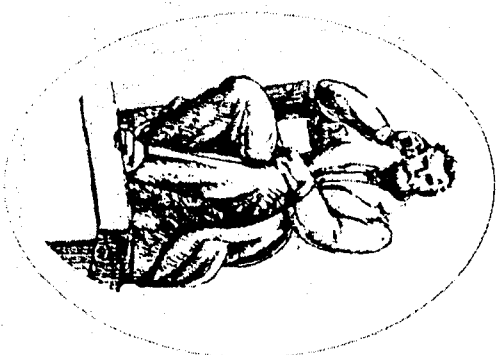


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

МАТЕМАТИКА. ФІЗИКА

ВІПУСК II



ІВАНО-ФРАНКІВСЬК
"ПЛАТІ"
2001

залишається сталим при зростанні сталої ґратки, а при більших товщинах l_m і стає ґратки зменшуються за рахунок зростання кількості дислокацій незвідповідності. Така поведінка пояснюється зняттям напруг, максимум яких припадає на товщину 15 мкм.

• Структурна досконалість плівок ЗП залежить від товщини плівки. Найбільшою структурною досконалістю володіють плівки, товщина яких лежить в межах 2-3 мкм, що пов'язано з мінімумом потенціальної енергії плівки при даній товщині.

The crystal structure of epitaxial ferrite garnet films with the different thickness has been studied. The rhomboedrical deformation of garnet films unit cell and depending strain on the garnet films thickness was obtained.

- [1]. Ubrzakii S.V. Orientation states of magnetization in epitaxial (111)-oriented iron garnet films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1999. - V. 195. - P. 575-582.
- [2]. Юшук С.І., Кур'єв С.О., Ніколайчук В.Й., Осипшин Л.І. Вплив орієнтації та якості обробки підкладок на резонансні властивості епітаксійних плівок залізо-прієвото ґранату // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Електроніка. - 2001. - № 430. - С. 17-21.
- [3]. Федорив В.Д. Влияние неонной имплантации и отжига на формирование кристаллической и магнитной структуры феррит-гранатовых пленок, содержащих ЦМД. Диссертация на соиск. кандидата физ.-мат. наук. Киев, И-ГТ металлофизики. - 1990. - 172 с.
- [4]. Елементи и устройства на цилиндрических магнитных доменах. Справочник Под ред. Евкичева Н.Н., Назумова Б.Н., М.: Радио и связь, - 1987. - 488 с.
- [5]. Руткин О.Г., Агеев А.Н., Духовская Е.Д., Саконов Ю.Г., Шер Н.С. Деформация кристаллической решетки эпитаксиальных пленок итрий-железного граната, выращенных на плоскости (111) подложки из гадолиний-галлиевого граната // Письма в ЖТФ. - 1982. - Т. 52. - № 12. - С. 82-86.
- [6]. Родриг Г.П. Этапы развития ферритовой аппаратуры диапазона СВЧ // ТИИЭР. - 1988. - Т. 76. - № 2. - С. 29-50.
- [7]. Конаков С.П., Ткалич А.К., Шуметин М.Д. Структурные неоднородности эпитаксиальных магнитных гранатов, содержащих ионы висмута // Межвузовский сборник: Материалы электронной техники. - Москва, 1989. - С. 83-88. Структура и физические свойства твердого тела. Под ред. Палагника Л.С. М.: Выща школа, 1983. - 264 с.
- [8]. Остафійчук Б.К., Олексик В.А., Пыльнича В.М., Семен Б.Т., Смерзко Л.М., Яворский Б.И., Кравель В.И., Коваль И.В. Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железо-итриевого граната. - К.: 1991. - 70 с. (Препр. АН Украины. Институт металлофизики; 191).
- [9]. Юшук С.И. Структура эпитаксиальных пленок железо-итриевого граната // ЖТФ. - 1999. - Т. 69. - Вып. 12. - С. 62-64.

