

Некоторые физические свойства нового интерметаллида NbCd₂

© В.Н. Володин^{1,2}, Ю.Ж. Тулеушев^{1,¶}, Е.А. Жаканбаев¹, А.А. Мигунова^{1,3}, А.В. Ниценко²

¹ Институт ядерной физики,

050032 Алматы, Республика Казахстан

² АО Институт металлургии и обогащения,

050010 Алматы, Республика Казахстан

³ Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,

050013 Алматы, Республика Казахстан

¶ E-mail: tuleushev@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 11 апреля 2019 г.

Принята к публикации 11 апреля 2019 г.

Магнетронным распылением и соосаждением на перемещающиеся относительно потока частиц Nb и Cd подложки получены твердые растворы кадмия в ниобии и фаза NbCd₂. Обнаруженная фаза может быть описана тетрагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = 0.84357$ нм, $c = 0.54514$ нм, $c/a = 0.6426$. Исследованием спектров поглощения и пропускания покрытий, соответствующих составу интерметаллического соединения в области края фундаментального поглощения, определением ширины запрещенной зоны, измерения подвижности носителей установлена весьма высокая концентрация дырок в NbCd₂, что свойственно сильно вырожденному полупроводнику или металлу. Ширина запрещенной зоны определена равной 1.26 эВ. Изменение концентрации носителей и их подвижности от концентрации кадмия в покрытиях системы Nb–Cd подтверждает существование фазы NbCd₂.

Ключевые слова: NbCd₂, интерметаллид, ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.21883/FTP.2019.08.47993.9122

1. Введение

Последние годы отмечены значительными успехами в совершенствовании известных полупроводниковых соединений [1], а также в поиске новых полупроводниковых материалов [2–6]. При этом использование для данной цели магнетронных технологий открывает новые возможности [7,8]. В этой связи вызывает интерес информация о физических свойствах нового соединения NbCd₂ [9], предположительно, обладающего полупроводниковыми свойствами.

К настоящему времени диаграмма состояния системы ниобий–кадмий не построена [10]. Сведения о структуре каких-либо фаз и соединений, кроме ниобия и кадмия, в таблицах ICSD и других справочных изданиях отсутствуют.

Цель настоящей работы — определение возможности формирования сплавов системы ниобий–кадмий с использованием размерного эффекта, концентрационных пределов существования твердых растворов (ТР), получения, идентификации интерметаллического соединения, его структуре, а также установление электрофизических свойств полученных сплавов в пленочных покрытиях.

2. Материал и методика эксперимента

Материал для исследования — пленки системы ниобий–кадмий, полученные соосаждением ультрадисперсных частиц металлов, полученных ионно-плазмен-

ным распылением, на холодные подложки из монокристаллического кремния, поликора и стекла.

В экспериментах использованы ниобий с содержанием 99.9 масс% основного элемента и кадмий (99.99 масс%) в виде мишеней диаметром 40 мм и толщиной 4 мм. При магнетронном распылении в качестве плазмообразующего газа использован аргон, подвергшийся очистке на геттере — распыленном титане.

Методика формирования образцов сплавных покрытий заключалась в ионно-плазменном распылении ниобия и кадмия и их совместном осаждении на перемещающиеся относительно потоков плазмы подложки в виде короткопериодных (с малым числом периодов кристаллической решетки) субслоев до суммарной толщины пленки 1.5–2 мкм. Скорость перемещения $5 \cdot 10^{-2}$ м/с. Напыление осуществляли одновременно с двух противоположно расположенных магнетронов, пространство между которыми разделено устройством для перемещения подложек.

