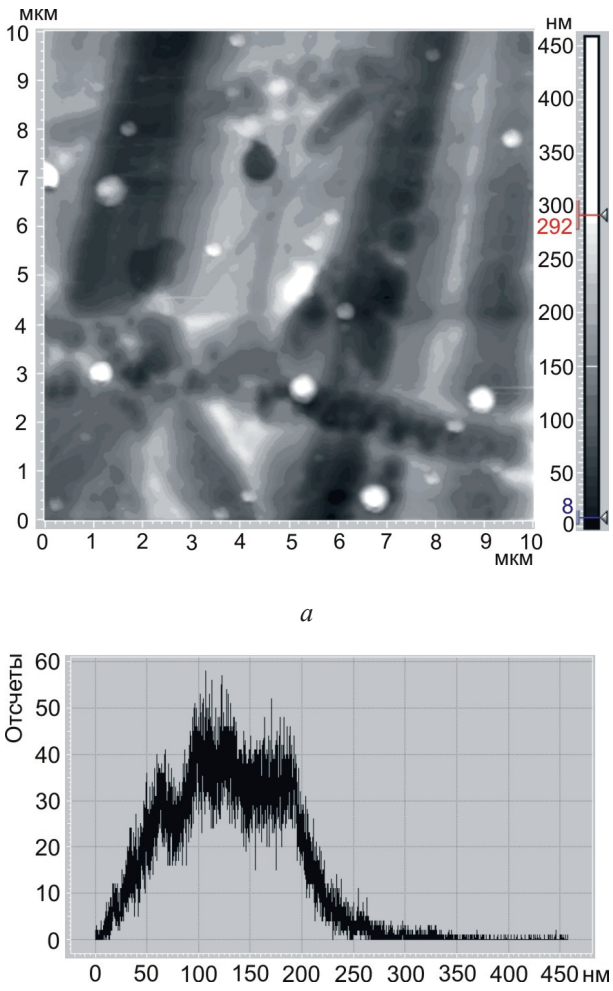


а

б

Рис. 1. АСМ изображение поверхности наноструктурированного покрытия (Ti-Hf-Si)N с размером поля 30 × 30 мкм: *а* — 2D изображение поверхности покрытия; *б* — гистограмма распределения рельефа $Z(X, Y)$ на участке подложка — поверхность покрытия

На рис. 2–4 приведены 2D АСМ изображения поверхности и гистограммы изображения рельефа поверхности покрытий на основе (Ti-Hf-Si)N, полученные при температурах отжига 500 °С, 800 °С и 1000 °С.



а

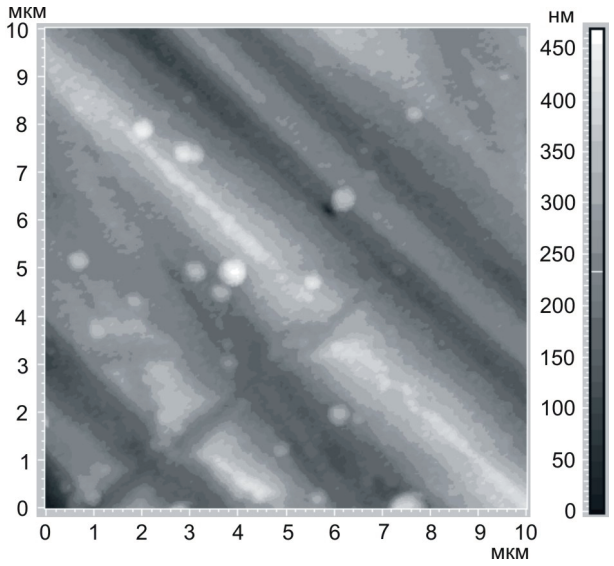
б

Рис. 2. АСМ изображение поверхности наноструктурированного покрытия (Ti-Hf-Si)N после отжига при температуре 500 °С (размер поля 10 × 10 мкм): *а* — 2D изображение поверхности покрытия; *б* — гистограмма распределения рельефа $Z(X, Y)$ на участке подложка — поверхность покрытия

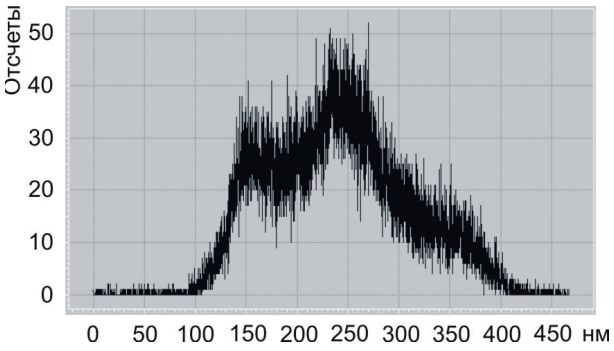
В отличие от исходного покрытия гистограмма изображения поверхности отожженного покрытия при температуре 500 °С характеризуется многомодовостью. Наблюдаются характерные пики распределения высот в окрестностях значений 70, 100, 130 и 170 нм. Это свидетельствует о своеобразном неравномерном характере структуры образовавшейся после отжига поверхности. Диапазон гистограммы изображения составляет около 250 нм.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае отжига покрытия при температуре 800 °С. Однако количество мод гистограммы изображения сокращается до трех в окрестностях 150, 250 и 350 нм. Таким образом, наблюдается тенденция к более равномерному

распределению элементов структуры поверхности. Диапазон гистограммы возрастает до 300 нм.



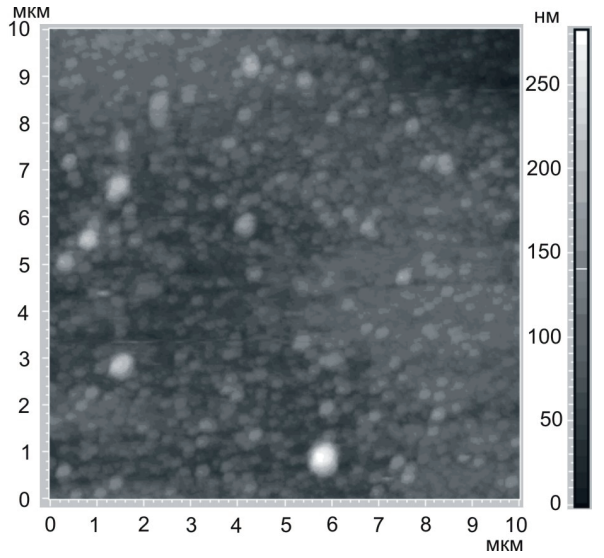
а



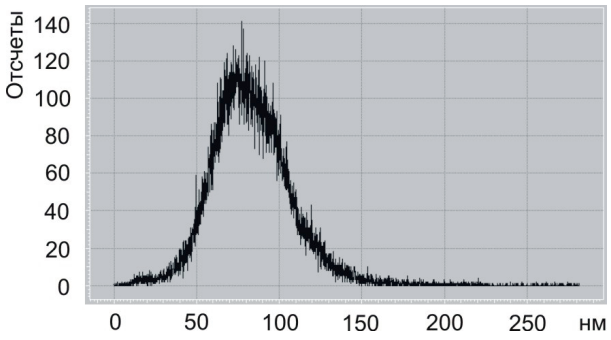
б

Рис. 3. АСМ изображение поверхности наноструктурированного покрытия (Ti-Hf-Si)N после отжига при температуре 800 °С (размер поля 10 × 10 мкм): *а* — 2D изображение поверхности покрытия; *б* — гистограмма распределения рельефа *Z*(*X*, *Y*) на участке подложка — поверхность покрытия

