

PACS number: 64.75. Nх

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ПРИ НАГРЕВАНИИ В СРЕДЕ ВОЗДУХА

А.Е. Соловьева

Сумской государственной университет,
ул.Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина

На основе математических моделей образования твердых растворов в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ рассчитаны ионные радиусы катионов: индия, гафния, аниона и анионной вакансии по шкале Темплтона и Добена. Обнаружено фазовое превращение в оксиде индия, связанное с разупорядочением анионных вакансий в решетке типа С. Образование твердых растворов в данной системе протекает на основе неупорядоченной фазы типа С1 оксида индия. Ограниченные твердые растворы типа: вычитания – замещения, вычитания – замещения – внедрения образуются в процессе спекания образцов при 1450, 1600 °С в среде воздуха. Тип твердого раствора в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ зависит от размеров катионов индия и гафния. Энергии образования твердых растворов в системе были определены. Обнаружено, что проводимость тока, концентрация и подвижность носителей заряда зависит от типа твердого раствора, а не от валентности катионов растворенной добавки.

Ключевые слова: ОКСИД ИНДИЯ, ДИОКСИД ГАФНИЯ, ТВЕРДЫЙ РАСТВОР, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД.

(Получено 03.09.2010, в отредактированной форме – 28.10.2010)

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллическая структура оксидов Me_2O_3 (Sc_2O_3 , In_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Tb_2O_3 , R_2O_3 – редкоземельные оксиды) относится к структуре типа С-пирохлора и содержит 25% закономерно упорядоченных анионных вакансий, которые являются элементами структуры. Диоксид гафния имеет моноклинную, тетрагональную и кубическую гранцентрированную упорядоченную структуру типа флюорита – F и по этой модификации является структурным аналогом: CeO_2 , PrO_2 , ZrO_2 , TbO_2 . Проводимость оксидных материалов в зависимости от структуры, фазовых превращений при нагреве в различных средах, при наложении электрического поля, бывает: ионная, электронная, протонная и смешанная [1].

Электронная структура оксидов Me_2O_3 , MeO_2 – обладает валентной зоной $2P^-$, а зоны проводимости у них различные. Зона проводимости In_2O_3 это 3d-состояние, HfO_2 – 4d-состояние. Материалы на In_2O_3 с добавками HfO_2 представляют практический интерес, как материалы, обладающие электропроводимостью. Такие материалы можно использовать в различных областях техники и сельского хозяйства: в виде преобразователей солнечной энергии, как источники энергии, твердого топлива, материалы радиоэлектроники [2, 3].

Дефекты, которые являются элементами структуры, могут объединяться с атомами примеси и образовывать комплексы дефектов в виде донор-

акцепторных пар. Накопление таких дефектов приводит к изменению температур полиморфных превращений, изменению физических свойств, распаду твердых растворов [4].

Термодинамический расчет твердых растворов на основе структуры пирохлора с дефектами структуры является сложным процессом выбора правильных моделей образования твердого раствора, поскольку модель твердого раствора определяет запись термодинамического потенциала, тем самым и конечный результат. Расчет энергетических коэффициентов, определяющих изменение внутренней энергии кристалла, не может быть выполнен с достаточной точностью, и их целесообразно находить путем сравнения с экспериментом.

Целью данной работы является построение одного из вариантов модели процесса образования твердых растворов в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Математическая модель определения радиусов атомов в соединениях In_2O_3 , HfO_2

Для построения правильной модели твердого раствора на основе оксида индия с добавками диоксида гафния необходимо определить точные значения ионных радиусов катионов индия и гафния, образующих твердый раствор.

Причина этого лежит в том, что значения ионных радиусов нельзя рассматривать как абсолютные, и каждая шкала, по-видимому, пригодна лишь для описания определенного структурного типа. Критерием такой пригодности может служить линейность зависимости параметров решетки соединений от радиуса катионов (при фиксированном анионе), приведенных в данной шкале и полученных в зависимости от геометрии данной структуры, при условии наличия плотной упаковки. Так, ионные радиусы катионов по шкале Белова – Бокия, которая наиболее пригодна для структур типа NaCl, параметр элементарной ячейки в этой шкале определяется по формуле

$$a_{(k)} = 2(r_k + r_a), \Delta a_k / \Delta r_k = 2, \quad (1)$$

где r_k и r_a – радиусы катиона и аниона.