Составом покрытия управляли изменением соотношения мощностей, подаваемых на распыляющие ниобий и кадмий магнетроны. Соотношение осажденных металлов контролировали весовым методом по количеству распыленного и осажденного каждого из металлов во время формирования покрытия. Толщину пленки определяли методом Резерфордского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1 и расчетным путем на основании количества осажденных металлов.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с

Таблица 1. Состав покрытий, толщина субслоев ниобия и кадмия и обнаруженные фазы

Состав покрытия, %:		d_{Nb} , нм	d_{Cd} , нм	Фазовый состав (параметр ячейки, нм)
Nb	Cd			
86.2	13.8	2.1	0.4	Твердый раствор Cd в Nb $a = 0.3322 \pm 0.0005$
79.1	20.9	1.1	0.36	Твердый раствор Cd в Nb $a = 0.3321 \pm 0.0002$
71.1	28.9	1.1	0.53	Твердый раствор Cd в Nb $a = 0.3331 \pm 0.0002$
54.9	46.1	0.58	0.60	Твердый раствор Cd в Nb $a = 0.3359 \pm 0.0003$
51.0	49.0	1.17	1.35	Твердый раствор Cd в Nb $a = 0.3343 \pm 0.0004$
39.6	60.4	0.77	1.4	Твердый раствор Cd в Nb $a = 0.3370 \pm 0.0003$
35.5	64.5	0.57	1.25	Твердый раствор Cd в Nb $a = 0.3383 \pm 0.0002$
32.0	68.0	0.37	1.46	X-фаза
27.5	72.5	0.58	1.83	X-фаза + Cd
23.2	76.8	0.57	1.25	То же
15.8	84.2	0.3	1.9	>>

медным излучением $\lambda_{\text{Cu}} = 0.154051$ нм с графитовым монохроматором. Значение параметров решетки было вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от идентифицируемой фазы.

Спектрофотометрия образцов пленок NbCd₂ на стеклянных подложках с различным содержанием компонентов была выполнена на установке UV3600 (Shimadzu, Япония). Эффект Холла измеряли на установке Hall effect measurement system HMS-3000 (Ecoria, США).

Зависимость электрического сопротивления напыленных пленок от температуры была измерена четырехзондовым методом на приборном комплексе LabVIEW при охлаждении на криогенном стенде, созданном на базе криогенного насоса НВК-3.2А-Р.

3. Результаты и их обсуждение

С целью определения концентрационных границ существования твердых растворов в системе Nb–Cd ионно-плазменным напылением с учетом размерного фактора, а также возможного существования новых фаз в этой системе сформированы образцы покрытий с концентрацией кадмия от 13.8 до 84.2 ат%. Толщина единичных слоев ниобия (d_{Nb}) и кадмия (d_{Cd}) при напылении покрытий, состав покрытия и образующиеся при напылении фазы представлены в табл. 1.

При дифрактометрическом исследовании установлено, что при концентрации кадмия в покрытии от 13.8 до 64.5 ат% пленки представлены твердыми растворами кадмия в ниобии с ОЦК-структурой и линейно изменяющимся в зависимости от концентрации кадмия параметром решетки. При концентрации кадмия 68.0 ат% в покрытии обнаружена ранее не наблюдавшаяся фаза (X-фаза), которую в соответствии с составом мы обозначили как NbCd₂.

На рис. 1 представлены дифрактограммы покрытий в концентрационном интервале (64.5, 76.8 и 84.2 ат% Cd), подтверждающие появление фазы NbCd₂.

При увеличении содержания кадмия до 72.5 ат% к рефлексам от фазы NbCd₂ добавляются рефлексы от кадмия, которые с ростом концентрации кадмия становятся доминирующими.