Гистограмма изображения поверхности покрытия (Ti-Hf-Si)N после отжига при температуре 1000 °С по характеру близка гистограмме изображения поверхности исходного покрытия. Гистограмма одномодовая с небольшой несимметричностью, близка к гауссовскому распределению. Данная гистограмма указывает на равномерность распределения субструктурных элементов покрытия. Такая структура поверхности характеризуется сниженной степенью шероховатости.



а



б

Рис. 4. АСМ изображение поверхности наноструктурированного покрытия (Ti-Hf-Si)N после отжига при температуре 1000 °С (размер поля 10 × 10 мкм): *а* — 2D изображение поверхности покрытия; *б* — гистограмма распределения рельефа *Z*(*X*, *Y*) на участке подложка — поверхность покрытия

Из анализа статистических характеристик распределения значений рельефа поверхности *Z*(*X*, *Y*) следует, что температурное воздействие существенно меняет морфологию поверхности покрытий системы (Ti-Hf-Si)N. Средняя шероховатость исходного покрытия составляет 50 нм, для отожженных образцов покрытия при температурах 500 °С, 800 °С и 1000 °С средняя шероховатость составляет соответственно 46, 55 и 19 нм. Таким образом отжиг при температуре 1000 °С снижает коэффициент трения, что способствует применению данного покрытия в качестве защитного для пар трения деталей машин.

Коэффициент эксцесса γ_2 распределения *Z*(*X*, *Y*) для исходного покрытия составляет 14,4. Для образцов покрытий после отжига

при температурах 500 °С, 800 °С и 1000 °С коэффициент эксцесса распределения $Z(X, Y)$ соответственно принимает следующие значения: 0,2; –0,46 и 4,93. Значения γ_2 существенно различаются. Коэффициент эксцесса определяет меру остроты распределения случайной величины.

В данном случае большие значения γ_2 указывают на острый пик распределения, т. е. рельеф поверхности характеризуется сосредоточием структурных элементов вблизи среднего значения. Образцам покрытия, отожженным при температурах 500 °С и 800 °С свойственен значительный разброс структурных элементов относительно среднего значения. Заметим, что энтропия всех поверхностей отличается незначительно и составляет 11,4; 11,2; 11,5 и 10,04 соответственно для исходного покрытия и отожженных образцов при температурах 500 °С, 800 °С и 1000 °С.

На рис. 5 приведено 3D изображение поверхности исходного покрытия (Ti-Hf-Si)N и поверхности покрытия после отжига при температурах 800 °С и 1000 °С. Визуально поверхность покрытия после отжига при температуре 800 °С характеризуется большим количеством аномальных выбросов по сравнению с изображенными поверхностями на рис. 5*а* и 5*в*. Это согласуется с результатами статистического анализа гистограмм рельефа $Z(X, Y)$.

На рис. 6 приведен график максимального значения рельефа $Z(X, Y)$ поверхности покрытий (Ti-Hf-Si)N (ломаная линия А) и среднего значения рельефа $Z(X, Y)$ (ломаная линия Б) для образцов исходного покрытия и для образцов покрытия, отожженных при температурах 500 °С, 800 °С и 1000 °С. Из графика следует, что термическое воздействие на образцы покрытий (Ti-Hf-Si)N приводит к снижению уровня аномальных выступов, т. е. сглаживает поверхность покрытия. Это приводит к снижению шероховатости поверхности покрытий и соответственно к снижению коэффициента трения.

Твердость исходных покрытий варьируется в интервале 38–48 ГПа. Термическое воздействие на образцы покрытия (Ti-Hf-Si)N способствует повышению твердости до 54,2–55,7 ГПа, как и в случае нанокомпозитных покрытий системы (Zr-Ti-Si)N [6]. Рентгеноструктурные исследования выявили формирование двухфазной системы: твердый раствор замещения (Ti, Hf)N и спектр пиков второй фазы α-Si_3N_4. Коэффициент трения покрытий (Ti-Hf-Si) N в зависимости от структурно-фазового состояния при испытаниях по схеме «диск с покрытием — шарик Al_2O_3» на воздухе на 20 % ниже коэффициента трения для покрытий на основе твердого раствора (Ti, Hf)N.

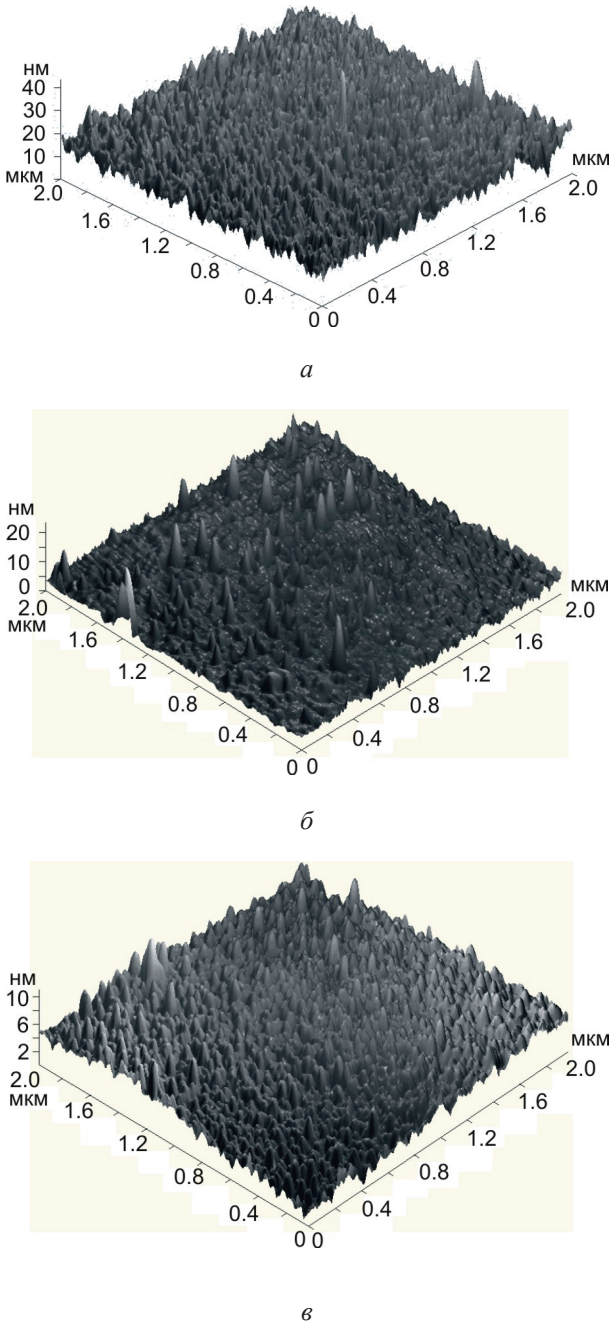


Рис. 5. 3D АСМ изображение поверхности нанокомпозиционного покрытия (Ti-Hf-Si)N: *а* — исходный; *б* — отжиг 800 °С; *в* — отжиг 1000 °С

