

Міністерство освіти і науки України  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
Фізико-хімічний інститут  
Асоціація „Вчені Прикарпаття”

Ministry of Education and Science of Ukraine  
‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University  
Physical-Chemical Institute  
Association “The Scientists of the Precarpathian”

ISSN 1729-4428

## ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

## PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Присвячено пам'яті Головного редактора всеукраїнського  
наукового журналу «Фізика і хімія твердого тіла»,  
Заслуженого діяча науки і техніки України,  
**професора ФРЕЙКА ДМИТРА МИХАЙЛОВИЧА**

**№ 2**  
**2015**  
**Том 16**  
**Vol. 16**

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Постановою президії ВАК України № 2-05/9 від 14.11.2001 та № 1-05/4 від 26.05.2010 фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук

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

Свідоцтво про державну реєстрацію  
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration  
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2015  
Фізико-хімічний інститут, 2015

Адреса редакції:  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ,  
76000, Україна

Editorial address:  
‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str.,  
Ivano-Frankivsk,  
76000, Ukraine

Тел.: +380 (342) 59-60-82

Tel.: +380 (342) 59-60-82

Факс.: +380 (3422) 3-15-74

Fax.: +380 (3422) 3-15-74

E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

[http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcss](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss)

[http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcss](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss)

**Фізика і хімія твердого тіла**  
**2015. – Т. 16. – № 2**

---

---

**Зміст**

**Фізико-математичні науки**

<b>Процеси трансформації енергії в активованих йонами <math>\text{Er}^{3+}</math> лазерних матеріалах (Огляд)</b>	<b>245</b>
<i>А.Г. Кевшин, В.В. Галян, Т.А. Семенюк</i>	
<b>Взаємодія електромагнітної хвилі з тонкою металевою плівкою на діелектричній підкладці</b>	<b>253</b>
<i>А.І. Уткін, А.А. Ушаков</i>	
<b>Симетрійний аналіз фононних мод кристалу <math>b\text{-Ag}_3\text{SnSe}_6</math></b>	<b>257</b>
<i>І.В. Семків, А.І. Капуба, Г.А. Льчук, М.В. Чекайло</i>	
<b>Особливості нестационарного розподілу температури оптично непрозорого анізотропного термoeлементу при імпульсному променевому збудженні</b>	<b>261</b>
<i>І.В. Гуцул, В.І. Гуцул</i>	
<b>Вплив нікелю на густину і поверхневий натяг рідкого олова</b>	<b>266</b>
<i>С.І. Мудрий, М.А. Литвин</i>	
<b>Дослідження термодинамічних властивостей кристалів <math>\text{ZnTe}</math>, <math>\text{ZnSe}</math>, <math>\text{ZnS}</math> із використанням <i>ab initio</i> розрахунків</b>	<b>271</b>
<i>М.О. Галуцук, Т.О. Паращук, В.М. Бойчук, Л.І. Никируй</i>	
<b>Вплив тисків різної симетрії на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоелектрика <math>\text{RbHSO}_4</math></b>	<b>276</b>
<i>І.Р. Зачек, Р.Р. Левицький, А.С. Вдович, М.С. Каркульовська</i>	
<b>Квантово-розмірні ефекти в тонких напівпровідникових плівках на основі плумбум телуриду</b>	<b>284</b>
<i>Д.М. Фрейк, М.А. Рувінський, О.Б. Костюк, Р.О. Дзумедзей</i>	
<b>Дослідження електронної структури графенових нанолістів методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії</b>	<b>289</b>
<i>Б.І. Льків, С.С. Петровська, Р.А. Сергієнко, О.О. Фоя, О.В. Льків, Т.М. Бондаренко, Етсуро Шібата, Такаши Накамура, Я.В. Зауличний</i>	
<b>Кінетика процесів росту наноструктур <math>\text{PbTe}:\text{Bi}</math> на слюді</b>	<b>293</b>
<i>Я.П. Салій, О.І. Наливайчук, М.В. Рейкало</i>	
<b>Магнітооптичні властивості наночастинок магніторозчиненого напівпровідника <math>\text{CdMnTe}</math>, отриманих фізичними методами</b>	<b>297</b>
<i>І.Д. Столярчук</i>	
<b>Крайове поглинання тонких плівок <math>b\text{-Ga}_2\text{O}_3</math></b>	<b>302</b>
<i>О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, Б.О. Бордун, В.Б. Луцанець</i>	

**Хімічні науки**

<b>CVD – композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ – діапазону спектра (Огляд)</b>	<b>307</b>
<i>В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, Є.В. Тімухін</i>	
<b>Остівні одноелектронні стани адсорбційних комплексів <math>\text{Ge}</math> на поверхні <math>\text{Si}(001)(4 \times 2)</math></b>	<b>316</b>
<i>О.І. Ткачук, М.І. Теремінська, В.В. Лобанов</i>	
<b>Зміна характеристик поверхні та сорбційних властивостей цирконій силікату при опроміненні гальмівними гамма-квантами</b>	<b>322</b>
<i>Г.В. Васильєва, В.І. Яковлев, Ю.М. Килівник</i>	
<b>Фазові рівноваги у системах з участю тетрарних сполук типу <math>\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)</math>, де <math>\text{Me}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}</math>; <math>\text{Me}^{\text{III}} - \text{In}, \text{Cr}</math></b>	<b>327</b>
<i>М.В. Поторій, П.М. Мільян, С.Ф. Мотря, В.В. Товт, С.М. Гасинець</i>	
<b>Дослідження напівпровідникового твердого розчину <math>\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}</math>. II. Особливості кристалічної та електронної структур</b>	<b>335</b>
<i>В.В. Ромака, П. Рогль, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, Р.О. Корж, В.Я. Крайовський, Т.М. Ковбасюк, Н.В. Цигилик</i>	

**Технічні науки**

<b>Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у <math>\text{K}^+</math>-вмісних водних електролітах</b>	<b>341</b>
<i>І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Б.І. Рачій, В.М. Ващинський, Р.П. Лісовський</i>	
<b>Вивчення високотемпературного тепломасообміну і кінетики фазових перетворень при горінні вищих алканів в повітрі</b>	<b>347</b>
<i>С.Г. Орловська, М.С. Шкоронадо, Ф.Ф. Карімова, А.О. Односталко</i>	
<b>Отримання та X-променевий аналіз порошків кобальтових феритів, заміщених катіонами нікелю</b>	<b>351</b>
<i>В.С. Бушкова, І.П. Яремій, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський, М.Л. Мохнацький</i>	
<b>Композит гідроксид нікелю / активований вуглець як електродний матеріал в пристроях накопичення заряду</b>	<b>355</b>
<i>О.М. Хемій, Л.С. Яблонь, І.М. Будзуляк, О.В. Морушко, Ю.Ю. Стубров, І.П. Яремій</i>	
<b>Вплив технологічних та трибологічних чинників на ефект післядії та зносостійкість полімерних композитів</b>	<b>360</b>
<i>Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, А.В. Луцась</i>	

<b>Гідротермальний синтез 3D наночасток дисульфід молібдену/ вуглець</b> <i>Л.О.Шийко, В.О.Коцюбинський, І.М.Будзуляк, М. Равські, Ю.О.Кулик</i>	373
<b>Дослідження несучої здатності й фазового складу хромтитанового покриття</b> <i>Е. О. огли Аббасов</i>	379
<b>Дослідження шунгіта методами десорбційної мас-спектрометрії</b> <i>Л.М. Мельник, Т.Ю. Громовий</i>	383
<b>Кореляційний зв'язок між ефектами післядії за шорсткістю поверхонь металевого контртіла та карбопластика</b> <i>Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк</i>	388
<b>Вплив хімічного складу та температури розплавів гірських порід на закономірності змочування ними платиново-родієвої фільтрної пластини</b> <i>І.І. Дідук, Г.А. Баглюк</i>	398
<b>Схемотопологічне моделювання перетворювачів рівнів сигналів для аналітичних мікросистем-на-кристалі</b> <i>В.В. Довгий, І.Т. Когут, В.І. Голота</i>	403
<b>Кінетика просочування Cr3C2 марганцевим мельхіором марки МНМц 60-20-20 у процесі отримання керметів</b> <i>Т.А. Шіхаб, Я.А. Криль, Ю.І. Парайко, П.М. Присяжнюк, Л.Я. Роп'як, В.В. Турлич</i>	408
<b>Шляхи підвищення швидкодії GaAs-полових транзисторів Шотткі (ПТШ) та селективнолегованих гетеротранзисторів (СЛГТ) для формування сучасних НВЧ-схем</b> <i>С.П. Новосядлий, І.М. Луцький</i>	413
<b>Формування КМОН схем на GaAs із самосуміщеними нітридними та силіцидними затворами</b> <i>С.П. Новосядлий, А.І. Терлецький, О.Б. Фрик</i>	420
<b>Зміна енергетичного розподілу валентних електронів при формуванні нанорозмірних сумішей SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пірогенним синтезом</b> <i>Я.В. Зауличний, В.Я. Ільків, Ю.В. Яворський, В.М. Гунько, В.І. Зарко, М.В. Карпець</i>	425
<b>Дискусії</b>	
<b>Сповнене праці життя (до 170-річчя від дня народження Івана Пулюя)</b> <i>В.Г. Козирський, О.М. Рокицький, В.А. Шендеровський</i>	432

#### Хроніка

Пам'яті Заслуженого діяча науки і техніки України, академіка Академії наук вищої школи України, академіка Міжнародної термоелектричної академії, директора Фізико-хімічного інституту, завідувача кафедри фізики і хімії твердого тіла, головного редактора всеукраїнського наукового журналу «Фізика і хімія твердого тіла», доктора хімічних наук, професора <b>Фреїка Дмитра Михайловича</b>	436
---	-----

#### Інформація

<b>Інформація для авторів</b>	438
-------------------------------	-----

## Physics and Chemistry of Solid State 2015. – V. 16. – N 2

### Content

#### Physical-Mathematical Sciences

<b>The Processes of Energy Transformation in Activated Laser Materials with Ions Er<sup>3+</sup>(Review)</b> <i>A.H. Kevshyn, V.V. Halyan, T.A. Semenyuk</i>	245
<b>Interaction of electromagnetic H-wave with the thin metal film is located on the dielectric substrate</b> <i>A.I. Utkin, A.A. Yushkanov</i>	253
<b>Symmetrical Analysis Phonon Modes of Crystal b(−Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>)</b> <i>I.V. Semkiv, A.I. Kashuba, H.A. Ilchuk, M.V. Chekaylo</i>	257
<b>Peculiarities of Non-Stationary Temperature Distribution of Optical Non-Transparent Anisotropic Thermoelement at Impulse Ray Excitement</b> <i>I.V. Gutsul, V.I. Gutsul</i>	261
<b>Effect of Nickel on Density and Surface Tension of Liquid Tin</b> <i>S.I. Mudryi, M.A. Lytvyn</i>	266
<b>Investigation of Thermodynamic Properties in ZnTe, ZnSe, ZnS Crystals using <i>ab initio</i> Calculations</b> <i>M.O. Galushchak, T.O. Parashchuk, L.I. Nykyruy, V.M. Boychuk</i>	271
<b>Influence of External Pressures of Different Symmetry on the Phase Transitions and Thermodynamic of the RbHSO<sub>4</sub> Ferroelectrics</b> <i>I.R. Zachek, R.R. Levitsky, A.S. Vdovych, M.C. Karkuljevska</i>	276
<b>Quantum Size Effects in Thin Film Based on Lead Telluride</b> <i>D.M. Freik, M.A. Ruvinsky, O.B. Kostyuk, R.O. Dzumedzey</i>	284
<b>X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Electronic Structure of Graphene Nanosheets</b> <i>B.I. Ilkiv, S.S. Petrovska, R.A. Sergienko, O.O. Foya, O.V. Ilkiv, T.N. Bondarenko, E. Shibata, T. Nakamura, Ya.V. Zaulychnyy</i>	289

<b>Kinetic of Growth Processes of PbTe:Bi Nanocrystalline Structures on Mica-Muscovite Cleavages Substrate</b> <i>Ya.P. Saliy, O.I. Nalyvaychuk, M.V. Reykalo</i>	293
<b>Magneto-Optical Properties of CdMnTe Diluted Magnetic Semiconductor Nanoparticles Prepared by Physical Methods</b> <i>I.D. Stolyarchuk</i>	297
<b>Edge Absorption of thin Films b-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <i>O.M. Bordun, I.Yo. Kukharsky, B.O. Bordun, V.B. Lushchanets</i>	302
<b>Chemical Sciences</b>	
<b>CVD – Composites as Perspective Materials for Interference Optics of an IR Spectrum Range (Review)</b> <i>V.F. Zinchenko, V.E. Chygrynov, Ie.V. Timukhin</i>	307
<b>Core-Level States of Single-Electron Adsorption Complexes Ge on Si (001) (4 × 2)</b> <i>O.I. Tkachuk, M.I. Terebinska, V.V. Lobanov</i>	316
<b>Variation of Surface Characteristics and Sorption Properties of Zirconium Silicate under Irradiation by Bremsstrahlung Gamma Rays</b> <i>H. Vasylyeva, V.Yakovlev, Yu.Kylyvnyk</i>	322
<b>Phase Equilibria in Me<sup>I</sup>Me<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>) Systems Which Include Quaternary Compounds (Me<sup>I</sup> - Cu, Ag; Me<sup>III</sup> - In, Cr)</b> <i>M.V. Potorij, P.M. Milyan, S.F. Motrya, V.V. Tovt, S.M. Hasinet</i>	327
<b>Investigation of V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb Semiconductor Solid Solution. II. Peculiarities of Crystal and Electronic Structure</b> <i>V.V. Romaka, P. Rogl, L.P. Romaka, Yu.V. Stadnyk, R.O. Korzh, V.Ya. Krayovskyy, T.M. Kovbasuk, H.V. Tsygylyk</i>	335
<b>Technical Sciences</b>	
<b>Electrochemical Properties of Nanoporous Carbon Material in K<sup>+</sup>-containing Aqueous Electrolytes</b> <i>I.M. Budzulyak, N.Ya. Ivanichok, B.I. Rachiy, V.M. Vashchynsky, R.P. Lisovskiy</i>	341
<b>Research of High-Temperature Heat and Mass Transfer and Kinetics of Phase Transformations During Combustion Higher Alkanes in the Air</b> <i>S.G. Orlovska, M.S. Shkoropado, F.F. Karimova, A.O. Odnostalko</i>	347
<b>Obtaining and X-ray Analysis of Cobalt Ferrite Powders Substituted by Nickel Cations</b> <i>V.S. Bushkova, I.P. Yaremiy, R.V. Ihnitsky, R.P. Lisovskiy, M.L. Mokhnatskyi</i>	351
<b>The Composite Nickel Hydroxide / Activated Carbon as Electrode Material in the Battery Storage Devices</b> <i>O.M. Khemiy, L.S. Yablon, I.M. Budzulyak, O.V. Morushko, Yu.Yu. Stubrov, I.P. Yaremiy</i>	355
<b>The Influence of Technological and Tribological Factors on the Aftereffect and Wear Resistance of Polymer Composites</b> <i>H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk, A.V. Lutsas</i>	360
<b>Гідротермальний синтез 3D наночасток дисульфід молібдену/ вуглець</b> <i>Л.О. Шуйко, В.О. Коцюбинський, І.М. Будзуляк, М. Равські, Ю.О. Кулик</i>	373
<b>Analysis of Capacity and Phase Composition of Chromotitanizing Surface</b> <i>E. O. oglu Abbasov</i>	379
<b>Desorption Mas Spectrometry Study of Shungite</b> <i>L.M. Melnyk, T.Yu. Gromovoy</i>	383
<b>Correlation Between Aftereffects for Roughness of Surfaces of Metal Counterface and Carbon-Plastics</b> <i>H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk</i>	388
<b>The Influence of the Chemical Composition and Temperature of Molten Rocks on Laws Wetting Their Platinum-Rhodium Plate Spinneret</b> <i>I.I. Diduk, G.A. Bagliuk</i>	398
<b>Scheme Topological Modeling of Converters Signal Levels for Analytical Microsystems-on-Chip</b> <i>V.V. Dovguy, I.T. Kohut, V.I. Golota</i>	403
<b>Infiltration Kinetics of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> by Manganese Cupronickel in the Process of Obtaining Cermets</b> <i>T.A. Shihab, Ya. A. Kryl'Yu, I. Paraiko, P. M. Prysyzhnyuk, L. Ya. Ropyak, V.V. Turluch</i>	408
<b>Ways to Improve Speed GaAs-Transistor Schottky and Selective Doped Heterotransistors for the Formation of Modern Microwave Circuits</b> <i>S.P. Novosyadlyj, I.M. Lutskyi</i>	413
<b>Formation CMOS Schemes on GaAs with Self-Aligned Nitride and Silicide Gates</b> <i>S.P. Novosjadly, A.I. Terletsy, O.B. Fryk</i>	420
<b>Formation of Interatomic Bonds of the Fumed Synthesis of Composites SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <i>Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya. Iktiv, Y. V. Yavorskyi, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, M.V. Karpetz</i>	425
<b>Discussion</b>	
<b>Life in Labour (to the 170<sup>th</sup> anniversary of Ivan Pulyuy's birth)</b> <i>V.G.Kozyrsky, O.M.Rokitsky, V.A.Schenderovsky</i>	432
<b>Chronicle</b>	
<b>Memory Freik Dmytro Mykhaylovych</b>	436
<b>Information</b>	
<b>Information for Authors</b>	438

А.Г. Кевшин, В.В. Галян, Т.А. Семенюк

## Процеси трансформації енергії в активованих йонами $Er^{3+}$ лазерних матеріалах (огляд)

Східноєвропейський національний технічний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13,  
Луцьк, 43025, Україна e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)

В статті проведений аналіз різних літературних джерел, в яких описані основні процеси трансформації енергії в активованих йонами  $Er^{3+}$  лазерних матеріалах. Встановлено, що в основі цих процесів лежать ап-конверсійні та крос-релаксаційні переходи, які дають можливість реалізувати генерацію в ербієвих лазерах. Ефективним сенсibilізатором для йонів ербію є йони ітербію, які за рахунок безвипромінювального перенесення збудження ефективно передають енергію йонам  $Er^{3+}$ .

**Ключові слова:** лазерні матеріали, рідкоземельні елементи, ап-конверсія, крос-релаксація.

Стаття поступила до редакції 08.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

### Зміст

#### Вступ

1. Енергетичні рівні йонів  $Er^{3+}$  в лазерних кристалах і стеклах
2. Люмінесцентні властивості халькогенідних стекел легованих йонами  $Er^{3+}$
3. Ап-конверсійні та крос-релаксаційні переходи
4. Сенсibilізація люмінесценції йонів  $Er^{3+}$  йонами  $Yb^{3+}$  в лазерних матеріалах

#### Висновки

#### Література

### Вступ

В останні роки велика увага приділяється вивченню процесів перенесення збудження в лазерних матеріалах у зв'язку з розробкою лазерів, планарних і волоконних підсилювачів. Активовані лазерні матеріали – це кристали, стекла і кераміки, до складу яких спеціально введено невелику кількість рідкоземельних йонів.

Сьогодні ербієві стекла і кристали широко використовуються в якості активного середовища в лазерах і оптичних підсилювачах. Це пов'язано з тим, що довжина хвилі генерації йона ербію (1,5 мкм) є оптимальною для передачі інформації по волоконно-оптичних лініях зв'язку та лежить у безпечному для очей діапазоні довжин хвиль [1-5]. У таких пристроях необхідний коефіцієнт підсилення може бути досягнутий за рахунок збільшення концентрації йонів  $Er^{3+}$ . Однак підвищення концентрації активатора призводить також і до збільшення впливу кооперативних процесів, таких як ап-конверсії та

міграції збудження, які ведуть до зниження коефіцієнта підсилення і квантового виходу випромінювання [6-8]. Тому при розробці лазерів і волоконних підсилювачів на основі висококонцентрованих активних середовищ необхідно враховувати вплив передачі збуджень. Важливим завданням є аналіз ап-конверсійного гасіння люмінесценції в матеріалах з великим вмістом йонів ербію.

Оскільки генерація в ербієвих лазерах проходить по трьохрівневій схемі, то для створення інверсної населеності в активному елементі необхідно забезпечити високий рівень збудження верхнього лазерного рівня. Для цього додатково у матрицю вводяться йони ітербію, які є сенсibilізаторами для йонів ербію, а також мають інтенсивну смугу поглинання в області 1 мкм, що дозволяє використовувати для накачки потужні напівпровідникові лазерні діоди [9-12]. Основна проблема, що виникає при спробах підвищення ефективності  $Yb-Er$ -лазерів, полягає в тому, що в  $Yb$ -

Er-стеклах при високій енергії накачки донорів інтенсивно розвиваються паразитні процеси: кумуляція енергії збудження, зворотнє перенесення енергії, поглинання енергії накачки на неактивних переходах, нелінійне гасіння і ін. Всі ці процеси заважають ефективному заселенню верхнього лазерного рівня  $Er (^4I_{13/2})$  [13].

На даний час проблема дослідження емісії йонів  $Er^{3+}$  набула особливого інтересу у зв'язку з інтенсивним розвитком інтегральної оптоелектронної техніки та оптоволоконних систем зв'язку. Однак, не зважаючи на значні успіхи, поки що не досягнуті результати, які давали б можливість стверджувати, що етап пошукових досліджень в цій області завершений. Тому у даній роботі проведений аналіз різних літературних джерел, в яких описані основні процеси трансформації енергії в активованих йонами  $Er^{3+}$  лазерних матеріалах, що дозволить більш комплексно зрозуміти дані оптичні перетворення.

## I. Енергетичні рівні йонів $Er^{3+}$ в лазерних кристалах і стеклах

Лазери і активні матеріали до них є предметом дослідження із середини минулого століття. Окрему область займають твердотільні лазери на склоподібних і кристалічних середовищах, легованих активними йонами. Кожне з цих середовищ має свої специфічні переваги. Кристали, завдяки симетрії оточення і далекому порядку, дозволяють отримувати ефективні лазерні середовища на значно більшому наборі йонів, в який входять як d-елементи, так і f-елементи. Основною перевагою склоподібних середовищ є простота виготовлення, можливість надавати лазерному середовищу довільної форми. Проте через асиметричне невпорядковане оточення, набір можливих активних йонів практично обмежується f-елементами, властивості яких слабо

залежать від симетрії оточення і далекого порядку. Завдяки перевазі склоподібних матеріалів, останнім часом дуже розвивається область лазерів на оптичних волокнах.

Сьогодні особливу увагу дослідники приділяють матеріалам, легованим йонами  $Er^{3+}$ . Ці йони мають надзвичайно складну схему енергетичних рівнів (рис. 1), яка має кілька важливих особливостей.

По-перше, деякі енергетичні зазори зустрічаються в схемі кілька разів. Це відкриває можливість для реалізації складних схем трансформації збуджень – ап-конверсії та крос-релаксації.

По-друге, величина енергетичних зазорів між рівнями така, що квантовий вихід люмінесценції з багатьох рівнів є дуже чутливим до матриці, яка активується йонами ербію. Іншими словами, число метастабільних рівнів ербію залежить від активуючого середовища.

Як відомо, ербій є рідкоземельним елементом (РЗЕ), що належить до групи лантанодів з електронною конфігурацією  $[Xe]-4f^{12}6s^2$  [14]. Елементи цієї групи відрізняє наявність не повністю заповненої 4f-оболонки, чим пояснюється схожість їх хімічних і фізичних властивостей. Для йонів рідкоземельних елементів в різних матрицях характерні атомно-подібні спектри люмінесценції, енергетичне положення яких не залежить (з урахуванням малого Штарківського розщеплення) від матеріалу, в який впроваджено рідкоземельний йон, і визначається енергетичною структурою рівнів 4f оболонки.

У загальному випадку структура енергетичних рівнів вільного йона може бути розрахована з рівняння Шредінгера в представленні гамільтоніана членами, що враховують кінетичну енергію електронів, кулонівську взаємодію електронів, кулонівську взаємодію електронів з ядром атома, а також спін-орбітальну взаємодію електронів 4f

	см <sup>-1</sup>	мкм
$^4I_{15/2}$	0,0	0,0
$^4I_{13/2}$	6485	1,542
$^4I_{11/2}$	10123	0,988
$^4I_{9/2}$	12345	0,810
$^4F_{9/2}$	15182	0,659
$^4S_{3/2}$	18299	0,547
$^2H_{11/2}$	19010	0,526
$^4F_{7/2}$	20494	0,488
$^4F_{5/2}$	22181	0,451
$^4F_{3/2}$	22453	0,445
$^2H_{9/2}$	24475	0,409
$^4G_{11/2}$	26376	0,379

а)

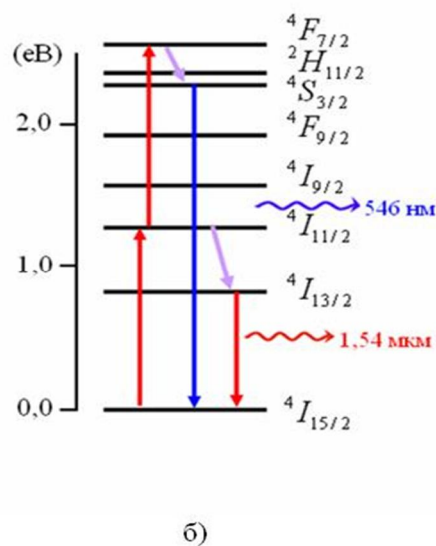


Рис. 1. Енергії рівнів і довжин хвиль оптичних переходів в 4f оболонці йона  $Er^{3+}$  (а) і діаграма переходів в 4f оболонці йона  $Er^{3+}$  (б) [15, 16].

оболонки. Тут основний внесок у енергетичне розщеплення рівнів вносять компоненти кулонівської міжелектронної та спин-орбітальної взаємодій, які є сферично несиметричними функціями. З врахуванням кулонівської взаємодії рівні вільного йона  $\text{Er}^{3+}$  розщеплюються на 17 підрівнів, термів, енергетичне положення яких визначається повним орбітальним і спиновим моментами. Для йона ербію основним є терм  $^4\text{I}$ , енергетично віддалений від першого збудженого терма ( $^4\text{F}$ ) на  $15000 \text{ см}^{-1}$ . Внесок спин-орбітальної взаємодії призводить до розщеплення основного терма рідкоземельного йона на 4 мультиплети зі значеннями повного кутового моменту, що змінюються від  $15/2$  до  $9/2$  – мультиплети  $^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  і  $^4\text{I}_{9/2}$ , відповідно. При розрахунках структури енергетичних рівнів вільного йона необхідно враховувати випадок проміжного зв'язку, який реалізується для йона  $\text{Er}^{3+}$ , тобто рівнозначність вкладів кулонівської і спин-орбітальної взаємодій. Результати таких розрахунків наведені на рис. 1а [15, 16].

На рис. 1,б схематично показані електронні переходи в 4f-оболонці йона  $\text{Er}^{3+}$ , що представляють найбільший інтерес з точки зору їх практичних застосувань. Зокрема, широко використовуються активовані ербієм стекла як силікатної, так і фосфатної систем. Це пояснюється тим, що при створенні волоконних лазерів та підсилювачів для телекомунікаційних систем, які працюють в діапазоні  $1,53\text{-}1,56 \text{ мкм}$  (випромінювання в основній „генераційній” смузі) випромінювальні переходи  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  йонів  $\text{Er}^{3+}$  ( $\lambda \approx 1,55 \text{ мкм}$ ) лежать в області мінімальних оптичних втрат кварцового скла. Такі переходи спостерігалися багатьма авторами в різних Er-легованих склоподібних сплавах [17-19].

На сьогодні опубліковано велике число статей [20-25], оглядів [26-29], книг [30-32] по волоконних підсилювачах і лазерах на стеклах. Серед усієї різноманітності неорганічних стекел, на основі яких створюють лазерні матеріали для волоконної і інтегральної оптики, можна виділити два класи: безкисневі (халькогенідні, галогенідні) і кисневмісні (оксидні – силікатні, фосфатні, германатні і ін.). Як показує аналіз літератури [33-35] підвищений інтерес дослідники проявляють до створення лазерних матеріалів на основі безкисневих стекел. Перспективність використання цього класу стекел полягає в тому, що у рідкоземельних йонів-активаторів у цих матеріалах спостерігається значно більше смуг люмінесценції, ніж в оксидних стеклах, оскільки високочастотна межа коливального спектру  $w_{\text{max}}$  для них суттєво менша, ніж для оксидних стекел [20-25]. Ця межа впливає на швидкість безвипромінювальних переходів між рівнями йонів-активаторів. Величина цієї швидкості пропорційна  $\exp(-\Delta E / w_{\text{max}})$ , де  $\Delta E$  – енергетичний зазор між збудженим рівнем активатора і рівнем, на який відбувається безвипромінювальна оелаксація.

Фізичний зміст полягає у тому, що ймовірність процесу розміну більшої енергії  $\Delta E$  на коливальні кванти залежить від числа коливальних квантів, що утворюються. Чим більше потрібно утворювати коливальних квантів, тим менш ймовірний процес. У халькогенідних стеклах потрібно більше коливальних квантів, ніж в оксидних для розміну одної і тієї ж енергії, тому ймовірність внутрішньоцентрових безвипромінювальних переходів у них менша, а квантові виходи люмінесценції більші.

## II. Люмінесцентні властивості халькогенідних стекел легованих йонами $\text{Er}^{3+}$

Розвиток волоконно-оптичних ліній зв'язку та лазерної техніки с тавить завдання розробки нових перспективних оптичних матеріалів для візуалізації випромінювання різних ІЧ джерел. Великий інтерес представляють халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН), активовані рідкоземельними елементами, зокрема, йонами  $\text{Er}^{3+}$ , що в значній мірі пов'язано з ефективністю випромінювальної рекомбінації при фотозбудженні носіїв в матриці скла або внутріцентрної фотолюмінесценції (ФЛ) в цих матеріалах в широкому діапазоні температур, включаючи кімнатну температуру. Вважається, що ФЛ в таких матеріалах може збуджуватися двома способами. Перший спосіб, який притаманний також і іншим стеклам з йонами РЗЕ, наприклад, оксидним, умовно можна назвати резонансним. Він обумовлений тим, що відбувається перетворення оптичного збудження РЗЕ в люмінесценцію шляхом прямого перерозподілу заселеності внутрішніх 4f рівнів. При цьому ХСН є середовищем, в якому розміщені йони ербію, які, як правило, збуджуються квантами світла, що відповідають видимій області спектру або ділянці, яка до неї примикає.

Другий спосіб полягає в тому, що йони  $\text{Er}^{3+}$  випромінюють ІЧ світло при умові збудження матриці скла з енергією порядку оптичної ширини енергетичної щілини ХСН та її передачею РЗЕ. Для ХСН величина  $E_g$  лежить у видимій або в ближній ІЧ-області, і в цьому випадку оптичні переходи ХСН енергетично перекривають деякі оптичні переходи йонів ербію. Оскільки край оптичного поглинання в ХСН є відносно широким (поширюється на декілька десятків eV), то, відповідно, смуга збудження може бути також широкою, що робить такі матеріали привабливими для ФЛ.

Збудження ФЛ в ХСН, легованих РЗЕ, розглядають на основі моделі Бішопа, Тернбалла та ін. [36, 37]. Модель заснована на уявленнях Мотта-Девіса-Стрітта (МДС) [38]. Схематично вона представлена на рис. 2 для випадку халькогенідного скла, легованого  $\text{Er}^{3+}$ .

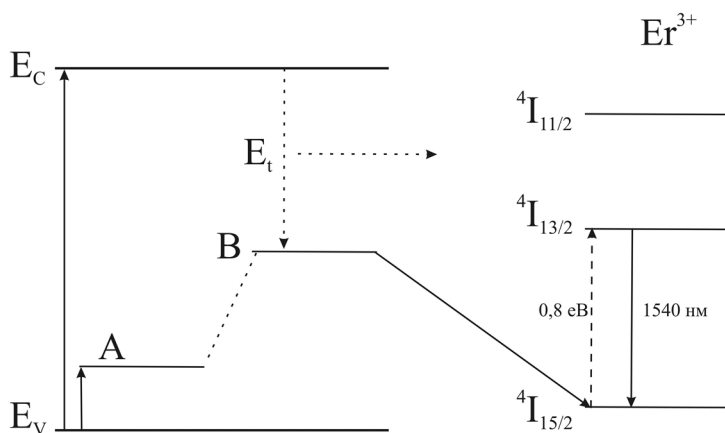


Рис. 2. Схема процесу передачі енергії в халькогенідному склі, легованому йонами  $\text{Er}^{3+}$  [38].

Власне поглинання світла в області краю Урбаха збуджує електронно-діркову пару в матриці скла. Один з носіїв, на рисунку це дірка, захоплюється безвипромінювально на енергетичний рівень домішкового атома біля атома РЗЕ (або на від'ємно заряджений рівень центру (А) в моделі МДС), змінюючи його зарядовий стан на нейтральний (рис. 2). Рівень нейтрального центра, внаслідок сильної електрон-фононної взаємодії (граткової релаксації), що існує в ХСН, зміщується глибоко в зону, приблизно до середини енергетичної щільності (В). Дірка, що знаходиться на домішковому нейтральному центрі, може прорекомбінувати випромінювально зі збудженим електроном із зони провідності (перехід  $E_t$ ), випромінюючи квант світла (власна ФЛ ХСН). Можлива також передача безвипромінювально енергії з рівня В найближчому йону РЗЕ (в нашому випадку  $\text{Er}^{3+}$ ), після чого рівень дефекту повертається в першопочатковий енергетичний стан, а збуджений йон РЗЕ випромінює квант світла ФЛ (внутрішньоцентрова люмінесценція). В даній моделі важливим моментом є сильна граткова релаксація, що існує в ХСН, яка пояснює великий стоксівський зсув між максимумами поглинання та випромінювання в ХСН, а також передачу енергії йонам РЗЕ. Роль домішкового атома, згідно моделі МДС може також грати РЗЕ.

Інтенсивність люмінесценції залежить від концентрації йонів рідкоземельного елемента. Але при збільшенні концентрації таких йонів в сітці матриці скла ( $N \geq 1$  мол. % або більше  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) утворюються кластери, що складаються з двох і більше йонів [37]. При збудженні активного середовища (оптичної накачки) один зі збуджених йонів в кластері передає свою енергію другому йону. Так виникають різні види взаємодій між сусідніми йонами, що призводять до концентраційного гасіння люмінесценції. При цьому як квантовий вихід люмінесценції, так і значення часу затухання зменшуються. Пояснюється це явище тим, що при збільшенні концентрації центрів, збудження, які в них виникають, починають мігрувати по ансамблю центрів. Міграція може переносити збудження до тих центрів, які знаходяться поблизу центрів гасіння люмінесценції, що присутні в склі і, відповідно,

збільшується ймовірність безвипромінювальних переходів.

Виділяють два основних типи гасіння люмінесценції – лінійне та нелінійне. До лінійного відноситься концентраційне гасіння на домішках, які грають роль безвипромінювальних центрів рекомбінації. До нелінійного прийнято відносити крос-релаксацію та ап-конверсію.

Ап-конверсійні та крос-релаксаційні переходи

Через велике прикладне значення, яке мають йони ербію для телекомунікацій, значну увагу дослідників привертає проблема ефекту ап-конверсії або концентраційного гасіння [39-43].

В парі  $\text{Er-Er}$  обидва йони можуть знаходитися на метастабільному збудженому рівні  $^4I_{13/2}$  (рис. 3, до взаємодії), але в кінцевому стані один з йонів після взаємодії може повернутися на основний рівень  $^4I_{15/2}$ , в той час як другий перейти на більш високий енергетичний рівень  $^2S_{3/2}$ . Далі збудження з рівня  $^2S_{3/2}$  може релаксувати безвипромінювально (пунктирні стрілки) назад на метастабільний рівень  $^4I_{13/2}$  або на рівень  $^4I_{15/2}$  з випромінюванням кванта світла (рис. 3). Це явище носить назву кооперативної ап-конверсії. В залежності від співвідношення значень ймовірностей випромінювальних та безвипромінювальних переходів з рівня  $^2S_{3/2}$ , який виявився збудженим, ап-конверсія виступає або як додатковий канал гасіння (зменшення енергії випромінювання), або як спосіб накачки рівнів з більш високою енергією.

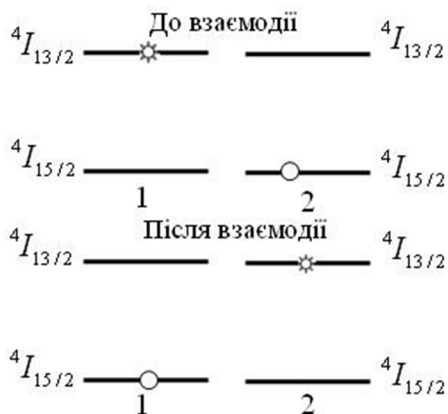
Таким чином, ап-конверсійні процеси знижують квантовий вихід люмінесцентних переходів в йонах  $\text{Er}^{3+}$  та коефіцієнт корисної дії підсилювача на цих переходах. Оскільки ці процеси сильно залежать від відстані між йонами, то високі концентрації йонів-активаторів значно збільшують негативний ефект пов'язаний з ап-конверсійним гасінням люмінесценції.

Важливим у явищі ап-конверсії є міграція збудження між йонами ербію [45]. Міграція збудження по йонах  $\text{Er}^{3+}$  в їх скупченнях може створити додатковий канал безвипромінювальної релаксації в електричних переходах РЗЕ (рис. 4). Термін „міграція збуджень” або просто „міграція” вживають у випадку, якщо передача енергії відбувається між атомами РЗЕ одного типу, при





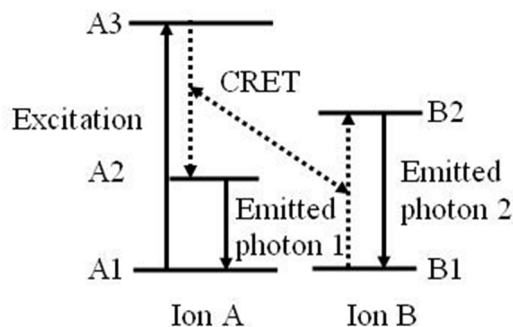
**Рис. 3.** Ап-конверсійний перехід в парі йонів  $\text{Er}^{3+}$ . Пунктирними стрілками показані безвипромінювальні процеси, суцільними – випромінювальні. Символ „ $\odot$ ” показує, що даний йон знаходиться в збудженому стані [44].



**Рис. 4.** Крос-релаксація двох йонів ербію. Символ „ $\odot$ ” показує, що даний йон знаходиться в збудженому стані [44].

цьому один з них знаходиться на метастабільному  $^4I_{13/2}$ , а сусідній перебуває в основному  $^4I_{15/2}$  стані (рис. 4). Потім збудження безвипромінювально передається від одного до другого найближчого йона, мігруючи по скупченню РЗЕ (рис. 4). Загальна кількість збуджень в системі зберігається, однак існує ймовірність того, що збудження при переході з йона на йон доходить до йону  $\text{Er}^{3+}$ , який знаходиться поблизу центрів гасіння люмінесценції, що зменшує загальну кількість збуджень в системі. Ймовірність цього процесу сильно залежить від відстані  $r$  між йонами і пропорційна  $1/r^6$ . Такий процес називають крос-релаксацією.

В системі енергетичних рівнів ербію існує можливість для реалізації складних схем трансформації збуджень ап-конверсії та крос-релаксації. Альтернативним шляхом розробки ефективного люмінофора з діленням квантів є використання пари йонів, які могли б обмінюватися першопочатковою енергією збудження. На рис. 5 показана ще одна схема крос-релаксації, на якій першопочатково збуджений йон (стан A3) здійснює



**Рис. 5.** Пояснення крос-релаксаційної передачі енергії (CRET) [46].

безвипромінювальний перехід ( $A3 \rightarrow A2$ ) в проміжний стан (A2). Цей перехід супроводжується переходом із збереження енергії сусіднього йона із стану (B1) у збуджений стан (B2). В результаті обидва йони будуть у збудженому стані, кожен з яких випромінює видимий фотон. Після першопочаткового збудження йона А відбувається кросрелаксація з йоном В таким чином, що йон А здійснює перехід  $A3 \rightarrow A2$ , а йон В резонансний перехід  $B1 \rightarrow B2$  (показано пунктирними лініями). Обидва йони випромінюють фотони із своїх збуджених станів A2 і B2. Критичним для успіху цієї концепції є швидкість крос-релаксації між парою йонів, оскільки вона конкурує з випромінювальним переходом першопочатково збудженого йона (сенсibiliзатора).

Згідно теорії Форстера і Декстера швидкість ап-конверсії і актив передачі енергії збудження (міграції) від відстані  $R$  між йонами визначається наступним співвідношенням:

$$w_{up} = A \frac{(R_{up}^F)^6}{R} \quad w_{mig} = A \frac{(R_{mig}^F)^6}{R}$$

де  $R_{up}^F$  – форстерівський радіус ап-конверсії, який відповідає відстані між йонами при якій швидкість ап-конверсії рівна швидкості спонтанної емісії;  $R_{mig}^F$  – форстерівський радіус міграції, який відповідає відстані між двома йонами при якій швидкість передачі збудження рівна швидкості спонтанного випромінювання[47].

Ще одним фактором, що впливає на ап-конверсійні переходи є утворення ербієвих кластерів. Ап-конверсія призводить до втрати збудження всіх йонів, які входять у кластер, крім одного. Таким чином, в кластеризованих світловодах частина йонів ербію завжди знаходиться на основному рівні незалежно від потужності накачки. Це призводить до перепоглинання сигналу, що знижує коефіцієнт підсилення та збільшує коефіцієнт шуму.

Для боротьби з ефектом ап-конверсії, яка виникає при збільшенні концентрації активатора існує два підходи. Перший полягає в добавці Al, P та лужних металів в матрицю скла. Ці домішки „розрихлюють” сітку скла, що зменшує темп міграції збудження між йонами  $\text{Er}^{3+}$  і позитивно впливає на розчинність

ербію. Так додаткове легування скла сполукою  $Al_2O_3$  дозволяє як збільшити межу розчинності йонів  $Er^{3+}$  в кварцовому склі у декілька раз, так і зменшити ймовірність їх кластеризації, яка відповідальна за гасіння люмінесценції [48]. У другому підході використовується низькотемпературний (без проплавлення) синтез скла з газової фази, при якому йони активатора вбудовуються в сітку скла статистично рівномірно і кластери ербію не утворюються [49].