Кубическая структура оксида индия типа С – пирохлора близка к типу флюорита и отличается от него вакантностью равной 1/4 анионных позиций и удвоенным параметром решетки. Вакантные и занятые анионные позиции закономерно чередуются. Для одного октанта элементарной ячейки, упорядоченной структуры типа С, можно записать параметр решетки оксида индия через ионные радиусы по формуле:

$$0,5a = D_c (r_k + 0,75r_a + 0,25r_{v(O)}), \quad (2)$$

где a – параметр решетки; $D_c = 2,336$ – коэффициент для кубических структур редкоземельных оксидов по шкале Темплтона и Добена, r_a – ионный радиус кислорода, $r_{v(O)}$ радиус анионной вакансии. По этой шкале необходимо найти значения ионных радиусов индия и гафния. Радиус катиона индия по этой шкале можно определить по значению параметра решетки оксида индия ($a = 1,0120$ нм), который находится на

прямолинейной зависимости, построенной по известным значениям параметров решеток соединений типа Me_2O_3 от радиусов катионов (рис. 1) [5]. Катионный радиус индия $r_k = 0,0763$ nm, радиус кислорода $r_{(O)} = 0,1374$ nm, радиус анионной вакансии, определенный по формуле (2), составляет $r_{v(O)} = 0,1380$ nm.

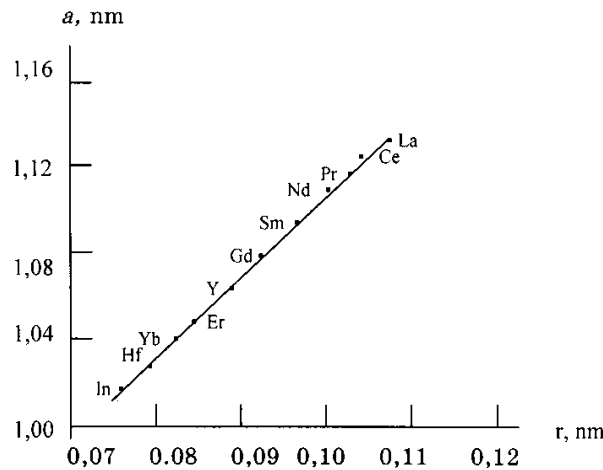


Рис. 1 – Зависимость параметра решеток кубических структур типа $C-Me_2O_3$ от величины радиуса катиона

Поскольку взаимодействие между ионами в кубической решетке типа С является центральным, то направления смещений, вызванные разностью радиусов иона кислорода и анионной вакансии, будут направлены [110], [111], [100].

Рассмотрим упаковку атомов в структуре типа С, упорядоченной фазы в плоскости (110), с учетом, определенных значений радиусов катиона индия, кислорода и анионной вакансии. Она представляет собой распределение атомов в виде неправильного шестигранника. Кислородные атомы и упорядоченные анионные вакансии образуют искаженную призму, состоящую из шести атомов кислорода и двух упорядоченных анионных вакансий, которые центрированы катионами индия или свободны.

Гранецентрированная кубическая структура диоксида гафния типа флюорита, с параметром элементарной ячейки ($a = 0,53$ nm) существует при температуре 2750 °С, а при более низких температурах существует в виде твердого раствора с добавками других оксидов [6]. Истинный параметр кубической решетки диоксида гафния при температуре 25 °С неизвестен.