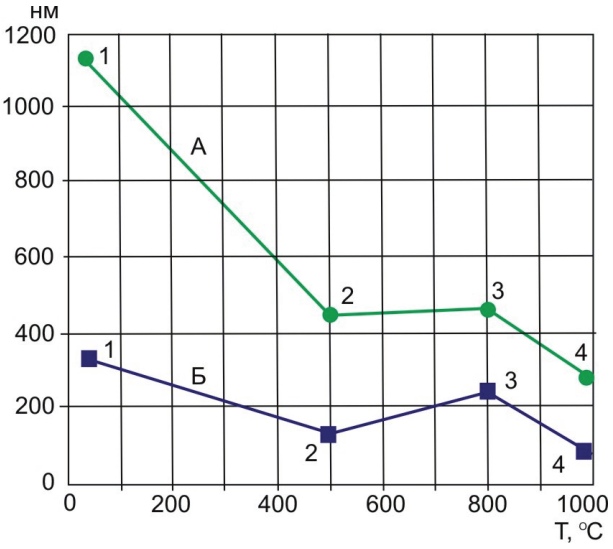


Рис. 6. Значения максимума рельефа $Z(X, Y)$ поверхности покрытий (Ti-Hf-Si)N (ломаная линия А) и среднего значения рельефа $Z(X, Y)$ (ломаная линия Б), определенных для исходного образца покрытий (точка 1) и отожженных образцов покрытия при температурах 500 °С (точка 2), 800 °С (точка 3) и 1000 °С (точка 4)

Увеличение размеров, количества конусов и их образование на поверхности покрытий, по мнению авторов [2], являются следствием процессов, порожденных ионно-индуцированными напряжениями и связаны с перемещением атомов в поверхностном слое.

В работах, посвященных исследованию результатов энергетического воздействия на поверхность конденсированных сред, а именно температуры [3, 4], показано возникновение дефектно-деформационной неустойчивости. Это обусловливает реализацию критических условий для проявления синергетического эффекта, приводящего, в том числе, к развитию поверхностных структур рельефа. В нашем случае влияние температуры на эволюцию формирования рельефа поверхности, характеризуется процессами изменения структурного состояния поверхности, что приводит к модификации рельефа в виде системы наноструктурированных выступов.

ВЫВОДЫ

Температурное воздействие на покрытие системы (Ti-Hf-Si)N существенно изменяет морфологию поверхности. Отжиг при температуре 1000 °С снижает степень шероховатости сформированного покрытия. Способствует повышению твердости покрытия и снижению значения коэффициента трения.

Статистические характеристики гистограмм распределения рельефа поверхности $Z(X, Y)$ свидетельствуют о модификации морфологии поверхности в результате термического воздействия на уровне структурных элементов поверхности покрытия.

Автор выражает благодарность профессору В. М. Бересневу (Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина) за обсуждение результатов и ценные замечания.

Работа выполнена в рамках государственных бюджетных тем № 0115U003165 и № 0115U003166, финансируемых Министерством образования и науки Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий // УФН. — 2009. — Т. 179, № 1. — С. 35–64.
2. Beresnev V. M., Klimenko S. A., Toryanik I. N., Pogrebnjak A. D., Sobol' O. V., Turbin P. V., Grankin S. S. Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow // Journal of Superhard Materials. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 29–34.
3. Зельцер И. А., Карабанов А. С., Моос Е. Н. Образование диссипативных структур в кристаллах при термо- и электропереносе // ФТТ. — 2005. — Т. 47, вып. 11. — С. 1921–1926.
4. Емельянов В. И., Рухляда Н. Я. Дефектно-индуцированная неустойчивость и образование поверхностных структур с двумя масштабами при обработке поверхности плазмой // Наукоемкие технологии. — 2009. — Т. 10, № 6. — С. 3–13.
5. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Береснев В. М., Кирик Г. В., Колесников Д. А., Комаров Ф. Ф., Конарский П., Махмудов Н. А., Каверин М. В., Грудницкий В. В. Стехиометрия, фазовый состав и свойства сверхтвердых наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N, полученных с помощью вакуумно-дугового источника в высокочастотном разряде // ПЖТФ. — 2011. — Т. 37, № 13. — С. 90–97.

6. Береснев В. М., Соболь О. В., Погребняк А. Д., Турбин П. В., Литовченко С. В. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N // ЖТФ. — 2010. — Т. 80, вып. 6. — С. 117–120.

LITERATURA

1. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Struktura i svojstva tverdyh i sverhtverdyh nanokompozitnyh pokrytij // UFN. — 2009. — Vol. 179, No. 1. — P. 35–64.
2. Beresnev V. M., Klimenko S. A., Toryanik I. N., Pogrebnjak A. D., Sobol' O. V., Turbin P. V., Grankin S. S. Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow // Journal of Superhard Materials. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 29–34.
3. Zel'cer I. A., Karabanov A. S., Moos E. N. Obrazovanie dissipativnyh struktur v kristallah pri termo- i `elektroperenose // FTT. — 2005. — Vol. 47, vyp. 11. — P. 1921–1926.
4. Emel'yanov V. I., Ruhlyada N. Ya. Defektno-inducirovannaya neustojchivost' i obrazovanie poverhnostnyh struktur s dvumya masshtabami pri obrabotke poverhnosti plazmoj // Naukoemkie tehnologii. — 2009. — Vol. 10, No. 6. — P. 3–13.
5. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M., Kirik G. V., Kolesnikov D. A., Komarov F. F., Konarskij P., Mahmudov N. A., Kaverin M. V., Grudnickij V. V. Stehiometriya, fazovyj sostav i svojstva sverhtverdyh nanostrukturnyh plenok Ti-Hf-Si-N, poluchennyh s pomosch'yu vakuumno-dugovogo istochnika v vysokochastotnom razryade // PZhTF. — 2011. — Vol. 37, No. 13. — P. 90–97.
6. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Turbin P. V., Litovchenko S. V. Termicheskaya stojkost' fazovogo sostava, struktury i napryazhennogo sostoyaniya ionno-plazmennyh kondensatov sistemy Zr-Ti-Si-N // ZhTF. — 2010. — Vol. 80, vyp. 6. — P. 117–120.