### III. Сенсibiliзація люмінесценції йонів $Er^{3+}$ йонами $Yb^{3+}$ в лазерних матеріалах

Джерела випромінювання на основі волоконних світловодів, легуваних йонами ербію, працюють по трьохрівневій схемі. Трьохрівневою ця схема називається тому, що енергетичний перехід електронів тут здійснюється завдяки третьому, метастабільному рівню  $^4I_{13/2}$ , час життя атома ербію на якому, у випадку кварцевого скла, складає 10-12 мкс, що дозволяє досягати високих коефіцієнтів підсилення. З іншої сторони, для одержання високого квантового виходу, трьохрівнева система передбачає необхідність досягнення високої степені інверсії заселеності. Якщо збільшити концентрацію йонів ербію, то це призведе до значного підсилення кооперативних процесів ап-конверсії (рис. 6), що в кінцевому випадку знизить ефективність генерації. Тому концентрація йонів ербію у склі, як правило, не повинна перевищувати  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Для підвищення ефективності накачки часто використовують спів-активацію активного середовища йонами ітербію  $Yb^{3+}$ , які у даному випадку є сенсibiliзаторами, тобто поглинають випромінювання накачки в області  $\sim 0,9 - 1 \text{ мкм}$  і безвипромінювально передають її до йонів  $Er^{3+}$  [50]. Йон ітербію має високий ефективний переріз поглинання в ІЧ-області,  $\sigma = 1,78 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ , тому є перспективним для використання у якості донора-сенсibiliзатора. Йон ербію (акцептор)

забезпечує високий час життя метастабільних станів (мілісекунди), на які відбувається передача енергії [51-53]. Така система дозволяє суттєво покращити інтенсивність випромінювання люмінесценції шляхом передачі енергії від  $Yb^{3+}$  у збуджені стани акцептора. Варто підкреслити, що наявність великої концентрації ітербію не погіршує спектрально-люмінесцентні характеристики лазерних йонів ербію. Схема енергетичних рівнів і процесів трансформації енергії у системі йонів  $Yb^{3+} - Er^{3+}$  показана на рис. 6.

При поглинанні фотона йон  $Yb^{3+}$  (донор) переходить у збуджений стан  $^2F_{5/2}$ . Потім він релаксує у основний стан  $^2F_{7/2}$ , при цьому безвипромінювально передає енергію найближчому йону акцептора, який при цьому переходить в стан  $^4I_{11/2}$ . Крім передачі енергії, йон акцептора  $Er^{3+}$  може поглинути квант збуджуючого світла напряму і також перейти у стан  $^4I_{11/2}$ , але ймовірність такого процесу істотно нижча [52].

Далі процес може піти двома шляхами продовження. Якщо наступний акт передачі енергії або поглинання йоном акцептора із збудженого стану станеться за час, що є менший ніж час життя стану  $^4I_{11/2} Er^{3+}$ , то акцептор перейде в стан  $^4F_{7/2}$ , звідки безвипромінювально релаксує на стан  $^4S_{3/2}$ , а потім перейде в основний стан, випромінюючи при цьому світло зеленої частини спектру. Якщо ж час життя метастабільного рівня  $^4I_{11/2}$  виявиться меншим часу, через який відбудеться друга передача енергії, то йон  $Er^{3+}$  встигне перейти в більш довгоживучий стан  $^4I_{13/2}$ . Тоді наступна передача енергії від донора переведе акцептор в стан  $^2F_{9/2}$ , звідки він релаксує в основний стан з випромінюванням у червоній області спектру [52].

### Висновки

1. Обґрунтована актуальність дослідження процесів трансформації енергії в активованих йонами ербію лазерних матеріалів.

2. Розглянута діаграма оптичних переходів в 4f оболонці йона  $Er^{3+}$  та встановлені її основні особливості.

3. Розглянуті способи збудження люмінесценції в халькогенідних стеклах, легуваних йонами  $Er^{3+}$ . Встановлено, що інтенсивність люмінесценції залежить від концентрації йонів рідкоземельного елемента і при величині більше  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  може виникати її концентраційне гасіння. При цьому як квантовий вихід люмінесценції, так і значення часу затухання зменшуються внаслідок зростання ймовірності безвипромінювальних переходів.

4. Важливу роль у трансформації збуджень в ербієвих матеріалах відіграє ап-конверсія. Цей процес можливий у випадку, коли два близько розміщених йони  $Er^{3+}$  знаходяться на метастабільному рівні  $^4I_{13/2}$ . В результаті взаємодії йонів один з них може перейти на вищорозміщений збуджений рівень, а інший опуститися на основний рівень, внаслідок чого два збудження на

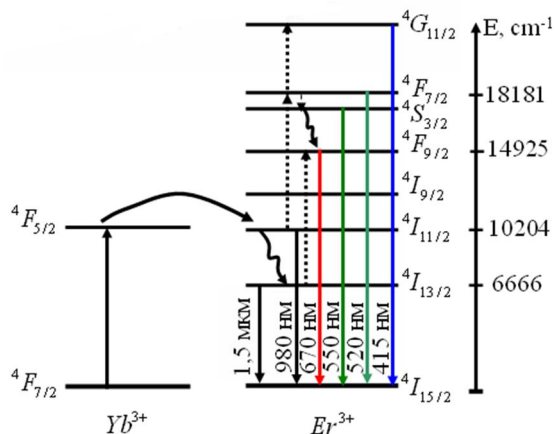


Рис. 6. Схема реалізації ап-конверсії в системі йонів  $Yb^{3+} - Er^{3+}$  [52].

метастабільному рівні перетворюється в одне, тобто ап-конверсія виступає або як додатковий канал гасіння люмінесценції, або як спосіб накачки рівнів з більш високою енергією.

5. З'ясовано, що при крос-релаксації енергія одного центра безвипромінювально може передаватися іншому центру або ділитися між двома центрами. При цьому енергія електронного збудження, що була локалізована на одному йоні (донорі), миттєво ділиться між двома (або більше) йонами акцептора, тим самим розмножуючи і делокалізовуючи збудження в просторі.

6. З метою підвищення ефективності оптичного збудження для багатьох лазерних матеріалів, легованих йонами ербію, широко використовується сенсibiliзація йонами ітербію. Останні мають інтенсивну смугу поглинання в діапазоні  $\sim 0,9-1$  мкм з «ефективною» шириною порядку  $1000 \text{ см}^{-1}$ , а також канал ефективної безвипромінювальної передачі енергії збудження робочим йонам  $\text{Er}^{3+}$ . При оптичній накачці збуджуються йони  $\text{Yb}^{3+}$ , а потім відбувається безвипромінювальна передача енергії йонам  $\text{Er}^{3+}$  на

рівень  ${}^4I_{11/2}$ , який є резонансним з метастабільним рівнем  ${}^4F_{5/2}$  йонів ітербію.

7. Розглянута схема передачі енергії від йона  $\text{Yb}^{3+}$  до йона  $\text{Er}^{3+}$ . З'ясовані необхідні умови ефективного заселення верхнього лазерного рівня  ${}^4I_{13/2}$  йонів  $\text{Er}^{3+}$  в ітербій-ербієвому лазерному середовищі.

*Робота виконана за підтримки держбюджетної теми Р/Н 0115U002348.*

**Кевшин А.Г.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики та методики викладання фізики;

**Галян В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики та методики викладання фізики;

**Семенюк Т.А.** – студентка кафедри загальної фізики та методики викладання фізики

- [1] R. Balda et al., Opt. Mater. 31(5), 760 (2009).
- [2] И.С. Шарова, Т.Ю. Иванова, А.А. Маньшина, Физ. хим. стекла 32(1), 56 (2006).
- [3] A. Tverjanovich et al., J. Non-Cryst. Solids. 286(1-2), 89 (2001).
- [4] V.V. Halyan et al., Phys. Status Solidi (c). 6(12), 2810 (2009).
- [5] В.В. Галян, А.Г. Кевшин, Г.С. Давидюк, М.В. Шевчук, С.В. Воронюк, Укр. фіз. журн. 55 (12), 1278 (2010).
- [6] Г.С. Давидюк, В.В. Галян, О.В. Паоасюк, А.Г. Кевшин, Ю. Когут, Фізика і хімія твердого тіла 11 (1), 68 (2010).
- [7] А.В. Малов, П.А. Рябочкина, А.В. Попов, Е.В. Большакова, Квантовая электроника 40(5), 377 (2010).
- [8] А.М. Ткачук, И.К. Разумова, А.А. Мирзаева, А.В. Малишев, В.П. Гапонцев, Оптика и спектроскопия 92(1), 73 (2002).
- [9] В.А. Асеев, Н.В. Никоноров, А.К. Пржевуский, Ю.К. Федоров, А.М. Уляшенко, Оптический журнал 73(3), 20 (2006).
- [10] Ю.П. Рудницкий, Л.В. Шачкин, И.Д. Залевский, Квантовая электроника 32(3), 197 (2002).
- [11] В.Ю. Гольшев, Журнал технической физики 73(10), 93 (2003).
- [12] T.Schweizer, T. Jensen, E. Neumann, G. Huber, Opt. Commun 118(5-6), 557 (1995).
- [13] P. Laporta, S. Taccheo, O Svelto, C Svelto, Opt. Mat. 11(2-3), 269 (1999).
- [14] М.А. Ельяшевич, Спектры редких земель (ГИТТЛ, Москва, 456).
- [15] S. Hüfner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds (Academic Press, New York, 252)
- [16] А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Том 2 (Мир, Москва, 351).
- [17] S. Q. Gu, S. Ramachandran, E. E. Reuter et al., J. Appl. Phys. 77(7), 3365 (1995).
- [18] M. Munzar, C. Koughia, D. Tonchev et al., Opt. Mater. 28(3), 225 (2006).
- [19] Yuan-hui Zheng, Ya-xun Zhou, Xing-yan Yu, Ya-wei Qi, Sheng-xi Peng, Li-bo Wu, Feng-jing Yang., Opt. Lett. 10(3), 184 (2014)
- [20] T. Ohtsuki, N. Peyghambarian, J. Appl. Phys. 78(6), 3617 (1995).
- [21] J. Zheng, X.F. Wang, W.Y. He, Y.Y. Bu, X.H. Yan, Appl. Phys. B. 115(4), 443 (2014).
- [22] И.А. Буфетов, М.М. Бубнов, М.А. Мелькумов, В.В. Дудин, Квантовая электроника 35(4), 328 (2004).
- [23] А.С. Курков, Е.М. Дианов, В.М. Парамонов, А.Н. Гурьянов, Квантовая электроника 30(9), 791 (2000).
- [24] Е.М. Дианов, И.А. Буфетов, В.М. Машинский, Квантовая электроника 34(8), 695 (2004).
- [25] Е.М. Дианов, И.А. Буфетов, В.М. Машинский, А.В. Шубин, Квантовая электроника 35(5), 435 (2005).
- [26] J.I. Adam, J. Lucas, S. Jiang, Proc. SPIE «Rare-Earth-Doped Devices» 2996, 54 (1997).
- [27] M. Hempstead, Proc. SPIE «Rare-Earth-Doped Devices». 2996, 94 (1997).
- [28] J. Shmulovich, Proc. SPIE «Rare-Earth-Doped Devices». 2996, 143 (1997).
- [29] K.J. Malone, Proc. SPIE «Glass Integrated Optics and Optical Fiber Devices». CR53, 132 (1994).

- [30] А.К. Пржеvusкий, Н.В. Никоноров, Конденсированные лазерные среды: учеб. пособие (СПбГУ ИТМО, Санкт\_Петербург, 2009).
- [31] G.H. Dieke, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals (Wiley-Interscience, New York, 1968).
- [32] В.В. Осико, Лазерные материалы: Избранные труды (Наука, Москва, 2002).
- [33] K. Fujiura, T. Kanamori, M. Yamada, Proc. SPIE «Rare-Earth-Doped Devices». 2996, 174 (1997).
- [34] W. Seeber, E.A. Downing, L. Hesselink, M.M. Fejer, J. Non-Cryst. Solids. 189(3), 218 (1995).
- [35] D.R. Simons, A.J. Faber, H. Waal, J. Non-Cryst. Solids. 185(3), 283 (1995).
- [36] S.G. Bishop, D.A. Tumbull, B.G. Aitken, J. Non-Cryst. Solids. 266-269(2), 876 (2000).
- [37] D.A. Tumbull, S.G. Bishop, J. Non-Cryst. Solids. 213-214, 288 (1997).
- [38] Н Мотт, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
- [39] N. Nikonorov, A. Przhhevuskii, M. Prassas, D. Jacob, Appl. Opt. 38(30), 6284 (1999).
- [40] Bor-Chuan Wang, Shibin Jiang, Rao Luo, J. Watson, G. Sorbello, N. Peyghambarian, Opt. Soc. Am. 17(5), 833 (2000).
- [41] M.P. Hehlen, N.J. Cockcroft, T.R. Gosnell, A.J. Bruce, G. Nykolak, J. Shmulovich, Opt. Lett. 22 (11), 772 (1997).
- [42] T. Ohtsuki, S. Honkanen, S.I. Najaf, N. Peyghambarian, J. Opt. Soc. Am.B. 14(7), 1838(1997).
- [43] E. Snoeks, van der Hoven, A. Pohman, B. Hendriksen, M.B. Diemeer, F. Priolo, J. Opt. Soc. Am.B. 22 (8), 1468 (1995).
- [44] Н.В. Никоноров, С.М. Шандаров, Волноводная фотоника: учеб. пособие (СПбГУ ИТМО, Санкт\_Петербург, 2008).
- [45] N.V. Nikonorov, A.K. Przhhevuskii, A.V. Chukbarev, J. Non-Cryst. Solids. 324(1-2), 92 (2003).
- [46] В.И. Петрик, Антистоксовы соединения и материалы на их основе (Областная типография № 1, Иркутск, 2012).
- [47] В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.Л. Шахвердов, Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения (Наука, Москва, 1977).
- [48] А.С. Курков, Е.М. Дианов, Квантовая электроника 34(10), 881 (2004).
- [49] А.В. Холодков, К.М. Голант, Журн. техн. физики 75(6), 46 (2005).
- [50] В.А. Асеев, Н.В. Никоноров, А.К. Пржеvusкий, Ю.К. Фёдоров, Оптический журнал 73(3), 20 (2006).
- [51] W. Ruijun et.al., SPIE Photonics West. 4968-1, 1 (2003).
- [52] Ю.А. Кузнецова, Известия Самарского центра Российской академии наук 15(4), 112 (2013).

А.Н. Kevshyn, V.V. Halyan, T.A. Semenyuk

## The Processes of Energy Transformation in Activated Laser Materials with Ions $\text{Er}^{3+}$ (Review)

*Department of General Physics, Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Volya Avenue, 43025 Lutsk, Ukraine: e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)*

In the paper the features of energy transformation processes in activated with erbium ions laser materials were discussed based on optical transitions in 4f shell of  $\text{Er}^{3+}$  ion. Methods of excitation of the luminescence in chalcogenide glasses doped with  $\text{Er}^{3+}$  ions were described and found how its intensity depends on concentration of the ions.

Up-conversion and cross-relaxation play an important role in the transformation of excitations in erbium-doped materials. In cross-relaxation the energy of one center can be nonradiatively transferred to another center or divided between the two centers, while in the up-conversion, however, energy of several centers summed up in one center, bringing it acts as an additional channel of luminescence quenching, or as a way of pumping of the higher energy levels.

To improve the efficiency of optical excitation of many laser materials doped with erbium ions the sensitization with ytterbium ions that have intense absorption band in the range of  $\sim 0.9\text{-}1\ \mu\text{m}$  with "effective" width of about  $1000\ \text{cm}^{-1}$  as well a channel of the efficient nonradiative excitation energy transfer to  $\text{Er}^{3+}$  ions is widely used. Scheme of energy transfer from  $\text{Yb}^{3+}$  ion to  $\text{Er}^{3+}$  ion was discussed and necessary conditions for effective settlement of the upper laser level  ${}^4\text{I}_{13/2}$  of  $\text{Er}^{3+}$  ions in the ytterbium-erbium laser medium were clarified.

**Keywords:** laser materials, rare earth elements, up-conversion, cross-relaxation.

A.I. Utkin, A.A. Yushkanov

## Interaction of Electromagnetic H-wave with the thin Metal Film is Located on the Dielectric Substrate

Moscow State Regional University, 10a, Radio st., 105005, Moscow, Russia, e-mail: [aiutkin@yandex.ru](mailto:aiutkin@yandex.ru).

Interaction of electromagnetic H-wave with thin metal film is located between two dielectric environments  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  in the case of different incident angles of H-wave  $\theta$  and in the case of different reflection coefficients  $q_1$  и  $q_2$  is calculated in this article. Behavior analysis of reflection coefficient  $R$ , transmission coefficient  $T$  and absorption coefficient  $A$  in the case of its frequency dependence  $\gamma$  and variation dielectric permeability of its environments is done.

**Keywords:** the thin metal film, electromagnetic H-wave, dielectric environments, reflection coefficient, transmission coefficient, absorption coefficient.

Стаття поступила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

### Introduction

Currently microelectronics, optoelectronics and thin-film technology are actively developing. In particular the greatest interest represents researching of interaction electromagnetic radiation with thin conductive films in the different frequency range [1-6]. This interest is related not only with extensive practical importance of thin conductive films, but with some unresolved theoretical tasks.

In our case thickness of the thin metal film  $a$  is not more, than thickness of skin-layer  $\delta$  and this thickness comparable with the average free path of electrons  $\Lambda$ . For this reason skin-effect is not considered. Skin-effect was researched in [8] in the case of the thin metal cylindrical wire. Quantum effects are not taken into account. This effects were researched in [9] in the case of quantum film in the dielectric environment.

### I. Problem Definition and Methods

Consider the thin metal layer thickness of  $a$  is located between two dielectric (non-magnetic) environments, with dielectric permeability  $\varepsilon_1$  (the first environment) and  $\varepsilon_2$  (the second environment) with reflection coefficients  $q_1$  and  $q_2$  in the case of falling electromagnetic H-wave (from the first environment) at the  $\theta$  angle. Reflection coefficients  $q_1$  and  $q_2$  are associated with reflection of electrons from top and lower surfaces layer. Clarify, if electric field vector is parallel the surface of the thin layer, then this wave is called H-wave. Electric field of electromagnetic wave is parallel the thin metal layer and directed along Y-axis,

while X-axis is directed into the layer.

Then behavior of electromagnetic field inside the thin metal layer is described by the equation system [10]:

$$\begin{cases} \frac{dE_y}{dx} - ikH_z = 0, \\ \frac{dH_z}{dx} + ik(\sin^2 \Theta - 1)E_y = -\frac{4p}{c} j_y. \end{cases} \quad (1)$$

$k = \omega/c$  – wave number,  $c$  – speed of light,  $j$  – electric current density.

We have reflections coefficient  $R$ , transmission coefficient  $T$  and absorption coefficient  $A$  of thin metal film, when H-wave falling on this film [11]:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{4} \left| P^{(1)} - P^{(2)} \right|^2, \\ R &= \frac{1}{4} \left| P^{(1)} + P^{(2)} \right|^2, \end{aligned} \quad (2)$$

$$A = 1 - T - R.$$

Expression (2) contains  $P^{(1)}$  and  $P^{(2)}$  [12]:

$$\begin{aligned} P^{(1)} &= \frac{\sqrt{e_1} \cdot Z^{(1)} \cos \Theta - 1}{\sqrt{e_1} \cdot Z^{(1)} \cos \Theta + 1}, \\ P^{(2)} &= \frac{\sqrt{e_1} \cdot Z^{(2)} \cos \Theta - 1}{\sqrt{e_1} \cdot Z^{(2)} \cos \Theta + 1}. \end{aligned} \quad (3)$$

$Z^{(1)}$  and  $Z^{(2)}$  correspond to the impedance of lower surface the layer. In particular  $Z^{(1)}$  corresponds antisymmetric, in electric field, configuration of the external field:  $E_y(0) = -E_y(a)$ ,  $H_z(0) = H_z(a)$ , and  $Z^{(2)}$  – corresponds symmetric

configuration:  $E_y(0) = E_y(a)$ ,  $H_z(0) = -H_z(a)$  [11].

Expression for surface impedance in the case of interaction H-wave with the thin metal film, were obtained in [11] in the case when wavelength much more thickness of the thin layer:

$$\begin{aligned} Z^{(1)} &= 0, \\ Z^{(2)} &= \frac{c}{2\mu_0 s_a} \end{aligned} \quad (4)$$

For  $\sigma_a$  expression (this is electrical conductivity of the thin metal layer, with average thickness of this layer) we used results [13]. In this article we compared our results with experiment data [14]. Our  $\sigma_a$  expression have look:

$$\begin{aligned} s_a = s_0 l \int_0^1 (1-t^2) & \left[ 2a + \frac{at}{x-iy} \left[ \frac{q_1 [q_2 \exp(-(x-iy)/t) - \exp(-(x-iy)/t) + 1] - 1}{q_1 q_2 \exp(-2(x-iy)/t) - 1} - 1 \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{q_2 [q_1 \exp(-(x-iy)/t) - \exp(-(x-iy)/t) + 1] - 1}{q_1 q_2 \exp(-2(x-iy)/t) - 1} \right] [\exp(-(x-iy)/t) - 1] dt \right] \end{aligned} \quad (5)$$

$x = a/(v_F \tau)$  – the dimensionless frequency of bulk electron collision,  $y = a\omega/v_F$  – the dimensionless frequency of the electric field,  $\lambda = x/(x-iy)$ ,  $\sigma_0 = \omega_p^2 \tau / 4\pi$  – the static electrical conductivity,  $v_F$  – Fermi speed,  $\tau$  – electron relaxation time,  $\omega_p$  – plasma frequency,  $q_1$  и  $q_2$  –

reflection coefficients.

Finally, reflection coefficient  $R$ , transmission coefficient  $T$  and absorption coefficient  $A$  (expression (2)) will have look [12]:

$$\begin{aligned} R &= \left| \frac{\sqrt{e_{1,2} - \sin^2 \Theta} (\bar{P} + P^{(1)} P^{(2)}) + \cos \Theta (\bar{P} - P^{(1)} P^{(2)})}{\sqrt{e_{1,2} - \sin^2 \Theta} (1 + \bar{P}) + \cos \Theta (1 - \bar{P})} \right|^2 \\ T &= \cos \Theta \operatorname{Re} \sqrt{e_{1,2} - \sin^2 \Theta} \left| \frac{P^{(2)} - P^{(1)}}{\sqrt{e_{1,2} - \sin^2 \Theta} (1 + \bar{P}) + \cos \Theta (1 - \bar{P})} \right|^2 \\ A &= 1 - T - R. \quad \varepsilon_{1,2} = \varepsilon_2 / \varepsilon_1, \quad \bar{P} = \frac{1}{2} (P^{(1)} + P^{(2)}). \end{aligned} \quad (6)$$

Now we will begin to analyze behavior of this coefficients (expression (6)).

## II. Results and Discussion

Let us consider behavior of coefficients  $R$ ,  $T$  and  $A$  in the case of their frequency dependence with variation dielectric permeability value of the second environment  $\varepsilon_2$  and in the case of different reflection coefficients  $q_1$  and  $q_2$ . Clarify some parameters of potassium for further calculations:  $\omega_p = 6.5 \cdot 10^{15}$  1/s,  $v_F = 8.52 \cdot 10^5$  m/s,  $\tau = 1.54 \cdot 10^{-13}$  s,  $a = 10$  nm.

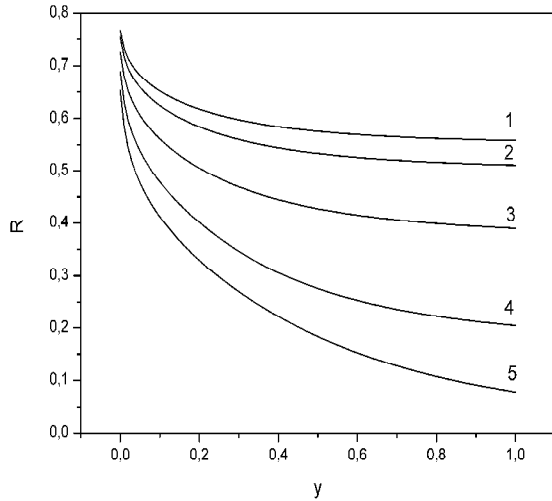
## Conclusions

In figure 1 we can see that the descending velocity of the curve increases with increasing values of the dielectric permittivity of the second environment  $\varepsilon_2$ .

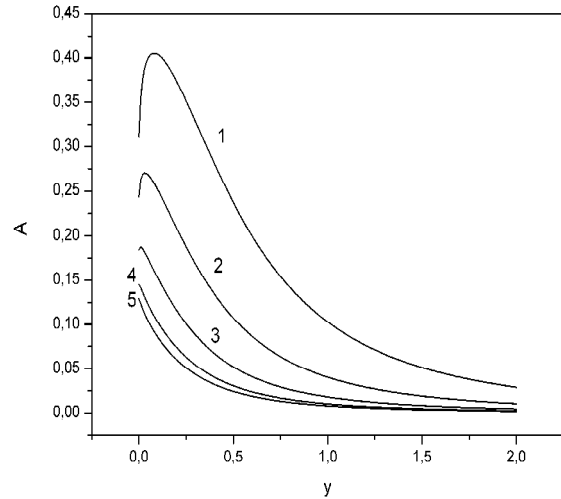
In figure 2 we can see that the increase velocity of the curve increases with increasing values of the dielectric permittivity of the second environment  $\varepsilon_2$ .

In figure 3, in the case of not large value of the dielectric permittivity ( $\varepsilon_2 < 30$ ) we can see, that coefficient  $A$  increases, reaches maximum and descents. Clearly visible absorption maxima. In the case of large value of the dielectric permittivity ( $\varepsilon_2 > 30$ ) coefficient  $A$  begin immediately descents.

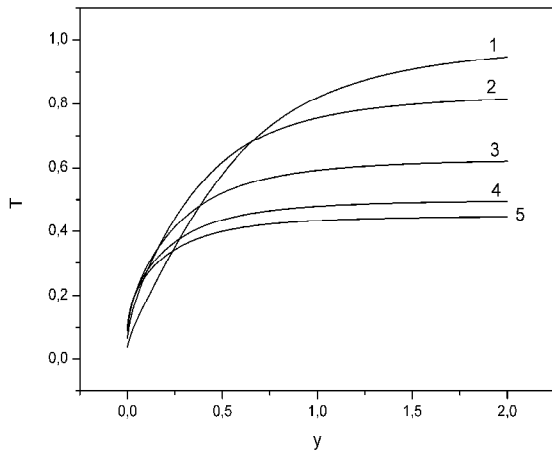
In figure 4, 5, 6 we can see, that variation of the thin



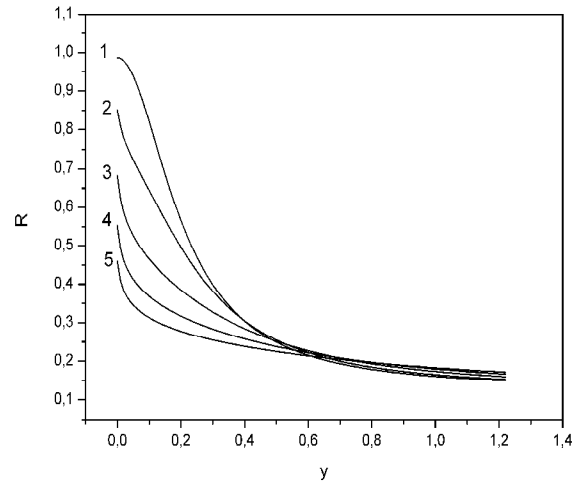
**Fig. 1.** The dependence of reflection coefficients  $R$  on the dimensionless frequency of the electric field  $y$ . Curve 1:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 40$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 2:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 30$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 3:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 15$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 4:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 5$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 5:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 1$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ .



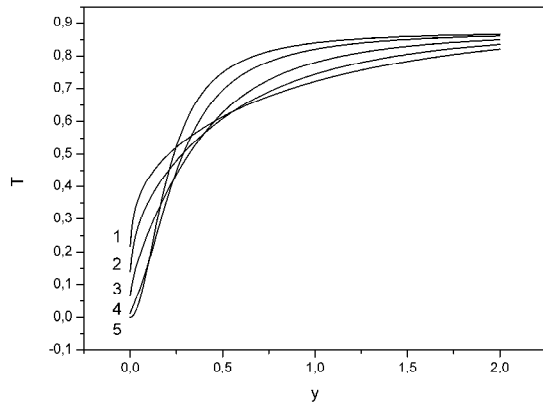
**Fig. 3.** The dependence of absorption coefficients  $A$  on the dimensionless frequency of the electric field  $y$ . Curve 1:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 1$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 2:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 5$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 3:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 15$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 4:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 30$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 5:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 40$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ .



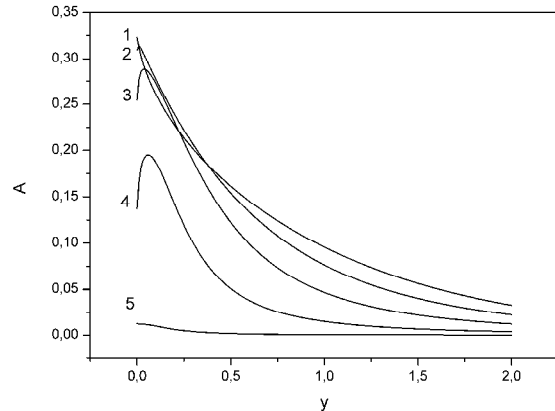
**Fig. 2.** The dependence of transmission coefficients  $T$  on the dimensionless frequency of the electric field  $y$ . Curve 1:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 1$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 2:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 5$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 3:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 15$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 4:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 30$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 5:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 40$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ .



**Fig. 4.** The dependence of reflection coefficients  $R$  on the dimensionless frequency of the electric field  $y$ . Curve 1:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 1$ ,  $q_2 = 1$ ; curve 2:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0.8$ ,  $q_2 = 0.9$ ; curve 3:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 4:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0.2$ ,  $q_2 = 0.3$ ; curve 5:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0$ ,  $q_2 = 0$ .



**Fig. 5.** The dependence of transmission coefficients  $T$  on the dimensionless frequency of the electric field  $y$ . Curve 1:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0$ ,  $q_2 = 0$ ; curve 2:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0.2$ ,  $q_2 = 0.3$ ; curve 3:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 4:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0.8$ ,  $q_2 = 0.9$ ; curve 5:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 1$ ,  $q_2 = 1$ .



**Fig. 6.** The dependence of absorption coefficients  $A$  on the dimensionless frequency of the electric field  $y$ . Curve 1:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0$ ,  $q_2 = 0$ ; curve 2:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0.2$ ,  $q_2 = 0.3$ ; curve 3:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0.5$ ,  $q_2 = 0.6$ ; curve 4:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 0.8$ ,  $q_2 = 0.9$ ; curve 5:  $x = 0.002$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 4$ ,  $q_1 = 1$ ,  $q_2 = 1$ .

metal layer reflection coefficients  $q_1$  and  $q_2$  (from diffuse  $q_1 = q_2 = 0$  to reflection  $q_1 = q_2 = 1$  cases) affects to  $R$ ,  $T$ ,  $A$  coefficients. It is obvious that reflection coefficients will change, when the thin metal film borders with different environments. In particular, in figure 6, in the reflection case, coefficient  $A$  immediately descent. In all other cases coefficient  $A$  increases reaches its maximum and descents.

**Utkin A.I.** - postgraduate student of Theoretical Physics department;  
**Yushkanov A.A.** - doctor of Science, professor of Theoretical Physics department.

- [1] V.V. Kaminsky, N.N. Stepanov, M.M. Kazanin, A.A. Molodyh, S.M. Soloviev, *Physics of the Solid State*. 55 (5), 991 (2013)
- [2] K.L. Kliewer, R. Fuchs, *Phys. Rev.* 185 (3), 805 (1969)
- [3] F. Abeles, *Optical properties of Metal Films. Physics of Thin Films*, Ed. by M. H. Francombe and R. W. Hoffman (Academic, New York, 1971; Mir, Moscow, 1973)
- [4] W.E. Jones, K.L. Kliewer, R. Fuchs, *Phys. Rev.* 178 (3), 1201 (1969)
- [5] H. Kangarlou, M. Motallebi Aghgonbad, *Optics and Spectroscopy*. 115 (5), 753 (2013)
- [6] A.V. Latyshev, A.A. Yushkanov, *Optics and Spectroscopy*. 114 (3), 444 (2013)
- [7] T. Brandt, M. Hövel, B. Gompf, M. Dressel, *Phys. Rev. B*. 78 (20), 205409 (2008)
- [8] E.V. Zavitaev, O.V. Rusakov, A.A. Yushkanov, *Physics of the Solid State*. 54 (6), 1041 (2012)
- [9] A.V. Babich, V.V. Pogosov, *Physics of the Solid State*. 55 (1), 177 (2013)
- [10] A.N. Kondratenko, *Penetration of waves in plasma*. (Atomizdat, Moscow, 1979)
- [11] A.V. Latyshev, A.A. Yushkanov, *Microelectronics*. 41 (1), 27 (2012)
- [12] A.V. Latyshev, A.A. Yushkanov, *Optics and Spectroscopy*. 12 (1), 38 (2012)
- [13] A.I. Utkin, A.A. Yushkanov, *Universal Journal of Applied Mathematics*. 1 (2), 127 (2013)
- [14] Sun Tik, Yao Bo, Warren Andrew P., Kumar Vineet, Roberts Scott, Barmak Katayun, Coffey Kevin R, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 26 (4) 605 (2008)



І.В. Семків<sup>1</sup>, А.І. Кашуба<sup>2</sup>, Г.А. Ільчук<sup>1</sup>, М.В. Чекайло<sup>1</sup>

## Симетрійний аналіз фононних мод кристалу $b\zeta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра фізики, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, Львів, 79005, Україна  
e-mail: [Semkiv.Igor.5@gmail.com](mailto:Semkiv.Igor.5@gmail.com)

Проведено симетрійний аналіз фононних спектрів низькотемпературної  $\beta'$ - фази кристалу  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Аргіродити  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  при кімнатній температурі належать до ромбічної сингонії з просторовою групою симетрії  $\text{Pmn}2_1$ . Проведено класифікацію основних фононних мод кристалу. З'ясовані правила відбору для спектрів комбінаційного розсіяння та ІЧ-спектрів.

**Ключові слова:** аргіродит, теоретико-груповий аналіз, фононні спектри, правила відбору.

Стаття постуила до редакції 30.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Згідно технологічній дорожній карті напівпровідників [1] твердотільні сполуки зі змішаною іонно-електронною провідністю є перспективними матеріалами сучасної електроніки та іоники твердого тіла. Зокрема складні халькогеніди срібла можуть використовуватись в цій галузі завдяки своїм відмінним напівпровідниковим властивостям.

Потрійні сполуки аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  є напівпровідниковими матеріалами зі змішаною іонно-електронною провідністю. Ці матеріали характеризуються поліморфізмом та низькотемпературним фазовим переходом [2], а також можливістю використання у пристроях електроніки в якості резистивного матеріалу.

Дослідження фононних спектрів аргіродиту до цього часу не проводилося. Тому нами було поставлено задачу провести теоретико-груповий аналіз  $b\zeta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  для встановлення рівнянь характеристик представлення коливань, та визначення правил відбору для фононних спектрів аргіродиту.

### I. Синтез матеріалу

Для отримання аргіродиту використовували елементарні компоненти: срібло, олово, селен з чистотою 99,999 %, у відповідних стехіометричних співвідношеннях, що відповідають потрійній сполуці, які завантажували у кварцову ампулу, вакуумували і нагрівали. При нагріванні проводилось дві

температурні “витримки”. Перша “витримка” для зв’язування селену та синтезування  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (577 – 600 К),  $\text{SnSe}_2$  (577 – 700 К); Друга температурна “витримка” проводилась для синтезу потрійної сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  (700 – 720 К). Одержаний синтезований продукт в подальшому був використаний для вирощування монокристалів аргіродитів методом псевдосублімації [3].

### II. Структурні параметри кристалу

Порошкова рентгенівська дифрактометрія низько-температурної модифікації  $b\zeta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  та уточнення параметрів цієї структури зроблено в [4]. Отримані значення цих параметрів представлені в таблиці 1.

При кімнатній температурі досліджуваний кристал належить до просторової групи симетрії  $\text{Pmn}2_1$ . Елементарна комірка кристалу  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  складається із двох формульних одиниць [4].

Дана робота присвячена дослідженню фононних

**Таблиця 1**

Параметри кристалічної структури  $b\zeta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  фази аргіродиту ( $T = 295$  К) (фаза просторової симетрії  $\text{Pmn}2_1$ ) [4]

$a$ (Å)	7,9168(6)
$b$ (Å)	7,8219(6)
$c$ (Å)	11,0453(8)
$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	7,072(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	683,4(2)

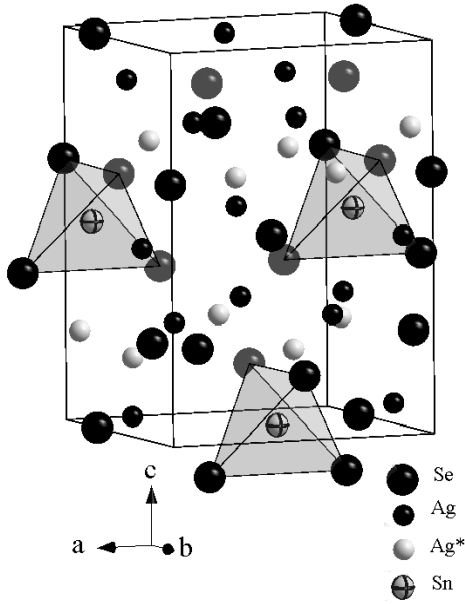


Рис. 1. Розташування атомів в елементарній комірці  $bCcAg_8SnSe_6$  фази аргіродиту [6].

спектрів низькотемпературної  $bCc$  фази аргіродиту  $Ag_8SnSe_6$  при кімнатній температурі.

### III. Фононні моди $bCcAg_8SnSe_6$ та їх симетрія

Величина хвильового вектора світлової хвилі ( $k \sim \lambda^{-1}$ ) набагато менша розмірів зони Бріллюена ( $\sim a^{-1}$ ), а фононні спектри першого порядку обмежуються збудженням коливних мод, близьких до центра зони Бріллюена. Тому при проведенні аналізу фононних спектрів можна обмежитись  $\Gamma$ -точкою ( $k = 0$ ). В даному випадку важливим є знання точкових груп досліджуваного кристалу. Зокрема найбільший теоретичний та експериментальний представляють фононні спектри першого порядку.

Моди  $\Gamma$ -точки зони Бріллюена – це фундаментальні нормальні коливання, при яких відбувається зміщення у фазі всіх конгруентних атомів ґратки. Тому для класифікації мод достатньо взяти за основу примітивну комірку кристала [5].

Кристал  $bCcAg_8SnSe_6$  належить до просторової групи симетрії -  $Pmn2_1$ .

Відомо, що для даного кристалу характерні наступні операції:

$$h_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- тотожне перетворення;

$$h_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- поворот навколо  $(0,0,1)$  на  $180^\circ$ ;

$$h_{26} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- відображення в площині  $(1,0,0)$ ;

$$h_{26} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- відображення в площині  $(0,0,1)$ .

Фактор-група ґратки  $bCcAg_8SnSe_6$  є ізоморфною точкової групі  $C_{2u}$  з порядком  $h = 4$ .

Для введення позначень було введено наступні базисні вектори  $\vec{a}_i$ , які визначатимуть елементарну комірку:

$$\vec{a}_1 = (2t, 0, 0), \quad \vec{a}_2 = (0, 2t, 0), \quad \text{та} \quad \vec{a}_3 = (0, 0, 2t_z).$$

Встановлено, що фононний спектр  $bCcAg_8SnSe_6$  складається з 90 гілок (по 3 гілки для кожного з 30 атомів елементарної комірки). Три з яких – акустичні, коли  $k \rightarrow 0$  та частота  $\omega \rightarrow 0$ . Решта 87

Таблиця 2

Положення атомів в елементарній комірці

Атом	W [7]	(x,y,z)
Sn	2a	$(0, \frac{t}{2}, t_z)$
Ag (1)	4b	$(\frac{2t}{5}, v, V), (\frac{2t}{5}, \frac{t}{5}, u), (v, \frac{2t}{3} - v, g)$
Ag (2)	2a	$(0, \frac{4t}{3}, 0), (0, \frac{3t}{2}, t_z)$
Se (1)	4b	$(\frac{t}{2}, \frac{3t}{2}, \frac{9t_z}{5})$
Se (2)	2a	$(0, 2t, \frac{4t_z}{3}), (0, t, \frac{4t_z}{3}), (0, \frac{8t}{5}, \frac{t_z}{2}), (0, \frac{2t}{3}, 0)$

Таблиця 3

Характери незвідних представлень  $Pmn2_1$

$C_{2u} = Pmn2_1$	Е	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$	Правила відбору		
	$h_1$	$h_4$	$h_{26}$	$h_{27}$			
$A_1$	+1	+1	+1	+1	z	$x^2, y^2, z^2$	
$B_1$	+1	-1	+1	-1	x	$R_y$	xz
$A_2$	+1	+1	-1	-1		$R_z$	xy
$B_2$	+1	-1	-1	+1	y	$R_x$	Yz
М	90	0	14	0			

гілок є оптичними.

Враховуючи, результати дослідження кристалу  $b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  представлені в роботах [6] представимо розташування іонів в елементарній комірці, так як зображено в таблиці 2.

Знаючи операції просторової групи та перевіривши груповий закон множення можна задати вектор непримітивної трансляції:

$$\vec{v}_a = (0,0,0) \quad (1)$$

для всіх операцій.