Для структур типа флюорита (F-фаза) по шкале Темплтона и Добена выполняется соотношение:

$$\frac{\Delta a_k}{\Delta r_k} = \frac{4}{\sqrt{3}} = 2,3094 = D_F . \tag{3}$$

Параметр кубической структуры диоксида гафния можно найти, если предположить, что геометрическая вероятность $P(a_{Hf})$ параметра решетки диоксида гафния определяется из соотношения по шкале Темплтона и Добена при сравнении параметров решеток диоксида гафния и окиси индия

$$P(a_{\text{Hf}}) = \frac{2a_{\text{F}}}{a_{\text{C}}} = \frac{D_{\text{F}}}{D_{\text{C}}}; \quad a_{\text{F}} = \frac{a_{\text{C}}D_{\text{F}}}{2D_{\text{C}}}. \quad (4)$$

Параметр кубической решетки диоксида гафния типа F равен $a_{\text{F}} = 0,5002 \text{ nm}$. Используя это значение параметра решетки диоксида гафния, можно найти значение радиуса катиона гафния по шкале Темплтона и Добена и зависимости

$$r_{\text{Hf}} = \frac{a_{\text{Hf}}\sqrt{3}}{4} - r_{(\text{O})} = 0,08 \text{ nm} \quad (5)$$

Если значение параметра ячейки диоксида гафния удвоить и добавить анионные вакансии, то получим параметр решетки оксида гафния в структуре типа С

$$2a_{\text{F}} + 0,25r_{v(\text{O})} = a_0(\text{Hf}_2\text{O}_3). \quad (6)$$

Величину радиуса анионной вакансии в оксиде гафния можно оценить по формуле

$$r_{v(\text{O})}(\text{Hf}) = \frac{a_{\text{F}} \cdot r_{v(\text{O})}(\text{In}^{3+})}{a_{\text{C}}}, \quad (7)$$

и получить значение радиуса анионной вакансии в решетке оксида гафния равное $r_{v(\text{O})} = 0,1364 \text{ nm}$.

Параметр решетки для Hf_2O_3 в структуре типа С, определенный по формуле (6), составляет $a_{\text{C}} = 1,0345 \text{ nm}$. Это значение параметра решетки Hf_2O_3 , попадает на линейную зависимость (рис. 1) [4, 5]. Согласно этим данным можно предположить, что структура типа С оксида гафния может существовать при испарении кислорода из решетки диоксида гафния при высоких температурах в различных средах. Соединение Hf_2O_3 в кубической структуре типа С в литературе не обнаружено.

Согласно данным [6] совместно с твердыми растворами на основе полиморфных модификаций диоксида гафния сосуществуют соединения с кубическими фазами: до $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ – типа С-пирохлора, выше этой температуры – типа F-флюорита.

В природе существуют структурные аналоги с кубической решеткой типа С-пирохлора, такие, как Pr_2O_3 , Ce_2O_3 , Tb_2O_3 , наличие которых позволяют утверждать существование окиси гафния с решеткой типа С-пирохлора состава Hf_2O_3 .

Из литературных данных известно, что диоксид гафния устойчив по химическому составу в широком температурном интервале и существует в моноклинной и тетрагональной модификациях. Кубическая модификация типа F диоксида гафния существует в виде твердого раствора $\text{HfO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ [6, 7].

Найденные значения радиусов: катионов, индия и гафния, кислорода, анионных вакансий, позволяют построить модель твердых растворов в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при условии наличия кубических фаз, данных оксидов и известных фазовых превращений в них, в заданном интервале температур.

2.2 Модели образования твердых растворов в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в интервале температур 25-1600 °С в среде воздуха

Для исследования взаимодействия в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, образцы готовили из порошков In_2O_3 марки ос.ч., HfO_2 – марки ГО-2. Добавки вводили в оксид индия в количестве $0,5 \div 50$ mole.%. Образцы спекали в интервале температур $1000 \div 1600^\circ\text{C}$ в среде воздуха, с последующей закалкой на воздухе. Фазовый состав и параметры решеток определяли рентгеновским методом. Параметр решетки определяли с погрешностью ± 0.0001 nm. Потери массы с погрешностью $\pm 0,0002$ г. Расчет энергии фазового превращения и образования твердых растворов находили с погрешностью $\pm 0,01$ eV. Относительная ошибка определения удельного электрического сопротивления ρ , концентрации носителей заряда n , подвижности μ составляла $3 \div 5\%$.