УДК 669.295.539.121.537.534

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНОВ Mo^+ И W^+ ПО ГЛУБИНЕ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ-6

Л. В. Маликов

Научный физико-технологический цент МОН и НАН Украины, Харьков, Украина
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина

Поступила в редакцию 27.09.2015

Проанализировано влияние имплантации ионов металлов W^+ и Mo^+ в титановые сплавы ВТ-6 на фазовый состав приповерхностных слоев. Уширение линии α-Ti (101) указывает на тенденцию увеличения деформации кристаллической решетки α-Ti при имплантации тяжелых ионов W^+ и Mo^+. Исследована температурная зависимость профилей распределения ионов Mo^+ и W^+ в титановом сплаве ВТ-6 при имплантации дозой 5×10^{17}см$^{-2}$ с энергией 60 кэВ. После отжига при температуре 823 K основные изменения связаны с фазой Al_3Ti. На дифрактограммах наблюдается обособленный пик (111) Al_3Ti.

Ключевые слова: имплантация, ионы, отжиг, профили распределения элементов, титановый сплав ВТ-6.

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ РОЗПОДІЛУ ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНІВ Mo^+ ТА W^+ ЗА ГЛИБИНОЮ У ТИТАНОВОМУ СПЛАВІ ВТ-6

Л. В. Маліков

Проаналізовано вплив імплантації іонів металів W^+ і Mo^+ в титанові сплави ВТ-6 на фазовий склад приповерхневих шарів. Розширення лінії α-Ti (101) вказує на тенденцію збільшення деформації кристалічної гратки α-Ti при імплантації важких іонів W^+ і Mo^+. Досліджено температурну залежність профілів розподілу іонів Mo^+ і W^+ в титановому сплаві ВТ-6 при імплантації дозою 5×10^{17} см$^{-2}$ з енергією 60 кеВ. Після відпалювання при температурі 823 K основні зміни пов'язані з фазою Al_3Ti. На дифрактограмах спостерігається відособлений пік (111) Al_3Ti.

Ключові слова: імплантація, іони, відпалювання, профілі розподілу елементів, титановий сплав ВТ-6.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE DISTRIBUTION OF IMPLANTED IONS Mo^+ AND W^+ IN DEPTH TITANIUM ALLOY VT-6

L. V. Malikov

The influence of ion implantation of metals W^+ and Mo^+ in titanium alloys VT-6 on the phase composition of the surface layers. The broadening of the line α-Ti (101) indicates a trend of increasing deformation of the crystal lattice of α-Ti in the implantation of heavy ions W^+ and Mo^+. The temperature dependence of ion distribution profiles Mo^+ and W^+ in the titanium alloy VT-6 during implantation dose 5×10^{17} sm^{-2} with an energy of 60 keV. After annealing at 823 K the main changes associated with the phase Al_3Ti. The diffraction patterns observed an isolated peak (111) Al_3Ti.

Keywords: implantation, ions, annealing distribution profiles of the elements titanium alloy VT-6.

ВВЕДЕНИЕ

Низкоэнергетическое ионное облучение поверхности позволяет избежать деградации объемных свойств материалов. Данное направление является особенно востребованным в современных технологиях. При бомбардировке ионными потоками поверхности (в диапазоне кинетических энергий от десятков электронвольт до десятков и сотен килоэлектронвольт) в материале мишени и на поверхности происходит сложная и длинная цепочка взаимосвязанных физических процессов. В первую очередь, это процессы распыления поверхностных слоев

 © Маликов Л. В., 2015

материала, десорбции атомов примесей, ионное перемешивание, диффузия, науглероживание или окисление поверхности, фазовые и структурные преобразования, дефектообразование и взаимодействие примесей с дефектами.

Ионная имплантация поверхности, как способ поверхностного легирования, позволяет в приповерхностных слоях формировать твердые растворы высокой концентрации, наноразмерные фазы внедрения, интерметаллидные соединения, улучшающие физико-механические характеристики имплантированных материалов [1].

Одним из параметров, оказывающих существенное влияние на распределение внедряемых ионов является температура подложки, влияющая на диффузионную подвижность примесных ионов [2].

Целью работы является изучение термического влияния на распределение имплантированных ионов Mo^+ и W^+ в титановый сплав ВТ-6.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве образцов для ионной имплантации Mo^+ и W^+ использовались образцы титанового сплава ВТ-6 размером 15 × 15 × 2 мм. В процессе исследований имплантация осуществлялась вакуумно-дуговым имплантером «Диана-2». Подложка, на которой крепились образцы, охлаждалась водой. Температура образцов в течение всего процесса ионной имплантации не превышала 573 К.

Параметры имплантации приведены в табл. 1.

Для определения влияния температуры на диффузионную подвижность примесных ионов в начале проводилась имплантация ионов Mo^+ и W^+ дозой 2×10^{17} см$^{-2}$, а затем отжиг при температуре 823 К. С помощью метода резерфордовского обратного рассеивания (РОР) определялась концентрация Mo и W в приповерхностном слое титанового сплава ВТ-6 (табл. 2).

Результаты рентгеновского дифракционного анализа представлены на рис. 1. Полученные результаты свидетельствуют, что фазовый состав имплантированного образца ВТ-6 представляет собой α-Ti, β-Ti, Al_3Ti и Al_2Ti фазы.

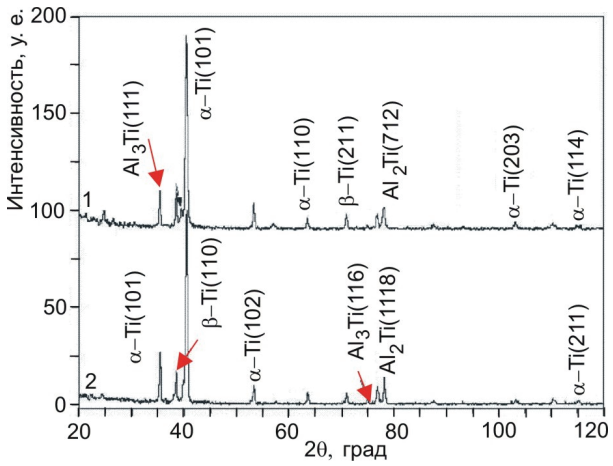


Рис. 1. Дифракционные спектры, снятые с поверхности образцов ВТ-6: 1 — после имплантации ионов Mo^+ и W^+ дозой 5×10^{17}см$^{-2}$ с энергией 60 кэВ; 2 — после отжига при температуре 823 К в течение 2 часов

От облученной поверхности вглубь имплантированного слоя наблюдаются две области плавно переходящие одна в другую.