В таблиці 3 представлені характеристики незвідних представлень, де кожен елемент групи складає клас та подані правила відбору.

При формуванні симетрійної теоретико-групової класифікації фононних мод використовуючи стандартну методику [8] було обчислено характеристики вібраційного представлення  $\Gamma_v$ , які відповідають коливанням комірки як єдиного цілого. Аналізуючи акустичні моди, число інваріантних (нерухомих) частинок рівне  $N = 1$ , тобто об'єктом дослідження є примітивна комірка як єдине ціле. Тому, для симетрійної операції  $R$  характер можна подати у вигляді:

$$c_a(R) = \pm 1 + 2 \cos q_R \quad (2)$$

Для загального обчислення характеристик представлень  $\Gamma_v$  необхідно кожній операції  $R$  встановити певне число інваріантних атомів  $N_R$  елементарної комірки та помножити його на відповідний коефіцієнт парціального внеску (4).

$$c_u(R) = N_R (\pm 1 + 2 \cos q_R) \quad (3)$$

Отримані результати для ґратки  $b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  подані в таблиці 4.

Можна побачити, що представлення  $c_u$  і  $c_a$  є звідними. В свою чергу розклад за характеристиками незвідних представлень  $\Gamma_i$  фактор-групи здійснюється наступними співвідношеннями:

$$a_{u,i} = \frac{1}{h} \sum_R c_n(R) c_i(R), \quad a_{a,i} = \frac{1}{h} \sum_R c_a(R) c_i(R) \quad (4)$$

де коефіцієнти розкладу, подані у таблиці 5, вказують на кількість та типи усіх фононних мод ( $a_{v,i}$ ) в тому числі і акустичних ( $a_{a,i}$ ) [5].

Таким чином, за допомогою теоретико-групового аналізу можна встановити наступну класифікацію коливань мод ґраток  $b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ :

$$\Gamma_n = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2 \quad (5)$$

$$\Gamma_{ак.} = A_1 + B_1 + B_2 \quad (6)$$

$$\Gamma_{омт} = 25A_1 + 25B_1 + 19A_2 + 18B_2 \quad (7)$$

В даному розкладі:  $A_1$  – повно симетричне представлення, тобто симетрія відносно всіх представлень;  $A_2$  – симетричний, щодо осі  $C_2$ , антисиметрична щодо  $S_n', S_n''$ ;  $B_1$  та  $B_2$  – антисиметричні щодо  $C_2$ , симетрія/антисиметрія щодо площин  $S_n', S_n''$ .

Акустичні гілки формують фононні моди, які відповідають трансляціям. Оптичні моди, згідно розкладу (7), відповідають сукупності нормальних коливань.

Таблиця 4

Характери представлень  $c_u$  і  $c_a$

$b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$	E	$C_2$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$N_R$	30	0	14	0
$c_u$	90	0	14	0
$c_a$	3	-1	1	1

Таблиця 5

Коефіцієнти розкладу представлень  $\Gamma_v$  і  $\Gamma_a$

$b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$	$A_1$	$B_1$	$A_2$	$B_2$
$a_i$	26	26	19	19
$a_a$	1	1	0	1

Згідно теорії груп, стандартні правила відбору для фононних спектрів визначаються симетрійними властивостями перетворень хвильових функцій початкового та прикінцевого станів при застосуванні операції симетрії точкової групи кристала.

Отже, коливання будуть активними в інфрачервоних спектрах поглинання, якщо тип симетрії співпадає із типом симетрії хоча б однієї компоненти дипольного моменту.

В спектрах комбінаційного розсіювання, активними будуть коливання, якщо тип симетрії коливань співпадає з типом симетрії хоча б однієї компоненти дипольного тензора поляризованості.

Мовою теорії груп, квантові переходи будуть дозволені, і запишуться у вигляді формул:

$$\Gamma_i \times \Gamma_m \supset \Gamma_1 \quad (8)$$

для інфрачервоних спектрів (ІЧ-спектри),

$$\Gamma_i \times \Gamma_a \supset \Gamma_1 \quad (9)$$

для спектрів комбінаційного розсіювання (СКР).

Де  $\Gamma_i$  – незвідне представлення фактор-групи, яке відповідає симетрії фононної хвильової функції  $i$ -ої фононної гілки  $w_i(k)$ ,  $\Gamma_1$  – повносиметричне одиничне представлення [9].

## Висновки

Проведено теоретико-груповий аналіз, для кристалу  $b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , який описується просторовою групою  $\text{Pmn}2_1$  за кімнатної температури.

Теоретично встановлено характер вібраційних представлень кристала  $b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , які базуються на попередніх експериментальних дослідженнях. Здійснена симетрійна класифікація фононних мод, та визначено оптичні та акустичні гілки.

Приведено правила відбору ІЧ-спектрів та СКР для досліджуваних зразків. Встановлено, що моди  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  проявлятимуться в СКР, а в ІЧ-спектрах тільки  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ .

**Семків І.В.** – аспірант кафедри фізики;  
**Кашуба А.І.** – аспірант кафедри експериментальної фізики;  
**Ільчук Г.А.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;  
**Чекайло М.В.** – кандидат технічних наук, асистент кафедри фізики.

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors 2012 – ITRS 2012. <http://www.itrs.net/home.html>.
- [2] O. Gorochov, Bul. Soc. Chim. Fr. 6, 2263 (1968).
- [3] Патент на винахід №107754 Україна, МПК С 30 В 29/46 (2006.01). Спосіб отримання кристалічного аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  / Чекайло М.В., Українець В.О., Ільчук Г.А., Українець Н.А., Петрусь Р.Ю. (Україна); заявник та патентовласник Національний університет “Львівська політехніка” - № а 2013 11837; заявл. 07.10.2013 ; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 3. - 2 с.
- [4] L.D. Gulay, I.D. Oleksceyk and O.V. Paryasyuk, Journal of Alloys and Compounds 339(1-2), 113 (2002).
- [5] Я. Довгий, С Тернавська, А Франів, Фізичний збірник НТШ 5, 1 (2002).
- [6] М.В. Чекайло, Модифікація структури та властивостей аргіродитів  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  для електроніки: дис. канд. техн. наук: 01.04.07 / М.В. Чекайло. – Львів, 2012. – 162 с.
- [7] <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list>.
- [8] А. Пуле, Ж.-П. Матье, Колебательные спектры и симметрия кристаллов (Мир, Москва, 1973).
- [9] Я. Довгий, А. Франів, С. Тернавська, Вісник Львівського університету. Серія фізична (36), 34 (2003).

I.V. Semkiv<sup>1</sup>, A.I. Kashuba<sup>2</sup>, H.A. Ilchuk<sup>1</sup>, M.V. Chekaylo<sup>1</sup>

## Symmetrical Analysis Phonon Modes of Crystal $b\zeta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, physics department, 12 S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine,

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyrylo and Mefodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: [Semkiv.Igor.5@gmail.com](mailto:Semkiv.Igor.5@gmail.com)

Symmetrical analysis of the phonon spectra of lowtemperature  $\beta'$ -phase of crystal  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  carried out. At the room temperature argyrodite  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  belong to orthorhombic system with space group symmetry  $\text{Pmn}2_1$ . Classification of the main phonon modes of crystal carried out. Clarified selection rules for Raman spectra and infrared spectra.

**Keywords:** argyrodite, theoretical-group analysis, phonon spectra, selection rules.

І.В. Гуцул, В.І. Гуцул

## Особливості нестационарного розподілу температури оптично непрозорого анізотропного термоелемента при імпульсному променевому збудженні

Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича, 58012 вул. Коцюбинського, 2,  
Чернівці, Україна, e-mail: [ktf@chnu.edu.ua](mailto:ktf@chnu.edu.ua)

У роботі наведено розв'язки нестационарного рівняння теплопровідності оптично непрозорого анізотропного термоелемента при імпульсному променевому збудженні для двох часових інтервалів, а саме, коли падає променевий потік ( $0 \leq t \leq t$ ) і коли дія променевого потоку припинилася ( $t > t$ ). Показано, що поведінка температурних розподілів суттєво залежить від співвідношення між тривалістю імпульсу  $t$  і часом релаксації  $t_0$  температурного відхилення по всьому об'єму анізотропного термоелемента, яке виникає при імпульсному променевому збудженні. Досліджено нестационарні температурні розподіли для довгих, коротких і середніх імпульсів збудження.

**Ключові слова:** анізотропний термоелемент, термостат, імпульсне променеве збудження, коефіцієнт теплопровідності, рівняння теплопровідності, температура.

Стаття постуила до редакції 12.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

Дослідження термоелектричних явищ у твердих тілах, які опромінюються лазерним випромінюванням, є однією із областей термодинаміки, що активно розвивається. Її досягнення пов'язують із значним прогресом у технології лазерів, які використовують в якості променевих збуджень. Одним із перспективних напрямків розвитку сучасної термоелектрики є дослідження можливостей реєстрації та перетворення високоінтенсивних променевих потоків випромінювання [1, 2]. Отримання високих рівнів збудження в анізотропних

середовищах та досягнення у розвитку лазерної спектроскопії дозволяють детально зрозуміти нерівноважні процеси в таких системах.

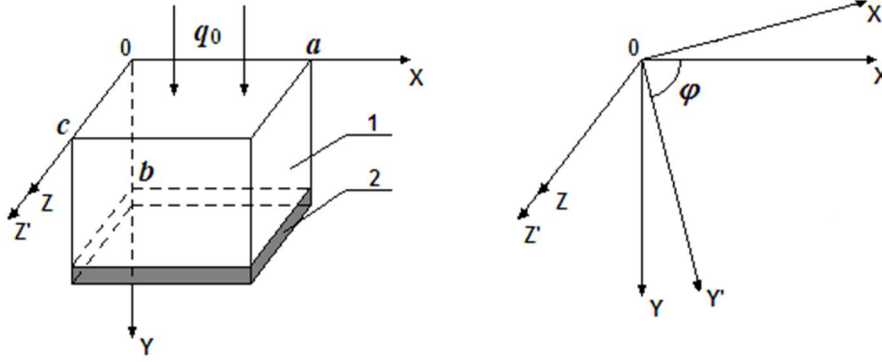
У даній роботі розглядається анізотропний термоелемент (АТ) у вигляді прямокутної пластини 1 (рис. 1) довжиною  $a$ , висотою  $b$  та шириною  $c$ , виготовленої з матеріалу, анізотропного за коефіцієнтами теплопровідності  $\chi$ . Цей тензор у лабораторній системі координат (XYZ), повернутій на кут  $\varphi$  у площині XOY відносно кристалографічної (X'Y'Z') системи, має вигляд:

$$c = \begin{vmatrix} c_{\parallel} \sin^2 \phi + c_{\perp} \cos^2 \phi & (c_{\parallel} - c_{\perp}) \sin \phi \cos \phi & 0 \\ (c_{\parallel} - c_{\perp}) \sin \phi \cos \phi & c_{\parallel} \cos^2 \phi + c_{\perp} \sin^2 \phi & 0 \\ 0 & 0 & c_{\perp} \end{vmatrix} \quad (1)$$

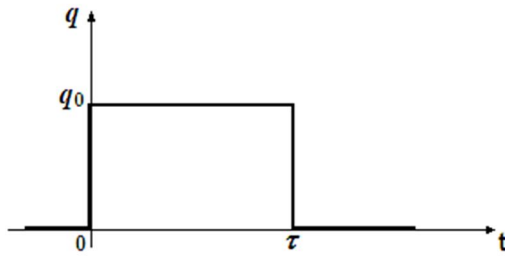
де  $c_{\parallel}$ ,  $c_{\perp}$  – компоненти тензора  $c$ .

На верхню грань  $y = 0$  пластини падає імпульс променевого потоку величиною  $q_0$  і тривалістю  $t$  (рис. 2). Вважаємо, що кристал є оптично непрозорим для падаючого випромінювання. Це означає, що вся енергія променевого потоку поглинається поверхнею

кристала і перетворюється у тепло. Внутрішні джерела тепла відсутні. Нижня грань пластини  $y = b$  підтримується при сталій температурі  $T_0$ , яка дорівнює температурі термостата 2. Бокові грані АОТ адіабатично ізольовані. Початкову температуру неопроміненої пластини будемо вважати рівною



**Рис. 1.** Схематична конструкція АТ: анізотропна пластина 1; термостат 2. Справа – лабораторна система координат XYZ і орієнтація кристалографічних осей X'Y'Z' пластини 1.



**Рис. 2.** Імпульс променевого потоку  $q_0$ , який падає на верхню робочу грань анізотропної пластини;  $\tau$  – тривалість імпульсу,  $t$  – час.

температурі термостата  $T_0$  і при цьому не враховані крайові ефекти ( $a = c \gg b$ ) [3].

Для визначення розподілу температури АТ використаємо рівняння теплопровідності [4] при відсутності внутрішніх джерел тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C_0 r} \sum_{i,k=1}^3 c_{ik} \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_k}, \quad (2)$$

де  $C_0$  – питома теплоємність,  $r$  – густина матеріалу АТ,  $c_{ik}$  – компоненти тензора теплопровідності.

У випадку нестационарного розподілу

температури в наближенні

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad c_{12} < c_{22}$$

рівняння теплопровідності (2) має вигляд:

$$\frac{\partial T(y,t)}{\partial t} = \frac{c_{22}}{C_0 r} \frac{\partial^2 T(y,t)}{\partial y^2}, \quad (3)$$

де  $T(y,t)$  – шукана температура,  $y$  – координата,  $t$  – час.

При визначенні нестационарного температурного поля  $T(y,t)$ , що формується під дією падаючого променевого потоку, розіб'ємо задачу на дві частини, які відповідають часовим інтервалам, коли падає променевий потік ( $0 \leq t \leq \tau$ ) і коли дія променевого потоку припинилася ( $t > \tau$ ).

Частина перша ( $0 \leq t \leq \tau$ ). У цьому випадку крайові та початкова умови для рівняння теплопровідності (3) мають вигляд:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = -\frac{q_0}{c_{22}}, \quad T|_{y=b} = T_0, \quad T|_{t=0} = T_0. \quad (4)$$

Використовуючи метод розділення змінних [5], одержимо розв'язок рівняння (3) при умовах (4) у наступному вигляді:

$$T_1(y,t) = T_0 + \frac{q_0(b-y)}{c_{22}} - \frac{8bq_0}{p^2 c_{22}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos\left[\frac{p}{2b}(2n+1)y\right]}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{c_{22}p^2}{4rC_0b^2}(2n+1)^2 t\right] \quad (5)$$

Частина друга ( $t > \tau$ ). Задача знаходження нестационарного температурного розподілу зводиться до розв'язування рівняння теплопровідності (3) за наступними крайовими і початковою умовами

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0, \quad T|_{y=b} = T_0, \quad T(y,t=t-0) = T(y,t=t+0). \quad (6)$$

У цьому випадку початковим значенням температури є температура  $T_1(y,t)$ , яка задана співвідношенням (5) для моменту часу  $t = \tau$ .

Розділяючи змінні, аналогічно як і у першій частині задачі, одержимо розв'язок рівняння (3) для цього

інтервалу часу в такому вигляді:

$$T_2(y, t) = T_0 + \frac{8bq_0}{p^2 c_{22}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos\left[\frac{p}{2b}(2n+1)y\right]}{(2n+1)^2} \left[ \exp\left[-\frac{c_{22}p^2}{4rC_0b^2}(2n+1)^2 t\right] - 1 \right] \exp\left[-\frac{c_{22}p^2}{4rC_0b^2}(2n+1)^2 t\right] \quad (7)$$

З аналізу співвідношення (5) для  $T_1(y, t)$  видно,

що при  $t \gg t_0 = \frac{4rC_0b^2}{c_{22}p^2}$ , тобто при досить довгій

тривалості імпульсу, розподіл температури не залежить від часу і має лінійну залежність від координати  $y$ . Параметр  $t_0$  має розмірність часу і характеризує так званий час релаксації температурного відхилення по всьому об'єму АТ, яке виникає при імпульсному променевому збудженні. Легко бачити, що при  $t = 0$  розв'язок (5) задовольняє початкову умову (4), тобто  $T(y, t)|_{t=0} = T_0$ . Із виразу (7) для нестационарного розподілу температури

$T_2(y, t)$  випливає, що при  $t = t$  має місце лінійна залежність від координати  $y$ , а при  $t \rightarrow \infty$   $T_2(y, t)$  прямує до  $T_0$ , як і повинно бути.

Загальний розв'язок (5) при  $0 \leq t \leq t$  і загальний розв'язок (7) при  $t > t$  рівняння теплопровідності (3) можна записати для обох часових інтервалів одним співвідношенням, використавши функцію Хевісайда [6].

$$q(t-t) = \begin{cases} 0, & t < t, \\ 1, & t > t. \end{cases} \quad (8)$$

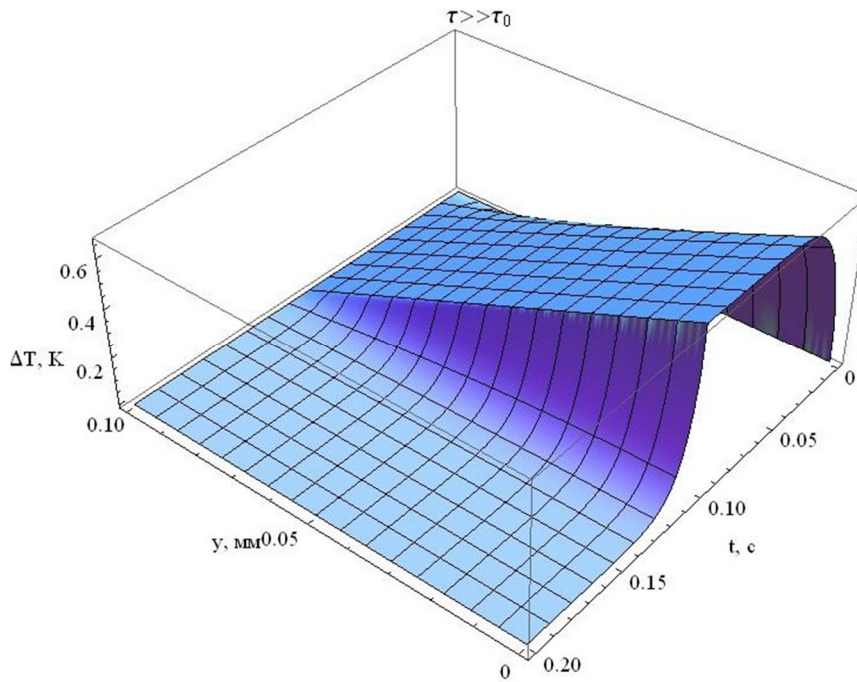
Тоді одержимо наступний вираз для нестационарного розподілу температури:

$$T(y, t) = T_0 + \frac{q_0(b-y)}{c_{22}} - \frac{8bq_0}{p^2 c_{22}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos\left[\frac{p}{2b}(2n+1)y\right]}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{c_{22}p^2}{4rC_0b^2}(2n+1)^2 t\right] -$$

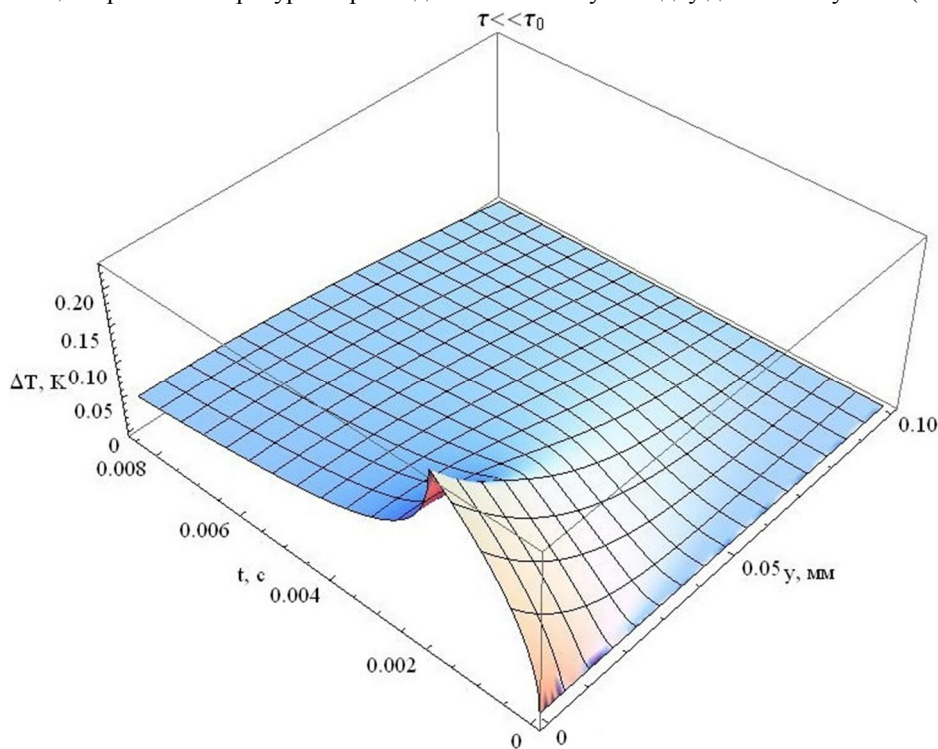
$$- q(t-t) \left\{ \frac{q_0(b-y)}{c_{22}} - \frac{8bq_0}{p^2 c_{22}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos\left[\frac{p}{2b}(2n+1)y\right]}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{c_{22}p^2}{4rC_0b^2}(2n+1)^2 (t-t)\right] \right\}. \quad (9)$$

Легко бачити, що поведінка температурних розподілів визначається співвідношенням між тривалістю імпульсу  $t$  і параметром  $t_0$ , які є незалежними між собою. Тому може бути випадок,  $\tau > \tau_0$ , тобто довгі імпульси і  $\tau < \tau_0$ , тобто короткі імпульси. У роботі проведено дослідження нестационарного температурного розподілу АТ, виготовленого з CdSb для наступних значень

характеристик матеріалу:  $\rho = 6,92 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  
 $C_0 = 0,462 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ ,  $\chi_{22} = 1,5 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ ,  
 $b = 10^{-4} \text{ м}$ ,  $q_0 = 10^4 \text{ Вт/м}^2$ . У цьому випадку параметр  $\tau_0 = 8,65 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ .



**Рис. 3.** Нестационарний температурний розподіл АТ із CdSb у випадку довгих імпульсів ( $\tau = 10^{-1}$  с).



**Рис. 4.** Нестационарний температурний розподіл АТ із CdSb у випадку коротких імпульсів ( $t = 2 \cdot 10^{-3}$  с).

На рис. 3 наведено графік температурного розподілу  $\Delta T(y, t) = T(y, t) - T_0$  для АТ із CdSb у випадку довгих імпульсів ( $\tau = 10^{-1}$  с), на рис. 4 – у випадку коротких імпульсів ( $\tau = 2 \cdot 10^{-3}$  с), а на рис. 5 – у випадку середніх імпульсів ( $\tau = 8,65 \cdot 10^{-3}$  с). 3

аналізу рис. 3 видно, що АТ при довгих імпульсах дуже швидко нагрівається за час  $t \approx \tau_0$  по експоненціальному закону. Після цього він знаходиться у квазістационарному стані на протязі часу  $t \approx \tau$ . При цьому температурний розподіл



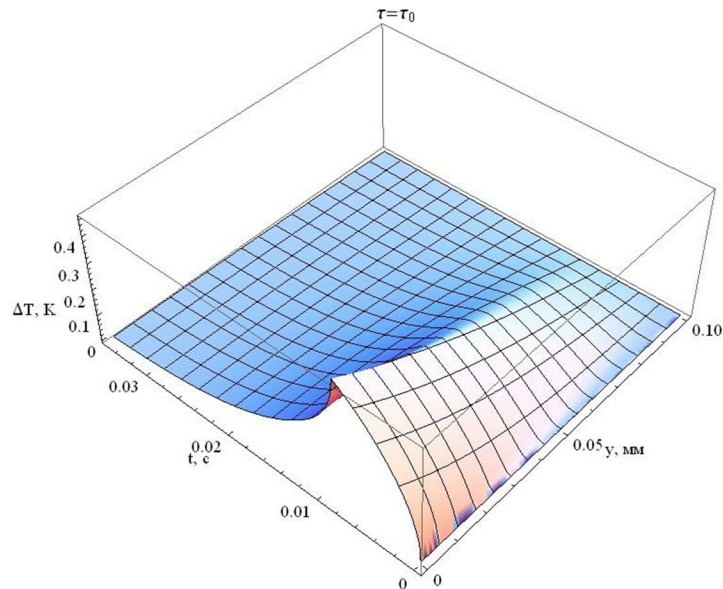


Рис. 5. Нестационарный температурный распределение АТ из CdSb в случае средних импульсов ( $\tau = 8,65 \cdot 10^{-3}$  с).

приймає практично лінійний характер по координаті  $y$ . Після припинення дії променевого імпульсу температура АТ за час  $t \approx \tau_0$  експоненціально швидко знижується до початкового значення  $T_0$ . При проходженні через АТ короткого імпульсу  $t \ll \tau_0$  (рис. 4) просторовий розподіл температури у процесі нагрівання пластини має нелінійний характер і відсутні стаціонарні стани. Оскільки у розв'язку (7) при  $t \ll \tau_0$  ряд, який відповідає за релаксацію температури, є слабо збіжним, то після виключення

променевого імпульсу процес встановлення початкової температури визначається часом  $t_0$ . Із рис. 5 видно, що поведінка температурного розподілу АТ при середніх імпульсах є аналогічною до поведінки при коротких імпульсах.

**Гуцул І.В.** - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної фізики;  
**Гуцул В.І.** - кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри теоретичної фізики..

- [1] А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, ТКЭА (4), 10 (2005).
- [2] А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, ФТП 40(8), 995 (2006).
- [3] В.Н. Слипченко, А.А. Снарский, ФТП 8(10), 2010 (1974).
- [4] А.В. Лыков, Теория теплопроводности (Высшая школа, Москва, 1967).
- [5] Н.С Кошляков, Э.Б. Глинер, М.М. Смирнов, Уравнения в частных производных математической физики (Высшая школа, Москва, 1970).
- [6] Н.С Пискунов, Дифференциальное и интегральное исчисления для втузов (Наука, Москва, 1978).

**I.V. Gutsul**, V.I. Gutsul

## Peculiarities of Non-Stationary Temperature Distribution of Optical Non-Transparent Anisotropic Thermoelement at Impulse Ray Excitement

Chernivtsi National University, 58012 Kotsiubynsky Str., 2, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: [ktf@chnu.edu.ua](mailto:ktf@chnu.edu.ua)

The solutions of non-stationary equation of thermoconductivity for the optical non-transparent thermoelement at impulse ray excitement are presented in the paper for two time ranges: when the ray current falls ( $0 \leq t \leq \tau$ ) and when it stops ( $t > \tau$ ). It is shown that the behavior of temperature distributions essentially depends on the relationship between the impulse duration ( $\tau$ ) and relaxation time ( $t_0$ ) of temperature shifts over the whole volume of anisotropic thermoelement, arising at the impulse ray excitement. The non-stationary temperature distributions are studied for the long, short and middle impulse excitement.

**Key words:** anisotropic thermoelement, thermostat, impulse ray excitement, thermoconductivity coefficient, thermoconductivity equation, temperature.

С.І. Мудрий, М.А. Литвин

## Вплив нікелю на густину і поверхневий натяг рідкого олова

*Львівський національний університет імені Івана Франка, Фізичний факультет,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, Львів, Україна, e-mail: [mishko.litvin@gmail.com](mailto:mishko.litvin@gmail.com)*

Методом лежачої краплі проведено вимірювання густини та коефіцієнта поверхневого натягу розплавів  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0; 0,05; 0,1$ ). Отримано температурні залежності цих параметрів та проаналізовано вплив нікелю на густину і поверхневий натяг. Встановлено, що хімічне впорядкування є одним з визначальних факторів формування поверхневих властивостей і густини досліджуваних розплавів.

**Ключові слова:** інтерметалеві сполуки, температурна залежність густини, коефіцієнт поверхневого натягу, метод лежачої краплі.

*Стаття поступила до редакції 11.10.2014; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

Сплави на основі легкоплавких металів поряд з традиційним використанням (припої, охолоджувачі атомних реакторів, плавкі деталі запобіжників тощо) знаходять нові сфери застосування і в першу чергу як матричні компоненти різних композитних систем, включаючи рідинні. З цієї причини дослідження структури та фізичних властивостей розплавів на основі олова є актуальним з точки зору фізики, хімії та матеріалознавства. Особливої уваги заслуговують поверхневі властивості не лише у твердому, а і у рідкому стані.

У даній роботі приводяться результати досліджень густини та поверхневого натягу розплавів олова з домішками 5 і 10 ат.% Ni. Виходячи з вигляду діаграми фазової рівноваги [1] можна стверджувати, що при вибраних концентраціях у цій бінарній системі утворюються інтерметаліди і, як наслідок, можна очікувати суттєву зміну густини та коефіцієнту поверхневого натягу розплаву завдяки можливій мікронеоднорідній будові ще перед кристалізацією. Нікель є одним з основних компонентів сучасної мікро- і наноелектроніки і тому вивчення особливостей його взаємодії з оловом, як основою багатьох припоїв є надзвичайно важливим і особливо з точки зору поверхневих властивостей.

Існуючі теоретичні наближення, які описують температурну та концентраційну залежності густини та поверхневого натягу дають кількісну і якісну інтерпретацію цих фізичних характеристик, однак їх застосування не завжди є ефективним, особливо в інтервалі переважаючого вмісту одного з компонент. З цієї причини прямі експериментальні дослідження є вкрай необхідними і сприятимуть крім розширення

сфер практичного застосування легкоплавких сплавів також і розвитку фундаментальних наближень у фізиці розплавів і фізиці поверхневих явищ.

### I. Методика експерименту

Густина та коефіцієнт поверхневого натягу досліджувались методом лежачої краплі [2]. Установка для досліджень давала можливість проводити експериментальні вимірювання у вакуумі та в інертній атмосфері.

Для обробки зображень краплі розплаву отриманих під час експерименту було розроблено програмне забезпечення, що дозволяло чисельно розраховувати густину та коефіцієнт поверхневого натягу з кривої, що описує контур краплі на фотографії в профіль.

У розробленій програмі встановлення контуру здійснювалося за різницею яскравостей пікселів зображень в градаціях сірого. Спочатку відбувається пошук лінії підкладки, а опісля — пошук лівої, правої, а тоді і верхньої частини контуру. Отриманими даними наповнюється масив, що перекалібровується в метричну систему, згідно визначеного коефіцієнту. Після цього відбувається перехід з декартової системи координат у полярну, оскільки контур у декартових координатах не є однозначною функцією  $z(x)$ , що важливо для сортування та згладжування. Згладжування відбувається методом найменших квадратів за допомогою полінома сьомого порядку і з функціями отримання точок у декартових координатах. Методика експерименту передбачала можливість автоматичного аналізу багатьох фотографій. Після пошуку контуру відбувається розбиття краплі по

висоті на умовні шари товщиною 1 піксель і інтегрування для знаходження об'єму

$$V = \int_0^{h_{\max}} 0.25p(x_R - x_L)^2 dz \Rightarrow V = \sum_{h=0}^{h_{\max}} 0.25p(x_R - x_L)^2 \quad (1)$$

а значить і густини:

$$r = \frac{m}{V} = \frac{m}{\sum_{h=0}^{h_{\max}} 0.25p(x_R - x_L)^2} \quad (2)$$

Поверхневий натяг обчислювався трьома методами. Перший з них - за емпіричною формулою по чотирьох точках контуру

$$s = d^2 rg \frac{1}{H} \quad (3),$$

де  $\frac{1}{H} = f\left(\frac{d}{2h}\right)$  є табульованою функцією.

Другий метод ґрунтується на використанні кута змочування[3] за формулою:

$$s = \frac{grh^2}{2(1 + \cos(\Theta))} \quad (4)$$

Цей кут у даному методі обчислюється як арктангенс кутового коефіцієнта  $k$  рівняння  $z = kx + b$ , що описує контур краплі поблизу підкладки. Для отримання цього рівняння лінійно згладжується контур краплі при значеннях  $x$ , для яких  $z \in [0; h/10]$ .

Суть третього методу — підбір коефіцієнта поверхневого натягу і підстановка його у рівняння

Лапласа [4]. Для розрахунків використовується рівняння Лапласа модифіковане Башвартом і Адамсом:

$$s \left[ \frac{z''}{(1+(z')^2)^{3/2}} + \frac{z'}{x(1+(z')^2)^{1/2}} \right] - 2sz''(0) + rgz = 0 \quad (5)$$

Для знаходження коефіцієнта поверхневого натягу проводиться сумування результатів лівої частини цього рівняння при підстановці в нього координат реального згладженого контуру та значення  $\sigma_i$  яке підбирається. Таке значення коефіцієнта поверхневого натягу, при якому сумарне відхилення є мінімальним, вважається розв'язком рівняння.

Результати отримані нами за допомогою цих трьох методів корелюють між собою, не лише для значень, які відповідають певним температурам, а також і для температурних залежностей загалом.

Експериментальні дослідження проводились у вакуумі. Нагрівання зразка проводилось ніхромовою електричною піччю, а розплавлена крапля розміщувалась на керамічній підкладці. Контроль і вимірювання температури здійснювався платино-родієвою термопарою з точністю  $\pm 1$  К на підкладці. Зображення отримувались цифровою

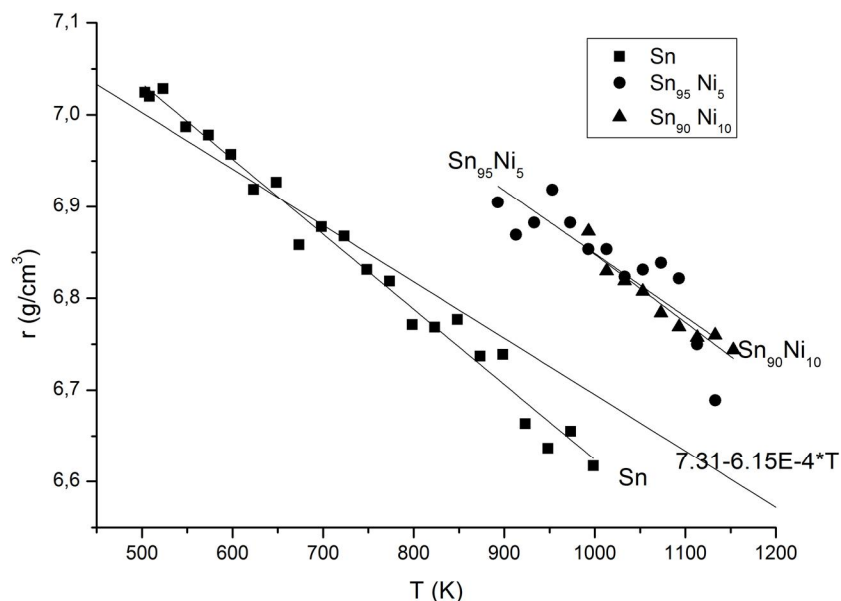


Рис. 1. Залежності густини розплавів Sn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> від температури.

камерою з температурним інтервалом  $\Delta T = 20$  К, по п'ять зображень для кожної температури, що давало можливість отримувати достовірні усереднені значення.

## II. Результати експерименту

Результати вимірювання густини досліджуваних сплавів (рис. 1) свідчать про її зменшення з температурою, що є характерним для металічних розплавів. Однак, якщо розглядати температурний

коефіцієнт густини (для чистого олова  $k = -8,194 \cdot 10^{-4}$ , а для розплаву з 5 ат.%  $k = 6,886 \cdot 10^{-4}$ ), то помітно, що при додаванні Ni густина стає менш чутливою до температури. Цілком імовірно, що причиною цього є можливі взаємодії атомів нікелю з оловом, внаслідок якої утворюються комплекси  $Ni_mSn_n$  і завдяки цим комплексам середні міжатомні відстані стають менш чутливими до змін температури.

Залежність густини (рис. 2) від вмісту нікелю підтверджує таке припущення. З рис. 2 видно, що при додаванні нікелю до олова густина розплаву при температурі на 5 К більшій за температуру плавлення

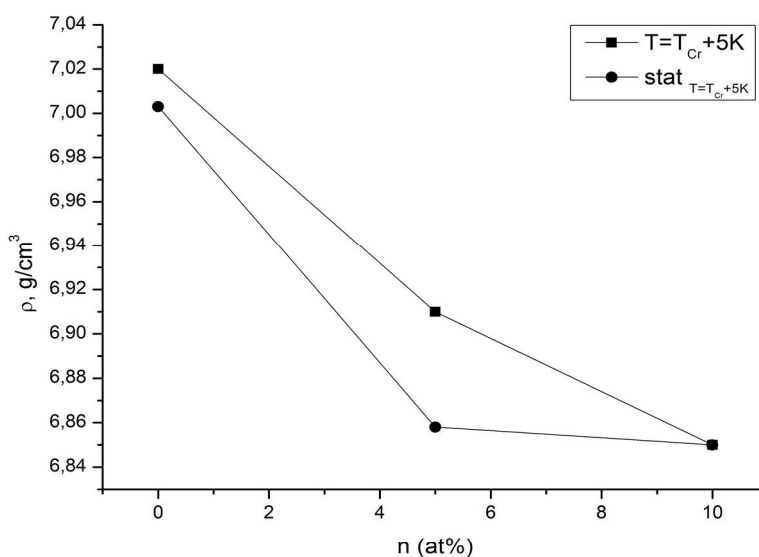


Рис. 2. Залежність густини від вмісту нікелю.

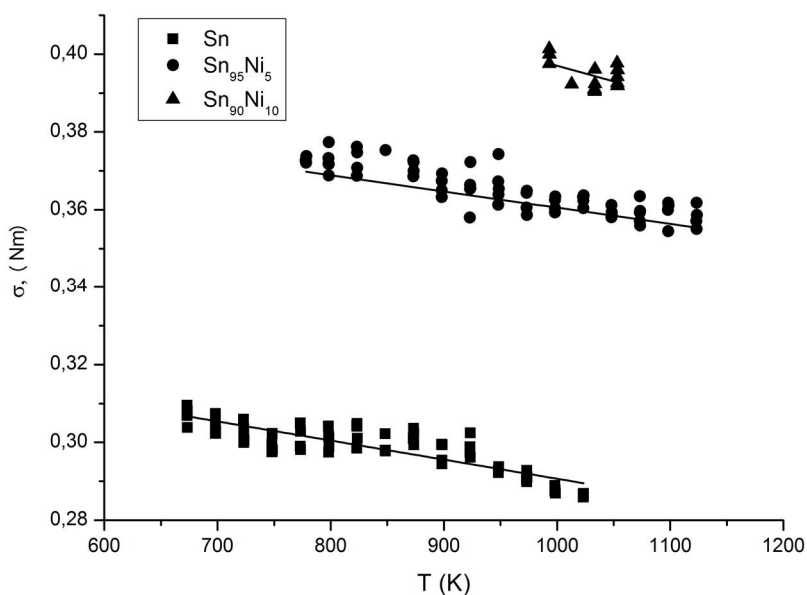


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта поверхневого натягу.

різко зменшується. Оскільки густина інтерметалідів є меншою, порівняно з чистими компонентами, то стає зрозуміло спостережувана залежність. На цьому рисунку також показано, що отримані експериментально значення густини є дещо меншими ніж розраховані адитивним методом у припущенні існування середньостатистичного атомного розподілу, характерного для розчину близького до ідеального.

Отримані експериментальні дані також використовувались для розрахунку коефіцієнта

поверхневого натягу, температурні залежності якого для розплавів олова та сплаву системи олово-нікель представлені на рис. 3. Температурна залежність цього параметра характеризується типовим для розплавлених металів виглядом. Зі збільшенням температури значення коефіцієнта поверхневого натягу  $\sigma$  зменшується, однак температурний коефіцієнт  $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$  не є сталим у досліджуваному інтервалі температур. При нижчих температурах значення  $\sigma$  зменшується повільніше, а починаючи з

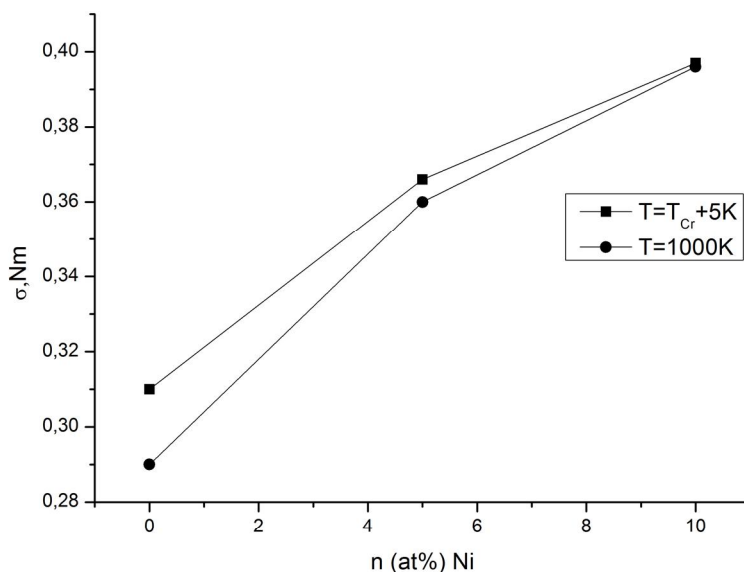


Рис. 4. Залежність коефіцієнта поверхневого натягу від вмісту Ni.