В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Л.С. Яглоць, Б.І. Яворський ВПЛИВ ПРОЖАРЮВАННЯ НА ПРОЦЕСИ ҐІДРАТАЦІЇ ПРОГЕГННОГО КРЕМНЕЗЕМУ

Методом диференціального термічного аналізу (ДТА) та термогравіметрії (ТГ) досліджено особливості зйратного покриву пірогенних кремнеземів з різною питомою поверхнею. Показано, що для всіх зразків існують температурні інтервали, пов'язані з дезідратацією трох різних за енергією зв'язку форм молекули води. Встановлено, що кількість сорбованої на поверхні пірогенного кремнезему води залежить від технологічних умов його отримання.

На протязі останніх десятиліть накопичено достатньо експериментального матеріалу про будову і властивості поверхні SiO_2 . Встановлено, що різні модифікації докциду кремнію містять на своїй поверхні структурні гідроксильні групи, хімічно зв'язані з поверхневими атомами кремнію, а також сорбовану воду [1-4]. Наявність зв'язаної на поверхні пірогенного кремнезему води, який є основним використовується в якості катодного матеріалу для літєвих джерел живлення [5, 6], може суттєво впливати на технологічні параметри вказаних пристроїв. Відомо, що кількість сорбованої на поверхні пірогенного кремнезему води, отриманого методом пірогенного гідролізу тетрагідроксиану, залежить від ступеня дисперсності порошків, тобто трубодисперсні частинки є більш гідратованими, ніж вискокодисперсні. Тому метою нашої роботи є дослідження особливостей гідратного покриву докцилів кремнію, одержаних за допомогою пірогенного синтезу метилтрихлор - і диметилдихлорсиану, в процесі їх дегідратації в атмосфері повітря при прожарюванні до 1000°C. В якості об'єктів дослідження були вибрані пірогенні кремнеземи (аеросили) марки МТХС1, МТХС2, ДМДХС3, ДМДХС4 виробництва дослідно - експериментального заводу ІХП НАНУ. Вільна питома поверхня зразків становила 254, 220, 187 та 129 m^2/g відповідно. Зразки МТХС2 і ДМДХС4 в процесі синтезу були модифіковані вуглецем. Дослідження проводились методами ДТА і ТГ на дериватографі системи Павлик - Павлик - Бредей, швидкість нагрівання становила 10°C/хв.

Аналіз отриманих результатів показав, що одночасно із зменшенням маси зразків внаслідок виділення сорбованих форм води (рис. 1 (а - г), крива 1), на ДТ - кривих спостерігаються екзотермічні ефекти (рис. 1 (а - г), крива 2), які для всіх досліджуваних матеріалів

лежать в інтервалі температур 45–200°C, 210–320°C та 400–800°C, причому значення температур, при якому ефект є максимальним, в межах похибки експерименту співпадають (табл. 1).

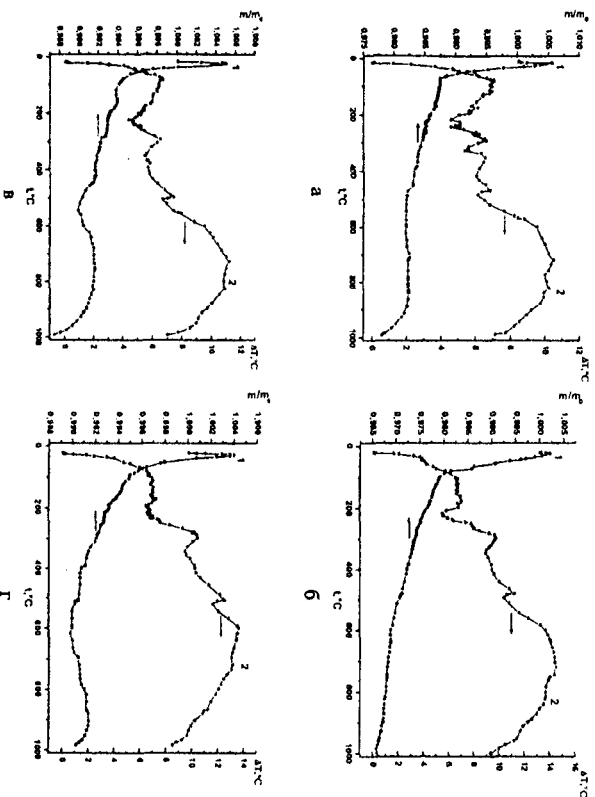


Рис. 1. Витрати в масі при прожарюванні (крива - 1) та криві ДТА (крива - 2) для зразків МТХС1 (а), МТХС2 (б), ДМДХС3 (в) і ДМДХС4 (г).