Таблица 1

Физико-технологические параметры ионной имплантации Mo^+ и W^+

Параметры источника ионов	Величина	
Ионы	Mo^+	W^+
Энергия ионов	60 кэВ	60 кэВ
Частота импульсов	50 Гц	50 Гц
Продолжительность импульсов	200 мкс	200 мкс
Ток ионного пучка	10 мА	10 мА
Диаметр ионного пучка	200 мм	200 мм
Доза имплантации	$2{,}5 \cdot 10^{17}$см$^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{17}$см$^{-2}$
Остаточное давление	10^{-3} Па	10^{-3} Па

Таблица 2

Распределение элементов по глубине образцов сплава ВТ-6

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %			
	W, имплантация	Mo, имплантация	W, отжиг	Mo, отжиг
4,2	2,8	3,4	4,0	5,1
9,5	5,2	7,3	4,4	5,3
13,3	5,8	8,7	4,8	5,9
18,0	6,9	10,5	5,3	6,9
20,3	6,1	11,2	5,1	6,7
24,0	0,1	7,8	5,0	6,4

Первая область представляет собой оксидно-карбидный слой, содержащий в своем составе титан, алюминий, кислород и углерод. Далее от нижней границы ее существования формируется область, состоящая в основном из интерметаллидных фаз Al_3Ti, Al_2Ti и твердого раствора алюминия в титане.

При дозе имплантации 5×10^{17}см$^{-2}$ (табл. 3) максимальная концентрация W достигает 11 ат. % на глубине 8,5 нм, а Mo 27,3 ат. % на глубине 22,4 нм. Кроме элементов, входящих в состав сплава ВТ-6 и имплантированных ионов Mo^+ и W^+, выявлены также примеси кислорода и углерода, присутствующие в остаточной атмосфере вакуумной системы и адсорбированы поверхностью титана в процессе ионной имплантации. Примесные атомы углерода и кислорода в основном находятся в приповерхностных слоях. На глубине 8,5 нм максимальная концентрация углерода достигает 25,6 ат. %, а кислорода 14 ат. %.

Проведенный отжиг образцов титанового сплава ВТ-6, имплантированного Mo и W, при температуре 823 K в течение 2 часов свидетельствует о появлении дополнительной линии Al_3Ti.

На рис. 2 изображены профили распределения ионов Mo^+ и W^+, полученные из энергетических спектров РОР после имплантации дозой 2×10^{17} см$^{-2}$ и последующего термического отжига в вакууме при температуре 823 K в течение 2 часов. Термический отжиг приводит к «размытию» профиля и уменьшению пиковой концентрации Mo и W.

В соответствии с известными положениями теории диффузии [3] профиль распределения ионов по глубине описывается статистической гауссовой функцией и может быть получен при расчетах с помощью программных комплексов SRIM/TRIM

Таблица 3

Концентрация элементов в приповерхностном слое титанового сплава ВТ-6 (доза имплантации 5×10^{17}см$^{-2}$)

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %							
	W	Mo	Fe	V	Ti	Al	O	C
8,5	11,0	8,0	0,9	3,5	30,0	7,0	14,0	25,6
22,4	7,0	27,3	0,9	3,6	53,1	8,1	0	0
36,4	0,8	12,1	1,0	4,1	73,3	8,7	0	0
74,0	0,2	1,2	1,0	4,0	84,4	9,2	0	0
148,0	0,1	1,1	1,0	4,1	84,3	9,4	0	0
15630,0	0,1	1,0	1,0	4,1	84,5	9,3	0	0

$$h = \frac{x - C}{\sigma}, \qquad (1)$$

где h — глубина, x — текущая координата, C — центр пика.

Величина σ определяется из соотношения

$$\sigma = \left(2Dt\right)^{1/2}, \qquad (2)$$

где D — коэффициент диффузии, t — время имплантации.

Расчет «эффективных» коэффициентов диффузии в образцах ВТ-6 на основе полученных профилей проводился по следующей формуле

$$D_t = \frac{\sigma_i^2 - \sigma_t^2}{2\tau}, \qquad (3)$$

где $2\sigma_i$ — ширина пика концентрации Mo и W на половине высоты при комнатной температуре; $2\sigma_t$ — ширина пика концентрации Mo и W на половине высоты после отжига при температуре 823 K в течение 2 часов; τ — время отжига.

Как следует из рис. 2*б* отжиг при температуре T = 823 K приводит к уширению изначально гауссова профиля распределения примесей и снижению концентрации в максимуме функции распределения даже без учета радиационно-стимулированной диффузии. Следует подчеркнуть, что температура подложки и локальная температура в имплантированной области образца одинаковы. Оценка величины коэффициента диффузии ионов Mo^+ и W^+ дает, соответственно следующие значения: $D_{Mo} \sim 2{,}8 \times 10^{-12}$ м^2/с, при этом для ионов вольфрама значение коэффициента заметно меньше и составляет величину $D_W \sim 10^{-13}$ м^2/с.

Вследствие того, что равновесная растворимость тяжелых элементов относительно низка и, основываясь на данных работы [4], они сегрегируют на межфазных и межзеренных границах [5], а иногда образуют выделения β-Ti фазы. Указанные процессы тормозят перестройку структуры в приповерхностном слое.

Таким образом, концентрация и тип дефектов при ионной имплантации зависят от условий имплантации, таких как температура мишени, доза и скорость набора дозы [6, 7].

Физические процессы, происходящие при взаимодействии ускоренных ионов с кристаллической решеткой, связаны со смещением атомов из узлов кристаллической решетки. А также с накоплением примеси в процессе имплантации, распылением материала, образованием кластеров и разупорядоченных областей (частично аморфных), а также образованием новых фаз с участием имплантированных ионов, сопутствующих газов кислорода, азота и атомов матрицы.