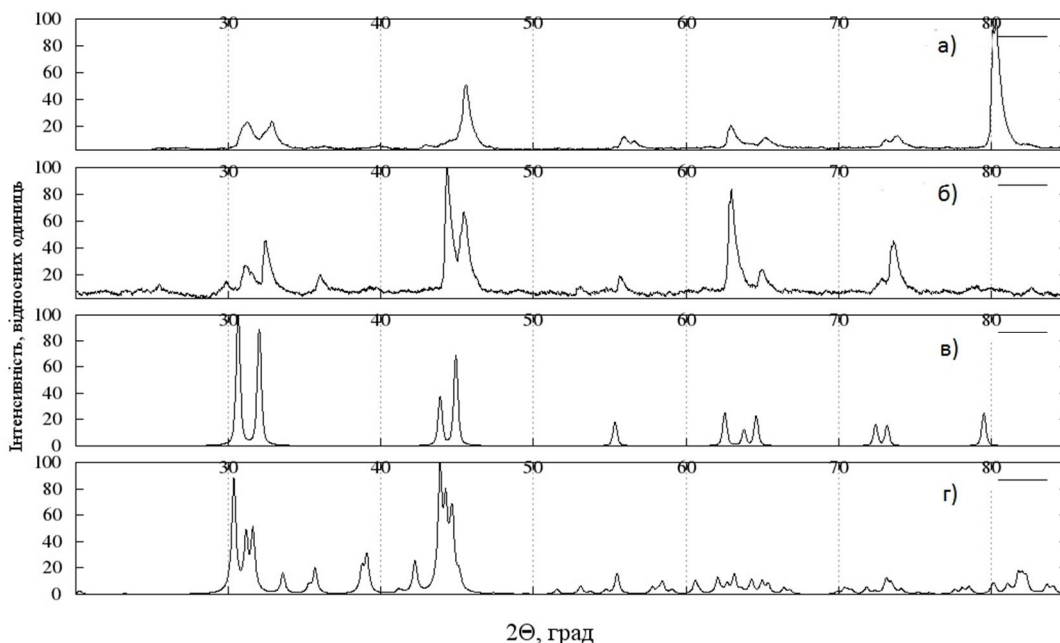


Рис. 5. Дифрактограми кристалічного Sn<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> для приповерхневих шарів(а) та об'єму(б) у порівнянні з дифрактограмами Sn(в) та Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>(г).

$T \approx 850$  К його зменшення є значно різкішим. Найбільш імовірно, що такий характер залежності  $\sigma(T)$  пов'язаний зі структурними змінами поверхні які відбуваються в певному температурному інтервалі після плавлення.

Для аналізу впливу нікелю на коефіцієнт поверхневого натягу олова вибиралися значення при температурах які на 5 К перевищують температуру плавлення сплаву. Результати такого аналізу показані на рис. 4 і чітко вказують на зростання  $\sigma$  при додаванні атомів Ni. Таким чином, припущення про формування хімічно впорядкованих кластерів  $Ni_mSn_n$  у цьому випадку також може бути поясненням такої залежності.

Для підтвердження висновків зроблених після аналізу даних отриманих при дослідженні густини та коефіцієнта поверхневого натягу додатково було проведено рентгенофазний аналіз у твердому стані. Як видно з дифрактограми (рис. 5) у сплаві формується фаза  $Ni_3Sn_4$ . Також важливо зазначити, що у приповерхневих шарах вміст цієї фази є суттєво більшим ніж у центральній частині зразка, що підтверджує вплив хімічного впорядкування на поверхневі властивості.

У роботі [5] досліджено кінетику росту фази  $Ni_3Sn_4$  у результаті реакції між нікелем та рідким оловом при температурі  $350^\circ\text{C}$ . Встановлено, що формується фаза  $Ni_3Sn_4$ , кінетика росту якої залежить від товщини прошарку рідкого олова. Ці результати також підтверджують результати отримані нами дані.

Таким чином, результати вимірювання густини та коефіцієнта поверхневого натягу розплавів олово-нікель з вмістом 5 і 10 ат.% Ni свідчать про наявність хімічно-впорядкованих кластерів у приповерхневих шарах з вмістом фази  $Ni_3Sn_4$ . Найбільш імовірно, що

склад цих кластерів, їх розмір та структура залежать від вмісту атомів нікелю та термодинамічних параметрів розплаву. Зі зміною концентрації нікелю ці кластери трансформуються, змінюють характер хімічного зв'язку і, відповідно, характер розміщення атомів у рідкому та твердому станах. Також можна припустити, що зростання розмірів кластерів, внаслідок їх агрегації при зменшенні температури стає зародком кристалічної фази при кристалізації розплаву. Однак, в цій системі у рідкому стані можуть також існувати структурні одиниці близькі до хімічної сполуки  $Ni_3Sn_2$ , про що засвідчили результати мікроскопічного аналізу електронним мікроскопом.

З аналізу рентгенодифракційних досліджень розплавів цієї системи, проведених нами раніше [6] у широкому концентраційному інтервалі і при різних температурах також впливає, що хімічне впорядкування є визначальним фактором формування структури ближнього порядку у рідкому стані.

## Висновок

Додавання Ni до рідкого олова призводить до формування кластерів, структура яких визначається тенденцією до хімічного впорядкування. Формування такого структурного стану призводить до зростання коефіцієнта поверхневого натягу і зменшення густини розплавів збагачених оловом. Рентгенофазовим дослідженням встановлено, що у приповерхневих шарах утворюються кластери типу  $Ni_3Sn_4$ .

- [1] T. B. Massalski, Materials Park Ohio 3, 2756 (1990).
- [2] Ю.М. Іващенко, В.Н. Єрмоєнко, Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів металів за методом лежачої краплі (Наукова думка, Київ, 1972.)
- [3] Françoise Brochard-Wyart; David Quere. Capillary and Wetting Phenomena - Drops, Bubbles, Pearls, Waves. Alex Reisinger. Springer. ISBN 0-387-00592-7. (2002).
- [4] F. Bashforth, J. Adams, Cambridge University Press: Cambridge, U.K. (1883).
- [5] Р.М. Нікітенко, М.О. Пасічний, Вісник Черкаського університету Серія фізико-математичні науки 171, 81 (2009).
- [6] M. Komarnytsky, S. Mudry, V. Halchak, Journal of Alloys and Compounds 242, 157 (1996).

S.I. Mudryi, M.A. Lytvyn

## Effect of Nickel on Density and Surface Tension of Liquid Tin

*Ivan Franko Lviv National University, Lviv, Ukraine*

Density and surface tension for  $Sn_{1-x}Ni_x$  ( $x = 0; 0,05; 0,1$ ) have been measured by means of sessile drop method. Temperature dependences of these parameters as well as influence of Ni-atoms on density and surface tension were analyzed. It is shown that chemical ordering is one of the most important factor, determining surface properties and density.

М.О. Галушак<sup>1</sup>, Т.О. Паращук<sup>2</sup>, В.М. Бойчук<sup>3</sup>, Л.І. Никируй<sup>3</sup>

## Дослідження термодинамічних властивостей кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS із використанням *ab initio* розрахунків

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;  
м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 1, Івано-Франківськ, 76018, Україна

<sup>3</sup>Фізико-хімічний інститут, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: taras-parashchuk@i.ua

Із використанням кластерних моделей кубічного сфалериту для стехіометричних ідеальних кристалів ZnX, X=S,Se,Te проведено обчислення величин термодинамічних параметрів за нормальних умов, визначено аналітичні вирази температурних залежностей енергії  $\Delta E$  та ентальпії  $\Delta E$ , вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ , ентропії  $\Delta S$ . Розраховано температурні залежності температури Дебая  $\Theta_D$ . Встановлено кореляцію розрахованих термодинамічних ( $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) і теплових ( $C_V$ ,  $C_P$ ,  $\Theta_D$ ) параметрів ідеальних кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS та основних їх фундаментальних характеристик (ширини забороненої зони  $E_g$ , вкладу йонності  $\delta$ , електронегативності  $\Delta X$ , енергії зв'язку  $D$ , модуля всестороннього стиску  $B$ ).

**Ключові слова:** кластерні моделі, термодинамічні параметри, розрахунки із перших принципів.

Стаття поступила до редакції 11.02.2015; прийнята до друку 02.03.2015.

### Вступ

Основною причиною підвищеного інтересу до напівпровідників типу II-VI є їх широке застосування як в практичній діяльності, так і в модельних дослідженнях. Зокрема, цинк халькогеніди використовуються у напівпровідниковій і квантовій електроніці – сонячних батареях й детекторах X- та  $\gamma$ -випромінювання, лазерах, приймачах інфрачервоного випромінювання [1-3].

Для ефективної реалізації описаних застосувань потрібна велика за обсягом інформація про властивості кристалів. Серед них значне місце посідають термодинамічні параметри [4]. Дослідження цих параметрів у напівпровідниках є важливим для розуміння процесів фононного теплопереносу у твердих тілах, отримання інформації про динаміку кристалічної ґратки.

Незважаючи на тривале практичне використання досліджуваних у дисертаційній роботі матеріалів, актуальною задачею на даний час залишається визначення термодинамічних параметрів, їх температурних змін, отримання надійних та однозначних експериментальних і теоретичних даних про узгодженість термодинамічних параметрів із фундаментальними властивостями напівпровідників.

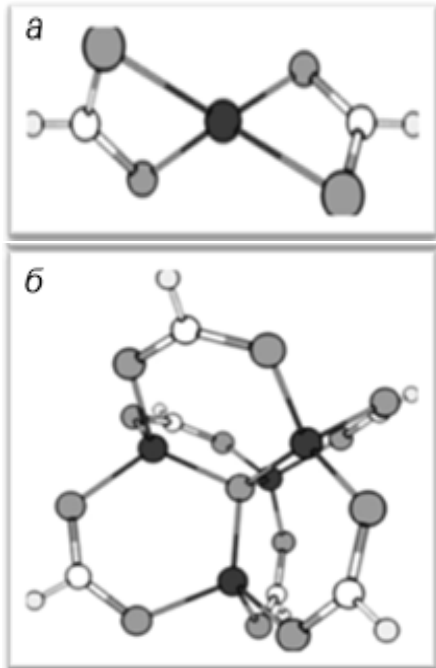
Розвиток теоретичних методів вивчення

структури, електронної та фононої підсистем на основі розрахунків із перших принципів дозволяють з великою точністю обчислювати ряд характеристик кристалів, здійснювати теоретичну інтерпретацію їх фізико-хімічних властивостей. Однак, не дивлячись на те, що сьогодні розроблено цілий спектр потужних комп'ютерних програм для практичної реалізації цих методів, вони не є універсальними. Для кожної сполуки та для кожної поставленої задачі потрібно розробити свій унікальний підхід. Тому застосування таких розрахункових комплексів відноситься до пріоритетних завдань сучасної науки.

### I. Методика дослідження

Розглянемо характер зв'язку кристалів II-VI: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, враховуючи конфігурацію валентних електронів для складових атомів: Zn -  $3d^{10}4s^2$ , Cd -  $4d^{10}5s^2$ , S -  $3s^23p^4$ , Se -  $4s^2 4p^4$ , Te -  $5s^25p^4$ . Електронна структура сполук II-VI детально висвітлена у роботі [5]. Тобто, у системі Me-X присутні два валентні електрони металу та чотири валентні електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) у кубічній фазі сфалериту має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у двох зв'язках Me-X бере участь три електрони атома

халькогену та один електрон атома металу (два електрони на один зв'язок).



**Рис. 1.** Моделі кластерів сфалеритних (а, б) фаз кристалів ZnX (X = S, Se, Te): а – А (ZnC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>X<sub>4</sub>), б – В (Zn<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>X<sub>13</sub>).

Граничні умови кластерів утворено на основі наступних міркувань. Двом крайовим атомам халькогену відповідають три електрони на два зв'язки. Тобто, залишається п'ять позицій електронів на два зв'язки, які не скомпенсовані. Для компенсації цих позицій електронів у кластер додавали атоми карбону (С), які займають чотири позиції електронів від халькогену і ще одну некомпенсовану позицію електрона компенсували атомом гідрогену (Н). Тобто, на двох атомах халькогену є п'ять некомпенсованих позицій електронів, які компенсуються п'ятьма електронами атомів карбону і гідрогену.

Тобто, для розрахунків термодинамічних параметрів було запропоновано моделі двох кластерів: «малого» (рис. 1,а) та «великого» (рис. 1,б).

У «малому» кластері структури сфалериту ZnX (Zn+4X) компенсація обірваних зв'язків реалізована чотирма електронами атома Карбону С та одним електроном атома Гідрогену Н, що відповідає формулі ZnC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (рис. 1,а).

Модель «великого» кластера включає у собі, окрім трьох структур попереднього кластера ще атоми Zn і X (X=S, Se, Te), що відповідає формулі Zn<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>X<sub>13</sub> (рис. 1,б).

Основним фіксованим параметром для побудови кластерів є параметр ґратки, який задається наперед при розрахунку. Тобто, задача із побудовою кластера вважається завершеною, якщо кристалографічні параметри кластерів після оптимізації лежать у межах 1 % похибки, що і визначає раціональність такого вибору. Застосування представлених кластерних моделей дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю навіть при використанні невеликих кластерів.

Обчислення термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів V3LYP [5]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

## II. Результати та обговорення

У роботі, на основі розрахунків із перших принципів отримано температурні залежності енергії ΔE, ентальпії ΔH, вільної енергії Гіббса ΔG, ентропії ΔS кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe та CdS, CdSe, CdTe на основі розроблених моделей "малого" (А) та "великого" (В) кластерів для сфалеритних фаз (рис. 1).

Отримані із квантово-хімічних розрахунків результати для ΔE(T), ΔH(T), ΔG(T) в інтервалі температур T = (100-1000) К для ZnX та T = (50-700) К для CdX апроксимовані лінійними функціями вигляду (таблиця 1):

$$\Delta E(T) [\Delta H(T), \Delta G(T)] = a_i T + b_i \quad (1)$$

а для ΔS:

$$\Delta S(T) = a_i \ln(T) - b_i \quad (2)$$

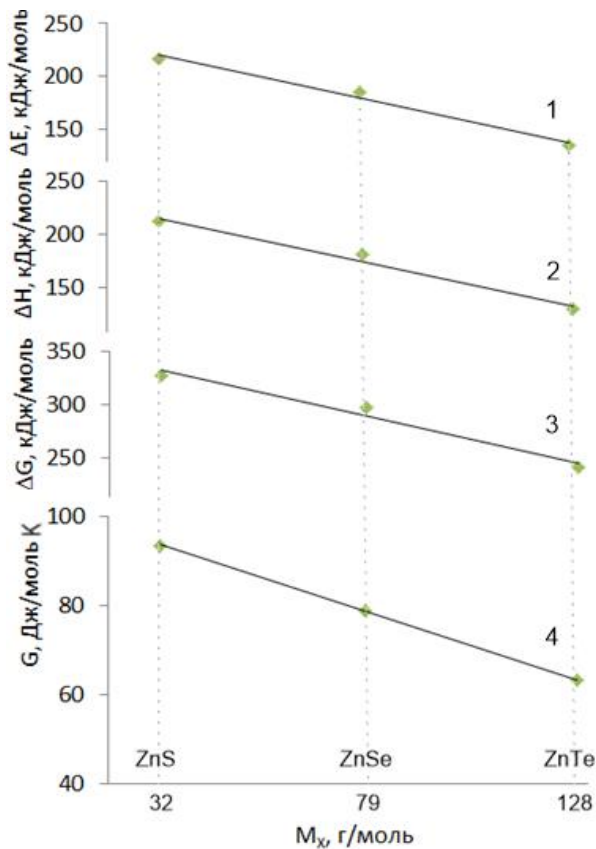
**Таблиця 1**

Коефіцієнти (a<sub>i</sub>, b<sub>i</sub>) апроксимації температурних залежностей термодинамічних параметрів (вирази (1) і (2)) кристалів цинк (T = (100-1000) К) і кадмій (T = (50-700) К) халькогенідів ZnX (X = S, Se, Te).

Термодинамічний параметр	ZnS		ZnSe		ZnTe	
	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>
Енергія ΔE*	0,0633	197,79	0,0632	166,55	0,0636	115,35
Ентальпія ΔH*	0,0429	199,83	0,0441	168,12	0,0459	116,41
Вільна енергія Гіббса ΔG*	0,3803	214,15	0,3744	185,32	0,3597	133,97
Ентропія ΔS**	44,525	170,39	43,033	166,66	40,098	165,53



\*[ $\Delta E$ ], [ $\Delta H$ ], [ $\Delta G$ ], [ $b_i$ ] = кДж/моль, [ $a_i$ ] = кДж/(моль·К);  
 \*\*[ $\Delta S$ ], [ $b_i$ ] = Дж/(моль·К), [ $a_i$ ] = Дж/(моль·К<sup>2</sup>).



**Рис. 2.** Залежність розрахованих термодинамічних параметрів сфалеритних кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe від атомної маси халькогену X (X = S, Se, Te) при T = 300 K: 1 – енергії  $\Delta E$ , 2 – ентальпії  $\Delta H$ , 3 – вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ , 4 – ентропії  $\Delta S$ .

При цьому, за сталої температури, їх абсолютні значення зменшуються у ряді ZnS → ZnSe → ZnTe, що зумовлено зміною енергії ґратки та внеску величини йонності у зв'язках (рис. 2) [6-8].

На основі обчислених коливальних спектрів проведено розрахунок молярних ізохорних  $C_V$  та ізобарних  $C_P$  теплоємностей кристалів MeX у широкому температурному інтервалі, окремі результати яких співставлені із експериментом (рис. 3). Температурні залежності теплоємностей апроксимовано функцією C (таблиця 2):

$$C = a_i + b_i \cdot 10^{-3}T - c_i \cdot 10^5 T^{-2} \quad (3)$$

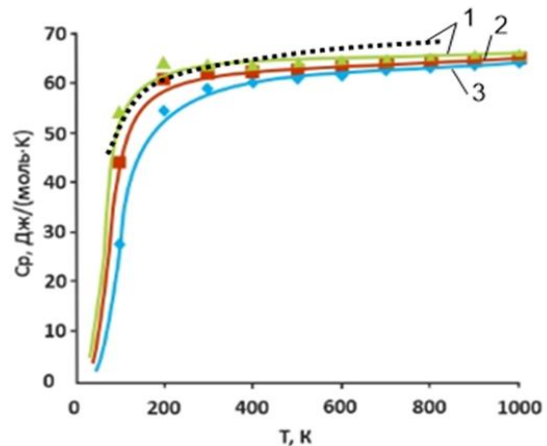
**Таблиця 2**

Коефіцієнти  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  апроксимації температурних залежностей (3) ізохорних  $C_V$  та ізобарних  $C_P$  теплоємностей кристалів ZnX (T = (100-1000) K), CdX (T = (50-700) K) (X = S, Se, Te)

Кристали	$C_V$ , Дж/(моль·К)			$C_P$ , Дж/(моль·К)		
	$a_i^*$	$b_i^*$	$c_i^*$	$a_i^*$	$b_i^*$	$c_i^*$
ZnS	42,608	5,393	1,719	56,347	0,829	3,356
ZnSe	44,131	4,182	3,711	58,367	0,817	4,354
ZnTe	48,0859	0,14	1,033	60,760	0,418	3,706

\*[ $a_i$ ]=Дж/(моль·К); [ $b_i$ ]= (Дж/моль·К<sup>2</sup>); [ $c_i$ ]= (Дж·К /моль).

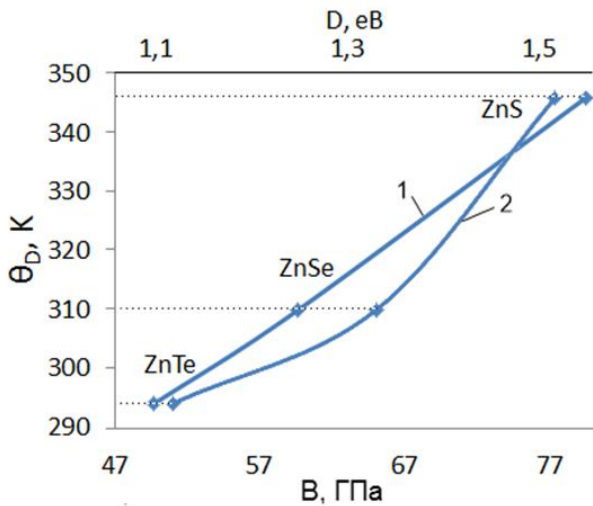
де a, b, c – сталі коефіцієнти, значення яких наведено у таблиці 2.



**Рис. 3.** Температурні залежності ізобарних молярних теплоємностей  $C_P$  кристалів цинк халькогенідів (1 – ZnTe, 2 – ZnSe, 3 – ZnS): точки – розрахунок із перших принципів, лінії – апроксимації аналітичними функціями (3), точкова крива – експеримент для ZnTe.

Варто зазначити, що результати, отримані на основі вибраних моделей для ab initio розрахунків, добре узгоджуються у широкій області температур (T = 100-1000 K) як із теорією теплоємності твердого тіла Дебая та Ейнштейна, так і з експериментальними даними [1,4,10].

Слід зауважити, що сталі величини  $a_i$  у виразі для теплоємностей  $C_V$  і  $C_P$  (3) проявляють тенденцію до зростання у ряді ZnS → ZnSe → ZnTe. Це може бути зумовлено особливостями фонованого спектру у кристалах та підтверджується, зокрема, і величинами визначених температур Дебая  $\Theta_D$ , які для області температур T = (100-1000) K спадають у ряді ZnS → ZnSe → ZnTe (рис. 4), що є наслідком зменшення частоти коливань атомів та модуля всестороннього стиску B при відзначеному переході внаслідок зменшення енергії зв'язку [D] між атомами халькогену й металу у кристалічній ґратці (рис. 4).



**Рис. 4.** Залежність температури Дебая  $\Theta_D$  від енергії зв'язку ( $D - 1$ ) та модуля всестороннього стиску ( $B - 2$ ) в ряді  $ZnS \rightarrow ZnSe \rightarrow ZnTe$  при  $T = 300K$ .

Результуючі значення розрахунків теплоємності при різних температурах підставляли у вираз (4):

$$c_{v,m} = 9R \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{x}{\Theta}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4)$$

і розв'язували відносно величини  $\Theta_D$ . Розраховані нами результати і літературні значення температури Дебая наведено у табл.3.

**Таблиця 3**

Температура Дебая  $\Theta$  кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS

T, K	ZnTe	ZnSe	ZnS	ZnS [10]
	Розрах.	Розрах.	Розрах.	Літ.
0	-	-	-	379,48
100	311,3	329,2	469,2	-
200	297,2	310,4	350,2	-
298	293,9	309,8	345,8	370,17
400	289,8	309,6	345,5	-
500	288,7	309,4	344,4	-
600	288,2	308,8	342,9	354,17
700	287,7	308,1	341,5	-
800	287,1	307,7	340,2	-
900	286,2	306,9	339,2	336,1
1000	286,2	306,2	338,3	-

Також, у таблиці наведено значення температури Дебая для ZnS при температурах 0 K, 298 K, 600 K та 900 K [9], із яких видно, що ці значення спадають із зростанням температури. Аналогічна залежність у наших розрахунках спостерігається для усього діапазону температур.

Значення температури Дебая  $\Theta = 309,8 K$ , розраховане нами для кристалів ZnSe, узгоджується із

значенням роботи [9]  $\Theta = 291 \pm 2 K$ , а також із значенням  $\Theta = 295 \pm 6 K$ , яке було розраховане Колінсом із вимірювань пружних констант, виконаних Лі [10].

Значення температури Дебая  $\Theta = 345,8 K$  розраховане для кристалів ZnS, екстрапольоване із значень  $C_v$ , добре узгоджується із значенням роботи [9]  $\Theta = (339 \pm 2) K$ , а також із значенням  $\Theta = (334 \pm 6) K$ , яке було розраховане із вимірювань пружних констант [10].

Із таблиці 3 видно, що температура Дебая змінюється із температурою на величину, не більшу ніж 20 %, що є прогнозовано при порівнянні теорії Дебая із експериментальними результатами. Також обґрунтованим є те, що параметр  $\Theta$  спадає із зростанням порядкового номеру елемента, оскільки границя максимальної частоти коливань залежить від енергії ґратки.

## Висновки

1. На основі кристалографічних параметрів та електронної будови ідеальних стехіометричних кристалів II-VI розроблені моделі кластерів для сфалеритних і вюрцитних фаз: структура сфалериту змодельована за допомогою насичення крайових зв'язків дводендантними лігандами із атомів карбону та гідрогену, а модель вюрциту реалізували за допомогою класичних кластерів та системи рівнянь, утворених на основі їх структури.
2. Із перших принципів та використання одноелектронних рівнянь Хартрі-Фока і Коно-Шема та з урахуванням електронної кореляції у рамках теорії методу функціоналу густини розраховані енергія  $\Delta E$ , ентальпія  $\Delta H$ , вільна енергія Гіббса  $\Delta G$ , ентропія  $\Delta S$  сфалеритних фаз ідеальних стехіометричних кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe і знайдені їх аналітичні вирази для широкого температурного інтервалу.
3. На основі обчислених коливальних спектрів із перших принципів проведено розрахунок і порівняно із експериментом ізохорні  $C_v$  та ізобарні  $C_p$  молярні теплоємності стехіометричних кристалів цинк, температурні залежності яких апроксимовані аналітичними функціями вигляду  $c = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}$ , де  $a, b, c$  – коефіцієнти, які залежать від структури та виду матеріалу. Встановлено кореляцію між значеннями коефіцієнта  $a$  і йонозаміщенням в аніонній підґратці.
4. Із температурних залежностей молярних ізохорних теплоємностей  $C_{v,m}(T)$  і теорії Дебая визначено температурні залежності температури Дебая  $\Theta_D$  для кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe. Показано, що значення  $\Theta_D$  із температурою змінюється не більше ніж на 20 % (зменшується) і спадає із зростанням порядкового номера елемента у сполуках, оскільки межа максимальної частоти коливань  $f_m$  залежить від енергії ґратки.

Робота підтримана проектом НАТО «Наука заради миру» NATO.NUKR.SFPP 984536 і виконується в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки України.

**Галушчак М.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри;  
**Паращук Т.О.** – асистент кафедри медичної інформатики, медичної та біологічної фізики;  
**Бойчук В.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної та теоретичної фізики;  
**Никуруй Л.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Compensation and deep levels in II-VI compounds / A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni [a. oth.] // Materials Science and Engineering. – 1996. – V. B42. – P. 302–305.
- [2] Nelmes R. J. Structural Studies of II–VI Semiconductors at High Pressure / R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan // J. Phys. Chem. Solids. – 1995. – V. 56, Issues 3-4. – P. 545-549.
- [3] Wei S.-H. Electronic structure of II-VI compounds and their alloys-role of cation d bands / S.-H. Wei, A. Zunger // Journal of Crystal Growth. – 1990. V. 86, №1. – P. 1-7.
- [4] Vasil'ev V. P. Correlations between the Thermodynamic Properties of II-VI and III-VI Phases / V. P. Vasil'ev // Inorganic Materials – 2007. – V. 43, №2 – P. 115-124.
- [5] Zener C. Analytic Atomic Wave Functions / C. Zener // Physical Review. – 1930. – V. 36, № 1. – P. 51-56.
- [6] Okada H. Study on the ZnSe phase diagram by differential thermal analysis / H. Okada, T. Kawanaka, S. Ohmoto // Journ. Cryst. Growth. – 1996. – V. 165, №1–2 – P. 31–36.
- [7] Guskov V. N. P–T–X Phase Equilibrium in the Zn–Te System / V. N. Guskov, J. H. Greenberg, A. S. Alikhanyan, A. M. Natarovsky, T. Feltgen, M. Fiederle, K. W. Benz // Phys. stat. sol. – 2002. – V. 229, № 1. – P. 137–140.
- [8] Barlow D. A. Predicting the temperature for the solid–solid phase transition in II–VI semiconductor alloys / D.A. Barlow // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2013. – V. 74, N 3 – P. 406-409.
- [9] Structural and Optoelectronic Properties of Unsaturated ZnO and ZnS Nanoclusters / G. Mallocci, L. Chiodo, A. Rubio // Journ. of Phys.Chem. – 2012. – V. 116. – P. 8741–8746.
- [10] First-principles calculations for electronic, optical and thermodynamic properties of ZnS / Hu Cui-E, Zeng Zhao-Yi, Cheng Yan [a. oth.] // Chinese Physics B. – 2008. – V. 17, № 10. – P. 3867-3874.

M.O. Galushchak<sup>1</sup>, T.O. Parashchuk<sup>2</sup>, L.I. Nykyruy<sup>3</sup>, V.M. Boychuk<sup>3</sup>

## Investigation of Thermodynamic Properties in ZnTe, ZnSe, ZnS Crystals using *ab initio* Calculations

<sup>1</sup>Ivano-Frankivsk national technical university of oil and gas,  
15, Karpatska str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk national medical university,  
1, Halytska str., 76018, Ukraine

<sup>3</sup>Physical-Chemical Institute,

<sup>3</sup>SHHE "Vasyl Stefanyk Precarpathian National University"  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,  
E-mail: taras-parashchuk@i.ua

Using cluster models for cubic sphalerite for stoichiometric ZnX, X = S, Se, Te crystal was spent calculation of values of thermodynamic parameters under normal conditions, and was defined the analytical expressions of temperature dependences of energy  $\Delta E$  and enthalpy  $\Delta H$ , Gibbs free energy  $\Delta G$ , entropy  $\Delta S$ . It was calculated temperature dependences of the Debye temperature  $\Theta_D$ . The correlation between thermodynamic ( $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ), heat ( $C_v$ ,  $C_p$ ,  $\Theta_D$ ) parameters of ideal crystals ZnTe, ZnSe, ZnS and their main fundamental characteristics (band gap  $E_g$ , the contribution of ionization  $\delta$ , electronegativity  $\Delta X$ , binding energy  $D$ , comprehensive compression module  $B$ ) have been find.

**Keywords:** Cluster Models, Thermodynamic Parameters, First Principle Calculations, Debye Temperature.

І.Р. Зачек<sup>1</sup>, Р.Р. Левицький<sup>2</sup>, А.С. Вдович<sup>2</sup>, М.С. Каркульовська<sup>1</sup>

## Вплив тисків різної симетрії на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоелектрика RbHSO<sub>4</sub>

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна  
<sup>2</sup>Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

В рамках модифікованої чотирьопідграткової моделі RbHSO<sub>4</sub> з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку в сегнетоелектричній фазі з деформаціями  $e_i$ ,  $e_j$  в наближенні молекулярного поля розраховано компоненти вектора поляризації та тензора статичної діелектричної проникності механічно затиснутого і вільного кристалів, їх п'єзоелектричні характеристики. Досліджено вплив гідростатичного тиску  $p_h$  і одноісних тисків  $p_i$  на фазовий перехід та фізичні характеристики кристалу. Отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, температура переходу, діелектрична проникність, п'єзомодулі, гідростатичний тиск, одноісний тиск.

Стаття постуила до редакції 09.02.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Дослідження ефектів, які виникають під дією зовнішніх тисків, є однією із актуальних задач фізики сегнетоактивних матеріалів. Вивчення поведінки сегнетоелектриків під дією зовнішніх тисків дає можливість глибше зрозуміти механізми фазових переходів (ФП) в цих матеріалах.

Узгоджений опис впливу зовнішнього гідростатичного та одноісних тисків на фазовий перехід і фізичні характеристики багатьох сегнетоактивних кристалів сім'ї KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> проведено в роботах [1-3], квазіодновимірного кристалу CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - в роботі [4], а моноклінного RbD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - в [5].

На сьогоднішній день запропонована як феноменологічна теорія [6], так і статистичні [7-9] моделі фазового переходу в кристалах RbHSO<sub>4</sub> (RHS), аналогічні моделі Міцці, яка побудована для

сегнетової солі, які в наближенні молекулярного поля добре описують діелектричні характеристики [10-12].

В даній роботі на основі запропонованої моделі деформованого кристала RHS вивчається вплив гідростатичного та одноісних тисків на температуру фазового переходу, термодинамічні та статичні діелектричні характеристики кристалу RHS.

### I. 4-підграткова модель: гамільтоніан

Запишемо у псевдоспіновому представленні гамільтоніан моделі, який є узагальненням запропонованого в роботах [13, 14] гамільтоніану на предмет врахування п'єзоелектричного зв'язку і затравної частини, яка відповідає гратці, а також узагальненням гамільтоніану роботи [9] на "три-вимірну" модель:

$$H = NU_{seed} - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{f=1}^4 J_{ff}(qq') \frac{S_{qf}}{2} \frac{S_{q'f'}}{2} - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{f \neq f'} K_{ff'}(qq') \frac{S_{qf}}{2} \frac{S_{q'f'}}{2} -$$

$$\begin{aligned}
 & -\Delta \sum_q \left( -\frac{s_{q1}}{2} - \frac{s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3}}{2} + \frac{s_{q4}}{2} \right) - m_1 E_1 \sum_q \left( \frac{s_{q1}}{2} - \frac{s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3}}{2} - \frac{s_{q4}}{2} \right) - \\
 & - m_2 E_2 \sum_q \left( -\frac{s_{q1}}{2} + \frac{s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3}}{2} - \frac{s_{q4}}{2} \right) - m_3 E_3 \sum_q \left( \frac{s_{q1}}{2} + \frac{s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3}}{2} + \frac{s_{q4}}{2} \right)
 \end{aligned} \quad (1.1)$$

де  $N$  – кількість примітивних комірок. У (1.1)  $J_{ff'}(qq')$  і  $K_{ff'}(qq')$  – потенціали взаємодії в однакових і різних ланцюжках, відповідно;  $\Delta$  – параметр асиметрії потенціалу, в якому рухається псевдоспін;  $m_i$  – ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдоспін;  $s_{qf}$  – z-компонента оператора псевдоспіна, який знаходиться в  $q$ -ій

комірці на  $f$ -ому зв'язку ( $f=1, 2, 3, 4$ );  $U_{1seed}$  – затравна енергія, яка включає в себе пружну, п'єзоелектричну і діелектричну частини, що виражаються через електричні поля  $E_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) та деформації  $e_i$  та  $e_j$  ( $j=i+3$ );  $c_{jj}^{E0}(T)$ ,  $e_{ij}^0$ ,  $c_{ii}^{e0}$  – т.зв. затравні пружні сталі коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості:

$$U_{seed} = u \left( \frac{1}{2} \sum_{i,i'=1}^3 c_{ii'}^{E0}(T) e_i e_{i'} + \frac{1}{2} \sum_{j=4}^6 c_{jj}^{E0}(T) e_j^2 - \sum_{i=1}^3 e_{3i}^0 e_i E_3 - e_{35}^0 e_5 E_3 - \frac{1}{2} c_{11}^{e0} E_1^2 - \frac{1}{2} c_{22}^{e0} E_2^2 - \frac{1}{2} c_{33}^{e0} E_3^2 \right), \quad (1.2)$$

де  $u$  – об'єм примітивної комірки.

Здійснимо тогочасне перетворення

$$s_{qf} = h_f + (s_{qf} - h_f), \quad (f=1,2,3,4), \quad (1.3)$$

і знехтуємо квадратичними флуктуаціями. Розкладемо фур'є-образи констант взаємодій при  $q=0$   $J = \sum_q J_{ff'}(qq')$ ,  $K_{ff'} = \sum_q K_{ff'}(qq')$  та  $\Delta$  у ряд

за деформаціями  $e_i, e_j$ , обмежуючись лінійними членами розкладу:

$$J = J^0 + \frac{\partial J}{\partial e_i} e_i = J^0 + \sum_{i=1}^3 y_{1i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{1j} e_j,$$

$$K_{12} = K_{12}^0 + \sum_{i=1}^3 y_{2i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{2j} e_j,$$

$$K_{13} = K_{13}^0 + \sum_{i=1}^3 y_{3i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{3j} e_j,$$

$$K_{14} = K_{14}^0 + \sum_{i=1}^3 y_{4i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{4j} e_j,$$

$$\Delta = \Delta^0 + \sum_{i=1}^3 y_{5i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{5j} e_j. \quad (1.4)$$

В результаті, в наближенні молекулярного поля вихідний гамільтоніан (2.1) має вигляд:

$$H = NH^{(0)} + H_s, \quad (1.5)$$

де

$$\begin{aligned}
 H^{(0)} = & u U_{seed} + \frac{1}{8} J^0 (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + h_4^2) + \frac{1}{4} K_{12}^0 (h_1 h_2 + h_3 h_4) + \\
 & + \frac{1}{4} K_{13}^0 (h_1 h_3 + h_2 h_4) + \frac{1}{4} K_{14}^0 (h_1 h_4 + h_2 h_3) + \frac{1}{8} \left( \sum_{i=1}^3 y_{1i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{1j} e_j \right) (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + h_4^2) + \\
 & + \frac{1}{4} \left( \sum_{i=1}^3 y_{2i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{2j} e_j \right) (h_1 h_2 + h_3 h_4) + \frac{1}{4} \left( \sum_{i=1}^3 y_{3i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{3j} e_j \right) (h_1 h_3 + h_2 h_4) + \\
 & + \frac{1}{4} \left( \sum_{i=1}^3 y_{4i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{4j} e_j \right) (h_1 h_4 + h_2 h_3),
 \end{aligned}$$

$$H_s = -\sum_q \left( H_1 \frac{s_{q1}}{2} + H_2 \frac{s_{q2}}{2} + H_3 \frac{s_{q3}}{2} + H_4 \frac{s_{q4}}{2} \right) \quad (1.7)$$

Звідси отримуємо середні значення псевдоспінів в такому вигляді:

$$h_f = th \frac{b}{2} H_f \quad (1.8)$$

Перейдемо тепер до нових змінних

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{4} \left( -\operatorname{th} \frac{b}{2} H_1 - \operatorname{th} \frac{b}{2} H_2 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_3 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_4 \right) \\ x_2 &= \frac{1}{4} \left( -\operatorname{th} \frac{b}{2} H_1 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_2 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_3 - \operatorname{th} \frac{b}{2} H_4 \right) \\ x_3 &= \frac{1}{4} \left( \operatorname{th} \frac{b}{2} H_1 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_2 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_3 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_4 \right) \\ z &= \frac{1}{4} \left( \operatorname{th} \frac{b}{2} H_1 - \operatorname{th} \frac{b}{2} H_2 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_3 - \operatorname{th} \frac{b}{2} H_4 \right) \end{aligned}$$

де самоузгоджені поля  $H_f$  даються виразами:

$$\begin{aligned} H_1 &= (-g_1 - g_2 + g_3 + d), & H_2 &= (-g_1 + g_2 + g_3 - d), \\ H_3 &= (g_1 + g_2 + g_3 + d), & H_4 &= (g_1 - g_2 + g_3 - d), \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$g_1 = \left( \frac{J_1}{2} x_1 + m_1 E_1 \right), \quad g_2 = \left( \frac{J_2}{2} x_2 + m_2 E_2 \right),$$

$$g_3 = \left( \frac{J_3}{2} x_3 + m_3 E_3 \right), \quad d = \left( \frac{J_4}{2} z + \Delta \right).$$

Враховуючи розклади (1.4), отримуємо:

$$\begin{aligned} J_{1,2} &= J_{1,2}^0 + \sum_{i=1}^3 \bar{y}_{1,2i} e_i + \sum_{j=4}^6 \bar{y}_{1,2j} e_j, \\ J_{3,4} &= J_{3,4}^0 + \sum_{i=1}^3 \bar{y}_{3,4i} e_i + \sum_{j=4}^6 \bar{y}_{3,4j} e_j, \\ \Delta &= \Delta^0 + \sum_{i=1}^3 y_{5i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{5j} e_j, \end{aligned} \quad (1.10)$$

$$\text{де } J_{1,2}^0 = \mathbf{m} J^0 - K_{12}^0 \pm K_{13}^0 + K_{14}^0,$$

$$J_{3,4}^0 = J^0 \pm K_{12}^0 + K_{13}^0 \pm K_{14}^0,$$

$$\bar{y}_{1,2i,j} = \mathbf{m} y_{1i,j} - y_{2i,j} \pm y_{3i,j} + y_{4i,j},$$

$$\bar{y}_{3,4i,j} = y_{1i,j} \pm y_{2i,j} + y_{3i,j} \pm y_{4i,j},$$

$$\bar{y}_{45} = y_{15} - y_{25} + y_{35} - y_{45}.$$

$$g = \frac{G}{N} = u U_{seed} + u p \sum_{i=1}^3 e_i - 4 \frac{1}{b} \ln 2 - \frac{1}{b} \sum_{f=1}^4 \operatorname{Incosh} \frac{b}{2} H_f + \frac{1}{2} J_1 x_1^2 + \frac{1}{2} J_2 x_2^2 + \frac{1}{2} J_3 x_3^2 + \frac{1}{2} J_4 z^2 \quad (2.1)$$

З умов термодинамічної рівноваги отримуємо, що

$$-p = c_{1i}^{E0} (T) e_1 + c_{i2}^{E0} (T) e_2 + c_{i3}^{E0} (T) e_3 - e_{3i}^0 E_3 - \frac{\bar{y}_{1i}}{2u} x_1^2 - \frac{\bar{y}_{2i}}{2u} x_2^2 - \frac{\bar{y}_{3i}}{2u} x_3^2 - \frac{\bar{y}_{4i}}{2u} z^2 - \frac{2y_{5i}}{u} z,$$

$$P_1 = c_{11}^{e0} E_1 + \frac{2m_1}{u} x_1, \quad P_2 = c_{22}^{e0} E_2 + \frac{2m_2}{u} x_2, \quad (2.2)$$

$$P_3 = e_{31}^0 e_1 + e_{32}^0 e_2 + e_{33}^0 e_3 + e_{35}^0 e_5 + c_{33}^{e0} E_3 + \frac{2m_3}{u} x_3$$

Компоненти статичної ізотермічної діелектричної сприйнятливості RHS для механічно затиснутого кристалу мають такий вигляд:

$$c_{ii}^{Te} (0) = \lim_{E_i \rightarrow 0} \left( \frac{\partial P_i}{\partial E_i} \right)_{e_j} = c_{ii}^{e0} + \frac{m_i^2}{u} b F_{1is} (0) \quad (2.3)$$

Параметри  $x_1$ ,  $x_2$  і  $x_3$  описують дипольне впорядкування псевдоспінів вздовж  $a$ ,  $b$  і  $c$ -осей, відповідно, а параметр  $z$  відповідальний за впорядкування псевдоспінів у параелектричній фазі.