Враховуючи результати ІЧ-спектроскопічних та адсорбційних досліджень [7] і твердження про існування двох різних за енергіями зв'язку форм координаційно-зв'язаних молекул води [8], можна зробити висновок про те, що температурні інтервали 210–320°C та 400–800°C пов'язані з дегідратацією вище вказаних форм води. Слід зазначити, що фізично сорбована вода видалається при прожарюванні до 125°C. В роботі [7] методом малокутового рентгенівського розсіювання показано, що процес дегідратації пірогенного діоксиду кремнію супроводжується зменшенням розмірів частинки аерозолу за рахунок виділення з поверхні певної кількості сильно зв'язаної води. Тому виділення теплової енергії (екзотермічні ефекти на рис. 1, крива - 2) можна пов'язати із збільшенням густини частинок у

В.І. Манячок, І.Ф. Марюшок, Л.С. Яблонь, Б.І. Яворський Вплив прожарювання на процес...

вказаних вище температурних інтервалах внаслідок релаксації структури SiO₂.

Таблиця 1.

Температурні значення максимуму екзотермічного ефекту				
Зразок	МТХС1	МТХС2	ДМДХС3	ДМДХС4
лік А, °С	112	116	108	112
лік Б, °С	292	294	293	300
лік В, °С	736	720	728	700
середня похибка експерименту становить 2,64 %				

В табл. 2 подано кількісні характеристики процесу виділення води в різних температурних інтервалах прожарювання. З отриманих результатів слідує, що кількість фізично сорбованої і структурно зв'язаної на поверхні кремнезему води залежить від умов отримання матеріалів. Для обидвох типів зразків спостерігається антибатна (обернено пропорційна) залежність фізично сорбованої води від питомої поверхні у випадку прожарювання до 125°C. Хоча зразки марки МТХС володіють більшою питомою поверхнею і повинні бути, як очікувалося, менш гідратованими за зразки марки ДМДХС, вміст сорбованої води в 3 і відповідно 3,8 рази перевищує дані значення для зразків, отриманих із диметилдихлоросилану. В інтервалі прожарювання 125–910°C згадувана залежність (на відміну від зразків МТХС1 і МТХС2) для зразків марки ДМДХС не виконується. Крім того, для цих зразків вище 550°C спостерігається незалежне (~0,14 та 0,06 % відповідно) зростання в масі (рис. 1 (в, г), крива 1). Даний ефект методом ДТА нам пояснити не вдалося; для пояснення цього результату можна використати ІЧ-спектроскопію або метод малокутового рентгенівського розсіювання.

Слід зауважити, що для всіх досліджуваних матеріалів на ТТ-кривих (рис. 1) на початковій стадії прожарювання (20–40°C) спостерігається збільшення маси зразків (~0,5%), що пов'язано з процесами сорбції поверхнею кремнезему водної пари в нагрівальній печі. Для усунення цього ефекту зразки перед прожарюванням потрібно деякий час витримати на повітрі.

Відомо, що видворення гідратного покриття пірогенного кремнезему можливе тільки в зразках, дегідратованих при температурі не вище 400°C [8]. Тому, щоб з'ясувати вплив прожарювання на процес ретриптації пірогенного кремнезему, ми провели повторний ТТА вже прожарених і витриманих на протязі 24 год в атмосфері повітря зразків. Відсутнє на ТТ-кривих зменшення

Таблиця 2.
Витрати в масі при прожарюванні

Температурний інтервал прожарювання	МТХС1	МТХС2	ДМДХС3	ДМДХС4
20–125°C, %	1,29	2,14	0,43	0,56
125–910°C, %	0,59	1,12	0,43	0,44

Маси зразків дає можливість стверджувати, що сорбція води піrogенним кремнеземом, прожареним до високої температури, на протязі вказаного часу не спостерігається.