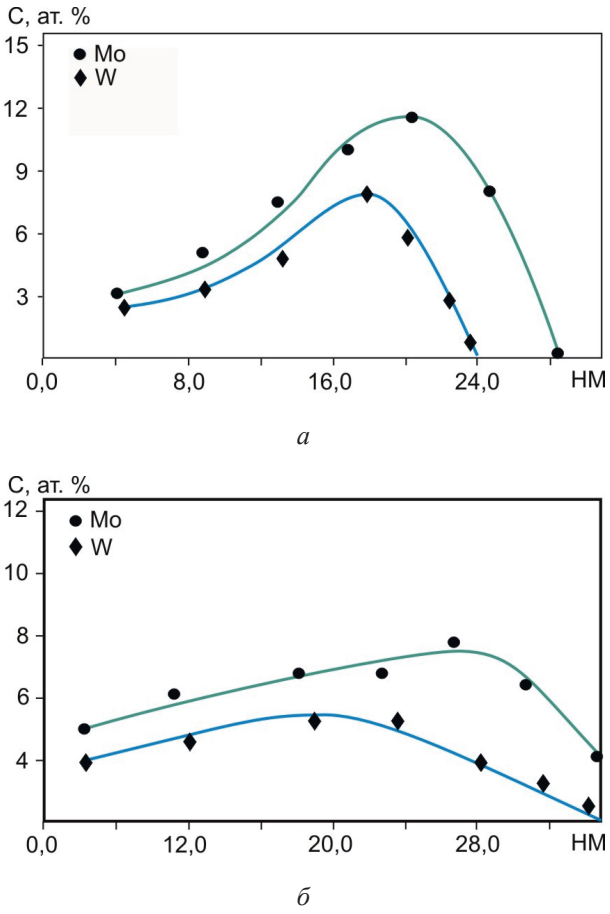


Рис. 2. Профили распределения ионов Mo^+ и W^+ в титановом сплаве ВТ-6: *а* — после имплантации дозой 2×10^{17} см$^{-2}$; *б* — после последующего термического отжига в вакууме при температуре 823 K в течение 2 часов

Автор выражает благодарность профессору А. Д. Погребняку (Сумской государственный университет) за обсуждение результатов и ценные замечания.

Работа выполнена в рамках государственных бюджетных тем № 0115U003165 и № 0115U003166, финансируемых Министерством образования и науки Украины.

ВЫВОДЫ

1. Проанализировано влияние имплантации ионов металлов Mo^+ и W^+ в титановые сплавы на фазовый состав и диффузионную подвижность атомов в приповерхностных слоях. Установлено, что величина эффективного коэффициента диффузии Mo и W в титановых сплавах составляет $D_{Mo} \cong 2{,}8 \times 10^{-12}$ м^2/с и $D_W \cong 10^{-13}$ м^2/с. Уширение линии α-Ti (101) указывает на тенденцию увеличения деформации кристаллической решетки α-Ti, при имплантации тяжелых ионов W и Mo. Двойная имплантация тяжелыми ионами W^+ и Mo^+, имеющими большой размер и массу по сравнению с титаном приводит к замедлению межфазной и зернограничной диффузии за счет создания тонких прослоек фаз β-Ti.

2. Имплантация ионов W^+ и Mo^+ в титановые сплавы ВТ-6 приводит к появлению дополнительной линии (111) Al_3Ti. После отжига при температуре 823 K основные изменения связаны с фазой Al_3Ti, на дифрактограммах наблюдается обособленный пик (111) Al_3Ti.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панова Т. К., Писчасов Н. И., Геринг Г. И., Ковивчак В. С. Фазовые превращения в титановых сплавах под действием мощных ионных пучков // Перспективные материалы. — 1998. — № 5. — С. 73–76.
2. Погребняк А. Д., Кульментьева О. П. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц // ФИП. — 2003. — Т. 1, № 2. — С. 108–136.
3. Старк Дж. П. Диффузия в твердых телах / Пер. с англ. — М.: Энергия, 1980. — 239 с.
4. Duvanov S. M., Balogh A. G. Two-stage diffusion and nanoparticle formation in heavily implanted polycrystalline Al_2O_3 // Nucl. Instr. and Meth. B. — 2000. — Vol. 171. — P. 475–480.
5. Поварова К. Я., Банных О. А., Буров И. В., Заварзина Е. К., Титова Т. Ф., Заварзин И. А., Иванов В. И. Структура и некоторые свойства литых сплавов на основе TiAl, легированных V, Nb, Ta, Hf, Zr // Металлы. — 1998. — № 3. — С. 31−41.
6. Pogrebnjak A. D. , Bratushka S. N., Uglov V. V., Rusakov V. S., Beresnev V. M., Anischik V. M., Malikov L. V., Levintant N., Zukovski P. Structures and properties of Ti alloys after double implantation // Vacuum. — 2009. — Vol. 83, No. 6. — P. 241−244.
7. Погребняк А. Д., Ердыбаева Н. К., Маликов Л. В. и др. Влияние высокодозовой имплантации ионов металлов и газов на физико-механические свойства титановых сплавов // Вопросы атомной науки и техники: серия Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники. — 2008. — № 31. — С. 81–92.

LITERATURA

1. Panova T. K., Pischacov N. I., Gering G. I., Kovivchak V. S. Fazovye prevrascheniya v titanovyh splavah pod dejstviem moschnyh ionnyh puchkov // Perspektivnye materialy. — 1998. — No. 5. — P. 73–76.
2. Pogrebnyak A. D., Kul'ment'eva O. P. Strukturno-fazovye prevrascheniya v poverhnostnyh sloyah i svojstva metallicheskih materialov posle impul'snogo vozdejstviya puchkov chastic // FIP. — 2003. — Vol. 1, No. 2. — P. 108–136.
3. Stark Dzh. P. Diffuziya v tverdyh telah / Per. s angl. — M.: Energiya, 1980. — 239 p.
4. Duvanov S. M., Balogh A. G. Two-stage diffusion and nanoparticle formation in heavily implanted polycrystalline Al_2O_3 // Nucl. Instr. and Meth. B. — 2000. — Vol. 171. — P. 475–480.
5. Povarova K. Ya., Bannyh O. A., Burov I. V., Zavarzina E. K., Titova T. F., Zavarzin I. A., Ivanov V. I. Struktura i nekotorye svojstva lityh splavov na osnove TiAl, legirovannyh V, Nb, Ta, Hf,Zr // Metally. — 1998. — No. 3. — P. 31−41.
6. Pogrebnjak A. D. , Bratushka S. N., Uglov V. V., Rusakov V. S., Beresnev V. M., Anischik V. M., Malikov L. V., Levintant N., Zukovski P. Structures and properties of Ti alloys after double implantation // Vacuum. — 2009. — Vol. 83, No. 6. — P. 241−244.
7. Pogrebnyak A. D., Erdybaeva N. K., Malikov L. V. i dr. Vliyanie vysokodozovoj implantacii ionov metallov i gazov na fiziko-mehanicheskie svojstva titanovyh splavov // Voprosy atomnoj nauki i tehniki: seriya Vakuum, chistye metally, sverhprovodniki. — 2008. — No. 31. — P. 81–92.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ

У поданій роботі чітко і послідовно викладаються оригінальні, отримані автором (авторами) результати, що раніше не публікувалися. Рукопис не має перебувати на розгляді до публікації в іншому видавництві.