2.2.1 Фазовое превращение в оксиде индия

В оксиде индия в процессе нагрева образцов в рентгеновской камере в интервале температур $25 \div 1000^\circ\text{C}$ в среде воздуха, при построении профиля линий: (211), (222), (400),(622) было обнаружено расщепление их в интервале температур $500 \div 550^\circ\text{C}$, эти расщепления линий соответствуют фазовому превращению упорядоченной фазы типа С в неупорядоченную типа C^1 . Этот переход относится к первому роду и является обратимым, если охлаждать образцы от температур не выше 1000°C . Температура 550°C есть критическая точка для непрерывной функции $y = f(a)$ в которой эта функция терпит разрыв первого рода. Происходит переход в фазу типа C^1 . Новая фаза считается неупорядоченной по отношению к исходной. Параметр решетки фазы типа C^1 , определенный путем экстраполяции прямой зависимости значений параметров решетки при нагреве в точку при комнатной температуре (исключается термическое расширение) (рис. 2), имеет значение $a_{\text{C}^1}^1 = 1,0115 \text{ nm} \pm 0,0001 \text{ nm}$.

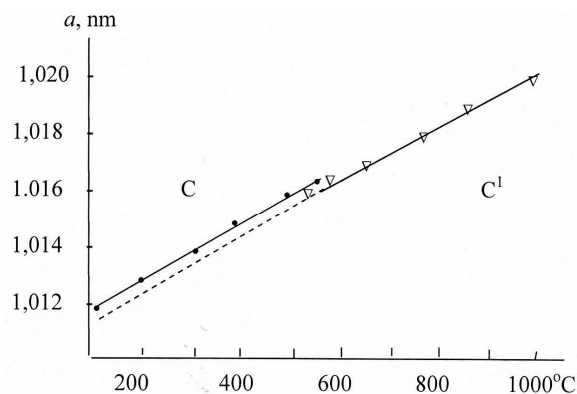


Рис. 2 – Температурная зависимость параметра решетки оксида индия при нагреве в среде воздуха: С – упорядоченная кубическая фаза, C^1 – неупорядоченная кубическая фаза.

2.2.2 Математический расчет энергий: фазового превращения, образования твердых растворов в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

Энергию перехода C-C^1 можно оценить по уравнению Больцмана при различных состояниях системы с вероятностью по формуле [8]

$$P[A(T)] = A_0 \exp(-\phi/kT), \quad (8)$$

где A_0 – общая частота колебаний атомов решетки исходных позиций, A – функция физических параметров системы в зависимости от температуры (нарушение порядка анионных вакансий в структуре типа C), ϕ – энергия состояния твердого тела. Для двух состояний твердого тела при температурах T_1, T_2 относительную вероятность нахождения энергии состояний твердого тела можно определить отношением (9)

$$\frac{P[A(T_1)]}{P[A(T_2)]} = \frac{\exp(-\phi/kT_1)}{\exp(-\phi/kT_2)}, \quad (9)$$

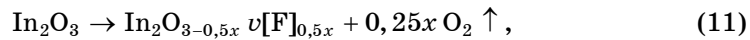
Энергия фазового перехода C-C^1 оксида индия составляет $\phi = 0,77 \text{ eV}$, определенная по формуле

$$\phi = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} k \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad (10)$$

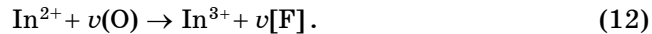
где V_1, V_2 – объемы элементарных ячеек оксида индия при различных температурах.

При высоких температурах $1000 \div 1600^\circ\text{C}$ происходит изменение химического состава оксида индия по содержанию кислорода. В структуре возникают дополнительные анионные вакансии, которые приводят к изменению всех физических свойств оксида (увеличение параметра решетки, уменьшение веса и электрического сопротивления образцов, изменение окраски образцов от желтой до черной).