У параелектричній фазі при відсутності зовнішніх електричних полів та механічних напруг середні значення псевдоспінів  $h_1 = -h_2 = h_3 = -h_4 = h$  і  $x_{1p} = x_{2p} = x_{3p} = 0$ , а

$$z_p = \operatorname{th} \frac{b}{2} \left( \frac{J_4}{2} z_p + \Delta \right), \quad (1.11)$$

У сегнетоелектричній фазі при нульових полях  $E_i = 0$  та напругах  $s_j = 0$   $h_1 = h_3 = h_{13}$ ,  $h_2 = h_4 = h_{24}$ . В результаті  $x_{1s} = 0$ ,  $x_{2s} = 0$  і

$$\begin{aligned} x_{3s} &= \frac{1}{2} \left[ \operatorname{th} \frac{b}{2} \left( \frac{J_3}{2} x_{1s} + \frac{J_4}{2} z_s + \Delta \right) + \operatorname{th} \frac{b}{2} \left( \frac{J_3}{2} x_{1s} - \frac{J_4}{2} z_s - \Delta \right) \right], \\ z_s &= \frac{1}{2} \left[ \operatorname{th} \frac{b}{2} \left( \frac{J_3}{2} x_{1s} + \frac{J_4}{2} z_s + \Delta \right) - \operatorname{th} \frac{b}{2} \left( \frac{J_3}{2} x_{1s} - \frac{J_4}{2} z_s - \Delta \right) \right]. \end{aligned}$$

## II. Термодинамічні характеристики RHS

Для отримання діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик RHS використаємо електричний термодинамічний потенціал у розрахунку на одну комірку, отриманий у наближенні молекулярного поля:

Тут використані такі позначення:

$$\begin{aligned} F_{11} (0) &= \frac{r_{31} - (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_2}{4}}{1 - r_{31} \left( \frac{bJ_1}{4} + \frac{bJ_2}{4} \right) + (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_1}{4} \frac{bJ_2}{4}}, \\ F_{12} (0) &= \frac{r_{31} - (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_1}{4}}{1 - r_{31} \left( \frac{bJ_1}{4} + \frac{bJ_2}{4} \right) + (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_1}{4} \frac{bJ_2}{4}}, \end{aligned}$$

$$F_{13}(0) = \frac{r_{31} - (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_4}{4}}{1 - r_{31} \left( \frac{bJ_3}{4} + \frac{bJ_4}{4} \right) + (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_3}{4} \frac{bJ_4}{4}},$$

а  $r_{31} = 1 - x_3^2 - z_s^2$ ,  $r_{32} = 2x_3z_s$ .

На основі співвідношень (2.2) отримуємо вирази для ізотермічних коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{ij}$  RHS:

$$e_{3i}^T = e_{3i}^0 + \frac{m_3}{v} \frac{b}{2} [\bar{y}_{3i} x_3 F_{13}(0) - (\bar{y}_{4i} z + 2y_{5i}) \bar{F}_{13}(0)],$$

$$e_{35}^T = e_{35}^0 + \frac{m_3}{v} \frac{b}{2} [\bar{y}_{35} x_3 F_{13s}(0) - (\bar{y}_{45} z + 2y_{55}) \bar{F}_{13}(0)],$$

де

$$\bar{F}_{13s}(0) = \frac{r_{32}}{1 - r_{31} \left( \frac{bJ_3}{4} + \frac{bJ_4}{4} \right) + (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_3}{4} \frac{bJ_4}{4}}.$$

### III. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними

Для числового розрахунку залежностей від температури і тисків діелектричних, п'єзоелектричних, пружних і теплових характеристик RHS, які розраховані вище теоретично, необхідні значення наступних параметрів: потенціалів взаємодії  $J^0$ ,  $K_{12}^0$ ,  $K_{13}^0$ ,  $K_{14}^0$  і, відповідно,  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$ ; величини  $\Delta$ ; деформаційних потенціалів  $y_{ij}$ ; ефективних дипольних моментів  $m_i$ ; "затравних" діелектричних сприйнятливостей  $C_{ii}^{e0}$ , коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{ij}^0$ , пружних сталей  $C_{ii'}^{E0}$  і  $C_{jj}^{E0}$ .

Для вибору оптимальних параметрів теорії

необхідно використовувати залежність температури переходу  $T_c$  від величини гідростатичного тиску. На жаль, різні автори наводять різні значення для  $T_c$  від 258 К до 265.1 К. Надалі ми будемо "прив'язуватись" до  $T_c(0) = 265$  К [15].

Для визначення перерахованих нижче мікропараметрів використаємо температурні залежності фізичних характеристик RHS, які отримані експериментально, а саме  $P_s(T)$  [10],  $e_{11}^S(0)$ ,  $e_{22}^S(0)$  [16],  $e_{33}^S(0)$  [17], а також залежності значень  $T_c(p)$  [18] від величини гідростатичного тиску.

Об'єм примітивної комірки RHS  $u = 0,842 \cdot 10^{-21}$  см<sup>3</sup>.

Отриманий таким чином набір оптимальних параметрів наведено в табл. 1.

"Затравні"  $e_{31}^0 = e_{32}^0 = e_{33}^0 = e_{35}^0 = -1 \cdot 10^4 \frac{esu}{cm^2}$ ,

$$c_{11}^{E0} = 32,0 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2}, \quad c_{12}^{E0} = 17,0 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{13}^{E0} = 8,7 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2}, \quad c_{22}^{E0} = 38 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{23}^{E0} = 6,5 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2}, \quad c_{33}^{E0} = 37,4 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{44}^{E0} = 4,9 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2}, \quad c_{55}^{E0} = 5,3 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{66}^{E0} = 12,8 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2}.$$

Тепер зупинимось на отриманих результатах. Проаналізуємо вплив гідростатичного  $p_h = -s_1 = -s_2 = -s_3$ , одновісних  $p_1 = -s_1$ ,  $p_2 = -s_2$  і  $p_3 = -s_3$  тисків на термодинамічні характеристики RHS. Відзначимо, що нам невідомі експериментальні дані залежностей термодинамічних

Таблиця 1

Набір оптимальних параметрів теорії для кристалу RHS

$J^0/k_B$	$K_{12}^0/k_B$	$K_{13}^0/k_B$	$K_{14}^0/k_B$	$\Delta/k_B$	$m_1, 10^{-18}$	$m_2, 10^{-18}$	$m_3, 10^{-18}$	$C_{11}^{e0}$	$C_{22}^{e0}$	$C_{33}^{e0}$
К	К	К	К	К	esu · cm	esu · cm	esu · cm			
394	190	372	433.7	244	3.18	3.65	0.81	0.02	0.02	0.159

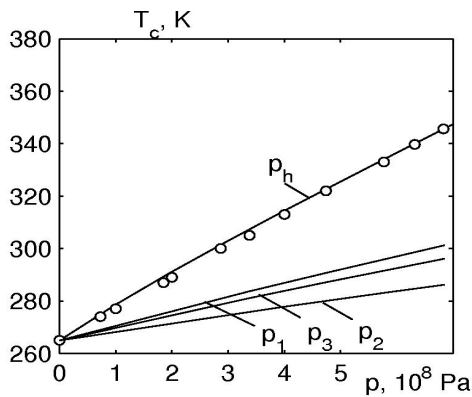
$\bar{Y}_{11}/k_B$	$\bar{Y}_{12}/k_B$	$\bar{Y}_{13}/k_B$	$\bar{Y}_{14}/k_B$	$\bar{Y}_{15}/k_B$	$\bar{Y}_{16}/k_B$	$\bar{Y}_{21}/k_B$	$\bar{Y}_{22}/k_B$	$\bar{Y}_{23}/k_B$	$\bar{Y}_{24}/k_B$	$\bar{Y}_{25}/k_B$	$\bar{Y}_{26}/k_B$
900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900

$\bar{Y}_{31}/k_B$	$\bar{Y}_{32}/k_B$	$\bar{Y}_{33}/k_B$	$\bar{Y}_{35}/k_B$	$\bar{Y}_{41}/k_B$	$\bar{Y}_{42}/k_B$	$\bar{Y}_{43}/k_B$	$\bar{Y}_{45}/k_B$	$\bar{Y}_{51}/k_B$	$\bar{Y}_{52}/k_B$	$\bar{Y}_{53}/k_B$	$\bar{Y}_{55}/k_B$
-4950	-4500	-4500	-4500	1080	900	900	900	200	200	200	200

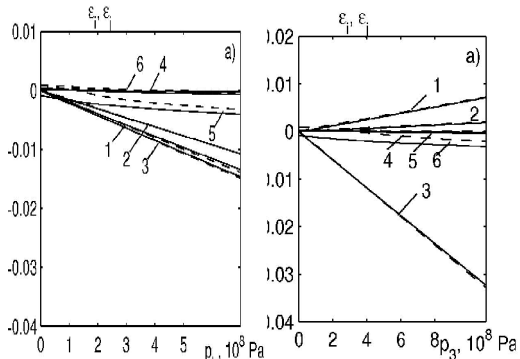
характеристик цих кристалів від тисків  $p_i$ . Тому будемо вважати виконані в даній роботі розрахунки оціночними і після проведення експериментальних вимірювань баричних залежностей термодинамічних характеристик буде проведено уточнення параметрів теорії з метою опису отриманих в майбутньому експериментальних даних.

На рис. 1 наведено залежність температури фазового переходу для кристалу RHS від гідростатичного тиску  $p_h$  і від одновісних тисків  $p_i$ .

Розраховані на основі запропонованих параметрів теорії  $T_c(p)$  добре кількісно описують експериментальні дані роботи [18]. Температура фазового переходу в кристалі RHS збільшується з тиском  $p_h$  зі швидкістю  $\frac{dT_c}{dp} = 120 \text{ К/ГПа}$  [18]; у випадку тиску  $p_1 - 12 \text{ К/ГПа}$ ; у випадку  $p_2 -$



**Рис. 1.** Залежність температури переходу  $T_c$  кристала RHS з сегнетофазу в парафазу від гідростатичного тиску  $p_h$ ,  $\bullet$  [18] і одновісних тисків  $p_1, p_2, p_3$ .



**Рис. 2.** Залежність від гідростатичного тиску  $p_h$  і тиску  $p_3$  деформацій  $e_1 - 1; e_2 - 2; e_3 - 3; e_4 - 4; e_5 - 5; e_6 - 6$  при  $T=255\text{K}$  (суцільні криві) і  $T=275\text{K}$  (штрихові криві).

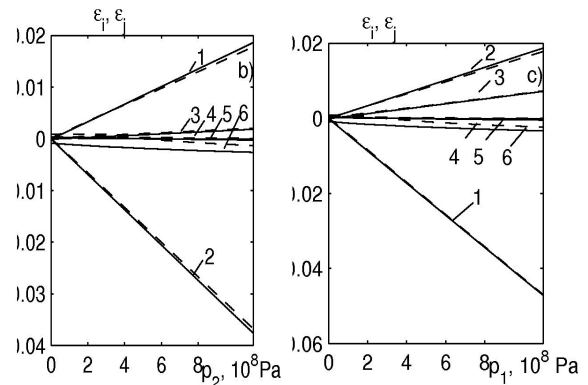
$5,5 \text{ К/ГПа}$ ; у випадку  $p_3 - 3,6 \text{ К/ГПа}$ . Розраховані для RHS  $T_c(p)$  для тисків  $p_i$  є набагато меншими, ніж у випадку прикладання гідростатичного тиску.

Відзначимо, що для  $\text{K}(\text{H}_{0,16}\text{D}_{0,84}\text{PO}_4)$  величина  $\frac{dT_c}{dp} = -30 \text{ К/ГПа}$  у випадку гідростатичного тиску, а

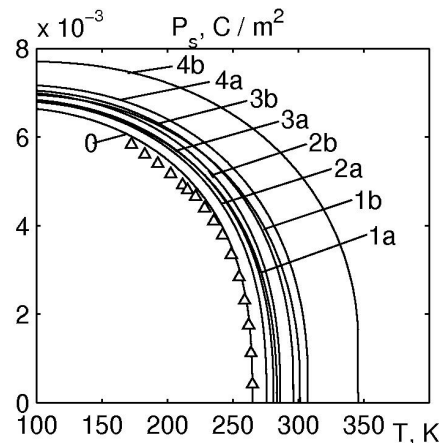
для одновісного тиску  $p = -s_3 \frac{dT_c}{dp} = -125 \text{ К/ГПа}$

[3]. А у кристалі сегнетової солі швидкість зміни температур  $T_{c1}, T_{c2}$  з гідростатичним тиском значно більша, ніж при одновісному тиску [1].

На рис. 2, 3 наведені залежності деформацій  $e_i$  і  $e_j$  при  $T = 255 \text{ К}$  та  $T = 275 \text{ К}$  від гідростатичного  $p_h$  і одновісних  $p_3$  тисків, які призводять до



**Рис. 3.** Залежність від тиску  $p_2$  і тиску  $p_1$  деформацій  $e_1 - 1; e_2 - 2; e_3 - 3; e_4 - 4; e_5 - 5; e_6 - 6$  при  $T=255\text{K}$  (суцільні криві) і  $T=275\text{K}$  (штрихові криві). тисків  $p_1, p_2, p_3$ .

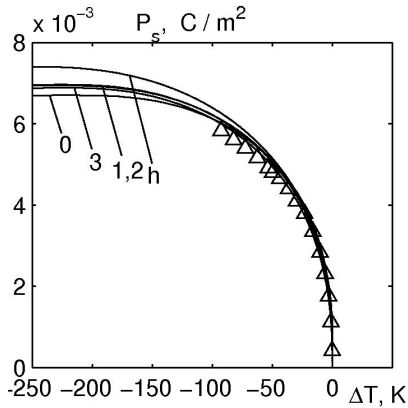


**Рис. 4.** Температурні залежності спонтанної поляризації кристала RHS при відсутності тиску -  $0, \Delta$  [10]; при різних тисках величиною  $0,336 \text{ ГПа}$  - а) та  $0,479 \text{ ГПа}$  - б):  $p_1 - 1, p_2 - 2, p_3 - 3$  і  $p_h - 4$ .

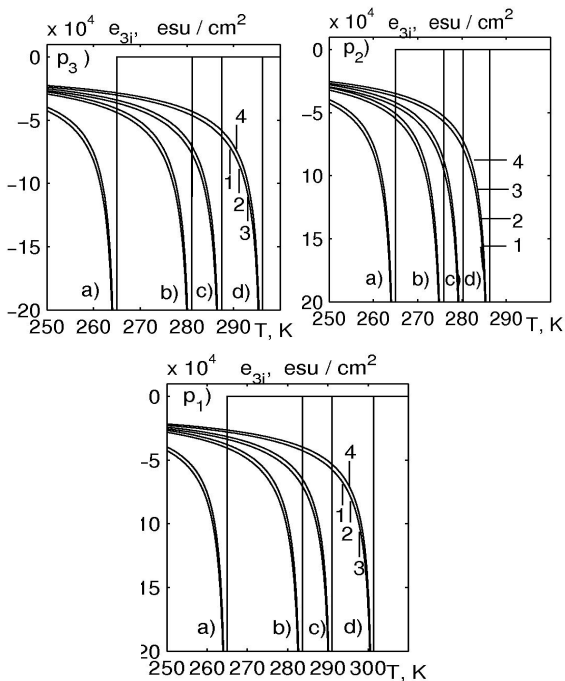


незначної зміни деформацій  $e_j$ .

При прикладанні до кристалу гідростатичного тиску деформації  $e_i$  є від'ємними і зростають за абсолютним значенням. У випадку одновісного тиску  $p_3$  деформація  $e_3$  є від'ємною, а деформації  $e_1$  і  $e_2$  – додатніми. При прикладанні до кристалу тиску  $p_2$  деформація  $e_2$  є від'ємною і зростає за абсолютним значенням, а деформації  $e_1$  і  $e_3$  –



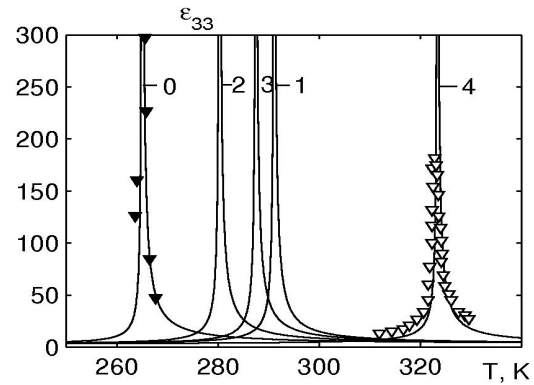
**Рис. 5.** Залежності спонтанної поляризації кристала RHS від  $\Delta T = T - T_c$  при відсутності тиску – 0,  $\Delta$  [10]; при різних тисках величиною 0.336 ГПа:  $p_1$  – 1,  $p_2$  – 2,  $p_3$  – 3 і  $p_h$  – 4.



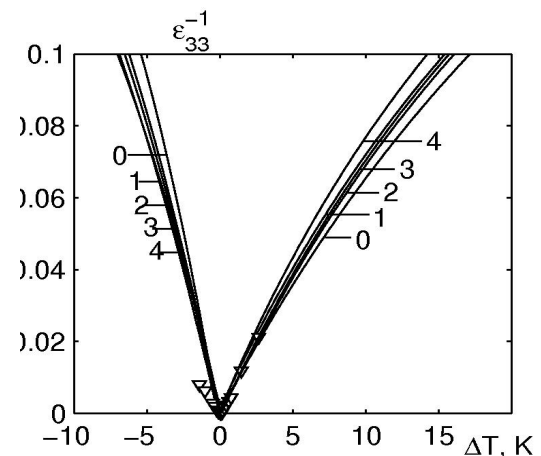
**Рис. 6.** Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{31}$ –1,  $e_{32}$ –2,  $e_{33}$ –3,  $e_{35}$ –4 кристала RHS при одновісних тисках  $p_i$ , ГПа: 0 – а), 0.336 – б); 0.479 – в); 0.685 – д).

додатніми. У випадку одновісного тиску  $p_1$  деформація  $e_1$  є від'ємною, а деформації  $e_2$  і  $e_3$  – додатніми.

На рис. 4 зображені температурні залежності спонтанної поляризації  $P_s$  кристала RHS при відсутності тиску, при різних значеннях гідростатичного і одновісних тисків, а на рис. 5 – для порівняння залежності спонтанної поляризації від  $\Delta T = T - T_c$  при відсутності тиску і при значенні 0,3 ГПа гідростатичного та одновісних тисків. Збільшення  $p_h$  та  $p_i$  призводить до збільшення величини  $P_s$  у всьому температурному діапазоні, причому у випадку прикладання  $p_h$  цей ефект



**Рис. 7.** Температурні залежності діелектричної проникності  $\epsilon_{33}$  кристала RHS при відсутності тиску – 0,  $\nabla$  [17]; при різних тисках величиною 0.336 ГПа:  $p_1$  – 1,  $p_2$  – 2,  $p_3$  – 3 і  $p_h$  – 4,  $\nabla$  [18].



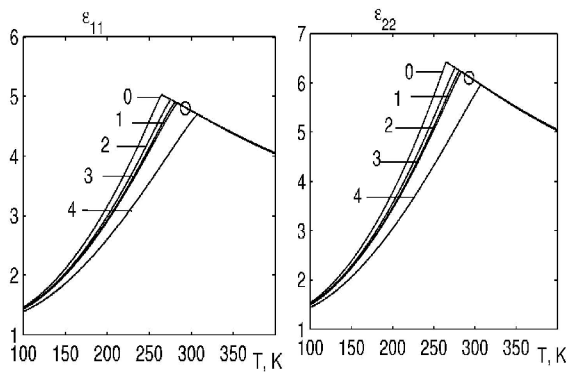
**Рис. 8.** Залежності оберненої діелектричної проникності  $\epsilon_{33}$  кристала RHS від  $\Delta T = T - T_c$  при відсутності тиску – 0; при різних тисках величиною 0.336 ГПа:  $p_1$  – 1,  $p_2$  – 2,  $p_3$  – 3 і  $p_h$  – 4,  $\nabla$  [18].

значно суттєвіший. Зростання  $p_h$  та  $p_i$  веде до зміни характеру фазового переходу. Якщо при відсутності тиску кристала RHS властивий перехід другого роду, то наявності  $p_h$  та  $p_i$  перехід стає переходом першого роду, а при їх рості першорідність посилюється.

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричних напруг  $e_{3i}$  і  $e_{35}$  кристала RHS при  $p = 0$  і різних значеннях одновісних тисків  $p_i$  наведені на рис. 6.

Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала RHS при тисках  $p_1, p_2, p_3$  і  $p_h$  величиною 0,336 ГПа наведені на рис. 7, а на 8 – залежності оберненої діелектричної проникності  $\epsilon_{33}^{-1}$  від  $\Delta T = T - T_c$  при відсутності тиску та при прикладанні гідростатичного тиску  $p_h$  і одновісних тисків  $p_i$ . При збільшенні тисків в сегнетоелектричній фазі діелектричні проникності  $\epsilon_{33}$  збільшуються, а в парафазі - зменшуються, причому вплив гідростатичного тиску  $p_h$  сильніший, ніж тисків  $p_i$ .

На рис. 9 зображені температурні залежності  $\epsilon_{11}(0, T, p)$  та  $\epsilon_{22}(0, T, p)$  кристала RHS при тисках  $p_1, p_2, p_3$  і  $p_h$  величиною 0,336 ГПа. Збільшення



**Рис. 9.** Температурні залежності діелектричних проникностей  $\epsilon_{11}$  і  $\epsilon_{22}$  кристала RHS при відсутності тиску – 0,  $\bullet$  [16]; при різних тисках величиною 0,336 ГПа:  $p_1$  – 1,  $p_2$  – 2,  $p_3$  – 3 і  $p_h$  – 4.

тисків призводить до зменшення значень  $\epsilon_{22}(0, T, p)$  та  $\epsilon_{22}(0, T, p)$ .

## Висновки

В даній роботі в рамках модифікованої чотирипідграткової моделі  $\text{RbHSO}_4$  з врахування в сегнетоелектричній фазі п'єзоелектричного зв'язку з деформаціями  $e_i, e_j$  в наближенні молекулярного поля розраховано поляризацію, компоненти статичної діелектричної проникності механічно затиснутого і вільного кристалів, п'єзоелектричні характеристики. Досліджено вплив гідростатичного тиску  $p_h$  та одновісних тисків  $p_i$  на фазовий перехід та ці фізичні характеристики кристала.

Встановлено, що при прикладанні тиску  $p_h$  та одновісних тисків  $p_i$  змінюються деформації  $e_i, e_j$ , що призводить до зростання температури переходу і всіх інших характеристик кристала RHS, причому вплив тиску  $p_h$  значно помітніший. Виявлено, що при збільшенні  $p_h$  та  $p_i$  змінюється характер фазового переходу. Якщо при відсутності тиску кристала RHS властивий перехід другого роду, то наявності  $p_h$  та  $p_i$  перехід стає переходом першого роду, а при їх рості першорідність посилюється. Показано, що при належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних кристала RHS.

**Зачек І.Р.** - доктор фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики Національного університету "Львівська політехніка";

**Левицький Р.Р.** - доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник інституту фізики конденсованих систем НАН України;

**Вдович А.С.** - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник інституту фізики конденсованих систем НАН України.

**Каркульовська М.С.** - кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізики Національного університету "Львівська політехніка.

- [1] І.В. Стасюк, Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, О.Г. Сливка, О.Г. Величко, Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках (Ужгород, Гражда, 2009).
- [2] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович, І.В. Стасюк, ЖФД 17(4), 4703 (2013).
- [3] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, A.P. Moina, A.S. Duda, M.O. Romanyuk, V.J. Stadnyk, Y.V. Shcherbina, J. Phys. Stud. 3(4), 502 (1999).
- [4] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович, ЖФД 16(4), 4702 (2012).
- [5] I. Zachek, R. Levitskii, A. Vdovych, Ferroelectrics 444, 67 (2013).
- [6] E. Nakamura, H. Kajikawa J. Phys. Soc. Jap. 44, 519 (1978).

- [7] Д.Х. Блат, В.И. Зиненко, ФТТ 18, 3599 (1976).
- [8] Р.Р. Левицький, И.Р. Зачек, В.И. Вараницкий, ФТТ 22, 2750 (1980).
- [9] W. Paprotny, J. Grigas, R.R. Levitsky, I.V. Kutny, V.S. Krasikov, *Ferroelectrics* 61, 19 (1984).
- [10] Н. Kajikawa, Т. Ozaki, Е. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jap.* 43, 937 (1977).
- [11] Е. Nakamura, Н. Kajikawa, Т. Ozaki, *J. Phys. Soc. Jap.* 42, 1427 (1977).
- [12] Н. Флеров, И.М. Искорнев, ФТТ 18, 3666 (1976).
- [13] I. Stasyuk, O. Velychko, *Ferroelectrics*, 316, 51 (2005).
- [14] Р.Р. Левицький, И.Р. Зачек, А.С. Вдович, ЖФД 16(1.2), 1704 (2012).
- [15] Й. Григас, И.Р. Зачек, В.С. Красиков, И.В. Кутный, Р.Р. Левицкий, В. Папротный, *Литов. физич. сбор.* 24, 33 (1984).
- [16] М.П. Зайцева, Л.А. Шабанова, Л.И. Жеребцова, ФТТ 21, 2308 (1979).
- [17] R. Pepinsky, K. Vedam, *Phys. Rev.* 117, 1502 (1960).
- [18] K. Gesi, K. Ozawa, *J. Phys. Soc. Jap.* 38, 457 (1975).

I.R. Zachek<sup>1</sup>, R.R. Levitsky<sup>2</sup>, A.S. Vdovych<sup>2</sup>, M.C. Karkuljevska<sup>1</sup>

## **Influence of External Pressures of Different Symmetry on the Phase Transitions and Thermodynamic of the RbHSO<sub>4</sub> Ferroelectrics**

<sup>1</sup>*Lviv Polytechnic National University 12 Bandery Street, 79013, Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
1 Svientsitskii Street, 79011, Lviv, Ukraine*

We use the four-sublattice model of the RbHSO<sub>4</sub> crystal modified by taking into account the piezoelectric coupling to the strains  $e_i$ ,  $e_j$ . Within the mean field approximation we calculate the components of the polarization vector and static dielectric permittivity tensor of mechanically clamped and free crystals, as well as their piezoelectric characteristics. We study the influence of hydrostatic pressure  $p_h$  and uniaxial stresses  $p_i$  on the phase transition and physical characteristics of the crystal. A good quantitative description of the experimental data is obtained.

**Keywords:** ferroelectrics, transition temperature, dielectric permittivity, piezomodule, hydrostatic pressure, uniaxial stress.

Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, О.Б. Костюк, Р.О. Дзумедзей

## Квантово-розмірні ефекти в тонких напівпровідникових плівках на основі пльомбум телуриду

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018,  
Україна, e-mail: [fcss@nu.if.ua](mailto:fcss@nu.if.ua)

На основі моделі квантової прямокутної ями з плоским дном та нескінченно високими стінками отримано співвідношення та розраховано значення для енергії Фермі та кінетичних коефіцієнтів (коефіцієнта Зеєбека  $S$  та термоелектричної потужності  $S^2\sigma$ ) для  $n$ -PbTe, використовуючи кінетичне рівняння Больцмана. Окремо розглянуто випадки сильно виродженого та виродженого електронного газу в плівках пльомбум телуриду  $n$ -типу провідності.

Теоретично показано осцилюючий характер термоелектричних залежностей параметрів наноструктур на основі  $n$ -PbTe для випадку виродженого і сильно виродженого електронного газу.

**Ключові слова:** квантово-розмірні ефекти, тонкі плівки, пльомбум телурид, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 15.10.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Останнім часом інтерес до вивчення квантування руху квазічастинок в плівках посилюється у зв'язку з широким використанням тонких напівпровідникових плівок в мікроелектроніці [1-4].

Пльомбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-850) К. Інтерес до його дослідження не зменшується впродовж багатьох років завдяки унікальності фізико-хімічних властивостей.

У металах довжина хвилі електрона порядку періоду ґратки  $a$ . Тому в реальних металевих плівках, що містять багато атомних шарів, квантово-розмірні ефекти проявляються слабо і носять характер поправок до властивостей масивних зразків. Інша ситуація має місце в напівпровідникових і напівметалевих плівках [5], так як довжина дебройлівської хвилі носіїв струму в напівпровідниках і напівметалах може на декілька порядків перевищувати міжатомні відстані. Довжина хвилі де Бройля в цьому випадку залежить від ефективної маси носіїв  $m$ , їх концентрації  $n$  і температури  $T$ . Тому в певних умовах розмірне квантування в напівпровідникових і напівметалевих плівках стає істотним вже для товщин  $\sim 10^{-5}$  см і призводить до якісно нових ефектів, які не спостерігаються в масивних зразках.

### I. Теоретична модель

Розглянемо тонку плівку з параболічним законом дисперсії. Якщо направити вісь  $z$  по нормалі до плівки, то електрони провідності будуть здійснювати вільні рухи вздовж осей  $x$  та  $y$  (в площині плівки), а рух вздовж осі  $z$  буде обмежуватись поверхнею плівки. В якості моделі потенціалу плівки  $U(z)$ , як зазвичай, приймемо прямокутну яму з плоским дном і нескінченно високими стінками. Одноелектронні нормовані хвильові функції та енергетичний спектр носіїв струму для заданого розподілу потенціалу мають вигляд

$$\psi_{n,k_x,k_y}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L_1 L_2 d}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{p}{d}nz\right) \exp[i(k_x x + k_y y)], \quad (1.1)$$

$$e(n, k_x, k_y) = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{p}{d}\right)^2 n^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} (k_x^2 + k_y^2), \quad (1.2)$$

де  $m_{z,\perp}$  - ефективні маси носіїв струму,  $L_1$  і  $L_2$  - відповідні розміри основної області плівки в площині  $(xy)$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  - розмірне квантове число. Видно, що стани електрона провідності визначаються трьома квантовими числами  $(n, k_x, k_y)$ , одне з яких  $n$  приймає дискретні додатні значення.

Розглянемо плівку з одним типом носіїв струму (нехай електрони) і уявимо що їх концентрація  $n_{el}$

задана.

Аналітично можна визначити значення товщин  $d_{n_0}$ , при яких рівень Фермі співпадає з дном підзони з номером  $n_0$ , а також порівняти  $E_F(d_{n_0})$  із значенням рівня Фермі для масивного зразка  $E_F(\infty)$ .

$$E_F(d_{n_0}) = E_F(\infty) \left[ \frac{3}{2} - \frac{(n_0+1)(2n_0+1)}{4n_0^2} \right]^{-2/3} \quad (1.3)$$

$n_0 = 2, 3, 4, \mathbf{K}$

$$E_F(\infty) = \frac{\hbar^2}{2m_n} (3p^2 n_{el})^{2/3}, \quad (1.4)$$

$n_{el}$  – концентрація носіїв, а  $m_n = (m_{\perp} m_z)^{1/3}$ .

Для  $d_{n_0}$  отримаємо

$$d_{n_0} = d_0 n_0 \left( \frac{m_{\perp}}{m_z} \right)^{1/3} \left[ 1 - \frac{(n_0+1)(2n_0+1)}{6n_0^2} \right]^{1/3}, \quad (1.5)$$

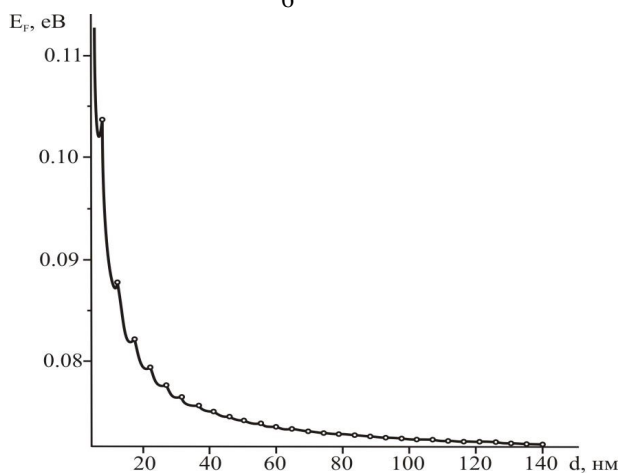
$$d_0 = (p/2n_{el})^{1/3}. \quad (1.6)$$

Проміжне значення  $E_F(d)$  між  $d_{n_0}$  і  $d_{n_0+1}$  визначається

$$E_F(d) = B_{n_0} e_1 + \frac{p \hbar^2}{m_{\perp}} \frac{n_{el}}{n_0} d \quad (1.7)$$

де  $d_{n_0} < d < d_{n_0+1}$ ,  $e_1 = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left( \frac{p}{d} \right)^2$ ,  $B_{n_0}$  – коефіцієнти, які визначаються за формулою

$$B_{n_0} = \frac{(n_0+1)(2n_0+1)}{6}. \quad (1.8)$$



**Рис. 1.** Теоретична залежність енергії Фермі  $E_F$  від товщини плівки  $d$  у випадку сильного виродження ( $T=300\text{K}$  та  $n_{el}=10^{18}\text{см}^{-3}$ ).

## II. Умови реалізації квантового розмірного ефекту

Для експериментального виявлення розмірного квантування умови експерименту і матеріал плівки повинні відповідати певним вимогам [6]. Спектр носіїв в плівці складається із підзон, що перетинаються. Квантування спектра не відіграє

значної ролі, коли носії струму займають велику кількість цих підзон. Розмірне квантування може проявлятися тільки в тому випадку, коли середня енергія електрона провідності  $\bar{e}$  повинна бути порядку характерної енергії квантування  $e_1$ . Тоді носії займають невелике число підзон. Необхідною умовою проявлення квантового розмірного ефекту є

$$\bar{e} \approx e_1, \text{ або } d \approx p \hbar / \sqrt{2m\bar{e}} \approx l. \quad (2.1)$$

Тобто, для проявлення розмірного квантування товщина плівки  $d$  повинна бути порядку довжини дебройлівської хвилі носіїв  $\lambda$ . Для прояву розмірного квантування при реальних товщинах також потрібна мала ефективна маса, невелике заповнення спектра або низькі температури для металів. Для напівпровідникових плівок, наприклад, РbTe  $m : 10^{-2} m_0$ ,  $\bar{e} : 10^{-2}$  eV, що відповідає  $d : 10^{-7}$  м.

Друга умова накладає обмеження на процес розсіювання носіїв струму. Через розсіювання, квазідискретний спектр носіїв в плівці часто розмивається на величину  $\hbar/\tau$ , де  $\tau$  - час релаксації. Для того щоб дискретність спектру збереглась, необхідне виконання умови

$$\hbar/\tau = e(n+1) - e(n), \quad \hbar/\tau = (2n+1)e_1, \quad (2.2)$$

Ця умова виконується тільки в достатньо досконалих і чистих плівках, де носії мають велику довжину вільного пробігу.

Проте, крім вищевказаних умов, варто зазначити, що для спостереження квантового розмірного ефекту носії струму в плівці повинні бути виродженими, крім того вимагається щоб розміття розподілу Фермі (границя Фермі) було набагато менше, ніж відстань між сусідніми підзонами, тобто

$$k_B T = (2n+1)e_1 < E_F. \quad (2.3)$$

Остання нерівність в необхідна для того, щоб під рівнем Фермі знаходилось хоча б декілька плівкових підзон. Тільки в цьому випадку можливе спостереження осциляційних квантових розмірних ефектів.

## III. Розрахунок транспортних коефіцієнтів

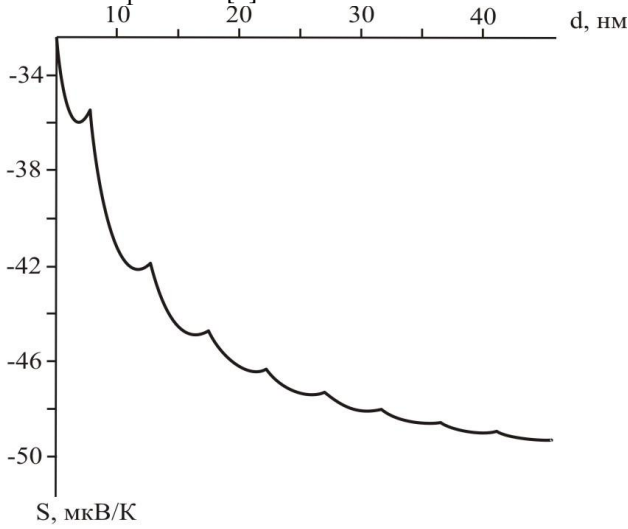
Якщо електронний газ в плівці сильно вироджений  $(E_F - e_1) \gg k_B T$ , то коефіцієнт Зеебека визначається за формулою

$$S = - \frac{k_B}{e} \frac{p^2}{3} \left( r + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{k_B T}{E_F(d)} \right); \quad (3.1)$$

де  $e$  – абсолютна величина заряду електрона,  $r$  – параметр розсіювання [6].

У даному випадку розглядається розсіювання на акустичних фонах у двовимірній плівці [9], тому тривимірний параметр розсіювання приймається рівним 0. Оскільки при зменшенні розмірів мікростала в напівпровіднику в процес електрон-фононної взаємодії вступають фонони з великим хвильовим вектором і розсіювання на акустичних фонах стає

більш помітним при порівнянні з розсіянням на оптичних фонах [7].



**Рис. 2.** Теоретична залежність коефіцієнта Зеебека  $S$  від товщини плівки  $d$  у граничному випадку сильного виродження при  $T=300\text{K}$  та  $n_{el}=10^{18}\text{см}^{-3}$

**Таблиця**

Параметри, які використовувались при розрахунку

$n_{el}, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$T, \text{K}$	$m_L, \text{кг}$	$m_z, \text{кг}$	$\sigma, 1/\text{Ом}\cdot\text{см}$
$10^{18}$	100	300	$0,024m_0$	$0,24m_0$	150

$m_0$  – маса електрона.

Розглянемо вироджений електронний газ. Враховуючи те, що у випадку розсіювання на акустичних фонах час релаксації не залежить від енергії [8] ( $\tau = \tau_0$ ). В цьому випадку коефіцієнт Зеебека визначається як:

$$S = \frac{k_B}{e} \left[ x(d) - \frac{A_1(d) + A_2(d)}{A_3(d)} \right] \quad (3.2)$$

де:

$$A_1 = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x^2 \left( -\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x^2 \frac{e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]}}{\left( e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]} + 1 \right)^2} dx, \quad (3.3)$$

$$A_2 = \left( \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} e_1'(d) n^2 \int_0^{\infty} x \left( -\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} e_1' n^2 \int_0^{\infty} x \frac{e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]}}{\left( e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]} + 1 \right)^2} dx, \quad (3.4)$$

$$A_3 = \left( \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x \left( -\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x \frac{e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]}}{\left( e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]} + 1 \right)^2} dx. \quad (3.5)$$

Функція розподілу Фермі має відомий вигляд:

$$f_n = \frac{1}{e^{x-h_n} + 1}, \quad (3.6)$$

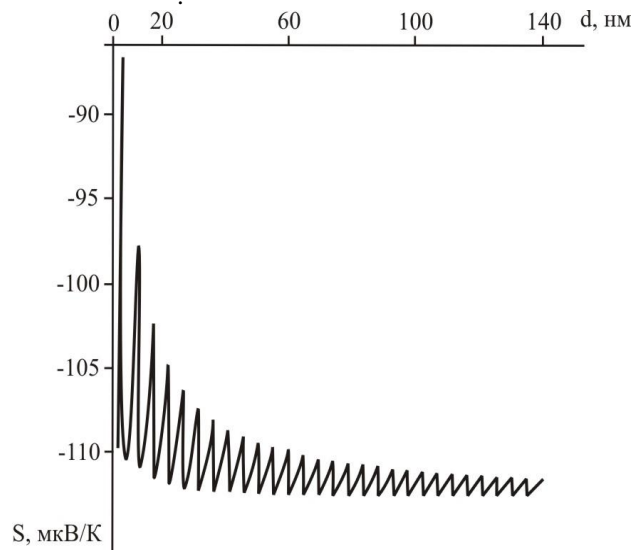
де  $x = e/k_B T$  – безрозмірна енергія носія, а  $h_n = x - e_1'$ . Тут  $x(d) = E_F(d)/k_B T$  і  $e_1' = e_1/k_B T$ ,

$$e_1(d) = \frac{p^2 \hbar^2}{2m_z^* d^2}, \quad k_B - \text{ стала Больцмана,}$$

$$n(d)_{\max} = \left[ \left( \frac{x(d)}{e_1'(d)} \right)^{1/2} \right] - \text{ ціла частина числа в квадратних дужках.}$$

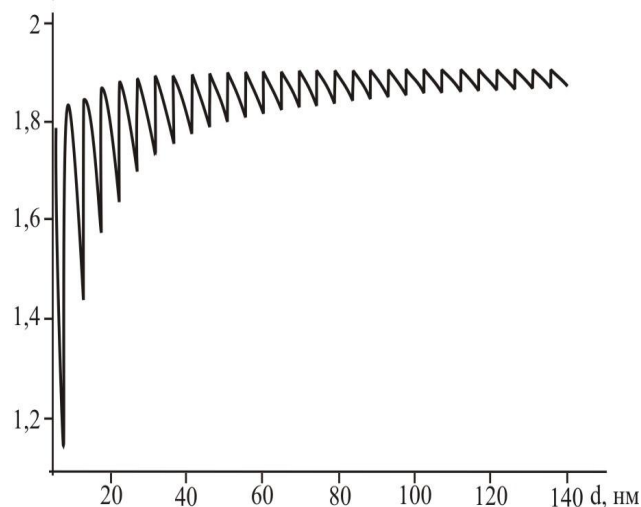
Час релаксації можна оцінити виходячи з рухливості  $\mu$  носіїв n-типу в масивному зразку[9]:

$$m = e\tau_0 / \mu$$



**Рис. 3.** Теоретична залежність коефіцієнта Зеебека  $S$  від товщини плівки  $d$  у випадку виродженого електронного газу ( $T=300\text{K}$  та  $n_{el}=10^{18}\text{см}^{-3}$ ).