Межплоскостные расстояния (d_{hkl}) вновь обнаруженной фазы и индексы Миллера этих рефлексов, расчи-

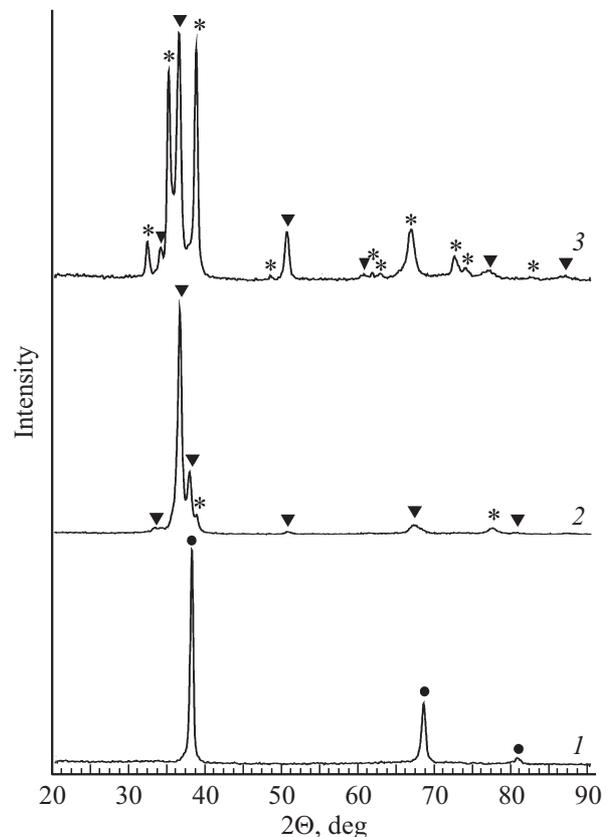


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий системы ниобий-кадмий на стеклянной подложке с содержанием кадмия, ат% Cd: 1 — 64.5, 2 — 76.8, 3 — 84.2. Кружки — твердый раствор Cd в Nb, треугольники — NbCd₂, звездочки — Cd.

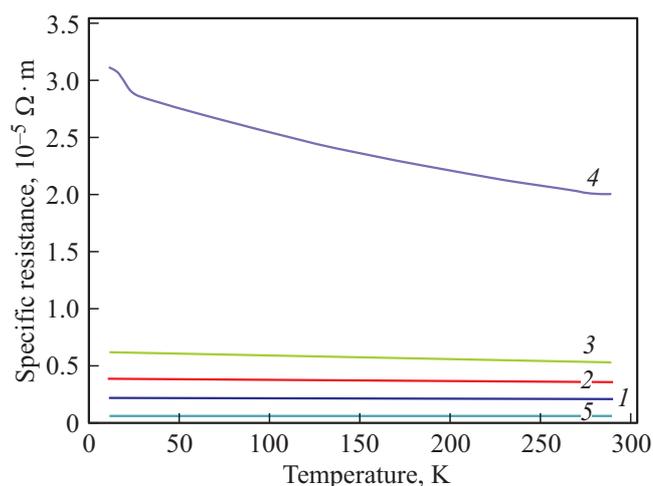


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления покрытий системы Nb–Cd с различным содержанием кадмия, ат.% Cd: 1 — 47.4, 2 — 55.3, 3 — 68.0, 4 — 70.3 и 5 — 84.2.

таные по программе RTP [11], приведены в табл. 2. Обнаруженная фаза может быть описана тетрагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = 0.84357$ нм, $c = 0.54514$ нм, $c/a = 0.6426$.

ТЕМ-исследования и структуры тонкой (50–60 нм) пленки (на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL)) указанного состава подтвердили существование соединения NbCd₂ [9].

Получение новых материалов обусловило интерес к их электрофизическим свойствам.

Определение температурной зависимости сопротивления пленочных покрытий системы Nb–Cd разного состава было выполнено при охлаждении от комнатной температуры до 11 К (рис. 2).