Появление дополнительных анионных вакансий в положениях по Френкелю, которые вызывают нарушения в колебаниях атомов, что приводит к локальным сложным деформационным взаимодействиям атомов в решетке. В таких участках происходит поглощение энергии, сопровождаемое образованием локальных участков с нарушенной электронной нейтральностью. Избыточный заряд анионных вакансий компенсируется образованием центров окраски. Восстановление оксида индия с образованием центров окраски осуществляется по следующей схеме



где x – отклонение от стехиометрии, $\nu[\text{F}]$ – центры окраски, которые образуются по реакции



Изменение свободной энергии, связанное с восстановлением оксида, определяется следующей зависимостью

$$\Delta \Phi = \left(\frac{\phi_{v(O)}}{2} - \frac{\phi_{v[F]}}{2} + A - \frac{F}{4} \right) x - T \Delta S, \quad (13)$$

где $\phi_{v(O)}$ – энергия образования анионной вакансии, $\phi_{v[F]}$ – энергия образования центра окраски, A – энергия сродства аниона к электрону, F – энергия перехода кислорода в газовую фазу. Изменение энтропии в процессе восстановления оксида определяется соотношением

$$T \Delta S = kT \ln x = \gamma kT \ln \frac{\Delta V}{V} = kT \ln \frac{[1,5N]!}{[(1,5 - 0,5x)N]!(N_{0,5x})!}, \quad (14)$$

где ΔV – изменение объема элементарной ячейки при образовании дополнительных анионных вакансий, γ – некоторый коэффициент, учитывающий изменение объема вокруг дефекта, как отношение радиуса анионной вакансии к радиусу кислорода.

По экспериментальной зависимости $\ln[x/(3-x)]$ от $1/T$ определили величину энергии восстановления оксида индия: $\phi = 1,61$ eV.

Энергию восстановления оксида индия, определенную по изменению объемов элементарных ячеек при различных температурах, находили по формуле (10) и получили значение $\phi = 1,61$ eV. Найденные значения энергии образования дефектов в анионной подрешетке оксида индия экспериментально по отклонению от стехиометрии и по формуле (10), совпадают, что свидетельствует о правильной математической модели расчета. По определенным значениям ионных радиусов катионов индия и гафния, можно предположить, что в данной системе, возможно образование ограниченных твердых растворов типа: замещения – вычитания, замещения – внедрения – вычитания.

Образование твердых растворов на основе оксида индия должно осуществляться по следующей схеме: диоксид гафния стабилизируется до кубической структуры типа F, а возможно и до кубической структуры типа C, затем растворяется в нестехиометрической фазе типа C¹ оксида индия. Экспериментальные значения зависимости параметров твердых растворов в данной системе при спекании образцов приведены на (рис. 3). На данной зависимости наблюдаются изломы при концентрациях добавки гафния (0,5 ÷ 5 mole% HfO₂), (5 ÷ 15 mole% HfO₂).

Экстраполяция прямолинейной зависимости параметра решетки твердого раствора к нулевой концентрации добавки диоксида гафния указывает: на степень восстановления чистого оксида индия и твердых растворов с малыми добавками диоксида гафния при различных температурах. Твердые растворы образуются на основе неупорядоченной фазы типа C¹. После спекания образцов при 1600 °C на воздухе, аналогичные изломы наблюдаются и на зависимости удельного электрического сопротивления в данном интервале концентраций диоксида гафния (рис. 4). Такие же изменения наблюдали и на зависимости концентрации носителей заряда и их подвижности от состава твердого раствора (табл. 1).