$S^2\sigma, \text{мкВт}/\text{K}^2\cdot\text{с}$

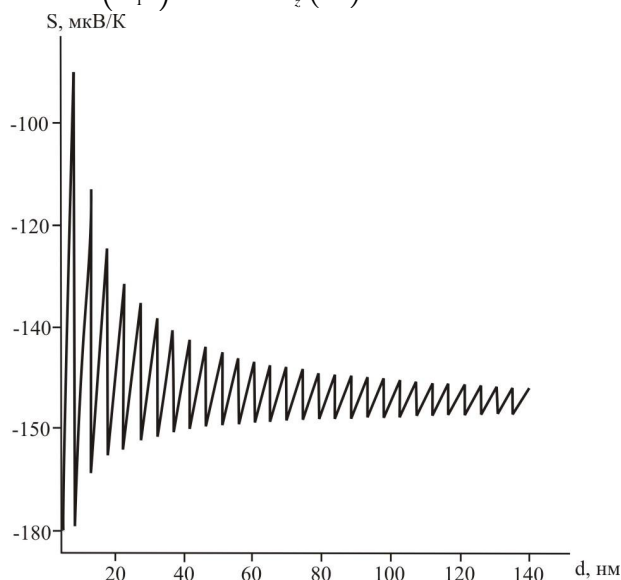


**Рис. 4.** Теоретична залежність термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  від товщини плівки  $d$  у випадку виродженого електронного газу. При  $T=300\text{K}$  та  $n_{el}=10^{18}\text{см}^{-3}$

При розкладі за формулою підсумовування Пуассона [11], отримаємо

$$S = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{(p^2/3)k_B T \left[ d_F - \frac{1}{2} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\sin(2pld_F)}{pl} \right]}{\left[ E_F \left( \frac{2}{3}d_F - \frac{1}{2} \right) + \frac{e_1}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\sin(2pld_F)}{(pl)^3} - e_1 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\cos(2pld_F)}{(pl)^2} \right]} \right\}$$

$$\text{де } d_F = \left( \frac{E_F}{e_1} \right)^{1/2}, \quad e_1 = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left( \frac{p}{d} \right)^2$$



**Рис. 5.** Теоретична залежність коефіцієнта Зеебека  $S$  від товщини плівки  $d$  у випадку виродженого електронного газу ( $T=300\text{K}$ ,  $n_{el}=10^{18}\text{cm}^{-3}$ )

Відомо, що збільшення ширини ями на величину півхвилі Фермі призводить до появи нової заповненої підзони нижче енергії Фермі. При ширині заповнення нової зони у густині станів спостерігається стрибок, що і призводить до осциляційної поведінки яку можемо спостерігати на рисунках.

На кривій  $S(d)$  при товщині, відповідної початку заповнення нової підзони відбувається різкий стрибок на скінчену величину так само, як це має місце на кривій густини станів. Однак на експериментальних кривих різких стрибків не спостерігається[10], що пов'язано з розмиттям рівнів

на величину порядку  $\hbar/\tau$ . З графіка видно, що для плівок малих товщин  $\sim 10$  нм амплітуда осциляцій є великою. Зі зростанням товщини амплітуда поступово зменшується і при певній товщині повинна бути близькою до нуля. Тобто отримаємо монотонну зміну транспортних коефіцієнтів. У даному випадку знімається квантування енергетичного спектра і виконуватимуться класичні закономірності.

## Висновки

1. Приведено теоретичні основи для розрахунку електричних параметрів в тонких плівках. Встановлено, що квантування електронного енергетичного спектра за малих товщин є причиною високих значень коефіцієнта Зеебека та малих значень питомої електропровідності, а також спаду коефіцієнта Зеебека при збільшенні товщини конденсату.

2. Теоретично показано осцилюючий характер термоелектричних залежностей параметрів наноструктур на основі  $n\text{-PbTe}$  для випадку виродженого і сильно виродженого електронного газу. Проаналізовано умови реалізації квантового розмірного ефекту у тонких плівках. Показано, що розмірне квантування може проявлятися лише у випадку, коли середня енергія електрона провідності співмірна з характерною енергією квантування.

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Рувінський М.А.** – доктор фізико-математичних наук, професор;

**Костюк О.Б.** – аспірант;

**Дзумедзей Р.О.** – провідний фахівець відділу з питань інтелектуальної власності;

- [1] Д.М. Фреїк, Л.Т. Харун, А.М. Добровольська, Фізика і хімія твердого тіла, 12, (1), 9 (2011).
- [2] Б. Л. Тавгер, В. Я. Деміховський, Успехи физических наук, 96(1), 61 (1968).
- [3] N. Trivedi, N.W. Ashcroft, Phys. Rev. B, 38(17), 38 (1988).
- [4] А. Ю. Миронов, Т. И. Батурина, Вестник НГУ. Серия: Физика, 2(1), 82 (2007).
- [5] V.V. Sandomirskii, Soviet Physics JETP, 25(1), 101 (1967).
- [6] Б.М. Аскеров, Электронные явления переноса в полупроводниках (Наука, Москва, 1985).
- [7] Н.Н. Овсяк, В.Н. Новиков, Письма в ЖЭТФ, 62(8), 624 (1995).
- [8] А.И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников (Наука, Москва, 1978).
- [9] J.R. Drabble, H.J. Coldsmid, Thermal Conduction in Semiconductors (Pergaman Press, London, 1961).
- [10] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.A. Us, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin, Nanotechnology, 14, 53 (2003).
- [11] М.А. Евграфов, Асимптотические оценки и целые функции (ГИФМЛ, Москва, 1962).

Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, О.Б. Костюк, Р.О. Дзумедзей

D.M. Freik, M.A. Ruvinskyu, O.B. Kostyuk, R.O. Dzumedzey

## Quantum Size Effects in Thin Film Based on Lead Telluride

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Based on the model of quantum flat rectangular and with infinitely high walls pit, the correspondences were calculated and received value of the Fermi energy and kinetic coefficients (conductivity  $\sigma$ , Seebeck coefficient  $S$  and thermoelectric power  $S^2\sigma$ ) for n-PbTe, by the Boltzman kinetic equation. The cases with strongly degenerate and degenerate electronic gas in the films of lead telluride with n-type of conductivity are considered separately. The oscillating character of dependences of thermoelectric parameters of nanostructures based on n-PbTe for the degenerate and strongly degenerate electron gas has been theoretically proved.

**Keywords:** quantum size effect, thin film, lead telluride, thermoelectric properties.



B.I. Ilkiv<sup>1</sup>, S.S. Petrovska<sup>1</sup>, R.A. Sergienko<sup>2</sup>, O.O. Foya<sup>1</sup>, O.V. Ilkiv<sup>3</sup>, T.N. Bondarenko<sup>1</sup>,  
E. Shibata<sup>4</sup>, T. Nakamura<sup>4</sup>, Ya.V. Zaulychnyy<sup>1,3</sup>

## X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Electronic Structure of Graphene Nanosheets

<sup>1</sup>Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 3 Krzhynivsky Str., Kyiv, 03680, Ukraine, e-mail: [b\\_ilkiv@ukr.net](mailto:b_ilkiv@ukr.net)

<sup>2</sup>Physics-Technological Institute of Metals and Alloys of NASU, 34/1 Vernadsky Ave., 03680 Kyiv, Ukraine; [rsruslan17@gmail.com](mailto:rsruslan17@gmail.com)

<sup>3</sup>National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute" Engineering-physical faculty, 35 Politekhnichna Str., Kyiv 03056, Ukraine, +38-044-406-83-70

<sup>4</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University Sendai 980-8577, Japan

Investigations of graphene nanosheets and oxidized graphene nanosheets were carried out using X-ray photoelectron spectroscopy. Scanning and transmission electron microscopy investigations were used in addition to X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that functional carboxyl and epoxide groups were removed from samples due to argon bombardment in studies of oxidized graphene nanosheets with X-ray photoelectron spectroscopy. Thus the  $OK\alpha$ -band was not revealed in oxidized graphene nanosheets owing to oxygen removal due to electron bombardment with the use of ultra-soft X-ray emission spectroscopy.

**Keywords:** X-ray photoelectron spectroscopy, electronic structure, graphene nanosheets, oxidized graphene nanosheets

Стаття поступила до редакції 15.09.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

### Introduction

Discovery by Novoselov and Geim in 2004 [1] of graphene nanosheets (GNSs) opened a new field in science that still attracts tremendous interest from the scientific community. GNSs shows remarkable electric, optical, magnetic and mechanical properties, that provides the potential for the development of graphene-based transistors, highly selective gas sensors, electrodes in supercapacitors, light-emitting diodes, new materials etc. [2-5].

New methods of GNS synthesis were developed taking into account tremendous potential of GNSs application in different fields. Among the variety of the synthesis methods of GNSs it is worth to mention method of reduction of oxidized graphene nanosheets (OGNSs) [6].

The growing interest in graphene-based nanomaterials in the past few years, because of their interesting properties, has made it necessary to study these properties, which are determined mainly by the electronic structure, in detail.

It is well known that properties of materials are determined mainly by their electronic structure therefore it necessary to investigate GNS and OGNS electronic structure in order to improve methods of GNS synthesis

and development of new materials on the GNS base.

Comprehensive reviews of the electronic structure of graphene-based materials are available [7-13], among which it is necessary to mark out results of investigations of GNSs [9-11] and OGNSs [12] using X-ray photoelectron spectroscopy. There is systematic report of electronic structure of GNSs in comparison to OGNSs [6]. Significant amount of oxygen atoms in OGNSs and some oxygen atoms in GNSs can interact with carbon forming chemical bonds and can lead to changes of shape of X-ray emission bands. Besides the low energy slope of the  $CK\alpha$  band of the material should be superimposed with the  $OK\alpha$  band recorded in the second order of reflection. However, any increase of the background of the  $CK\alpha$  band near the end of its low-energy tail was not observed [6]. Therefore it is necessary to investigate the X-ray photoelectron spectra of OGNSs and GNSs to found out the reason of absence of the  $OK\alpha$ -bands in the X-Ray emission bands of OGNSs and GNSs and to ascertain a fact of formation of chemical bonds between carbon and oxygen atoms.

We report here the results of XPS investigations of OGNSs and GNSs. In this work scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) measurements were used in addition to XPS.

## I. Materials and methods

### 2.1. Investigative techniques.

Investigations of XPS spectra of samples were carried out using XPS, PHI 5600. The spectra were excited by an AlK $\alpha$ -source of X-ray radiation ( $E = 1486.6$  eV) and were recorded at a constant pass energy of 25 eV. The energy scale of the spectrometer was calibrated by setting the measured Au 4f7/2 and Cu 2p3/2 binding energies to  $84,00 \pm 0,05$  eV and  $932,66 \pm 0,05$  eV, respectively, with respect to the Fermi energy,  $E_F$ . The charging effects were taken into account in reference to the 1s line (284.6 eV) of an adventitious carbon. Samples were mounted on the silicon substrates.

Droplets of the OGNs, and GNSs dispersed in ethanol were deposited on a 150-mesh copper grid coated with a carbon-support film grid for TEM and SEM observations. A transmission electron microscope (JEM-3010, JEOL, Tokyo, Japan) equipped with a multi-scan charge-coupled device camera (Orius SC200D, Gatan Inc., Pleasanton, CA, USA) and Gatan digital micrograph software, operating at an acceleration voltage of 300 kV, was used to obtain TEM images. SEM images were obtained using a field-emission scanning electron microscope (FE-SEM; SU8000, Hitachi, Tokyo, Japan).

### 2.2. Materials.

OGNs and GNSs were prepared using carbon nanofibres (CNFs) as the starting material. CNFs with fiber diameters ranging from  $\sim 30$  nm to  $\sim 200$  nm, and up to a few micrometers in length were purchased from Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co. Ltd (Tokyo, Japan). The CNF powder used in this investigation had the chemical composition shown in Table 1. Iron and cobalt served as catalysts in the CNF synthesis and remained after washing with acid.

The CNF oxidation was performed using  $\text{KMnO}_4$  in concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , using a modified Hummers method. [13]. This process affords OGNs with the chemical composition presented in Table 1. Cl, K, Mn, Fe elements remained after oxidation and acid treatment with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ , and HCl. The Ti came from the Ti

**Table 1**

Chemical composition of CNF, OGNs, GNSs

Element concentration, mass %	carbon	oxygen	iron	cobalt	S, Cl, K, Mn, Si, Ti
CNFs	91.7	3.4	4.4	0.5	
OGNs	68	25.5			6.5
GNSs	87	8.7			4.3

ultrasonic horn which was used for exfoliation of the graphite oxide in water.

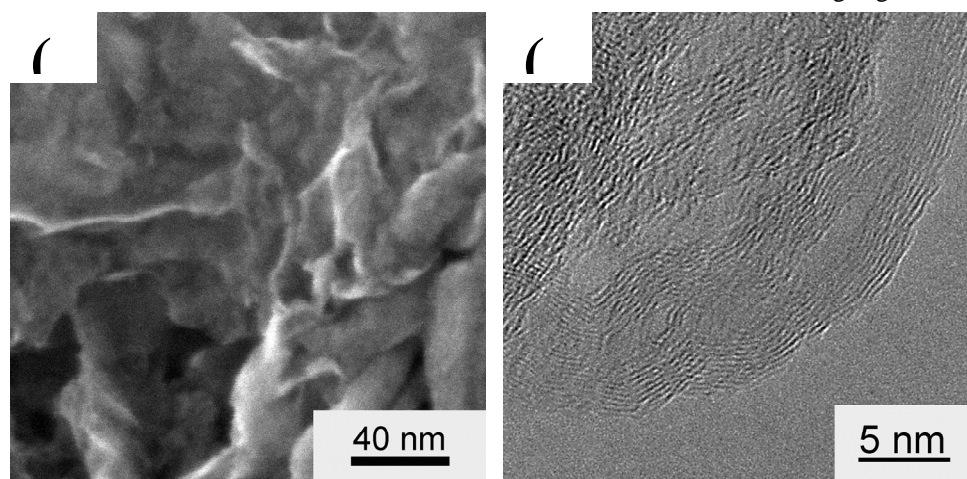
The OGNs were reduced with hydrazine hydrate at room temperature for 24 h and were mainly of thickness less than 1 nm and chemical composition of GNSs is shown in Table 1.

## II. Results and discussion

### 3.1. Characterization of OGNs, and GNS morphological features.

Results of X-ray diffraction investigation of OGNs and GNSs were presented in [6]. The SEM observations did not allow observation of individual OGNs, but white edges of OGNs, with thicknesses less than 5 nm, were clearly defined [6]. After chemical reduction with hydrazine hydrate, the OGNs were reduced to GNSs and restored to an ordered crystal structure. Fig. 1, a shows the agglomerated GNSs, with a curled morphology with average thickness of the graphene nanosheet at a curled edge less than 2 nm (Fig. 1, a).

The XRD patterns of the GNSs do not exhibit a diffraction peak at  $11.8^\circ$ , instead, a broad diffraction peak for carbon (002) centered at  $2\theta = 24.4^\circ$  appeared [6]. This indicates that during the reduction process, the OGNs were re-assembled and oxygenated functional groups were removed. The broad carbon diffraction peak at (002) can be interpreted in terms of a decrease in the size of the coherent-scattering region along the  $c$ -axis in



**Fig. 1.** (a) SEM image of GNSs (b) HRTEM image of randomly selected area of GNSs.

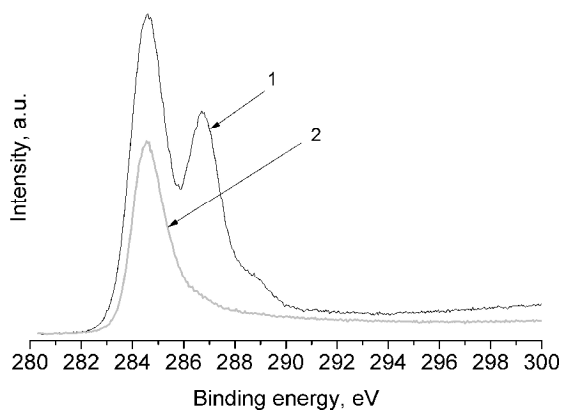
the stacked graphene layers.

TEM investigations showed that after reduction of the OGNs, the GNS structures were formed. Fig 1b demonstrates many GNSs with turbostratic stacking, in which there are random relative orientations of successive graphene layers. It is possible because of intact defects and vacant sites in the base planes of the GNSs after elimination of oxygenated functional groups and chaotic re-assembling of the reduced OGNs to form GNS structures.

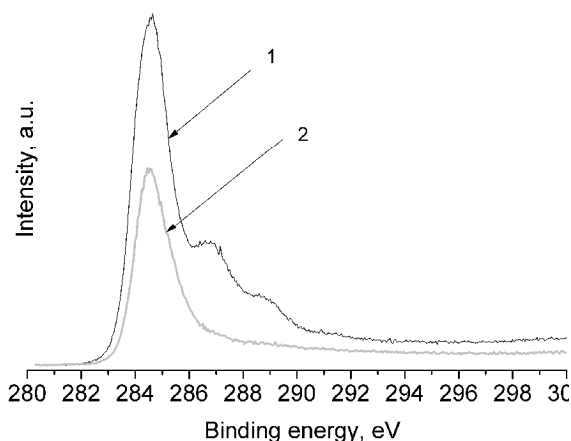
### 3.2. XPS investigation.

The  $OK\alpha$ -emission bands were not revealed in OGNs and GNSs in [6] in the energy region corresponding to oxygen  $K\alpha$ -band in the first and second order of the X-ray emission spectra. Therefore we studied the X-ray photoelectron spectra before and after argon bombardment of these materials (Fig. 2 and Fig. 3).

From Fig. 2 it is clear that before argon bombardment  $C1s$ -line of OGNs splits into three peaks corresponding to the binding energies of the  $C1s$ -electrons. Peak separation of the  $C1s$ -spectrum resulted in a main first peak located at 284.60 eV, corresponding

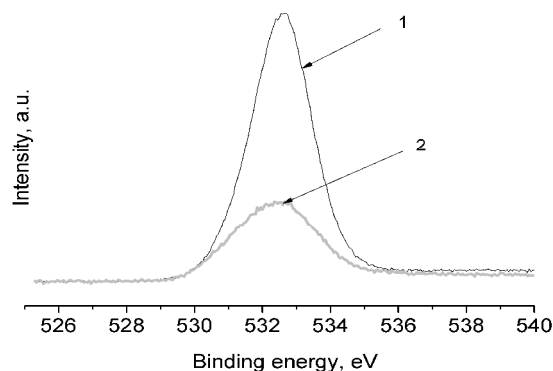


**Fig. 2.** XPS  $C1s$ -lines of OGNs before (1) and after argon ion beam bombardment (2).

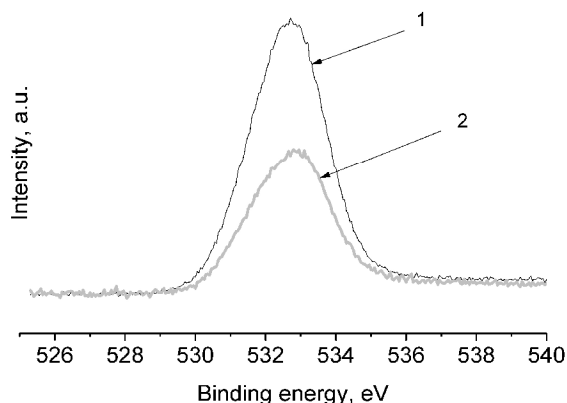


**Fig. 3.** XPS  $C1s$ -lines of GNSs before (1) and after argon ion beam bombardment (2).

to the binding energy of the  $C1s$ -electrons involved in C–C, and C=C bonds; the second and third peaks (286.7, 288.7 eV) appeared as a result of  $C1s$ -electrons of carbon atoms involved in bonds with oxygen (namely epoxide



**Fig. 4.** XPS  $O1s$ -lines of OGNs before (1) and after argon ion beam bombardment (2).



**Fig. 5.** XPS  $O1s$ -lines of GNSs before (1) and after argon ion beam bombardment (2).

C–O–C and carboxyl C=O functional groups [14, 15]). As a result of treatment of OGNs and GNSs samples using an argon ion beam the additional second and third peaks disappeared because of the removal of carbon atoms in oxygen containing groups C–O–C, C=O (Fig. 2, 3). Similarly electron bombardment removes oxygen during investigations of the emission  $CK\alpha$ -bands of OGNs and GNSs using ultra-soft X-ray emission spectroscopy [6]. Most probably, the oxygen was removed as gas molecules ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) [15]. Therefore the  $OK\alpha$ -emission band in second order of X-ray emission spectra was not revealed [6].

Removal of oxygen-containing epoxide and carboxyl groups is confirmed by the significant decrease in the intensity of the  $O1s$ -lines in the OGNs and GNSs spectra after treatment with the argon ion beam (Fig. 4 and Fig. 5).

## Conclusions

The argon ion beam bombardment that removes oxygen-containing epoxide and carboxyl groups C–O–C, C=O. Thus absence of the  $OK\alpha$ -emission bands in the OGNs and GNSs in the energy region corresponding to oxygen  $OK\alpha$ -band in the first and second order of X-ray emission spectra is connected with removal of oxygen from samples as a result of electron bombardment during ultra-soft X-ray emission spectroscopy investigations.

**Ільків Б.І.** - молодший науковий співробітник;  
**Петровська С.С.** - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;  
**Сергієнко Р.А.** - кандидат технічних наук, PhD, старший науковий співробітник;  
**Фоя О.О.** - науковий співробітник;  
**Ільків О.В.** – аспірант;

**Бондаренко Т.М.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Зауличний Я.В.** - доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;  
**Shibata Etsuro** – Associate professor;  
**Nakamura Takashi** – Professor.

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
- [2] P. Blake, P.D. Brimicombe, R.R. Nair, T.J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, et al., *Nano Lett.* 8(6), 1704 (2008).
- [3] L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Science*, 320(5874), 356 (2008).
- [4] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zomney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature* 442, 282 (2006).
- [5] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, R.S. Ruoff, *Nano Lett.* 8, 3498 (2008).
- [6] Ilkiv Bogdan, Petrovska Svitlana, Sergiienko Ruslan, Tomai Takaaki, Shibata Etsuro, Nakamura Takashi, Honma Itaru, Zaulychnyy Yaroslav, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12(12), 8913 (2012).
- [7] A. Bostwick, J. McChesney, T. Ohta, E. Rotenberg, T. Seyller, K. Horn, *Progress in Surface Science* 84, 380 (2009).
- [8] V. Lee, L. Whittaker, C. Jaye, K.M. Baroudi, D.A. Fischer, S. Banerjee, *Chem. Mater.* 21, 3905 (2009).
- [9] N.A. Vinogradov, K. Schulte, M.L. Ng, A. Mikkelsen, E. Lundgren, N. Martensson, A.B. Preobrajenski, *J. Phys. Chem.* 115, 9568 (2011).
- [10] D. Ferrah, J. Penuelas, C. Bottela, G. Grenet, A. Ouerghi, *Surface Science* 615, 47 (2013).
- [11] A. Siokou, F. Ravani, S. Karakalos, O. Frank, M. Kalbac, C. Galiotis, *Applied Surface Science* 257, 9785 (2011).
- [12] B. Lesiak, L. Stobinski, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Kövér, J. Tóth, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 193, 92 (2014).
- [13] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80(6), 1339 (1958).
- [14] S.J. Wang, Y. Geng, Q. Zheng, J.-K. Kim, *Carbon* 48, 1815 (2010).
- [15] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, 110(17), 8535 (2006).

Б.І. Ільків<sup>1</sup>, С.С. Петровська<sup>1</sup>, Р.А. Сергієнко<sup>2</sup>, О.О. Фоя<sup>1</sup>, О.В. Ільків<sup>3</sup>,  
Т.М. Бондаренко<sup>1</sup>, Etsuro Shibata<sup>4</sup>, Takashi Nakamura<sup>4</sup>, Я.В. Зауличний<sup>1,3</sup>

## Дослідження електронної структури графенових нанолістів методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

<sup>1</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, Київ 03680, Україна, [b\\_ilkiv@ukr.net](mailto:b_ilkiv@ukr.net)

<sup>2</sup> Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України, бульвар Вернадського, 34, 03068, Україна, [rsruslan17@gmail.com](mailto:rsruslan17@gmail.com)

<sup>3</sup> Національний технічний університет України «КПІ» вул. Політехнічна, 35, м. Київ 03056, Україна

<sup>4</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University Sendai 980-8577, Japan

Дослідження графенових нанолістів та окислених графенових нанолістів, було проведене методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). На додаток до рентгенівської фотоелектронної спектроскопії зразки досліджували методами скануючої та просвічуючої мікроскопії. Встановлено, що аргонне бомбардування усуває функціональні карбоксильні та епоксидні групи зі зразків. Відсутність емісійних ОК $\alpha$ -смуг в ОГНЛІ та ГНЛ пов'язана з видаленням зі зразка кисню в результаті електронного бомбардування при дослідженні зразка методом ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії.

**Ключові слова:** рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, електронна структура, графенові нанолісти, окислені графенові нанолісти/

Я.П. Салій, О.І. Наливайчук, М.В. Рейкало

## Кінетика процесів росту наноструктур РbТе:Ві на слюді

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [saliyyaroslav@gmail.com](mailto:saliyyaroslav@gmail.com)

У роботі проаналізовано результати досліджень атомно-силовою мікроскопією топології поверхні епітаксійних наноструктур плюмбум телуриду легованого бісмутом, вирощених із парової фази методом гарячої стінки на сколах (0001) слюди - мусковіт марки СТА. Встановлено особливості кінетики процесу формування поверхневих нанокристалічних пірамід, визначено температурні умови переважання вагнерівського мономолекулярного механізму росту. Встановлено, що епітаксійний ріст поверхневих нанокластерів РbТе:Ві за температур осадження 150 – 200 °С здійснюється за вагнерівським механізмом якщо час осадження менший 15 хв.

**Ключові слова:** розподіл, наноструктури, телурид свинцю, кінетика процесу росту.

*Стаття постуила до редакції 12.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

Плюмбум телурид відносяться до вузькощілинних напівпровідників із двосторонньою областю гомогенності, є перспективним матеріалом для створення на їх основі активних елементів, що функціонують в інфрачервоній області оптичного спектру [1]. Крім того, велике величина відношення рухливості носіїв заряду до ґраткової теплопровідності у плюмбум телуриді робить його ефективним термоелектричним матеріалом для середньої області температур.

Метою цієї роботи є вивчення процесів росту епітаксійних наноструктур плюмбум телуриду легованого бісмутом на сколах слюди, осаджених із газодинамічного потоку пари. Для контрольованого вирощування наноструктур із заданим спектром властивостей необхідна інформація про закономірності стадій їх формування і росту.

### I. Методика експерименту

Нанокристалічні епітаксійні структури РbТе:Ві отримували осадженням газодинамічного потоку пари на свіжі сколи слюди-мусковіт марки СТА. Зауважимо, що проведено експерименти для різних температур росту конденсату 150 і 200 °С. Температура стінок камери складала 260 С, а випаровування наважки 700 С.

Морфологія поверхні наноструктур досліджувалася на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Nanoscope Dimension 3000 в режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в

центральної зоні зразка з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення віскеря до 10 нм.

### II. Кінетика процесів росту нанокристалів

Зображення поверхонь наноструктур одержані методом АСМ представлено на рис. 1. Аналіз цих зображень дає можливість встановити певні закономірності у формуванні епітаксійних наноструктур у залежності від температури та часу осадження. Так, зокрема, збільшення часу осадження сприяє формуванню нанокристалів із переважанням росту у латеральному напрямку до поверхні підкладки.

На початкових етапах осадження до 10 хв. має місце утворення окремих зародків у вигляді перед-пірамід без чітко вираженої огранки. На наступних етапах осадження пари має місце розростання і зрощування трьохвимірних пірамід {100}, грані яких не несуть електричного заряду (особливість кристалів із структурою типу NaCl), без їх злиття з утворенням каналів і меж неузгодженості переважно у напрямках  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Це пов'язано з тим, що у площині (0001) слюди сприяє рівно-ймовірному зародженню і росту окремих кристалографічних форм.

На рис. 2 зображено густину розподілу висот нанооб'єктів  $\rho$  для 5 зразків, осаджених на слюдяну підкладку при 200 °С. Зі збільшенням часу осадження найбільш ймовірна висота і дисперсія розподілу

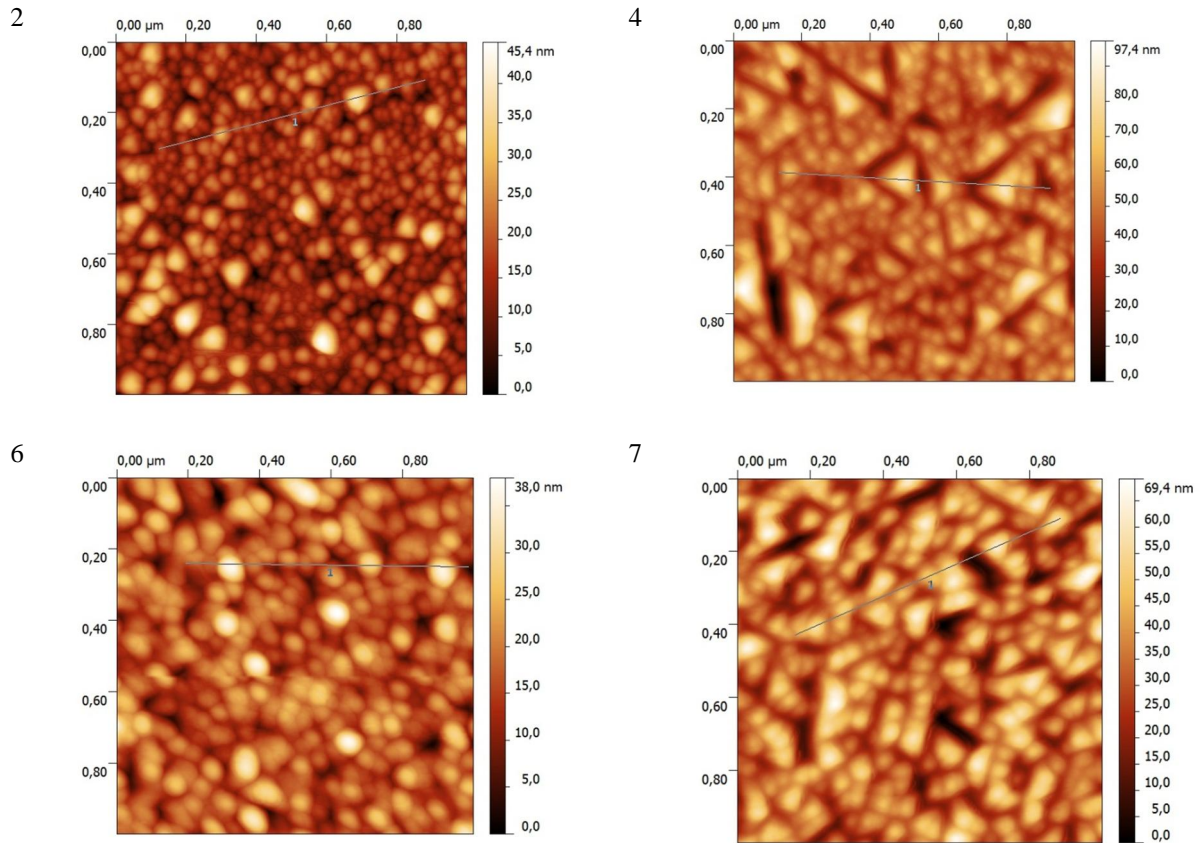


Рис. 1. АСМ зображення поверхні РbТе: осаджених на слюдяну підкладку за час 5 і 15 хв. при температурі  $T_{\text{п}}$ ,  $^{\circ}\text{C}$ : 200 (2 і 4) і 150 (6 і 7).

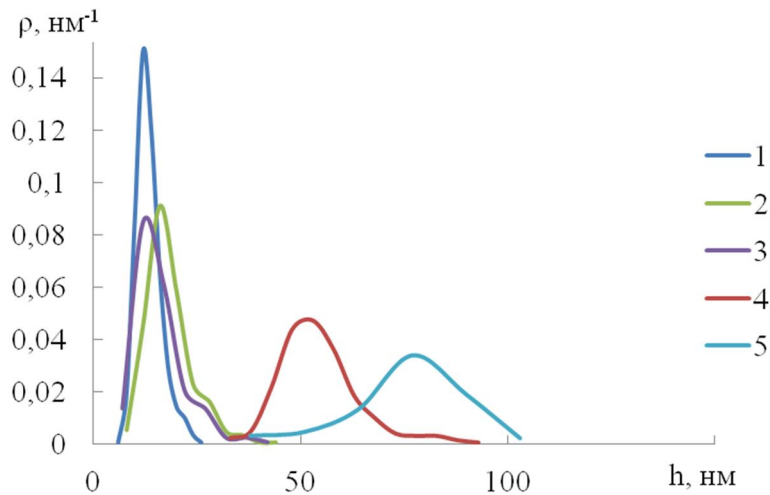


Рис. 2. Густина розподілу висот нанооб'єктів  $\rho$  для плівок РbТе:Ві осаджених на слюдяну підкладку при  $200^{\circ}\text{C}$  за час  $t$ , хв.: 4 (1), 5 (2), 8 (3), 15 (4) і 20 (6).

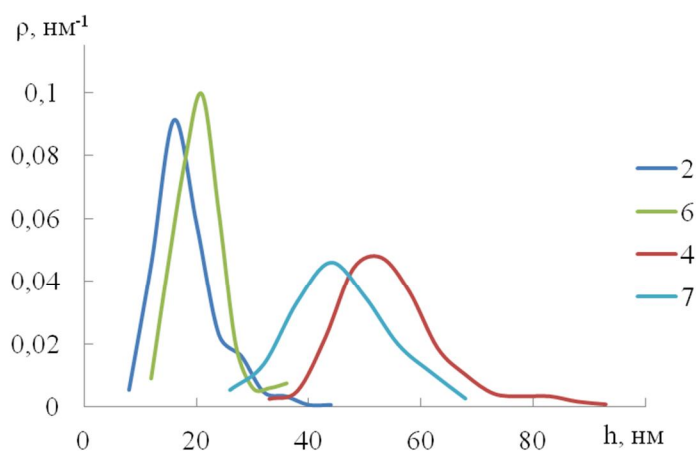
висот нанооб'єктів зростають. Аналогічна залежність спостерігається і для зразків 6, 7 осаджених при температурі підкладки  $150^{\circ}\text{C}$  (рис. 3).

Зауважимо, що зміна температури не однаково впливає на розподіл висот нанооб'єктів, що

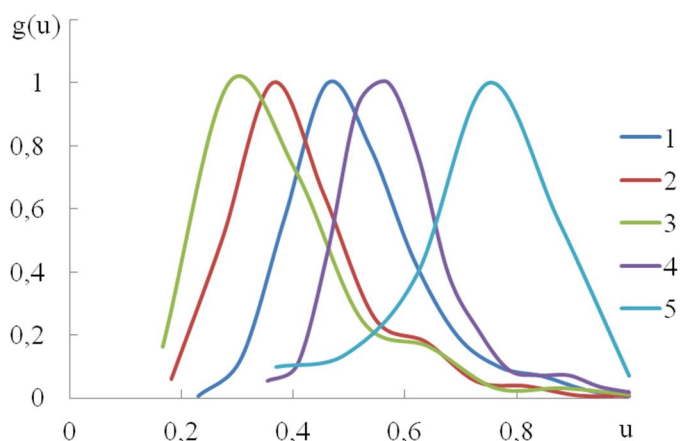
осаджувались 5 і 15 хвилин (рис. 3). У зразках 2 і 6, що осаджувались 5 хв. зменшення температури підкладки призводить до зростання найбільш ймовірної висоти, а у зразках 4 і 7, що осаджувались 15 хв. – до зменшення.

На рис. 4 показані розподіли нормовані на максимальне значення  $g = \rho/\rho_{\max}$  від висоти нормованої на максимальну  $u = h/h_{\max}$  для зразків 1 - 5. При збільшенні часу осадження розподіл спочатку

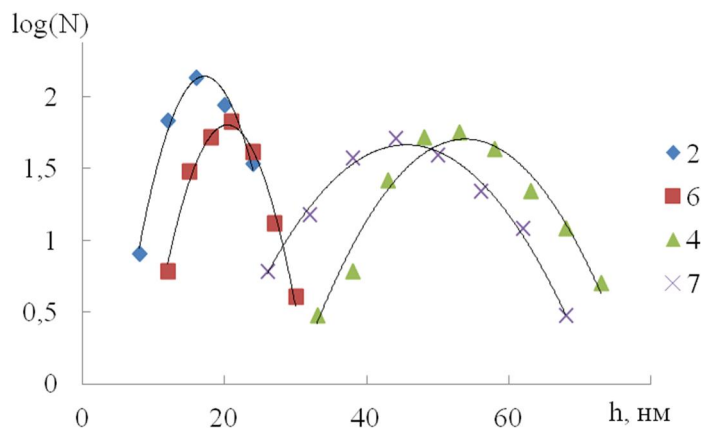
зміщується до лівого краю, а потім до правого. Згідно теорії [2] розподіли з максимумами розташованими ближче до лівого краю  $g \approx 0,5$  описують процеси росту куполоподібних нанооб'єктів з переважанням



**Рис. 3.** Густина розподілу висот нанооб'єктів  $\rho$  для плівок PbTe:Bi осаджених на слоїдну підкладку за час 5 і 15 хв. при температурі  $T_{\text{п}}$ ,  $^{\circ}\text{C}$ : 200 (2 і 4) і 150 (6 і 7).



**Рис. 4.** Густина розподілу висот нанооб'єктів нормовані на максимальне значення  $g$  від нормованої на максимальне значення висоти  $u$  для плівок PbTe:Bi осаджених на слоїдну підкладку при  $200^{\circ}\text{C}$  за час  $t$ , хв.: 4 (1), 5 (2), 8 (3), 15 (4) і 20 (5) хв. Відповідно.



**Рис. 5.** Кількість висот  $h$  нанооб'єктів  $N$  для плівок PbTe:Bi осаджених на слоїдну підкладку за час 5 і 15 хв. при температурі  $T_{\text{п}}$ ,  $^{\circ}\text{C}$ : 200 (2 і 4) і 150 (6 і 7).

вагнерівського механізму над дифузійним, і якщо максимуми зміщені до правого краю  $g \approx 0,75$  то переважає дифузійний механізм над вагнерівським. Отже для часу осадження 4 - 8 хв. суттєвим є вклад хімічної взаємодії, а потім для часу 15 – 20 хв. починає переважати дифузійний механізм росту. Дійсно з рис. 1 видно відмінність у сформованих об'єктах, при великих часах на поверхні плівки формуються правильні піраміди зразки 4 і 7 (молекули кріпляться у визначених місцях об'єкта після міграції по поверхні), а при малих часах куполоподібні об'єкти з овальним перерізом зразки 2 і 6 (молекули кріпляться до об'єкта без значних блукань).

Рис. 5 ілюструє розподіл числа об'єктів даної висоти. З кривих поданих у логарифмічному масштабі по осі ординат видно, що розподіли у своїх вершинах добре апроксимуються квадратичною параболою і отже вони мають гаусів вигляд. Нормальний розподіл нанооб'єктів за висотою свідчить про їх незалежний ріст.

Таким чином описаний характер росту нанокристалів на слюді характерний для механізму епітаксії Фольмера-Вебера [3]. Трьохвимірні кристали зароджуються при незначному перенасиченні, коли адшар надзвичайно розріджений, що характерно для слабкої адгезії, яка обумовлює

виражений орієнтаційно зв'язок конденсату із підкладкою. Після утворення суцільного шару із нанокристалів виникають нові центри зародження (рис. 1).

## Висновки

Зі збільшенням часу осадження з 5 до 15 хв. для температур слюдяної підкладки 150 і 200 °С найбільш ймовірна висота і середньоквадратичне відхилення висот поверхневих нанооб'єктів PbTe:Bi зростають у ~ 2 рази.

Зменшення температури не однаково впливає на розподіл висот нанооб'єктів, що осаджувались 5 і 15 хвилин. У зразках 2 і 6, що осаджувались 5 хвилин зменшення температури підкладки призводить до зростання найбільш ймовірної висоти, а у зразках 4 і 7, що осаджувались 15 хвилин – до зменшення.

При збільшенні часу осадження нормований розподіл спочатку зміщується до лівого краю, а потім до правого, це вказує на те що при малих часах домінує хімічний зв'язок при формуванні нанооб'єкта, а при великих дифузійний.

Об'єкти на поверхні ростуть незалежно.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова,. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$  (Наука, Москва, 1975).
- [2] Р.Д. Венгреневич, Б.В. Іванський, А.В. Москалюк, Фізика і хімія твердого тіла 10(1), 19 (2009).
- [3] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич, Механизм образования и субструктура конденсированных пленок (Наука, Москва, 1972).

Ya.P. Saliy, O.I. Nalyvaychuk, M.V. Reykalo

## Kinetic of Growth Processes of PbTe:Bi Nanocrystalline Structures on Mica-Muscovite Cleavages Substrate

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, E-mail: [saliyyaroslav@gmail.com](mailto:saliyyaroslav@gmail.com)

The results of investigation of formation plumbum telluride epitaxial films by atomic force microscopy are presented. The surface topology of PbTe films grown by hot wall method on micas-muscovite fresh cleavages substrates for 350 - 630 K condensation temperatures range and thickness up to 10  $\mu\text{m}$  are given. This indicated the presence of the vapour - crystal growth processes of a films without a coalescence.



І.Д. Столярчук

## Магнітооптичні властивості наночастинок магніторозчиненого напівпровідника CdMnTe, отриманих фізичними методами

Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича, 58012 вул. Коцюбинського, 2,  
Чернівці, Україна, e-mail: [istolychuk@ukr.net](mailto:istolychuk@ukr.net)

В роботі наведено результати експериментального дослідження спектрів поглинання та фотолюмінесценції наночастинок Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, отриманих методами імпульсного лазерного розпилення та механічного помолу, у зовнішньому магнітному полі. Проведені мікроструктурні дослідження за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) свідчать про отримання наночастинок, близьких за формою до сферичних. Спектри оптичного поглинання отриманих різними фізичними методами нанокристалів демонструють короткохвильовий зсув краю фундаментального поглинання, що зумовлено проявом квантово - розмірного ефекту. В зовнішньому магнітному полі край поглинання та максимум смуги фотолюмінесценції зміщуються в низько енергетичну область спектра, що зумовлено спин - спіновою обмінною взаємодією між d - електронами магнітних іонів Mn<sup>2+</sup> та зонними носіями. Встановлена лінійна магнітопольова залежність зєсманівського зсуву максимуму смуги фотолюмінесценції, для нанокристалів із малим вмістом марганцю, свідчить про зростання ролі пар та антиферромагнітної взаємодії іонів магнітної підсистеми у наночастинках Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te.