Установлено, что охлаждение покрытия с содержанием кадмия 47.4 ат.% до 11 К повышает сопротивление на 6%, покрытия с 55.3 ат.% Cd — на 9%, покрытия с 68.0 ат.% — на 15%, покрытия с 70.3 ат.% Cd — на 55%. Однако электросопротивление покрытия с содержанием кадмия 84.2 ат.% в тех же условиях снизилось на 6.3%. Поэтому можно констатировать, что при увеличении концентрации кадмия в покрытии системы Nb–Cd от 47.4 до 70.3 ат.% полупроводниковые свойства усиливаются по мере образования и накопления фазы NbCd₂. При превышении концентрационного предела существования фазы

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d_{hkl} и соответствующие им индексы Миллера hkl обнаруженной фазы

d_{hkl} , нм	0.3766	0.2721	0.2664	0.2477	0.2402
hkl	(210)	(002)	(310)	(112)	(311)
d_{hkl} , нм	0.1818	0.1526	0.1240	0.1196	0.1124
hkl	(003)	(303)	(224)	(302)	(334)

NbCd₂ 70.3 ат.% Cd избыточный кадмий выделяется в отдельную фазу и покрытие проявляет металлические свойства.

Спектрофотометрические исследования выполнены с образцами пленок, содержащих в своем составе NbCd₂, сформированных на стеклянных подложках. Спектральная зависимость отражательной способности образцов измерена в диапазоне длин волн 240–2400 нм, спектры пропускания измерены в области 240–3300 нм (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что коэффициент пропускания увеличивается с повышением концентрации кадмия в покрытии. В интервале 1200–2240 нм коэффициент пропускания пленок не превышает 4%. Предпринята попытка количественного расчета энергетической щели между разрешенными зонами с использованием методики Та-

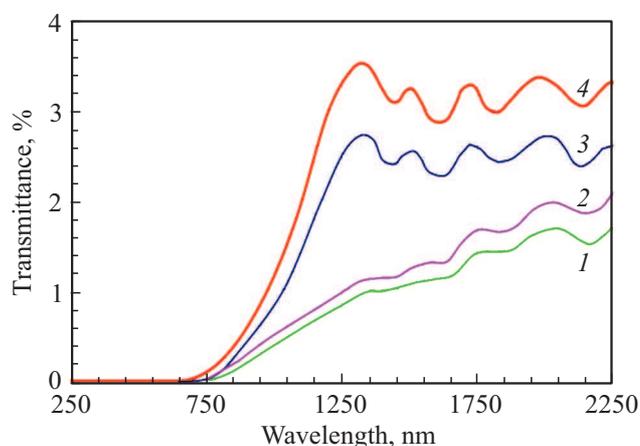


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента пропускания пленок системы ниобий–кадмий при концентрации кадмия, ат.% Cd: 1 — 60.4, 2 — 65.3, 3 — 68.0, 4 — 70.3.

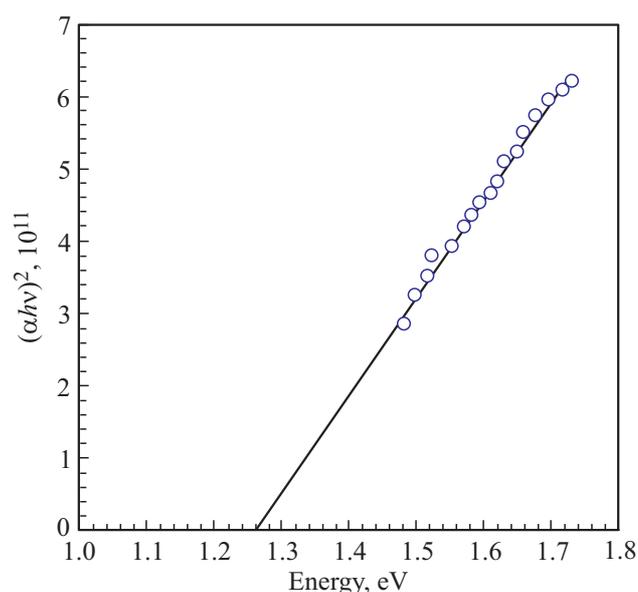


Рис. 4. Экстраполяция зависимости фундаментального края поглощения от энергии фотона.