В системе In₂O₃-HfO₂ можно предположить образование твердого раствора типа вычитания – замещения на основе нестехиометрического типа C¹ оксида индия с (0,5 ÷ 5 mole%) добавками диоксида гафния по математической модели:

Таблица 1 – Экспериментальные значения концентрации носителей заряда и их подвижности в образцах, содержащих однофазный твердый раствор на основе оксида индия с добавками HfO_2 , после спекания при 1600°C

mole.% HfO_2 в растворе	$n \cdot 10^{-19}, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/\text{v}_e$
0,5	9,8	52
1,0	9,5	51
1,5	9,3	50
2,0	9,2	48
3,0	8,9	42
5,0	7,7	30
10,0	6,7	18
15,0	6,0	10

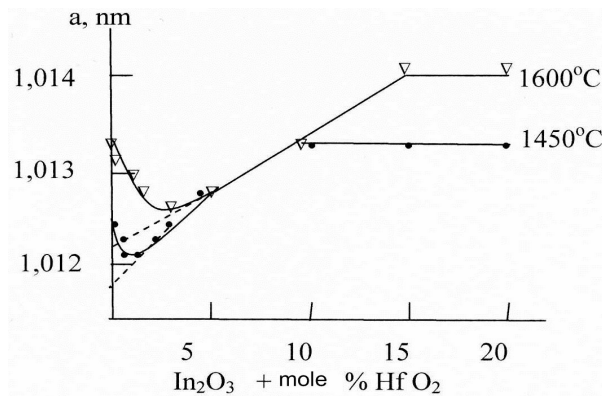
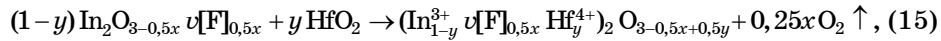


Рис. 3 – Зависимость параметров решеток твердых растворов на основе оксида индия от концентрации добавки диоксида гафния после спекания образцов



где y – добавка HfO_2 .

Изменение свободной энергии образования твердого раствора типа вычитания – замещения на основе нестехиометрического типа C^{I} оксида индия с (0,5 ÷ 5 mole%) добавками диоксида гафния определяется по формуле (16)

$$\Delta \Phi(x, y) = [0,5\phi_{v(\text{O})} - 0,5\phi_{v(\text{F})} + A - 0,25F](x) + \phi_{\text{зам}}(y) - T\Delta S(x, y), \quad (16)$$

где $\phi_{v(\text{O})}$ – свободная энергия образования анионных вакансий, $\phi_{v(\text{F})}$ – свободная энергия образования центров окраски, A – энергия сродства аниона к электрону, F – энергия перехода кислорода в газовую среду, $\phi_{\text{зам}}(y)$ – свободная энергия замещения катионов In^{3+} на Hf^{4+} , $\Delta S(x, y)$ – изменение энтропии образования твердого раствора.

В ограниченной области твердого раствора типа вычитания – замещения, в процессе спекания образцов состава $\text{In}_2\text{O}_3 + (0 \div 1,5 \text{ mole \% HfO}_2)$ при температурах 1450°C , 1600°C , происходит уменьшение: параметра решетки, удельного электрического сопротивления, степени отклонения от стехиометрии, незначительное уменьшение концентрации и подвижности носителей заряда.

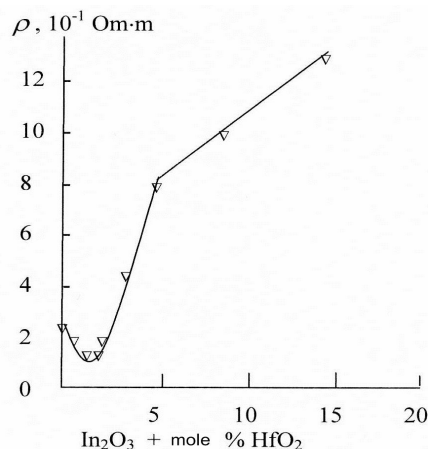
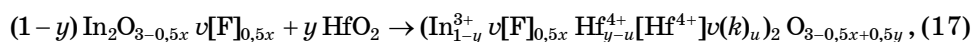


Рис. 4 – Зависимость удельного электрического сопротивления образцов от концентрации добавки диоксида гафния, после спекания их при 1600 °С

В образцах состава In₂O₃ + (2 ÷ 5 mole % HfO₂) происходит увеличение: параметра решетки, увеличение удельного электрического сопротивления, уменьшение концентрации и подвижности зарядов. Такое изменение свойств образцов, содержащий твердый раствор типа вычитания – замещения можно объяснить тем, что увеличение концентрации диоксида гафния в растворе, приводит к уменьшению концентрации дефектов по содержанию кислорода и стабилизации раствора. Энергия образования этого раствора, определенная по формуле (10), составляет $\phi = 1,17$ eV.