1. Роздрукований рукопис, з підписами всіх авторів, надається в 1 прим. однією із мов: українською, російською або англійською. Електронний варіант рукопису подається на магнітному або оптичному носії, або (що зручніше) надсилається по E-mail.
2. До рукопису додаються такі документи: направлення від установи, де виконана робота; заява на ім'я головного редактора з відомостями про авторів; експертний висновок про можливість опублікування роботи у відкритій пресі (для громадян України); зовнішня рецензія, підписана доктором наук.
3. Послідовність розміщення матеріалу до рукопису: індекс за універсальною десятковою класифікацією (УДК), назва статті, ініціали та прізвище автора(ів), повна поштова адреса установи, у яких виконана робота, анотація, ключові слова, текст, перелік посилань, набір ілюстрацій, підписи до рисунків та таблиць.
4. Назва статті, ініціали та прізвище автора (авторів), анотація та ключові слова подаються українською (для громадян України), російською (для громадян СНД) та англійською (для всіх авторів) мовами. Обсяг анотації не перевищує 100 слів.
5. Текст рукопису бажано структурувати розділами: Вступ, де коротко формуються передісторія проблеми та мета даного дослідження. Основна частина публікації, містить постановку задачі, експериментальний і/або теоретичний опис досліджень. Висновок, у якому викладено результати досліджень, висновки, перспективи розвитку досліджень і можливі застосування.
6. Повний обсяг оглядової статті не повинен перевищувати 60-ти сторінок, оригінальної статті — 20 сторінок, короткого повідомлення — 5-ти сторінок.
7. Всі фізичні величини подаються в одиницях системи СІ.
8. Вимоги до оформлення рукопису. Параметри сторінки: формат сторінки — А4 (210 × 297 мм). Поля: праворуч — 10 мм, інші — 20 мм. Шрифт Times New Roman, міжрядковий інтервал — полуторний. Назва статті, — прописними, кегль 14 pt. Автори, текст рукопису, формули, — 12 pt, анотація, перелік посилань, — 11 pt, підписи до рисунків і таблиць — 10.
9. Електронна версія рукопису подається у форматі Microsoft Word (версії не вище MS Word 2003). Для запису формул слід використовувати вбудований редактор Microsoft Equation 3.0 з параметрами: основний математичний символ — 12 пт, індекс, над- і підіндекси — 6 пт. Формат змінних у тексті та формулах мають бути ідентичними (бажано курсивом, грецькі символи — прямі).
10. Електронний варіант ілюстрацій подається в окремих файлах в одному із наступних форматів: tif, cdr (CorelDraw 11) чорно-білі або з градацією сірого, пронумеровані та пойменовані прізвищем першого автора.
11. Ілюстрації до рукопису (рисунки, фото, таблиці), що якоїсь причини не можуть бути надані в електронному вигляді, мають бути акуратно виконані на білому папері або подані у вигляді якісних фотографій. Їхні розміри не повинні перевищувати формат А4. На зворотному боці кожної ілюстрації вказується її порядковий номер, підпис до рисунку і прізвище першого автора.
12. Перелік посилань подається мовою оригіналу, складається в порядку посилання в тексті й відповідно до вимог ВАК України для бібліографічного опису (див. додаток).
13. Автори повідомляють про себе такі відомості: прізвще, ім'я, по-батькові, службову та домашню адреси, телефон, факс, E-mail, вказують, з ким із авторів бажано вести спілкування.

Рукописи направляються за адресою:
Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України, майдан Свободи, 6, м. Харків, 61022, а/с 4499, Україна.
E-mail: journal_pse@ukr.net

Додаток

1. Зыков А. В., Качанов Ю. А., Фареник В. И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса // Письма в ЖТФ. — 1986. — Т. 12, вып. 10. — С. 593–596.
2. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutra -lization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451–1453.
3. Егоренков В. Д., Лисовский В. А., Красников О. Б., Фареник В. И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах // Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. — Ивано-Франковск. — 1993. —— 154 с.
4. Вербицкий В. Г. Ионные нанотехнологии в электронике. — К.: «МП Леся», 2002. — 376 с.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

В предоставляемой работе четко и последовательно излагаются оригинальные, неопубликованные ранее результаты, полученные автором (авторами). Рукопись не должна находиться на рассмотрении к публикации в другом издательстве.

1. Распечатанная рукопись, с подписями всех авторов, представляется в 1 экз. на одном из следующих языков: украинском, русском или английском. Электронный вариант рукописи предоставляется на магнитном или оптическом носителе, либо (что предпочтительнее) направляется по E-mail.
2. К рукописи прилагаются следующие документы: направление от учреждения, где выполнена работа, заявление на имя главного редактора со сведениями об авторах, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати (для граждан Украины), внешняя рецензия, подписанная доктором наук.
3. Последовательность размещения материала статьи: индекс по универсальной десятичной классификации (УДК), название статьи, инициалы и фамилия автора(ов), полные почтовые адреса учреждений, в которых выполнена работа, аннотация, ключевые слова, текст, список цитируемой литературы, набор иллюстраций, подписи к рисункам и таблицам.
4. Название статьи, инициалы и фамилия автора(ов), аннотации и ключевые слова подаются на трех языках: украинском (для граждан Украины), русском (для граждан СНГ) и английском (для всех авторов) языках. Объем аннотации не превышает 100 слов.
5. Текст рукописи желательно структурировать разделами: Введение, кратко формулирующее предисторию проблемы и цель данного исследования. Основная часть публикации, содержащая постановку задачи, экспериментальное и/или теоретическое описание исследований. Заключение, в котором приводятся результаты исследований, выводы, перспективы развития исследований и их возможные применения.
6. Полный объем обзорной статьи не должен превышать 60 страниц, оригинальной статьи — 20 страниц, краткого сообщения — 5 страниц.
7. Все физические величины следует представлять в единицах системы СИ.
8. Требования к оформлению рукописи. Параметры страницы рукописи: формат страницы: А4 (210 × 297 мм). Поля: справа — 10 мм, остальные — 20 мм. Шрифт Times New Roman, междустрочный интервал — полуторный. Название статьи — прописными, кегль — 14 pt. Авторы, текст рукописи, формулы — 12 pt, аннотация список литературы —11 pt, подписи к рисункам и таблицам — 10 pt.
9. Электронная версия рукописи представляется в формате Microsoft Word (версия не выше MS Word 2003). Для записи формул следует использовать встроенный редактор Microsoft Equation 3.0 с параметрами: основной математический символ — 12 пт, индекс, над- и подиндексы — 6 пт. Формат переменных в тексте и формулах должен быть идентичным (желательно курсивом, греческие символы — прямые).
10. Электронный вариант иллюстраций предоставляется в отдельных файлах в одном из следующих форматов: tif, cdr (CorelDraw 11) черно-белые с градацией серого, поименованные фамилией первого автора.
11. Иллюстрации к рукописи (рисунки, фото, таблицы), по какой-либо причине не предоставляемые в электронном виде, должны быть аккуратно выполнены на белой бумаге или представлены в виде качественных фотографий. Их размеры не должны превышать формат А4. На оборотной стороне каждой иллюстрации указывается ее порядковый номер, подрисуночная надпись и фамилия первого автора.
12. Перечень ссылок подается языком оригинала, составляется в порядке упоминания в тексте и в соответствии с требованиями ВАК Украины на библиографическое описание (см. приложение).
13. Авторы сообщают о себе следующие сведения: фамилию, имя, отчество, служебный и домашний адреса, телефон, факс, E-mail, указывают с кем из авторов предпочтительно вести переписку.