Таблица 3. Результаты измерения эффекта Холла на образцах покрытий Nb–Cd с различным содержанием кадмия

Содержание Cd, ат%	Концентрация носителей заряда $n \cdot 10^{22}, \text{см}^{-3}$	Подвижность $\mu, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Удельное сопротивление $\rho, \text{Ом} \cdot \text{см}$
47.4	5.532	0.443	$2.548 \cdot 10^{-4}$
60.4	6.237	0.113	$8.873 \cdot 10^{-4}$
64.2	5.177	0.034	$3.556 \cdot 10^{-3}$
64.6	3.400	0.615	$3.104 \cdot 10^{-4}$
65.3	5.730	0.133	$8.593 \cdot 10^{-4}$
68.0	5.487	0.031	$3.686 \cdot 10^{-3}$
70.3	1.695	0.026	$1.422 \cdot 10^{-2}$

уца. В соответствии с указанной методикой для прямозонных полупроводников зависимость поглощения на фундаментальном крае от энергии задается формулой

$$(ahv)^2 = f(hv).$$

Фундаментальный край — это область от 3 до 12% от полного пропускания образца. Экстраполяция зависимости фундаментального края поглощения от энергии фотона дает величину $E_g = 1.26$ эВ (рис. 4).

Расчет выполнен для ориентировочной толщины пленки образца с 70.3% Cd, равной 150 нм, при максимуме пропускания 3.4% фундаментальный край рассчитан в области 0.1–0.4%.

Измерения эффекта Холла на пленочных покрытиях системы Nb–Cd, осуществленные на установке HMS-3000, показали *p*-тип проводимости, при допущении их полупроводниковых свойств (см. табл. 3). Зависимость концентрации носителей и их подвижности от концентрации кадмия в покрытиях системы Nb–Cd приведена рис. 5. Анализ полученных данных свидетельствует о весьма высокой концентрации дырок, что свойственно сильно вырожденному полупроводнику или даже металлу. Удельное сопротивление, измеренное методом Ван дер Пау, характерно для плохого металла

или сильно легированного полупроводника. Воспроизводимость результатов высокая.

Скачкообразное изменение концентрации носителей и их подвижности (см. рис. 5) примерно соответствует составу фазы NbCd₂, что косвенно доказывает ее существование.

4. Заключение

Впервые при формировании покрытий ультрадисперсными частицами ниобия и кадмия, распыленных в плазме низкого давления, и соосаждении на перемещающуюся подложку получены твердые растворы кадмия в ниобии и фазы NbCd₂ и смеси фазы NbCd₂ и металлического кадмия. Рентгеноструктурными исследованиями полученных пленочных покрытий установлено, что фаза NbCd₂ имеет следующие параметры решетки: $a = 0.84357$ нм, $c = 0.54514$ нм, $c/a = 0.6426$. Исследованием спектров поглощения и пропускания покрытий, соответствующих составу интерметаллического соединения в области края фундаментального поглощения, определением ширины запрещенной зоны, измерения подвижности носителей установлена весьма высокая концентрация дырок в NbCd₂, что свойственно сильно вырожденному полупроводнику или металлу. Ширина запрещенной зоны определена равной 1.26 эВ.

Изменение концентрации носителей и их подвижности от концентрации кадмия в покрытиях системы Nb–Cd подтверждает существование фазы NbCd₂.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (гранты № AP05132506, AP05130933/ГФ5 и AP05130967/ГФ5).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