**Ключові слова:** Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, напівмагнітний напівпровідник, наночастинка, нанокристал, поглинання, фотолюмінесценція, ефект Зєсмана.

Стаття постуила до редакції 01.02.2015 ; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Інтенсивний розвиток сучасної нанофізики та наноелектроніки зумовлений не тільки дослідженням фундаментальних фізичних властивостей напівпровідникових наночастинок але й можливістю розробки на їх основі різноманітних електронних та оптоелектронних пристроїв [1, 2]. Ці багатообіцяючі практичні застосування привели до різноманіття розроблених технологічних методик синтезу напівпровідникових частинок, які дозволяють контролювано керувати формою та розмірами нанокристалів, задаючи таким чином необхідні властивості таких структур [3].

Додаткову функціональність у напівпровідникових наночастинках можна також отримати завдяки впровадженню в їх кристалічну ґратку домішкових атомів. Серед таких досліджень наноструктури на основі напівпровідників A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> із впровадженими іонами 3d-перехідних елементів (Mn, Co, Ni тощо) особливо перспективні для відгалужень електроніки, які отримали назву спинтроніки [4, 5] та сонотроніки [6]. Головною особливістю даних матеріалів, що отримали назву магніторозчинених напівпровідників, є прояв сильної s, p - d обмінної взаємодії зонних носіїв із магнітними

іонами, що призводить до великого зєсманівського розщеплення зонних та екситонних станів, гігантського магнітооптичного ефекту Фарадея [7] та формування магнітних поляронів [8]. Очевидно, що при переході від об'ємних кристалів до квантово-розмірних структур на їх основі, згадані магнітооптичні властивості зазнають трансформації завдяки співіснуванню квантово-розмірного ефекту та обмінних взаємодій.

В даній роботі представлені результати експериментального дослідження спектрів магнітопоглинання та магнітофотолюмінесценції наночастинок Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, отриманих різними фізичними методами.

### I. Експериментальна частина

В останні роки значна увага в технології синтезу низько вимірних структур напівпровідників присвячена вдосконаленню відомих та пошуку нових фізичних методів їх одержання. Одним із таких методів є лазерне розпилення. Характерною особливістю даної методики є її простота, багатогранність та відсутність хімічних реагентів та іонів у кінцевому продукті [9]. Для одержання нанокристалів Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te (із вмістом магнітної

компоненти  $x \leq 0,25$ ) методом лазерного розпилення використовувався ексимерний XeCl лазер (тип лазера Lambda Physik LPX 315). Довжина хвилі лазерного випромінювання складала  $\lambda = 308$  нм. Лазер працював у імпульсно-періодичному режимі і тривалість імпульсів складала  $\tau = 30$  нс. Частота імпульсів становила  $\nu = 10$  Гц. Потужність лазерного випромінювання складала  $6$  Дж/см<sup>2</sup>. Лазерний промінь падавав на поверхню мішені під кутом  $45$  град., а місце його падіння на поверхню було дещо зміщеним по відношенню до геометричного центру мішені. Для забезпечення однорідності умов, мішень оберталася з частотою  $3$  Гц. Мішень і підкладки розміщувались у камері, виготовленої з нержавіючої сталі, що вакуумувалась до залишкового тиску  $10^{-7}$  Торр за допомогою турбомолекулярного насосу. В якості підкладок використовувався кристалічний сапфір або скло, а їх температура задавалась в межах від  $20^{\circ}\text{C}$  до  $300^{\circ}\text{C}$ . У даній методиці використовувались два типи мішеней. В першому випадку одна половина мішені заповнювалась монокристалічним  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , а друга - пластинкою  $\text{SiO}_2$ . Процес напилення здійснювався таким чином, що лазерний промінь почергово скеровувався то на одну, то на другу половину мішені. В другому випадку використовувалась складна композиційна мішень і здійснювалось одночасне випаровування напівпровідникового та діелектричного матеріалів [10].

Іншим фізичним методом, який застосовувався в даній роботі, був метод механічного помолу попередньо вирощених об'ємних кристалів. Процес відбувався в кульовому млині, виготовленому із сталі. Діаметр кульок, виготовлених з цього ж матеріалу, становив  $5$  мм. Співвідношення між вагою кульок та вагою вихідного матеріалу становило  $10:1$ . Процес механічного помолу тривав від  $1$  до  $120$  годин. Впродовж періоду одержання наночастинок проводився відбір зразків для проведення електронографічних та оптичних досліджень. В якості полімер-стабілізатора отриманих колоїдних розчинів наночастинок, в обох випадках, додавався технологічно чистий желатин та полівініловий спирт.

При одержанні напівпровідникових наноструктур першочергове значення має дослідження і контроль їх розмірних та структурних характеристик. Для проведення мікροструктурних досліджень отриманих наночастинок був використаний метод трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) за допомогою мікроскопа Tescan Osiris X-FEG TEM з роздільною здатністю  $0,136$  нм, результати якого представлені на рис. 1. Проведений аналіз свідчить про розкид за розмірами отриманих нанокристалів.

Спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції реєструвались за допомогою спектрофотометричної установки, яка включає дифракційний монохроматор МДР-23 зі змінними дифракційними ґратками, фотоелектричні помножувачі для різних спектральних ділянок в діапазоні довжин хвиль  $200 - 1200$  нм, комп'ютеризовану систему для реєстрації

спектральних залежностей та кріостати для охолодження та підтримання температури зразка в інтервалі  $1,6 - 300$  К. Збудження фотолюмінесценції здійснювалось аргонним лазером з енергією випромінювання  $3,6$  еВ та номінальною потужністю випромінювання в  $10$  мВт. Дослідження проводились в стаціонарних магнітних полях до  $7$  Тл та імпульсних магнітних полях до  $20$  Тл.

## II. Основні результати

Найбільш яскраво особливості магніторозчинених напівпровідників та квантово-розмірних структур на їх основі проявляються при прикладенні зовнішнього магнітного поля [8]. Магніто - оптична спектроскопія є чутливим методом дослідження локально намагніченої підсистеми іонів  $\text{Mn}^{2+}$ , а також взаємодії локалізованих спінів із електронами та дирками зони провідності та валентної зони. На рис. 2 представлено спектр поглинання наночастинок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , отриманих методом механічного помолу у зовнішньому магнітному полі. Відсутність прояву екситонної структури та "розмитість" краю фундаментального поглинання зумовлені значним розкидом нанокристалів за розмірами, що підтверджується

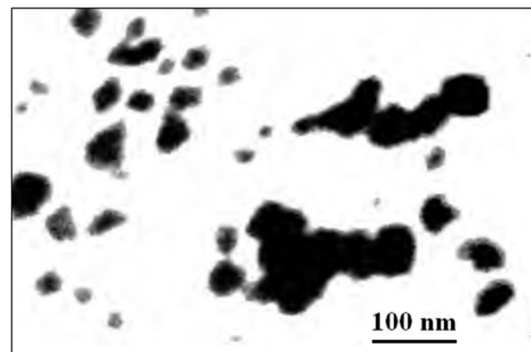


Рис. 1. ТЕМ зображення наночастинок  $\text{CdMnTe}$  у матриці полівінілового спирту, отриманих методом механічного помолу.

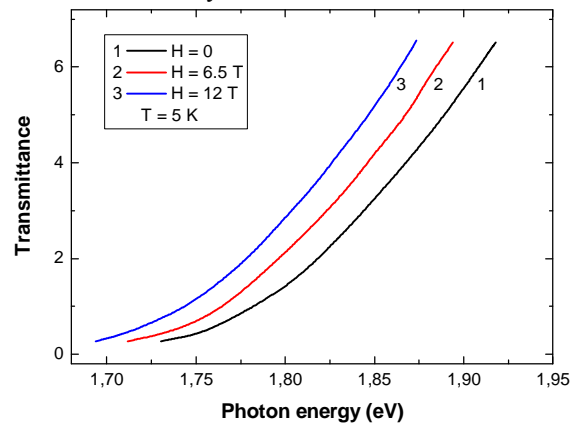


Рис. 2. Спектр магнітопоглинання нанокристалів  $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{Te}$  при  $T = 5$  К: 1-  $H = 0$ ; 2-  $H = 6,5$  Тл; 3-  $H = 12$  Тл.

результатами електроннографічних досліджень (рис. 1). В цілому, край фундаментального поглинання виявився зміщеним в короткохвильову ділянку спектру в порівнянні із об'ємними кристалами, що зумовлено проявом квантово-розмірного ефекту. При зростанні напруженості зовнішнього магнітного поля спостерігається збільшення зсуву краю поглинання в довгохвильову область спектра. Таке зміщення краю фундаментального поглинання в зовнішньому магнітному полі обумовлене обмінною взаємодією зонних носіїв з магнітними іонами  $Mn^{2+}$ , яку можна представити як для об'ємних кристалів так і для квантово-розмірних структур на їх основі виразом [11, 12]:

$$\Delta E_{Zeem} = g_{eff} m_B H + x_{eff} \langle S_z \rangle N_0 (a - b) \quad (1)$$

де  $a$  - інтеграл потенціальної обмінної взаємодії електронів з іонами  $Mn^{2+}$ , відносно слабкої та феромагнітної (в той же час, у квантово-розмірних структурах НМН, даний інтеграл може вносити вклад і в кінетичну частину обмінної взаємодії [13]);  $b$  - інтеграл кінетичної обмінної взаємодії джок із іонами  $Mn^{2+}$ , яка є доміантною та антиферомагнітною;  $x_{eff}$  - ефективна молярна концентрація іонів марганцю і  $\langle S_z \rangle$  - температурно- та магнітозалежна термодинамічно середня проекція спінів іонів марганцю в напрямку прикладеного зовнішнього магнітного поля (осі  $z$ ), яку можна представити наступним чином:

$$\langle S_z \rangle = -\frac{5}{2} \left[ \frac{\bar{x}}{x} \right] B_{5/2}(y) - \frac{1}{2} P_p \sum_n \left[ 1 + \exp \left[ g_{Mn} m_B (B_n - B) / kT \right] \right]^{-1} \quad (2)$$

$$y = 5\mu_B B / k(T+T_0) \quad (3)$$

де  $\bar{x}$  - ефективна молярна концентрація іонів марганцю,  $B_{5/2}(y)$  - функція Бріллюена з індексом  $5/2$ ,  $T_0$  - феноменологічна температура антиферомагнітної взаємодії між найближчими іонами  $Mn^{2+}$ ,  $g_{Mn}$  -  $g$  - фактор спектроскопічного розщеплення  $d$  - електронів  $Mn$ ,  $P_p$  - ймовірність утворення пар  $Mn^{2+}$ ,  $B$  - зовнішнє магнітне поле.

У бінарному напівпровіднику типу  $A^{II}B^{VI}$ , чи в наночастинках на їх основі ( $x_{eff} = 0$ ) і зєманівське розщеплення визначається виключно першим доданком в рівнянні (1), в якому враховуються внутрішні  $g$ - фактори Ланде електрона і дирки. Із введенням магнітної домішки у напівпровідник, тобто при  $x_{eff} > 0$ , другий доданок в рівнянні (1) відіграє вирішальну роль, змінюючись пропорційно  $x_{eff}$ ,  $\langle S_z \rangle$  та  $N_0(\alpha - \beta)$ , що призводить до зміни знаку та величини Зєманівського розщеплення. Найбільш виразно це проявляється при дослідженні спектрів

фотолюмінесценції у зовнішньому магнітному полі.

При прикладенні зовнішнього магнітного поля, в спектрах фотолюмінесценції нанокристалів  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  спостерігається довгохвильовий зсув смуги випромінювання та зменшення її півширини (з 23,6 меВ ( $B = 0$  Тл) до 12,3 меВ ( $B = 7$  Тл) для концентрації магнітної компоненти  $x = 15\%$  (рис. 3). Проведені аналогічні дослідження для нанокристалів  $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$ , отриманих методом лазерного розпилення, при однаковому енергетичному положенні екситонного переходу, демонструють подібну картину. Спостерігається зсув структури у низькоенергетичну область та зменшення півширини смуги, яке складає 7,6 меВ. Зменшення концентрації магнітної компоненти в об'ємі нанокристалів приводить до зменшення півширини смуги випромінювання (півширина смуги для наночастинок  $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$  ( $B = 0$  Тл) складає 19,3 меВ, що на 4,3 меВ менше ніж для нанокристалів  $Cd_{0.85}Mn_{0.15}Te$ ).

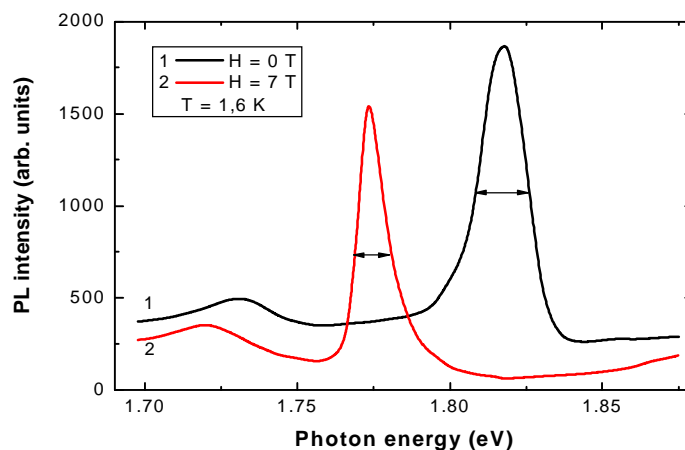


Рис. 3. Спектр фотолюмінесценції наночастинок  $Cd_{0.85}Mn_{0.15}Te$ , отриманих методом механічного помолу, у зовнішньому магнітному полі

Така поведінка зумовлена зменшенням ефективної кількості іонів  $Mn^{2+}$ , що містяться в об'ємі наночастинок і взаємодіють з екситонами та добре узгоджується із результатами, отриманими для структур магніторозчинених напівпровідників різної розмірності [7]. Виявлене зменшення ширини смуги люмінесценції у зовнішньому магнітному полі, може бути доказом подавлення магнітного полярону як для об'ємних магніторозчинених напівпровідників [14] так і для наноструктур [15].

Проведені дослідження магнітопольової залежності спектрів поглинання та фотолюмінесценції (рис. 4) демонструють трансформацію поведінки магнітної підсистеми іонів  $Mn^{2+}$  у об'ємі наночастинок. При малих концентраціях домішки ( $x \leq 0,05$ ) магнітопольова залежність зееманівського зсуву носить лінійний характер, що є свідченням зростання антиферромагнітної взаємодії між іонами  $Mn^{2+}$  у об'ємі нанокристалу ( $d-d$  обмін) а також локалізованих спінів  $Mn^{2+}$  із дирками валентної зони в квазінульвимірних структурах магніторозчинених напівпровідників і добре узгоджується із результатами теоретичних розрахунків [16]. При подальшому збільшенні вмісту марганцю поведінка магнітної підсистеми стає подібною до об'ємних кристалів та квазідвовимірних структур. Зростання  $p-d$  обмінної взаємодії призводить до зростання внутрішнього ефективного магнітного поля та середньої намагніченості підсистеми. Таке зростання приводить до максимальної спінової поляризації дирок і викликає поляризацію магнітних моментів іонів  $Mn^{2+}$ , що призводить до спостережаного на рис. 5 ефекту насичення в магнітопольовій залежності.

Ще одна цікава особливість була виявлена при дослідженні інтенсивності фотолюмінесценції для двох різних напрямків поляризації:  $\sigma^+$  та  $\sigma^-$ . В зовнішньому магнітному полі ( $B = 7$  Тл) не можна встановити повну поляризацію переходу  $p$  (рис. 5), як це спостерігається для об'ємних кристалів  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , для яких ступінь поляризації  $p = 1,0$  [17]. В загальному випадку, ступінь поляризації задається рівнянням:

$$p = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)} \quad (4)$$

де  $I(\sigma^+)$  – виміряна інтенсивність в напрямку  $\sigma^+$ ,  $I(\sigma^-)$  – інтенсивність в напрямку  $\sigma^-$ . Проведені для наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  із концентрацією марганцю в межах  $0,05 \leq x \leq 0,15$  експериментальні дослідження дають ступінь поляризації  $p \approx 0,6$ . Подібна тенденція зменшення ступеня поляризації спостерігалась експериментально як для колоїдних розчинів наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xSe$  [18, 19] так і для нанокристалів, отриманих методом молекулярно-пучкової епітаксії [20]. Така поведінка зумовлена механізмом екситонної спин-граткової релаксації, який зростає при зростанні спин-спінової обмінної взаємодії [19, 21] у квазінульвимірних структурах магніторозчинених напівпровідників.

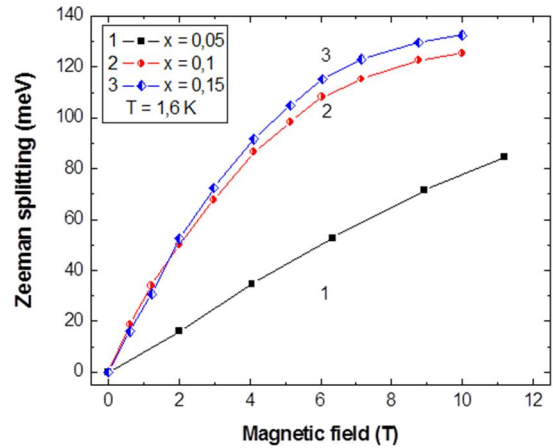


Рис. 4. Магнітопольова залежність зееманівського розщеплення для наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ : 1 -  $x = 0,05$ ; 2 -  $x = 0,1$ ; 3 -  $x = 0,15$ .

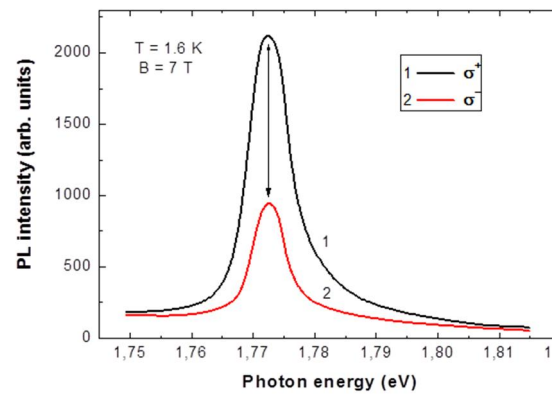


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції наночастинок  $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te$  для двох різних напрямків поляризації у зовнішньому магнітному полі 7 Тл: 1 -  $\sigma^+$ ; 2 -  $\sigma^-$

## Висновки

Проведені дослідження спектрів поглинання та фотолюмінесценції наночастинок магніторозчиненого напівпровідника  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  у зовнішньому магнітному полі дозволили зробити наступні висновки:

Край фундаментального поглинання нанокристалів виявився зміщеним у високоенергетичну область спектру в порівнянні із об'ємними кристалами, що зумовлено проявом квантово-розмірного ефекту.

Встановлено лінійний характер магнітопольової залежності максимуму смуги фотолюмінесценції для нанокристалів із концентрацією магнітної домішки до 5 %, що свідчить про зростання ролі пар та антиферромагнітної взаємодії між іонами марганцю.

Виявлено зменшення ступеня поляризації для двох різних напрямків поляризації що пов'язане із особливостями спин-граткової релаксації, яка зростає при зростанні спин-спінової обмінної взаємодії у наноструктурах магніторозчиненого напівпровідника  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ .

**Столярчук І.Д.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, докторант кафебри фізики напівпровідників та наноструктур..

- [1] S.C. Erwin, L. Zu, M.I. Haftel, Al.L. Efros, T.A. Kennedy, D.J. Norris, *Nature* 436, 91 (2005).
- [2] X. Michalet, F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li;G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S.Gambhir, S. Weiss, *Science* 307, 538 (2005).
- [3] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, (2001), 596 p.
- [4] D.J. Norris, N.Yao, F.T.Charnock, T.A. Kennedy, *Nano Lett.* 1, 3 (2001).
- [5] P.I. Archer, S.A. Santangelo, D.R. Gamelin, *Nano Lett.* 7, 1037 (2007).
- [6] J. Kobak, T. Smolenski, M. Goryca, M. Papaj, K. Gietka, A. Bogucki, M. Koperski, J.-G. Rousset, J. Suffczynski, E. Janik, M. Nawrocki, A. Golnik, P. Kossacki & W. Pacuski, *Nat. Commun.* 5, 3191 (2014).
- [7] P. I. Nikitin, A.I. Savchuk, *Soviet Physics Uspekhi* 33(11), 974 (1990).
- [8] J.A. Gaj, J. Kossut (eds), *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors* (Springer, 2011).
- [9] P. Liu, H. Cui, C. X. Wang and G. W. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 3942 (2010).
- [10] A.I. Savchuk, I.D. Stolyarchuk, S.V. Medynskiy, V.I. Fediv, Y.O. Kandyba, A. Perrone, P.I. Nikitin, *Materials Science and Engineering: C* 15(1), 79 (2001).
- [11] J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 64, R29 (1988).
- [12] R. Beaulac, P.I. Archer, X. Liu, S. Lee, G.M. Salley, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, D.R. Gamelin, *Nano Lett.* 8, 1197 (2008).
- [13] L. Besombes, Y. Le'ger, L. Maingault, D. Ferrand and H. Mariette, J. Cibert, *Physical Review Letters* 93 (20), 207403 (2004).
- [14] J. J. Zayhowski, R.N. Kershaw, D. Ridgley, *Phys.Rev.B* 35, 6950 (1987).
- [15] K. Bhattacharjee, C. Benoit a` la Guillaume, *Phys. Rev. B* 55, 10613 (1997).
- [16] J.M. Pientka, R. Oszwałdowski, A.G. Petukhov, J.E. Han, and Igor Zutic, *Phys. Rev. B* 86, 161403(R) (2012).
- [17] I.A. Merkulov, D.R. Yakovlev, A. Keller, W. Ossau, J. Geurts, A. Waag, G. Landwehr, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, *Physical Review Letters* 83, 1431 (1999).
- [18] R. Beaulac, P.I. Archer, S.T. Ochsenein, and Daniel R. Gamelin, *Adv. Funct. Mater.* 18, 3873 (2008).
- [19] C. Gould, A. Slobodskyy, D. Supp, T. Slobodskyy, P. Grabs, P. Hawrylak, F. Qu, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, *Physical Review Letters* 97, 017202 (2006).
- [20] A. Chernenko, P. Dorozhkin, V. Kulakovskii, A. Brichkin, S. Ivanov, A. Toropov, *Phys. Rev B* 72(4), 045302 (2005).
- [21] R. Beaulac. P.I. Archer, X. Liu, S. Lee, G.M. Salley, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, and D.R. Gamelin, *Nano Lett.* 8 (4), 1197 (2008).

I.D. Stolyarchuk

## **Magneto-Optical Properties of CdMnTe Diluted Magnetic Semiconductor Nanoparticles Prepared by Physical Methods**

*Yuriy Fed'kovych Chernivtsi National University, 2 Kotsubynskiy str, 58012, Chernivtsi, Ukraine,  
e-mail: [istolyarchuk@ukr.net](mailto:istolyarchuk@ukr.net)*

Nanoparticles of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te have been studied by optical absorption and photoluminescence in applied magnetic field. The pulsed laser deposition technique and ball milling were used for fabrication of the samples of diluted magnetic semiconductor nanocrystals. The performed transmission electron microscopy (TEM) analysis suggests of spherical shape of nanostructures. In optical absorption spectra of the Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te nanoparticles short wavelength shift of the absorption edge due to confinement effect has been observed. In magnetic field shifts of the absorption spectra and maximum of the peak of photoluminescence towards long wavelength was observed due to the strong spin-exchange interaction between band carriers and magnetic ions. The linear magnetic field dependence of the Zeeman shifts of the maximum of photoluminescence for nanoparticles with low mangan content suggest of increase of the role pairs and antiferromagnetic interaction between Mn<sup>2+</sup> ions

**Keyword:** Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, diluted magnetic semiconductor, nanoparticle, nanocrystal, absorption, photoluminescence, Zeeman effect.

О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, Б.О. Бордун, В.Б. Лушанець

## Крайове поглинання тонких плівок $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,  
e-mail: [bordun@electronics.lnu.edu.ua](mailto:bordun@electronics.lnu.edu.ua)

Методом оптичної спектроскопії досліджено область фундаментального поглинання тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення. Встановлено, що оптична ширина забороненої зони  $E_g$  зростає від 4.60 еВ для плівок, відпалених в кисні до 4.65 еВ для плівок, відпалених у аргоні і до 5.20 еВ після відновлення відпалених плівок у атмосфері водню. Оцінено зведену ефективну масу вільних носіїв заряду у плівках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після відпалу плівок та після відновлення у водні. Встановлено, що концентрація носіїв заряду після відпалу в аргоні становить  $7.30 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , та після відновлення у водні  $-2.62 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , що характерне для вироджених напівпровідників. Показано, що зсув краю фундаментального поглинання в тонких плівках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після відпалу в аргоні та після відновлення у водні зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса.

**Ключові слова:** оксид галію, тонкі плівки, край фундаментального поглинання.

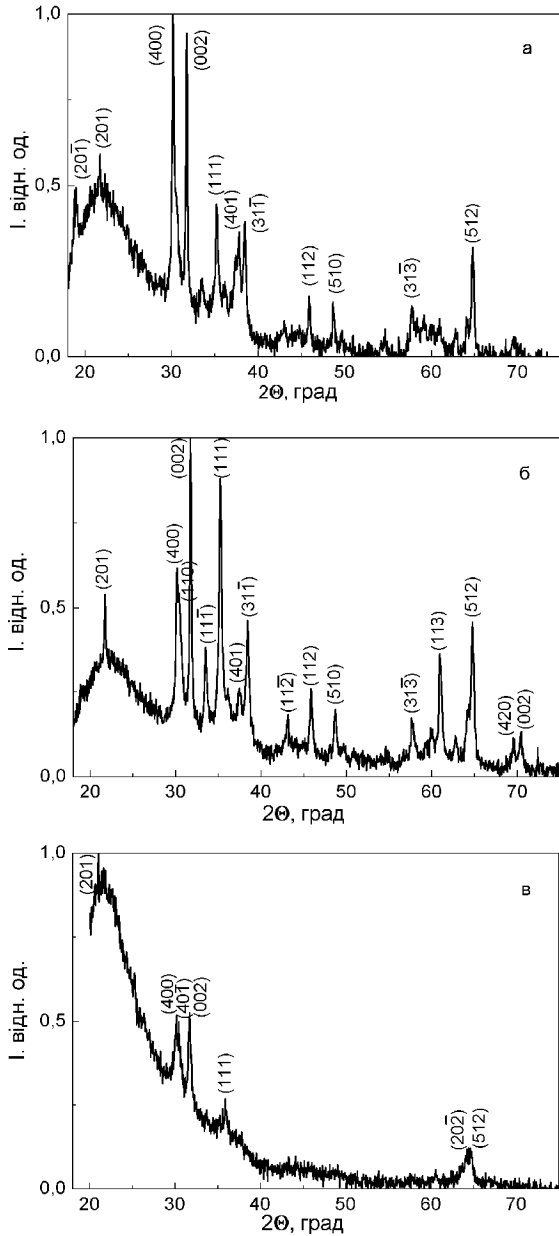
*Стаття постуила до редакції 13.04.2014; прийнята до друку 15.03.2015.*

## Вступ

При виготовленні оптичних світлофільтрів і просвітлених оптичних деталей використовуються одно- і багаточарові плівки. В останні роки широке застосування на практиці знаходять плівки на основі  $\beta$ -фази Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Чисті або леговані плівки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> використовуються як прозорі провідні електроди при розробці газових сенсорів [1, 2], фотолюмінофорів [3–5], катодолімінофорів або електролюмінофорів [6–8] залежно від способу одержання і легуючої домішки. Оптичні властивості плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сильно залежать як від методу, так і умов одержання плівок. Для одержання плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> використовується цілий набір методів – від термічного випаровування до низькотемпературних методів, наприклад анодування пластин арсеніду галію  $n$ -типу провідності чи ультразвукового піролітичного розпилення [9–13]. В результаті плівки відрізняються за оптичними властивостями внаслідок різної їх досконалості. У зв'язку з цим у даній роботі досліджується край оптичного поглинання тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отриманих методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення, який є оптимальним для одержання напівпровідникових та діелектричних плівок.

## I. Методика експерименту

Тонкі плівки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною 0.2–0.8 мкм отримані ВЧ іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу  $\nu$ -SiO<sub>2</sub>. Після нанесення плівок здійснювалась їх термообробка у кисні або в аргоні при 1000–1100°C, також відновлення у водні при 600–650°C. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури, яка дещо відрізняється залежно від способу термообробки плівок. Характерні дифрактограми одержаних плівок наведені на рис. 1. Отримані результати свідчать, що при відпалі у кисні переважна орієнтація плівок спостерігається у площинах (400), (002), (111) і (512). При відпалі в аргоні також переважає орієнтація плівок у площинах (400), (002), (111) і (512), однак спостерігається відносно зменшення рефлексу від орієнтації у площині (400) та збільшення рефлексу від орієнтації у площині (111) і ріст рефлексу від площини (113). Для плівок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відпалених у водні, спостерігається слабозвинута структура дифракційного спектру, у якому також переважають рефлекси від площин (400), (002) і (512). На дифрактограмах не виявлені рефлекси, які не відповідали б Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тобто не виявлено наявності інших фаз. При цьому всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно з правилами відбору і відносяться до просторової



**Рис. 1.** Дифрактограма (при  $\text{Cu K}\alpha$  – випромінюванні) тонких плівок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , отриманих ВЧ іонно-плазмовим розпиленням після термообробки в атмосфері кисню(а), аргону(б) і відновлення у водні (в).

групи  $C2/m (C_{2h}^3)$ , що свідчить про моноклінну структуру отриманих плівок, тобто наявність плівок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$   $\beta$ -фази.

Спектри оптичного пропускання досліджуваних плівок вимірювались на спектрофлуориметрі CM 2203 з вимірювальною головкою Hamamatsu R928.

### II. Результати і обговорення

Характерні спектри пропускання  $T(\lambda)$  для тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  відпалених у атмосфері кисню, аргону та плівок відновлених у водневій

атмосфері, наведені на рис. 2. Ці спектри в області довжин хвиль, співмірних з товщиною плівок, внаслідок ефекту інтерференції мають осцилюючий характер. Враховуючи, що в області сильного (міжзонного) поглинання, при  $T(\lambda) < 0.3$ , інтерференція практично відсутня, для визначення коефіцієнта поглинання плівок  $\alpha(h\nu)$  використовуємо співвідношення [14]:

$$a(h\nu) = -\frac{1}{d} \cdot \ln \left[ \frac{(n(h\nu)+1)^3 (n(h\nu)+n_n^2) \cdot T}{16n_n \cdot (n(h\nu))^2} \right], \quad (1)$$

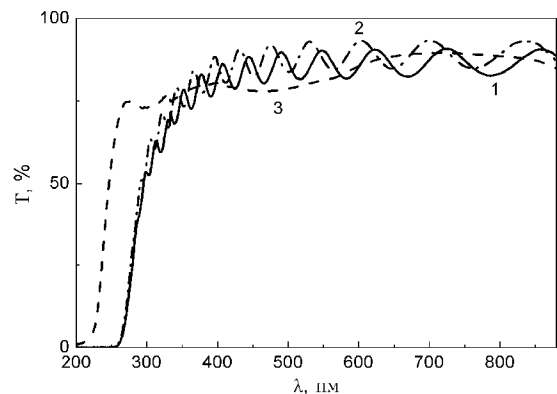
де  $d$  – товщина плівки;  $T$  – відносна величина пропускання;  $n$  і  $n_n$  – показники заломлення плівки і підкладки. Необхідні для розрахунку  $\alpha(h\nu)$  величини  $n(h\nu)$  в області сильного поглинання визначались екстраполяцією залежності  $n(h\nu)$ , знайденої для області прозорості і слабого поглинання, в цю область частот. Визначення такої залежності і спосіб знаходження товщини плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  базувались на інтерференційній методиці Валеєва [15].

У результаті проведених досліджень встановлено, що незалежно від атмосфери термообробки коефіцієнт поглинання  $\alpha(h\nu)$  тонких плівок в області краю фундаментального поглинання описується степеневу залежністю

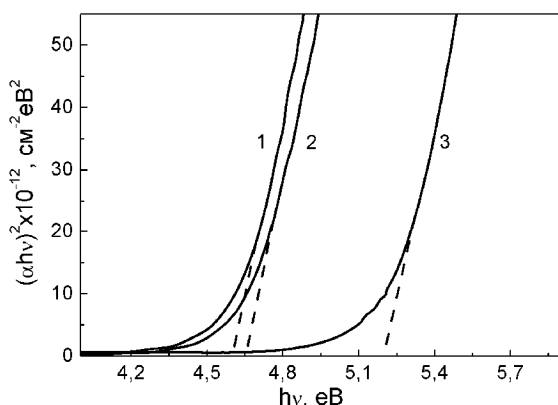
$$a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (2)$$

з якої можна визначити ширину забороненої зони  $E_g$  (рис. 3). Такий хід краю поглинання характерний для дозволених прямих фотопереходів [16].

Аналіз краю фундаментального поглинання з допомогою співвідношення (2) показує, що оптична ширина забороненої зони тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , відпалених у атмосфері кисню становить 4.60 еВ, у атмосфері аргону 4.65 еВ. Разом з тим, у плівках, попередньо відпалених в атмосфері кисню чи аргону, після повторного відпалу в атмосфері водню спостерігається зростання  $E_g$  і коефіцієнта  $A$  у співвідношенні (2). Зокрема для плівок величина  $E_g$  зростає від 4.60 еВ після відпалу у кисні чи 4.65 еВ після відпалу в аргоні до 5.20 еВ і коефіцієнта  $A$  від  $1.35 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \times \text{eV}^{-1/2}$  після відпалу у кисні чи аргоні до  $1.38 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \times \text{eV}^{-1/2}$ .



**Рис. 2.** Спектри пропускання тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , відпалених у атмосфері кисню(1), аргону (2) і відновлених у водні (3).



**Рис. 3.** Спектр фундаментального поглинання в координатах  $(\alpha \times hv)^2 = f(hv)$  для тонких плівок  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , відпалених у атмосфері кисню(1), аргону (2) і відновлених у водні (3).

Якщо врахувати, що після повторного відпалу плівок, попередньо відпалених у кисні чи аргоні, в атмосфері водню при температурі 600–650°C елементний склад плівок практично не змінюється (крім водню), то можна вважати, що зміна оптичної ширини забороненої зони при відпалі не пов'язана із зміною стехіометрії плівок. Імовірно, одним із факторів, визначаючих  $E_g$  при відпалі, є зміна кількості і характеру водневих зв'язків внаслідок створення структурних дефектів.

Зростання енергії ширини забороненої зони при зміні концентрації носіїв струму може бути пояснене на основі ефекту Бурштейна-Мосса [17]. Згідно цього ефекту, спектр поглинання сильно легованих або сильно дефектних (вироджених) напівпровідників подібний до спектру поглинання у невиродженому напівпровіднику, але його край зміщений в область більших енергій. Така ситуація, як видно з рис. 3 і реалізується у плівках  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  після відпалу в аргоні чи відновлення у водні.

Для параболічних зони провідності і валентної зони при прямозонних переходах можна записати:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{B-M}, \quad (3)$$

де  $E_{g0}$  – власна ширина забороненої зони, а  $\Delta E_g^{B-M}$  – зсув Бурштейна-Мосса у зв'язку із заповненням нижніх енергетичних рівнів у зоні провідності [18]. Величина цього зсуву виражається наступним чином:

$$\Delta E_g^{B-M} = (h^2 / 8p^2 m) (3p^2 N)^{2/3}, \quad (4)$$

де  $N$  – концентрація вільних носіїв заряду, а  $\mu$  – їх зведена ефективна маса. Дане співвідношення показує, що величина зсуву Бурштейна-Мосса є пропорційною до концентрації вільних носіїв заряду. Оцінимо величину концентрації вільних носіїв заряду в плівках  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , визначивши попередньо величину зведеної ефективної маси вільних носіїв заряду на основі спектрів крайового поглинання.

Як відомо [19], у прямозонних сполуках у випадку електронного переходу між валентною зоною і зоною провідності спектральний хід

коефіцієнта поглинання, який описує однофотонний край поглинання, задається у вигляді:

$$a(h\nu) = \frac{2e^2(2m)^{3/2}}{m^2 c h^2 n} |P_m|^2 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (5)$$

де  $\mu$  – зведена ефективна маса;  $|P_m|^2$  – квадрат матричного елемента дипольного переходу;  $n$  – показник заломлення в області краю поглинання.

Виражаючи  $|P_m|^2$  через силу осцилятора  $f_m$  міжзонного переходу:

$$|P_m|^2 = \frac{m h n}{2} f_m \quad (6)$$

і прийнявши для дозволених переходів  $f_m \approx 1$ , отримуємо:

$$a \approx \frac{(2m)^{3/2} e^2}{m c h^2 n} (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (7)$$

Підставляючи чисельні значення з використанням прямолінійної ділянки  $(\alpha \times hv)^2 = f(hv)$  (рис. 3), оцінюємо зведену ефективну масу вільних носіїв заряду в тонких плівках  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . У результаті для плівок відпалених у кисні маємо  $\mu \approx 0.281 m$ , для плівок, відпалених у аргоні  $\mu \approx 0.277 m$  і для плівок, відновлених у водні  $\mu \approx 0.255 m$ . Деяке зменшення величини зведеної ефективної маси після відпалу в аргоні і особливо після відновлення у водні є характерним для напівпровідників, у яких при великих концентраціях домішок чи дефектів носії заряду не можуть локалізуватись на якому-небудь центрі внаслідок того, що вони весь час перебувають на співмірних відстанях відразу від декількох домішкових чи дефектних центрів.

Визначивши величину зведеної ефективної маси вільних носіїв заряду в тонких плівках  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  та маючи величину зсуву згідно ефекту Бурштейна-Мосса  $\Delta E_g^{B-M}$  на основі співвідношення (4) оцінюємо концентрацію вільних носіїв заряду  $N$ . На основі проведених розрахунків отримуємо для плівок відпалених у аргоні  $N \approx 7.30 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  і для плівок, відновлених у водні  $N \approx 2.62 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Відомо [20], що в сильно легованих, вироджених напівпровідниках концентрація носіїв заряду становить від  $10^{16}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Іноді спостерігаються концентрації до  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Зазначимо також, що наявність ефекту Бурштейна-Мосса була виявлена в монокристалах  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [21] та дещо споріднених плівках  $\text{GaInZnO}$  [22]. При цьому, на основі дослідження електропровідності в монокристалах  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  було встановлено, що концентрація носіїв заряду  $N \approx 5.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Залежно від різної кількості структурних дефектів концентрація вільних носіїв заряду у тонких плівках  $\text{GaInZnO}$  змінювалась від  $2 \times 10^{19}$  до  $6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [22]. Отримані нами значення  $N$  свідчать, що відпал у аргоні, і особливо у водні приводить до появи такої концентрації носіїв



заряду, яка характерна для вироджених напівпровідників і для яких є властивим ефект Бурштейна-Мосса. Це підтверджує наявність даного ефекту і в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  після відпалу в аргоні і відновлення у водні, коли край фундаментального поглинання зсувається у високоенергетичну область.

## Висновки

Проведені дослідження показали, що в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення, край фундаментального поглинання формується прямими дозволеними фотопереходами електронів незалежно від атмосфери термообробки. При цьому оптична ширина забороненої зони  $E_g$  зростає від 4.60 до 4.65 еВ після відпалу в аргоні і до 5.20 еВ після відновлення відпалених плівок у атмосфері водню. Оцінено концентрацію вільних носіїв

заряду та показано, що зсув краю фундаментального поглинання в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  після відпалу в аргоні та після відновлення у водні зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса.

**Бордун О.М.** – доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;  
**Кухарський І.Й.** – канд. фіз.-мат. наук, асистент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;  
**Бордун Б.О.** – студент факультету електроніки національного університету імені Івана Франка;  
**Луцанець В.Б.** – інженер кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

- [1] Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, Y. Li, *Sensors and Actuators B* 129 (2), 666 (2008).
- [2] J.-T. Yan, C.-T. Lee, *Sensors and Actuators B* 143 (1), 192 (2009).
- [3] M. Passlack, M. Hong, E. F. Schubert, J. R. Kwo, J. P. Mannaerts, S. N. G. Chu, N. Moriya, F. A. Thiel, *Appl. Phys. Lett.* 66 (5), 625 (1995)
- [4] J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, E.-Q. Xie, *Chinese Phys. Lett.* 25 (10), 3787 (2008).
- [5] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.* 92 (20), 201914 (2008).
- [6] P. Wellenius, A. Suresh, J.V. Foreman, H.O. Everitt, J.F. Muth, *Mater. Sci. Eng. B* 146, 252 (2008).
- [7] T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, T. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (6A), L524 (2000).
- [8] T. Miyata, T. Nakatani, T. Minami, *Thin Sol. Films* 373 (1–2), 145 (2000).
- [9] A. Ortiz, J. C. Alonso, E. Andrade, C. Urbiola, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2), F26 (2001).
- [10] Z. Ji, J. Du, J. Fan, W. Wang, *Opt. Mater.* 28 (4), 415 (2006).
- [11] M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani, E. E. Khawaja, *Appl. Phys. Lett.* 83 (22), 4533 (2003).
- [12] H. W. Kim, N. H. Kim, *Appl. Surf. Sci.* 230 (1–4), 301 (2004).
- [13] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, С.Ю. Цупий, Т.М. Яскевич, *ФТП* 47 (5), 598 (2013).
- [14] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16, 1214 (1983).
- [15] А.С.Валеев, *Опт. и спектр.* 15 (4), 500 (1963).
- [16] И.М. Цидильковский, *Зонная структура полупроводников* (Наука, Москва, 1978).
- [17] Ж. Панков, *Оптические процессы в полупроводниках* (Мир, Москва, 1973).
- [18] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish. *Semiconducting Transparent Thin Films* (Bristol, Institute of Physics Publishing, 1995).
- [19] T. P. McLean, *Prog. Semicond.* 5, 53 (1960).
- [20] Б.Ф. Ормонт, *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (Высшая школа, Москва, 1973).
- [21] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 71 (4), 933 (1997).
- [22] M. J. Gadre, T. L. Alford, *Appl. Phys. Lett.* 99, 051901 (2011).