Рукописи направляются по адресу:
Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6, г. Харьков, 61022, п/я 4499, Украина.
E-mail: journal_pse@ukr.net

Приложение

1. Зыков А. В., Качанов Ю. А., Фареник В. И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса // Письма в ЖТФ. — 1986. — Т. 12, вып. 10. — С. 593–596.
2. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451–1453.
3. Егоренков В. Д., Лисовский В. А., Красников О. Б., Фареник В. И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах // Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. — Ивано-Франковск. — 1993. — 154 с.
4. Вербицкий В. Г. Ионные нанотехнологии в электронике. — К.: «МП Леся», 2002. — 376 с.

INFORMATION FOR AUTHORS

The paper should clearly represent original, unpub-lished earlier results obtained by the author (authors). The manuscript must not be considered elsewhere for publication.

Only for the citizens of Ukraine the article should have a direction from the institution, where the work was made, and sanction to its open publication.

The journal publishes reviews, original articles and brief reports. The length of the review article should not in general exceed 60000 words, original article — 15000 words and brief report — 5000 words.

The paper is signed by all the authors. The authors inform about: surname, name, patronymic, office and home addresses, tel./fax, E-mail and indicate the corresponding author.

The manuscript is represented in two hard copies in one of three languages: Ukrainian, Russian or English. It is desirable to prepare the manuscript in English and its electronic version on diskette or to send it by E-mail.

The paper copies should be prepared with sesquialteral line spacing and wide margins, on numbered sheets. The format of page is A4 (210 × 297 mm). The font is Times New Roman. Structure of the paper. Classification codes (UDS or PACS). Article title. Authors. Affiliations. Abstract. Main text. Acknowledgements. Appen-dices. References. Figures. Figure captions. Tables.

Abstract. Abstract is represented in two languages: English and the paper language. Abstract is submitted in Ukrainian for the citizens of Ukraine. The length of Abstract does not exceed 100 words.

Main text. It is desirable to divide the Main text in the following sections: 1) Introduction. 2) Main part (Theoretical methods. Experimental details. Results. Discussion. 3) Conclusion.

References. References should be numbered consecutively (in square brackets) through out the text and listed by number in the reference list. Listed references should be complete in all details including article titles. Please refer to the first issue of the journal or see: http://www.univer.kharkov.ua, Appendix for examples.

Illustration. Illustrations are submitted in two copies. Illustrations should be prepared on white paper or can be photographs. The line drawing should be prepared in black Indian ink. The photographs should be originals with somewhat more contrast than is required in the printer version. The size of illustrations should not exceed the A4 format.

Electronic version. The electronic version of the article is represented in the format of Microsoft Word. It is desirable to use the editor of Microsoft Equation 3.0 for printing mathematical equations and formulae. The electronic form of the illustrations is represented in graphics files: tif, cdr — 1 bit, for the microphotographs — 8 bit with a grey gradation named by the surname of the author on a diskette or via e-mail. The size of one e-mail file should not exceed 1 MB. The electronic form of illustration (in graphic files) should be kept separately from the text files. The graphic files must be prepared with resolution 300 dpi and above.

Please write to the Publisher for details.

The paper should be sent to the Publisher, Editorial office, Scientifical Center of Physics and Technology, MES and NAS Ukraine, 6 Svobody sq, Kharkiv, 61022, Ukraine. E-mail: journal_pse@ukr.net

Appendix

1. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutra-lization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451–1453.
2. Baglin V., Bojko J., Grobner O., Henrist B., Hilleret N., Scheuerlein C., Taborelli M. The secondary electron yield of technical materials and its variation with surface treatment // 7th European Particle Accelerator Conference. — Vienna (Austria). — 2000. — 217 p.
3. Raizer Y. P., Shneider M. N., Yatsenko N. A. Radio-Frequency Capacitive Discharges. — CRC Press: Boca Raton, 1995. — 300 p.

Тематичні напрямки:

- фізика поверхні — модифікації, покриття, плівки, приповерхні і перехідні шари різних видів, як результат впливу плазми, корпускулярно-фотонних потоків і випромінювання;
- взаємодія різноманітних видів випромінювання з поверхнями металів, напівпровідників, діелектриків;
- фізика і техніка низькотемпературної плазми;
- фізика і техніка лазерів;
- фізичні властивості плівок і покриттів;
- нанофізика, мікро- і нанотехнології, мікро- і наноелектроніка;
- фізичні та технічні аспекти сучасних технологій обробки поверхні, діагностики і контролю технологічних процесів.

Тематические направления:

- физика поверхности — модификации, покрытия, пленки, приповерхностные и переходные слои различных видов, как результат воздействия плазмы, корпускулярно-фотонных потоков и излучения;
- взаимодействие разнообразных видов излучения с поверхностями металлов, полупроводников, диэлектриков;
- физика и техника низкотемпературной плазмы;
- физика и техника лазеров;
- физические свойства пленок и покрытий;
- нанофизика, микро- и нанотехнологии, микро- и наноэлектроника;
- физические и технические аспекты современных технологий обработки поверхности, диагностики и контроля технологических процессов.

Topic directions:

- surface physics — modification, coating, film, near-surface and transient layers of different kinds, as outcome of influencing of plasma, corpuscular-photon flows and radiation;
- interaction of miscellaneous kinds of radiation with surfaces of metals, semiconductors, dielectrics;
- physics and engineering of low-temperature plasma;
- physics and engineering of lasers;
- physical characteristics of films and coatings;
- nanophysics, micro and nanoelectronics, micro and nanotechnologies;
- physical and engineering aspects of modern technologies of surfacing, diagnostic and control of technological processes.

Наукове видання

Фізична інженерія поверхні
Том 13, № 3, 2015

Українською, російською та англійською мовами

Комп’ютерне верстання Пхалагова Н. А., Дудіна Н. Г.
Макет обкладинки Дончик І. М.

Підписано до друку 29.09.2015 р. Формат 60 × 84/8. Папір офсетний. Друк ризографічний.
Ум. друк. арк. 8,9. Обл-вид. арк. 10,3. Тираж 100 пр.

61022, м. Харків, майдан Свободи, 6.
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Інститут високих технологій

Надруковано: ХНУ імені В. Н. Каразіна
61077, Харків, майдан Свободи, 4.
Видавництво
Тел. 705-24-32
Свідоцтво суб’єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13. 01. 09