The peculiarities of fumed silica hydration coat with different free specific area are investigated by the methods of differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG). It shows that the temperature intervals connected with dehydration of fumed different for the binding energy form of water molecule exist for all samples. It established that amount of sorption on the fumed silica surface water depends on technological conditions its obtaining.

- [1]. А.В. Киселев, В.И. Лыгин. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука. – 1972. – 459 с.
- [2]. В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука. – 1979. – 265 с.
- [3]. В.В. Стрелко. О механизме дегидратации и регидратации поверхности кремнезема // Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – №2. – С. 65–76.
- [4]. Д. Дятл. Инфракрасные спектры адсорбционных молекул. – М.: Мир. – 1969. – 514 с.
- [5]. Г.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчук, Л.С. Яблонь. Про можливість проникнення літію у структурні канали кристалічних модифікацій диоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №4. – С. 721–727.
- [6]. Г.Ф. Миронюк, В.М. Оленко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчук. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літійових джерелах з катодом на основі прожареного диоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №4. – С. 735–741.
- [7]. И.Ф. Миронюк. Синтез дисперсных форм SiO₂ и получение на их основе аэрогелей и стекла // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – К. – 1988. – 183 с.
- [8]. А.А. Чуйко, В.М. Оленко, В.А. Тертыш, В.А. Соболева. Спектральное и гравиметрическое исследование регидратации поверхности прожаренного кремнезема // Адсорбция и адсорбенты. – 1975. – №3. – С. 69–73.

Я.Т. Соловко, В.М. Пилипів, І.М. Булузюк, Б.І. Дворський
**РОЗРАХУНОК СЕРЕДНЬОКВАДРАТИЧНОГО ТЕПЛОВОГО
ЗМІЩЕННЯ АТОМІВ ФЕРИТ-ГРАНАТОВИХ ПЛІВОК ЗА
ДАНИМИ РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ**

За даними рентгенодифракційних досліджень Візанцієнці ферит-гранатових плівок із врахуванням розподілу інтенсивності рентгенівського випромінювання внаслідок теплового руху атомів, розраховано фактор Дебая-Вальєра середньоквадратичне теплове зміщення атомів, виходячи частоту коливань атомів і здійснено теоретичне обґрунтування експериментальних результатів.

При дослідженні плівок ферит-гранатів, які широко використовуються в сучасних мікроелектронних пристроях і різноманітних магнітооптичних системах [1-3], важливе місце має визначення їх магнітних і структурних властивостей для подальшого керування ними з метою покращення характеристик працюючих об'єктів та виявлення нових сфер і можливостей майбутнього практичного застосування.

Основні методи вивчення структурних властивостей ферит-гранатових плівок ґрунтуються на використанні ефекту Месбаєра та дифракції рентгенівських променів. При аналізі результатів рентгенодифрактометричних досліджень важливим є врахування фактору Дебая-Вальєра, за яким можна судити про структурну досконалість досліджуваних об'єктів, а також про середньоквадратичне теплове зміщення атомів. В літературних джерелах, наприклад [4], висвітлено методи визначення фактору Дебая-Вальєра та середньоквадратичного теплового зміщення атомів для твердих розчинів і зовсім не відображено розрахунків для монокристалічних ферит-гранатових плівок.

Метою даної роботи є розрахунок середньоквадратичного зміщення атомів у монокристалічних епітаксійних ферит-гранатових плівках, головна ідея якого полягає в тому, що тепловий рух атомів не розширює дифракційну лінію, а тільки зменшує її інтенсивність, причому початкова інтенсивність перерозподіляється між самою лінією та її бічними "напіввами" [5].

Об'єктами дослідження були монокристалічні плівки номінального складу $(\text{ZnCaBi})_x(\text{FeGeSi})_y\text{O}_z$, вирошені на площині {111} підкладки ПТТ ($\text{Ga}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$) методом ріdkофазної епітаксії Товщина плівки, стала ґратки плівки і підкладки за даними