В образцах состава In₂O₃ + (5 ÷ 15 mole % HfO₂) при спекании в указанных температурах, происходит дальнейшее увеличение: параметра решетки, удельного электрического сопротивления, уменьшение концентрации и подвижности носителей заряда. В данных составах на зависимостях параметра решетки и удельного электрического сопротивления меняются наклоны однофазного твердого раствора. Такое изменение свойств раствора указывает на образование нового типа твердого раствора вычитания – замещения – внедрения.

В образцах, содержащих добавки больше 15 mole% HfO₂ в растворе, после спекания при 1600 °С, наблюдали наличие фаз: типа С¹ окиси индия, кубическую типа F диоксида гафния. Избыточные катионы гафния, по величине радиуса катионов, могут внедряться в неструктурные позиции и образовывать дефекты типа Френкеля. Эти дефекты являются дополнительными источниками уменьшения концентрации и подвижности свободных носителей заряда. Такой твердый раствор вычитания – замещения – внедрения можно представить математической моделью



где u – концентрация катионов Hf⁴⁺ – внедренных в неструктурные позиции, $\nu(k)$ – дефекты типа Френкеля. Зависимость (u) от температуры T и состава (y) твердого раствора определяется минимумом свободной энергии по формуле

$$\Delta\Phi(x, y, u) = [0,5\phi_{(O)} - 0,5\phi_{(F)} + A - 0,25F](x) + \phi_{зам}(y - u) + \phi_{внед}(u) - T\Delta S(x, y, u), \quad (18)$$

где $\phi_{зам}(y - u)$ – свободная энергия замещения катионов In^{3+} на Hf^{4+} , $\phi_{внед}(u)$ – свободная энергия внедрения катионов Hf^{4+} в неструктурные позиции решетки оксида индия, $\Delta S(x, y, u)$ – изменение энтропии твердого раствора вычитания – замещения – внедрения.

Энергия образования твердого раствора типа вычитания – замещения – внедрения на основе оксида индия с добавками диоксида гафния, равна $\phi = 0,87$ eV. Уменьшение энергии образования твердого раствора типа вычитания – замещения – внедрения компенсируется выигрышем энергии за счет образования твердого раствора типа вычитания – замещения. Энергия внедрения катионов гафния в неструктурные положения (дефекты типа Френкеля) составляет $0,3$ eV.

Суммарная энергия образования твердых растворов в системе $In_2O_{3-x} - HfO_2$ равна

$$\phi = \phi_{(C \rightarrow C^1)} + \phi_{Г.р.(выч-зам)} + \phi_{Г.р.(выч-зам-внед)} = 2,81 \text{ eV}. \quad (19)$$

В данной системе определенные концентрации дефектов контролируют образование разных типов твердых растворов, что приводит к изменению структурных, физических свойств образцов на основе оксида индия с добавками диоксида гафния.

3. ВЫВОДЫ

1. При моделировании процесса образования твердых растворов в системе $In_2O_3 - HfO_2$ обнаружен сложный механизм растворения катионов гафния в решетке оксида индия.
2. Построена математическая модель определения радиусов катионов In^{3+} , Hf^{4+} , радиуса кислорода, анионной вакансии по шкале Темплтона и Добена и просчитана возможность существования оксида гафния типа Hf_2O_3 с решеткой типа С при восстановлении диоксида гафния.
3. Экспериментально обнаружено фазовое превращение $C \rightarrow C^1$ в оксиде индия и предложена модель расчета энергии фазового превращения.
4. Построены математические модели твердого раствора на основе оксида индия: вычитания – замещения, вычитания – замещения – внедрения.
5. На основе исследованных моделях взаимодействия в системе $In_2O_3 - HfO_2$, экспериментальных данных, определены энергии образования анионных вакансий, энергии образования твердых растворов типа: вычитания – замещения, вычитания – замещения – внедрения.
6. Согласно полученным данным, можно утверждать, что проводимость образцов данной системы зависит от типа твердого раствора, который образуется в данной системе, а не от валентности растворенных катионов в решетке оксида индия.