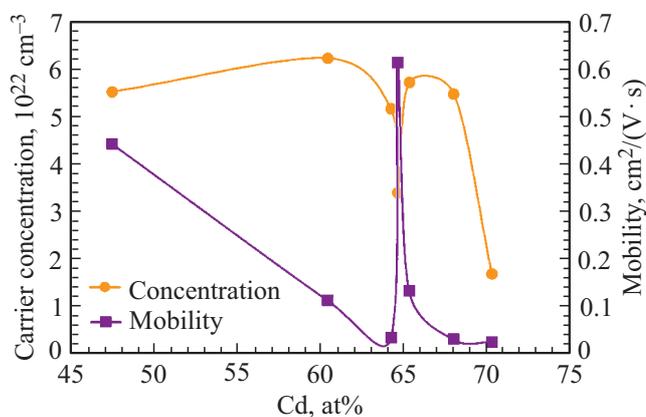


Рис. 5. Зависимость концентрации носителей и их подвижности от концентрации кадмия в покрытиях системы Nb–Cd.

Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. ФТП, **38** (8), 937 (2004).
- [2] В.В. Ушаков, В.С. Кривобок, А.А. Пручкина. ФТП, **51** (3), 335 (2017).
- [3] В.А. Ромака, P. Rogl, В.В. Ромака, D. Kaczorowski, Ю.В. Стаднык, Р.О. Корж, В.Я. Крайовский, Т.М. Ковбасюк. ФТП, **49** (3), 299 (2015).
- [4] В.А. Ромака, P. Rogl, В.В. Ромака, D. Kaczorowski, В.Я. Крайовский, Ю.В. Стаднык, А.М. Горынь. ФТП, **51** (2), 147 (2017).
- [5] С.М. Асадов, С.Н. Мустафаева, Д.Т. Гусейнов, К.И. Келбалиев. ЖТФ, **88** (4), 561 (2018).
- [6] В.В. Ховайло, А.И. Воронин, В.Ю. Зуева, М.А. Середина, Р. Чаттерджи. ФТП, **51** (6), 752 (2017).
- [7] В.Ф. Агекян, Е.В. Борисов, А.С. Гудовских, Д.А. Кудряшов, А.О. Монастыренко, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. ФТП, **52** (3), 402 (2018).
- [8] Ю.Ж. Тулеушев, В.Н. Володин, Е.А. Жаканбаев, М.В. Здоровец. Письма ЖТФ, **39** (22), 33 (2013).
- [9] В.Н. Володин, Ю.Ж. Тулеушев, Е.А. Жаканбаев, К.В. Цай, О.В. Рофман. Физика металлов и металловедение, **119** (2), 180 (2018).
- [10] Н.П. Лякишев. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* (М., Машиностроение, 2001) т. 3, ч. 1, с. 429.
- [11] Tabular processor of X-ray diffractometry RTP/rtp 32.cab, RTP 4.2 for Wim 32. Eng. ver. 1.02.2014.

Редактор А.Н. Смирнов

Some physical properties of the new NbCd₂ intermetallic compound

V.N. Volodin^{1,2}, Y.Zh. Tuleushev¹, E.A. Zhakanbaev¹,
A.A. Migunova^{1,3}, A.B. Nicenko²

¹ Institute of Nuclear Physics,
050032 Almaty, Republic of Kazakhstan

² JSC „Institute of Metallurgy and Ore Benefication“,
050010 Almaty, Republic of Kazakhstan

³ Al-Farabi Kazakh National University,
050013 Almaty, Republic of Kazakhstan

Abstract The NbCd₂ phase and solid solutions of cadmium in niobium were obtained by magnetron sputtering and co-precipitating the flow of Nb and Cd particles, with respect to which the substrates move. The detected phase can be described in the tetragonal crystal lattice with the parameters $a = 0.84357$ nm, $c = 0.54514$ nm, $c/a = 0.6426$. A very high hole concentration in NbCd₂ inherent to highly degenerate semiconductors or metals was detected by studying the absorption and transmission spectra of coatings corresponding to the intermetallic compound in the region of the fundamental absorption edge, determining the band gap, and measuring the carrier mobility. The band gap is determined to be 1.26 eV. The existence of the NbCd₂ phase is confirmed by a change in the carrier concentration and their mobility depending on the concentration of cadmium in the Nb–Cd system coatings.