THE MODELLING OF THE SOLIDS SOLUTION FORMATION PROCESS IN SYSTEMS In_2O_3 - HfO_2 AT HEATING IN AIR

A.E.Soloviova

Sumy State University,
2, Rymsky-Korsakov Str., 40007, Sumy, Ukraine

The ionic radiuses for cations, namely, for indium, hafnium, anion, and anion vacancy on the Templton and Dauben scale, were calculated based on the mathematical models of the solid solution formation in $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system. The phase transition in indium oxide, which is connected with disorder of anion vacancies in the C-type lattice, was revealed. The formation of solid solutions in $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system occurs based on the disordered C¹-type phase of indium oxide. It was established that the limited solid solutions of the subtraction-substitution and subtraction-substitution-interstitial types are formed during the sample sintering at 1450 °C and 1600 °C in the air medium. The type of solid solution in $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system depends on the sizes of indium and hafnium cations. The solid-solution formation energies in the system were determined. It was found that the conductivity, concentration and charge carrier mobility depend on the solid solution type and not on the cation valence of dissolved impurity.

Keywords: OXIDE INDIUM, DIOXIDE HAFNIUM, SOLID SOLUTION, PHASE TRANSITION.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМІ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ПРИ НАГРІАННІ У СЕРЕДОВИЩІ ПОВІТРЯ

О.О. Соловйова

Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна

На основі математичних моделей утворення твердих розчинів у системі $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ проведені розрахунки іонних радіусів катіонів індію, гафнію, аніону та аніонних вакансій з шкали Темплтона та Добена. Розкрито фазове перетворення в оксиду індію, яке зв'язане з порушенням порядку аніонних вакансій у решітці типу С. Утворення твердих розчинів в даній системі протікає на основі фази типу С¹ оксиду індію з порушенням порядком аніонних вакансій. Обмежені тверді розчини типу: віднімання – заміщення, віднімання – заміщення – упродовження, які утворюються в процесі спікання зразків при 1450 °C, 1600 °C у середовищі повітря. Тип твердого розчину у системі $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ залежить від розміру катіонів індію та гафнію. Були визначені енергії утворення твердих розчинів у системі. Виявлено, що електропровідність, концентрація та рухливість зарядів залежить від типу твердого розчину, а не від валентності катіонів розчиненої домішки.

Ключові слова: ОКСИД ІНДІЮ, ДИОКСИД ГАФНІЮ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН, ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. В.Г. Заводинский, *ФТТ* **46**, 441 (2004) (V.G. Zavodinsky, *Phys. Solid State* **46**, 453 (2004)).
2. Л.В. Морозова, П.А. Тихонов, В.Б. Глушкова. *Известия АН СССР: Неорганические материалы* **27** №2, 291 (1991).
3. В.Я. Шевченко, С.М. Баринев. *Техническая керамика*. (Москва: Наука: 1993).
4. А.Е. Соловьева. *ДАН Украины* №1, 62 (2004).
5. В.Б. Глушкова, М.В. Кравчинская, А.К. Кузнецов, П.А. Тихонов, *Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов*. (Ленинград: Наука: 1984).
6. Ф.М. Спиридонов, Ле Тхнонг Чьонг, Л.П. Комиссарова, *ЖНХ* **19** №2, 588 (1977).
7. А.Г. Боганов, В.С. Руденко, Л.П. Макаров, *ДАН СССР* **160** №5, 1065 (1965).
8. Ч. Уэрт, Р. Томсон, *Физика твердого тела*. (Москва: Мир: 1969).