O.M. Bordun, I.Yo. Kukharskyu, B.O. Bordun, V.B. Lushchanets

### Edge Absorption of thin Films $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: [bordun@electronics.wups.lviv.ua](mailto:bordun@electronics.wups.lviv.ua)*

Fundamental absorption edge of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, obtained by radio-frequency ion-plasmas sputtering, was investigated, using the method of optical spectroscopy. It was ascertained that the optical band gap  $E_g$  increases from 4.60 to 4.65 eV after the heat treatment films in argon atmosphere and to 5.20 eV after the reduction of annealed films in a hydrogen atmosphere. Consolidated effective mass of free charge carriers in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films after annealing and after reduction in hydrogen was estimated. It was found that the concentration of charge carriers after heat treatment in argon atmosphere is  $7.30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and after reduction in hydrogen, is  $2.62 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , which is typical for degenerated semiconductors. It was shown that the shift of fundamental absorption edge in thin films  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after reduction in hydrogen is caused by Burstein-Moss effect.

**Keywords:** gallium oxide, thin films, fundamental absorption edge.

В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, Є.В. Тімухін

## CVD – композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ – діапазону спектра (огляд)

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога,  
м. Одеса, 65080, Україна, ел. пошта: [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net)

Встановлено загальний механізм термічного випаровування у вакуумі композитів халькогенід (оксид) металу – германій. Термодинамічними розрахунками оцінено значення умовних температур, які є суттєво нижчими порівняно з такими для вихідних компонентів. Виявлено можливість утворення при конденсації на підкладці також плівкових покриттів, які володіють високими оптичними й експлуатаційними параметрами.

**Ключові слова:** композит, халькогенід (оксид) металу, германій, термічне випаровування, тонкоплівкове покриття.

Стаття поступила до редакції 12.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Як відомо [1, 2], інтерференційна оптика базується на структурах тонких шарів речовин, що чергуються, та суттєво відрізняються своїми показниками заломлення ( $n_i$ ). В одношаровому покритті, що нанесено на підкладку, для максимального можливого зменшення відбиття має зберігатися співвідношення:

$$n_n = n_{ш} \quad (1)$$

де  $n_n$ ,  $n_{ш}$  – показники заломлення підкладки й тонкого шару, відповідно.

Матеріали для нанесення покриттів різноманітними способами часто називають плівкоутворюючими матеріалами (ПУМ). Огляд властивостей й оптичних діапазонів ПУМ наведено, зокрема, у роботах [1-6]. В якості ПУМ найчастіше застосовують елементні речовини (Ge, Si, метали), фториди, оксиди, халькогеніди та деякі інші сполуки металів. Останнім часом все ширшим стає застосування складних сполук та композитних ПУМ для одержання тонкоплівкових покриттів із потрібними оптичними параметрами та механічною міцністю [7-9].

При одержанні покриттів методом термічного випаровування ПУМ у вакуумі з різними способами нагрівання (резистивний, електронно-променевий, лазерний) важливого значення набувають їхні термічні параметри, як от: температури топлення, кипіння (сублімації), а також термодинамічні

характеристики (ентальпія утворення, ентропія, теплосмість тощо). Важливим технологічним параметром є т.зв. умовна температура ( $T_{ум.}$ ) – значення температури, за якої пружність пари ПУМ сягає 0,01 мм.рт.ст., або 1,33 Па, тобто  $\sim 10^{-5}$  атм. [1]. За таких умов розпочинається із помітною швидкістю випаровування ПУМ у вакуумі з наступною конденсацією на підкладці, що утримується за значно нижчої температури (як правило, 100 - 200°C). Термічні характеристики деяких з ПУМ наведено у табл. 1.

### I. Механізм випаровування

Розрізняють два основні способи термічного випаровування для одержання тонкошарових покриттів: PVD ("Physical Vapor Deposition") – та CVD ("Chemical Vapor Deposition") – процеси. При першому, як правило, на підкладці конденсується речовина того ж складу, що й у плівкоутворюючого матеріалу. Такими є практично всі фторидні ( $MgF_2$ ,  $LiF$ ,  $ScF_3$ ,  $LaF_3$  і т. ін.), деякі оксидні ( $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $PbO$ ,  $B_2O_3$ ) та халькогенідні ( $PbS$ ,  $ZnS$ ,  $PbSe$ ,  $PbTe$ ,  $GeS$ ) ПУМ.

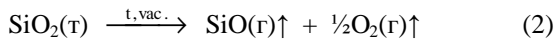
Слід зазначити, що деякі з цих матеріалів можуть у процесі випаровування цілком розкладатися, а при конденсації знову "складатися", щоправда, іноді у іншій модифікації або ж іншому ступені дисперсності. Це стосується багатьох оксидів та халькогенідів. Наприклад, діоксид силіцію при випаровуванні частково розкладається:

Таблиця 1

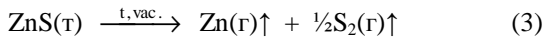
Термічні характеристики германію та деяких халькогенідів й оксидів металів, що входять до складу CVD – композитів та продуктів їхньої взаємодії

Формула ПУМ	Температура, °C		
	Топлення	Кипіння	T <sub>ум.</sub> (P <sub>ПУМ</sub> =1,33Па)
Ge	937	2850	1410
ZnO	1975(P)	1725*	1210
ZnS	1850(P)	1665*	828
ZnSe	1575(P)		788
Zn	419	906	291
GeO	–	>700*	513
GeS	655		380
GeSe	667	1140	381
GeO <sub>2</sub>	1086(α)/1116(β)	–	–
SnO <sub>2</sub>	1630	2500	–
SnO	1040	1425	584

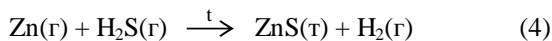
\* – сублімація



За аналогічною схемою випаровуються діоксиди германію, олова, цирконію тощо. Натомість халькогеніди деяких металів (зокрема, цинку або кадмію) у газоподібному стані практично не містять молекул сполук, які майже цілковито розкладаються, наприклад:

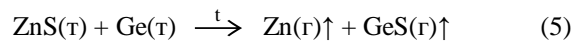


У CVD – процесі матеріали, що випаровуються, взаємодіють одне з одним, й за своїм складом покриття не є цілком подібним (а подекуди цілковито відмінним) до вихідних матеріалів. Прикладом такого роду процесу є утворення покриття з ZnS за рахунок реакції у газуватому стані:



Детальний огляд робіт з одержання ZnS способом CVD зроблено автором [10]. Можна також зазначити відомості про властивості полікристалічного ZnS, одержаного способом CVD, в огляді [11]. Є також матеріали (ми пропонуємо називати їх CVD – композитами), механізм випаровування яких (тобто за наявністю хімічної взаємодії) нагадує CVD – процес, проте склад покриттів є більш-менш схожим на склад вихідного матеріалу, тобто він має дещо спільне й з PVD – процесом. Одним з найперших представників CVD – композитів є система ZnS-Ge, запропонована понад 20 років тому для одержання покриттів зі змінним показником заломлення – від 2,2 (ZnS) до 4,0 (Ge) [12]. Розглянемо детальніше механізм випаровування CVD – композиту даного складу. Проблема полягає у тому, що умовні температури складових цього композиту (828 й 1410°C) є дуже відмінними; це має призводити до того, що тиск насиченої пари компонентів при нижчій з цих двох температур мав би відрізнятись у ~ 10<sup>5</sup> разів. Таким чином, вони

фактично мали б випаровуватися окремо, а точніше, мав би випаровуватися тільки ZnS, у той час як Ge мав би залишатися незмінним у випарнику. Проте, як показує експеримент, спільне випаровування саме обох компонентів має місце аж від 0 до майже 45 % мас. Ge [13]. При такому або ж більшому вмісті германію залишок від випаровування містить переважно фазу германію. Натомість, при меншому вмісті германію залишок складається переважно з фази ZnS. Отже, як не дивно, композит поводить себе подібно до сполуки певного складу, а саме, ZnS : Ge = 1 : 1. Саме це нібито стехіометричне співвідношення відповідає вмісту 42,6 % мас. Ge у системі ZnS-Ge, що є досить близьким до зазначеного вище граничного складу. Спадає на думку, що процес випаровування композиту спряжений з хімічною взаємодією між компонентами за схемою:



Внаслідок цієї реакції утворюються дві легкі речовини, причому тиск пари кожної з них, очевидно, є значно вищим за такий не тільки для Ge, але й ZnS. Зазначена вище реакція за рівнянням (5) є ендотермічною ( $\Delta H_{298}^0 = +135$  кДж/моль); проте, нижче, ніж для розкладання ZnS ( $\Delta H_{298}^0 = +205$  кДж/моль) значення ентальпії цієї реакції, дозволяє припустити, що CVD – процес має відбуватися при температурі, нижчій за T<sub>ум.</sub> для ZnS. Справа полягає у суттєвому зростанні ролі ентропійної складової (TS<sub>T</sub>) за умов високих температур й низького тиску ("вакууму"). Термодинамічні розрахунки процесів випаровування CVD – композитів проводилися у квазірівноважному наближенні. Значення термодинамічних функцій розраховували за відомими співвідношеннями й наведеними у [13] даними:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT \quad (6)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_0^T \frac{\Delta C_p^0(T)}{T} dT + R \ln \prod_{i=1}^n P_i^{\nu_i} \quad (7)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T = 0 \quad (8)$$

де  $\Delta H_T^0$ ,  $\Delta S_T$ ,  $\Delta G_T$  – відповідно, ентальпія, ентропія та вільна енергія Гіббса процесу випаровування,  $\Delta C_p^0$  – алгебраїчна сума теплоємностей продуктів (газуватих) та вихідних компонентів (твердих) CVD – композиту,  $P_i$  – парціальні тиски газуватих продуктів випаровування при умові, що  $\sum_{i=1}^n P_i \approx 10^{-5}$ .

Вирішивши систему рівнянь, у підсумку знаходили значення  $T = T_{ум.}$ . У табл. 2 наведено значення термодинамічних функцій реакцій у стандартному та реальному станах, а саме,  $\Delta H_{298}^0$  та  $\Delta H_T^0$ , а також табличні (для компонентів CVD – композитів) та розраховані (для самих композитів) значення  $T_{ум.}$ . Зазначені величини наведено не тільки для розглянутої вище системи ZnS-Ge, але й для аналогічних систем ZnSe-Ge, ZnO-Ge, а також деяких інших систем, що виявляють ознаки CVD – композитів (GeO<sub>2</sub>-Ge, SnO<sub>2</sub>-Ge [14]). Результати експериментального дослідження зазначених CVD – композитів представлено раніше у наших роботах [14-20]. Заради справедливості слід

зазначити, що системи на основі Ge, зокрема, систему ZnO-Ge досить детально досліджено раніше авторами [21-24]. Проте, спосіб одержання тонкоплівкових покриттів у цих випадках суттєво відрізнявся від такого за CVD – механізмом, а саме: кожен шар певної товщини одержували магнетронним розпиленням компонентів з окремих мішеней з наступною термічною обробкою для дифузійного перемішування шарів.

З даних табл. 2 впадає в око наявність кореляції між значеннями  $\Delta H_{298}^0$  та  $\Delta H_T^0$ , з одного боку, та  $T_{ум.}$  – з іншого. Так, значення  $T_{ум.}$  для CVD – композитів на основі сполук цинку й германію є значно нижчими за такі для окремих сполук цинку (не кажучи про Ge). Особливо помітною є різниця для ZnO та системи ZnO-Ge (понад 600°C), що корелює з відповідними значеннями  $\Delta H_{298}^0$  реакцій (+350 та +96 кДж/моль). Цей факт є важливим, оскільки розкриває широкі можливості й доступні шляхи для одержання покриттів на основі ZnO. Слід зазначити, що одержати покриття з чистого ZnO термічним випаровуванням у вакуумі є практично неможливим, а єдино широко доступним є спосіб магнетронного розпилення, що значно поступається першому за ефективністю.

Слід окремо відзначити CVD – композити типу MO<sub>2</sub> (M - Ge, Sn)-Ge. Справа у тому, що аналогічно ZnO, зі зазначених діоксидів практично неможливо

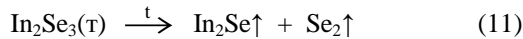
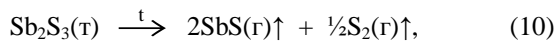
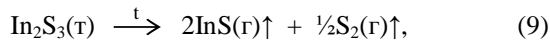
Таблиця 2

Термодинамічні параметри реакцій у твердому та комбінованому твердому-газуватому стані у композитах типу халькогенід (оксид) металу – германій

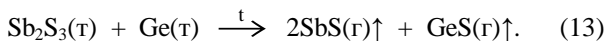
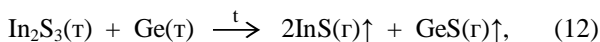
Система	Рівняння реакції	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	Рівняння реакції	$\Delta H_T^0$ , кДж/моль	$T_{ум.}$ , °C
ZnO	$ZnO \rightarrow Zn + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$	+ 350	$ZnO \xrightarrow{t} Zn \uparrow + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$		?
ZnO – Ge	$ZnO + Ge \rightarrow Zn + GeO$	+ 96	$ZnO + Ge \xrightarrow{t} Zn \uparrow + GeO \uparrow$	+ 435	583
ZnS	$ZnS \rightarrow Zn + S$	+ 205	$ZnS \xrightarrow{t} Zn \uparrow + \frac{1}{2}S_2 \uparrow$		828
ZnS – Ge	$ZnS + Ge \rightarrow Zn + GeS$	+ 135	$ZnS + Ge \xrightarrow{t} Zn \uparrow + GeS \uparrow$	+ 442	602
ZnSe	$ZnSe \rightarrow Zn + Se$	+ 167	$ZnSe \xrightarrow{t} Zn \uparrow + \frac{1}{2}Se \uparrow$	?	788
ZnSe – Ge	$ZnSe + Ge \rightarrow Zn + GeSe$	+ 84	$ZnSe + Ge \xrightarrow{t} Zn \uparrow + GeSe \uparrow$	+ 406	546
GeO <sub>2</sub>	$GeO_2 \rightarrow GeO + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$	+ 325	$GeO_2 \xrightarrow{t} GeO \uparrow + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$	?	?
GeO <sub>2</sub> – Ge	$GeO_2 + Ge \rightarrow 2GeO$	+ 70	$GeO_2 + Ge \xrightarrow{t} 2GeO \uparrow$	+ 466	559
SnO <sub>2</sub>	$SnO_2 \rightarrow SnO + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$	+ 295	$SnO_2 \xrightarrow{t} SnO \uparrow + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$	?	?
SnO <sub>2</sub> – Ge	$SnO_2 + Ge \rightarrow SnO + GeO$	+ 40	$SnO_2 + Ge \xrightarrow{t} SnO \uparrow + GeO \uparrow$	+ 556	703

одержати покриття стехіометричного складу шляхом термічного випаровування через їх розкладання у вакуумі й незначну леткість. Не надто високі значення  $T_{ум}$ . CVD – композитів на їх основі (табл. 2) дозволяють сповідатися на можливість одержання покриттів й у цьому випадку; особливо цікавою має бути система  $SnO_2$ -Ge завдяки можливому застосуванню  $SnO_2$  для одержання електропровідних покриттів, що не містять індію.

Отже, до кола CVD – композитів потрапляють такі ПУМ, які є не надто леткими й стійкими, аби самостійно витримати процес термічного випаровування; проте у сполученні з германієм вони здатні утворювати достатню леткі сполуки й відтворюватися при конденсації. Такими є, крім описаних вище, оксиди й халькогеніди *p*-металів у вищих або проміжних ступенях окиснення:  $In_2O_3$ ,  $In_2S_3$ ,  $In_2Se_3$ ,  $Sb_2S_3$  та  $Sb_2Se_3$ . Всі вони випаровуються з розкладанням, наприклад:



Отже, процес випаровування CVD – композитів на їхній основі має змінитися таким чином, щоб замінити халькоген у газуватій фазі на іншу летку речовину. Наприклад, у випадку композитів складу  $In_2S_3$ -Ge та  $Sb_2S_3$ -Ge схеми випаровування мають бути наступними:



Оскільки, на відміну від CVD – композитів на основі халькогенідів цинку, тут виникає більш різноманітна кількість продуктів взаємодії (наприклад,  $InS$ ,  $In_2S_2$ ,  $In_2S$  тощо у випадку системи  $In_2S_3$ -Ge або  $SbS$ ,  $Sb_4S_3$ ,  $Sb_3S_2$ ,  $Sb_4S_4$  у випадку системи  $Sb_2S_3$ -Ge) термодинамічні розрахунки рівноваг в таких системах є утрудненими. Проте, аналогічним чином можна сподіватися (що знайшло експериментальне підтвердження) на зниження  $T_{ум}$  порівняно з вихідними компонентами – оксидами й халькогенідами *p*-металів.

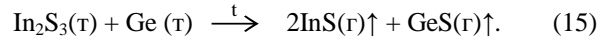
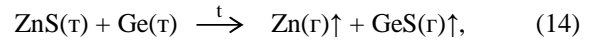
У процесах за участю CVD – композитів на основі германію та складних халькогенідів механізм випаровування, природно ускладнюються. Тут слід розглянути, як мінімум, два випадки:

*I-й випадок: система  $EuIn_2S_4$ -Ge.*

Складний халькогенід можна розглядати як сполуку двох халькогенідів –  $EuS$  та  $In_2S_3$  з поправкою на енергію зв'язку між ними. Оскільки енергетична міцність зв'язків  $Eu-S$  ( $\Delta H_{298} = -453$  кДж/моль  $Eu-S$ ) є значно більшою, ніж  $\Delta H_{298}$   $In-S$  ( $\Delta H_{298} = -142$  кДж/моль), взаємодія у CVD – композиті буде йти переважно з останнім з компонентів згідно наведеної вище схемі (12), тобто тут наявне інконгруентне випаровування композиту.

*II-й випадок: система  $ZnIn_2S_4$ -Ge.*

Зв'язки  $Zn-S$  є співмірними за міцністю зі зв'язками  $In-S$  (значення  $\Delta H_{298}$  дорівнюють, відповідно,  $-200$  й  $-142$  кДж/моль  $M-S$ ). Отже, реагувати з Ge за наведеними вище схемами вони будуть також приблизно однаково:

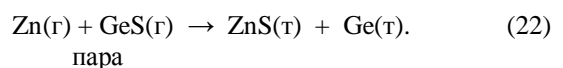
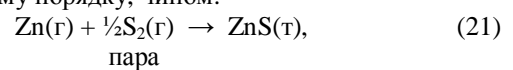


тобто, у даному випадку має місце близьке до конгруентного випаровування композиту.

Проблема конгруентності термічного випаровування у вакуумі є актуальною не лише для CVD – композитів, але інших багатокомпонентних ПУМ, й не тільки халькогенідних, а й оксидних та фторидних. Розглянемо дещо детальніше це питання стосовно халькогенідів цинку, що, як зазначалося вище, випаровуються з розкладанням на компоненти. Отже, сульфід й селенід цинку випаровуються нібито конгруентно, принаймні за складом ПУМ та конденсату. Проте, слід зазначити, що умовні температури Zn та S відрізняються аж на  $168^\circ C$  ( $T_{ум}(Zn) > T_{ум}(S)$ ); суттєво меншою є різниця у значеннях  $T_{ум}$ . у випадку Zn та Se (лише  $58^\circ C$ ). При випаровуванні відповідних композитів  $ZnS$ -Ge та  $ZnSe$ -Ge співвідношення умовних температур змінюється на користь утворюваних халькогенідів германію: різниці у  $T_{ум}$ . становлять, відповідно,  $89^\circ C$  та  $90^\circ C$  для сульфідного та селенідного композитів ( $T_{ум}(ZnX) > T_{ум}(Zn)$ ). Таким чином, відбувається певне вирівнювання леткостей компонентів у CVD – композитах та зміна їхнього співвідношення. Це має певним чином позначитися на складі, структурі та властивостях одержуваних конденсатів. Що стосується оксидних систем, зокрема,  $ZnO$ -Ge, тут різниця у значеннях  $T_{ум}$ . є значно більшою й становить  $280^\circ C$ , що свідчить про далеко не конгруентний характер випаровування композиту. Так, якщо  $T_{ум}(GeO) \approx 513^\circ C$ , то співвідношення пружностей пари Zn та GeO за даної температури становить понад 150, у той час як для системи  $GeS(Se)$ -Ge – біля 30. Таким чином, питання механізму взаємодії й випаровування у подібного роду системах залишається недостатньо з'ясованим.

## II. Конденсація CVD – композитів та властивості покриттів

Схеми конденсації пари у випадку халькогенідів цинку та CVD – композитів на їхній основі, записуються аналогічним до випаровування, але у зворотному порядку, чином:



При цьому слід враховувати наступне. В обох випадках, перед тим, як утворити кристали ZnS та Ge на поверхні підкладки, слід розірвати зв'язки S = S у першому випадку або Ge = S – у другому. Енергії зв'язків у згаданих молекулах становлять при 298 К, відповідно, 425 та 551 кДж/моль [25]. Отже, реакція між Zn та S<sub>2</sub> має йти набагато швидше, ніж між Zn та GeS при конденсації пари CVD – композиту. Слід зазначити при цьому, що молекули Zn та S<sub>2</sub> мають володіти вищою кінетичною енергією, ніж молекули Zn та GeS через помітно вище значення T<sub>ум.</sub> ZnS порівняно з композитом; це також має сприяти більшій швидкості взаємодії часток при конденсації пари ZnS на підкладці порівняно з парою композиту. Судячи із зазначеного вище, пересичення пари CVD – композиту на підкладці має бути значно більшим порівняно з парою ZnS. Це, як відомо [26, 27], має сприяти прискоренню зародкоутворення, а отже, й наноструктуруванню конденсату, одержаного з пари ZnS-Ge. Крім того, вище абсолютне значення ентальпії конденсації пари ZnS

має сприяти розбудові кристалічної ґратки цинк сульфід. Натомість менша ентальпія процесу при конденсації пари CVD – композиту має залишити структури ZnS й Ge у первісному, нанокристалічному стані. Це припущення підтверджується даними рентгенівського фазового аналізу. Так, якщо на дифрактограмі вихідного CVD – композиту складу ZnS – Ge (рис. 1) чітко проявляються піки, що відповідають окремим фазам компонентів – ZnS (наразі вюртцитної модифікації) та Ge кубічної модифікації, то дифрактограма покриття, нанесеного на підкладку зі скла, містить лише широке розмите гало з вершиною, розташованою в області піків германію. У той же час покриття з ZnS завжди мають кристалічну структуру (сфалерит), і лише при незначній товщині (100-150 нм) спостерігається характерне уширення піків, що вказує на певне наноструктурування плівок (рис. 2). Аналогічне до системи ZnS-Ge наноструктурування у тонкоплівкових покриттях спостерігається й для інших CVD – композитів.

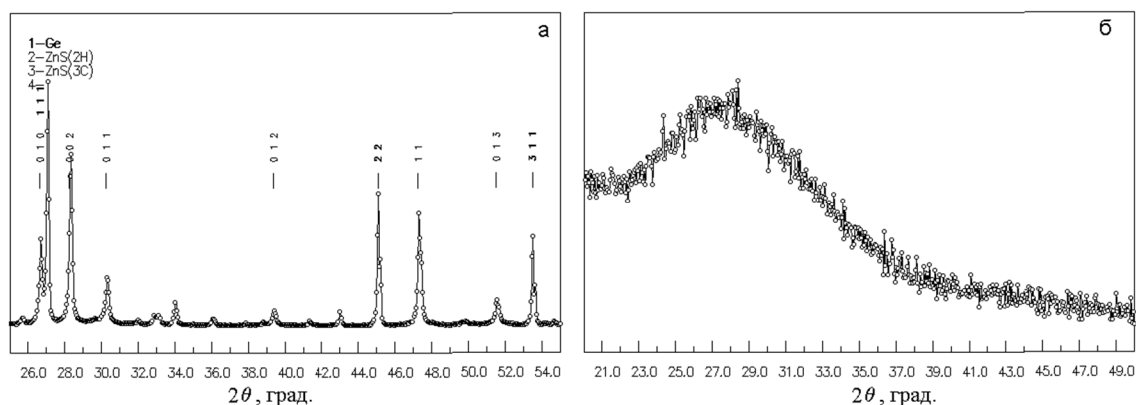


Рис. 1. Фрагменти дифракційних спектрів композиту на основі системи ZnS - Ge (45 % мас. Ge) (а) та покриття з нього (б).

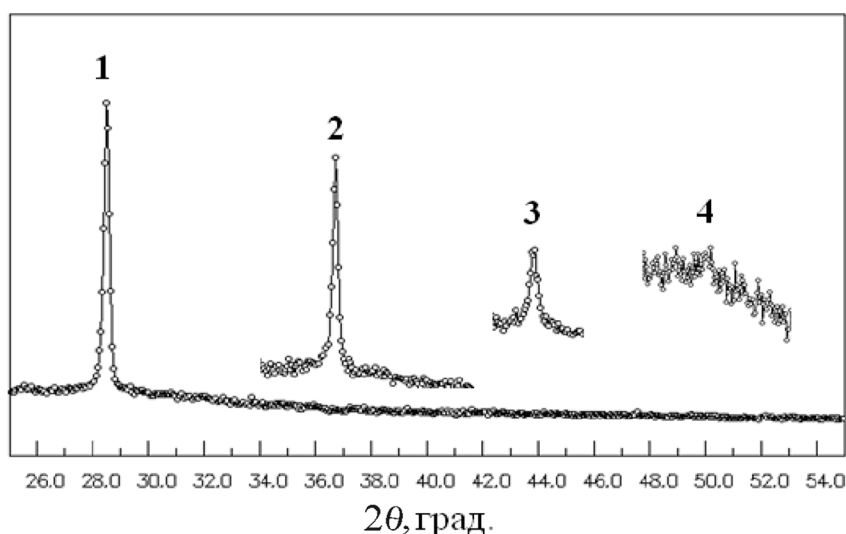


Рис. 2. Дифракційні піки відбиттів (111) модельних покриттів з ZnS-сфалерит для плівок з оптичною товщиною (nd): 1 – 1350, 2 – 750 і 3 – 450 (збільшення в два рази по відношенню до першого піка), 4 – 150 нм (збільшення в п'ять разів).

Значну роль у цих процесах, очевидно, відіграє виключна висока здатність германію до аморфізації у тонкоплівковому стані [28, 29]. Можливо, це пов'язано з тим, що при конденсації пари Ge відбувається кардинальна зміна координації атомів від  $N = 2$  до  $N = 8$  й, далі, до  $N = 4$ .

Слід зазначити, що утворення наноструктур при конденсації пари CVD – композитів на різноманітних підкладках сприяє поліпшенню оптичних й експлуатаційних параметрів утворюваних покриттів. Залишок від випаровування CVD – композиту містить переважно ZnS (сфалерит). Аналогічним чином поводить себе й CVD – композит на основі системи ZnSe-Ge. Проте, у даному випадку легкість композиту має бути суттєво вищою, порівняно із попередньо розглянутою системою оскільки  $\Delta H_{298}^{\circ}$  реакції:



є значно нижчою (+77 кДж/моль), ніж для системи ZnS – Ge (+135 кДж/моль). Крім того, різниця у енергіях дисоціації молекул GeSe та Se<sub>2</sub> є суттєво більшою (180,2 кДж/моль), ніж у випадку композиту ZnS-Ge (125,7 кДж/моль); отже, рівень пересичення пари GeSe має бути значно вищим порівняно із ZnSe. Звідси можна зробити висновок, що здатність до наноструктурування композиту ZnSe-Ge має теж зростати порівняно із попереднім композитом, ZnS-Ge.

Більшість з розроблених CVD – композитів випробувана методом термічного випаровування у вакуумі та вимірюванням оптичних й експлуатаційних властивостей одержаних конденсацією на підкладках тонкоплівкових покриттів. Застосовано, як правило, резистивний (тобто нагріванням потужним струмом) варіант термічного випаровування. Усі методики достатньо детально описано нами у роботі [30], а результати запатентовано в Україні [31-36].

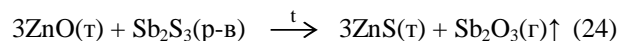
У табл. 3 наведено найбільш загальні дані про параметри покриттів, одержаних з CVD – композитів на основі систем халькогенід (оксид) металу-германій. Спробуємо провести порівняльний аналіз наведених параметрів покриттів. Звичайно, одразу впадає в око, що такий параметр, як показник заломлення ( $n$ ) у покритті, що складається з ZnS та Ge, є значно нижчим порівняно з таким для масивних матеріалів. Так, значення  $n$  для масивного зразка Ge поблизу межі пропускання (< 1900 нм) має становити ~ 4,0, натомість у покритті його значення ледь сягає 3,6. Ці зміни у значеннях  $n$  (як, до речі, і значення меж прозорості) пов'язані з частковим (ZnS) або повним (Ge) наноструктуруванням у тонкоплівковому покритті, про яке йшлося вище. Значення  $n$  для покриттів з композиту ZnS-Ge приблизно дорівнюють середньоарифметичному зі значень  $n$  для його окремих компонентів у наноструктурованому стані з деяким від'ємним відхиленням. Слід зазначити, що покриття, одержане з попередньо очищеного від оксидних домішок ZnS у парі з Ge, володіє

надзвичайно високою механічною міцністю, що є набагато вищою за таку як для стандартного ZnS, так і для Ge. Також помітним є той факт, що покриття, одержані з CVD – композитів типу оксид металу – германій, як не дивно, є в цілому менш міцними, ніж з халькогенідних композитів. Певне, це пов'язано з доволі інтенсивною взаємодією оксиду як компонента CVD – композиту з матеріалом випарника (Mo, Ta тощо) з вивільненням вельми легких компонентів, що особливо стосується системи ZnO-Ge. Ще однією особливістю є те, що покриття, одержані з селенідних CVD – композитів, виявилися досить міцними, хоча покриття з самих селенідів металів є досить м'якими й нетривкими. Це є свідченням того, що утворюванні при конденсації нанокompозити суттєво відрізняються (у кращий бік) від їхніх складових.

Що стосується оптичних характеристик, покриття з CVD – композитів не виявили якихось значних особливостей. Так, значення показників заломлення цілком очікувано зростають при аніонній заміні на важчий аналог у ряді оксидні – сульфідні – селенідні CVD – композити, займаючи певне проміжне положення між значеннями  $n$  вихідних компонентів, тобто між халькогенідом (оксидом) та Ge. Значення коефіцієнту розсіювання для покриттів, одержаних з CVD – композитів, в цілому є дещо нижчими порівняно зі відповідними значеннями для покриттів з вихідних компонентів. Проте, наявних даних з оптичних параметрів покриттів з CVD – композитів поки що недостатньо для встановлення загальних закономірностей їхньої зміни. Слід також зазначити в цілому кращу технологічність CVD – композитів (нижче значення струму нагріву випарника, спокійніший хід процесу випаровування та конденсації), що не є дивним, зважаючи на нижчі значення  $T_{ум}$  для них порівняно з вихідними оксидами (особливо) й халькогенідами металів.

Проте, у CVD – композитах як ПУМ наявні певні обмеження. У своїй переважній більшості, це – матеріали для ІЧ – діапазону спектру, хоча завдяки проявові "блакитного" зсуву, обумовленого квантово-розмірним ефектом у наночастинках, що складають плівкове покриття, деякі з них є прозорими (частково) й у видимому діапазоні. Проте, цей факт можна сприймати й як певну перевагу, оскільки далеко не всі ІЧ – матеріали (а це переважно халькогеніди металів) володіють широким набором значень показника заломлення й надвисокою міцністю у покритті, як це є притаманним для CVD – композитів та відповідним покриттям з них.

Підвищену легкість CVD – композитів використано для глибокої очистки матеріалів, зокрема, того ж цинк сульфід. Раніше було розроблено спосіб цілковитого видалення оксигенвмісної домішки (ZnO) з ZnS шляхом обробки матеріалу із сульфуроуючою добавкою Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [37] шляхом взаємодії за схемою:





Таблиця 3

Оптичні й експлуатаційні властивості одношарових покриттів, одержаних термічним випаровуванням у вакуумі й наступною конденсацією CVD – композитів

Склад ПУМ	Показник заломлення			Коефіцієнт розсіювання, %	Механічна міцність, обертів	Кліматична стійкість, тривкість до термоудару
	$\lambda=500$ нм	$\lambda=1000$ нм	$\lambda=1900$ нм			
ZnS	2,4	2,2		0,19	2600	+
Ge		4,2	3,6		3600	+
ZnS – Ge		3,1		0,11	2000 (10000*)	+
**ZnS – Ge		3,2 ( $\lambda=750$ нм)		0,68	15000	+
ZnSe – Ge		3,3	3,1	0,05	10000	+
ZnO – Ge				0,55	5500	+
GeO <sub>2</sub> – Ge		2,2 ( $\lambda=1600$ нм)		–	4000	+
SnO <sub>2</sub> – Ge			2,1 ( $\lambda=1800$ нм)		4000	+
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ge	3,1			0,02	4500	+
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> – Ge		3,7 ( $\lambda=770$ нм)			7000	+
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> – Ge		3,5 ( $\lambda=770$ нм)			>8000	+
EuIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> – Ge		3,4 ( $\lambda=940$ нм)			>20000	+
EuIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> – Ge		3,6 ( $\lambda=940$ нм)			9000	+

Примітка: \* – одиничний випадок; \*\* – ZnS попередньо очищений від домішок ZnO

Оксид стибію має підвищену, порівняно зі Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, леткість й після ретельної (дво- або триразової) обробки видаляється із зони реакції. Проте, наступна операція – видалення надлишку Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> через значно меншу леткість цієї сполуки являє собою неабияку проблему. Справа у тому, що при термічному випаровуванні у вакуумі такого матеріалу із залишками добавки, остання через підвищену леткість першою осаджується на підкладці, перед початком конденсації основного матеріалу, ZnS. Це призводить до різкого погіршення (замість очікуваного покращення) оптичних, а особливо – експлуатаційних (адгезія, механічна міцність) одержуваних покриттів. Для запобігання такої небажаної дії є потрібною тривала термообробка при підвищених (800-900°C) температурах, що є небажаним. Було запропоновано [20] вводити до легованого із залишками Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, матеріалу (ZnS) певної (вельми незначної) кількості добавки Ge, який утворює із залишком Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> CVD – композит, що володіє значно вищою леткістю. Це, в свою чергу, значно спрощує процес видалення залишків легуючої добавки, який відбувається при відносно невисокій температурі (650-700°C) й є нетривалим. Очищений у такий спосіб сульфід цинку володіє добрими оптичними властивостями й надвисокою механічною міцністю. З його застосуванням розроблено оптичний елемент з антибликовим покриттям, що також

володіє значними перевагами порівняно зі стандартними виробом (із покриттям з Ge), особливо, вищою механічною міцністю й кращим відбиттям [38]. До речі, CVD – композит ZnS-Ge, одержаний з очищеного таким чином сульфиду цинку, володіє більш високими оптичними й експлуатаційними властивостями у тонкоплівковому покритті (табл. 3).

## Висновки

Розроблено новий тип матеріалів на основі систем халькогенід (оксид) металу – германій, які названо CVD – композитами. Механізм їх функціонування полягає у обмінній гетерогенній реакції з утворенням летких сполук, їх випаровуванні та наступній конденсації з утворенням покриттів на підкладках. Термодинамічними розрахунками встановлено значення умовних температур ( $T_{ум.} = T_{p=1,33Па}$ ), які є суттєво нижчими за  $T_{ум.}$  окремих компонентів. У випадку систем халькогенід *p*–металу (In, Sb) – германій або складний халькогенід – германій розрахунки є ускладненими через багатфакторність процесів. Конденсація пари при CVD – процесі призводить до утворення наноструктурованих композитів, що надають покриттям високої міцності та оптичної прозорості. Значення показника заломлення покриттів

становлять від 2,2 до 3,7 залежно від складу CVD – композиту та діапазону спектра. CVD – композити є перспективними матеріалами для інтерференційної оптики, що функціонує в ІЧ – діапазоні спектра.

- [1] И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах и др., под общ. ред. С.М.Кузнецова и М.А.Окатова, Справочник технолога-оптика (Машиностроение, Ленинград, 1983).
- [2] Г.А. Абильсиитов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др., Технологические лазеры. Справочник. Под общ. ред. Г.А. Абильсиитова (Машиностроение, Москва, 1991).
- [3] В.Ф. Зінченко, В.П. Соболев, Г.І. Кочерба, Є.В. Тімухін, Фіз. і хім. тверд. тіла 8(3), 441(2007).
- [4] В.Ф. Зінченко, Оптический журнал 73(12), 72(2006).
- [5] В.Ф. Зінченко, Е.В. Тімухін, В.П. Соболев, О.В. Мозговая, Г.И. Кочерба, Оптический журнал 79(7), 75(2012).
- [6] M. Friz, F. Waibel, Optical Interference Coatings, / N. Kaiser and H. K. Pulker (Eds) Springer-Verlag, Berlin, 105(2003).
- [7] V. Zinchenko, J. Fluorine Chemistry 131(2), 159(2010).
- [8] В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, І.Р. Магунов, О.В. Мозкова, В.П. Соболев, Н.М. Белявіна, Фіз. і хім. тверд. тіла 12(2), 433(2011).
- [9] V. Zinchenko, Functional Materials 7(2), 353(2000).
- [10] J. Mc. Cloy, Proc. of SPIE, 6545, 65403(2011).
- [11] Э.В. Яшина, Неорган. материалы 39(7), 786(2003).
- [12] А.Ф. Горбунов, В.П. Карфидов, Г.И. Кочерба, Д.М. Фейгин, Ш.А. Фурман, Материал для оптических покрытий. А.С. СССР. SU №1679451 А1, заявл. 19.07.1989, опубл. 23.09.1991. Бюл. №35.
- [13] M. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002).
- [14] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Л.В. Садковська, Укр.хім.журн. 79(10), 91(2013).
- [15] В.Ф. Зінченко, В.Э. Чигринов, Л.В. Садковская, И.Р. Магунов, И.В. Стоянова, А.В. Нечипоренко, Укр.хим.журн. 81(2), 101(2015).
- [16] В.Ф. Зінченко, В.Э. Чигринов, И.Р. Магунов, А.О. Стоянов, Укр.хим.журн. 80(8), 96(2014).
- [17] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Є.В. Тімухін, Л.В. Садковська, Фіз. і хім. тверд. тіла 13(3), 785(2012).
- [18] В.Ф. Зінченко, В.Э. Чигринов, И.Р. Магунов, И.В. Стоянова, А.О. Стоянов, Вісн. Українського матеріалознавчого товариства 1(7), 115(2014).
- [19] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, І.В. Стоянова, Фіз. і хім. тверд. тіла 15(2), 366(2014).
- [20] V.F. Zinchenko, V.E. Chygrynov, O.V. Mozkova, I.R. Magunov, I.P. Kovalevska, Physics and Chemistry of Solid State 15(3), 579(2014).
- [21] J. Clalot, G. Canpet, M. Jean, M. Nistor and A. Rougier, Mater. Res. Soc. symp. Proc. 1328(2011).
- [22] H. Lv, D.D. Song, H.O. Li, D.M. Li, G.T. Zou, Nanoscale Res. Lett. (5), 620(2010).
- [23] U. Pal, G. Casanubias – Segura, O. Zarate-Corona, Solar energy materials & solar cells (76), 305(2003).
- [24] G. Casanubias – Segura, O. Zarate-Corona, Superficies y Vacio 13, 77(2001).
- [25] А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев, Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А.И. и др. (Химия, Ленинград, 1983).
- [26] О. Смакула, Монокристали (виращування, виготовлення та застосування) (Рада, Київ, 2000).
- [27] Д.М. Заячук, Нанотехнології і наноструктури: Навч. посібник (Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", Львів, 2009).
- [28] P. Višcor, R. Cattell, R. P. Ferrier, A. D. Yoffe., Proc. Sixth Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond. „Structure and properties of non-crystalline semiconductors” (Ed. B.T. Kolomoets). Nauka, Leningrad, 1976). P.58.
- [29] V.F. Zinchenko, V.P. Sobol', O.V. Sviridova, Phys. and Chem. of Solid State 13(1), 197(2012).
- [30] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єрьомін, В.П. Соболев, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Білявіна, Фіз. і хім. тверд. тіла 2(3), 351(2001).
- [31] Патент України на корисну модель №75529. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболев В.П., Садковська Л.В., Чигринов В.Е. Матеріал для тонкоплівкових одношарових покриттів. Заявка u 2012 04238; заявл. 05.04.2012, опубл. 10.12.2012, Бюл. №23.– 4 с.
- [32] Патент України на винахід №103827. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболев В.П., Садковська Л.В., Чигринов В.Е. Матеріал для інтерференційних покриттів. Заявка a 2012 04240; заявл. 05.04.2012, опубл. 25.11.2013, Бюл. №22.– 4 с.

- [33] Патент України на корисну модель №81076. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів. Заявка № u 2012 12780; заявл. 09.11.2012; опубл. 25.06.2013. Бюл. №12.– 4 с.
- [34] Патент України на корисну модель №87624. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів. Заявка u 2013 11298; заявл. 23.09.2013, опубл. 10.02.2014, Бюл. №3.– 4 с.
- [35] Патент України на корисну модель №92947. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів. Заявка u 2014 03805. заявл. 11.04.2014, опубл. 10.09.2014, Бюл. №17.– 4 с.
- [36] Патент України на винахід №107587. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів та тонкоплівкове одношарове покриття. Заявка а 2012 12779; заявл. 25.07.2013, Бюл. №14. Опубл. 26.01.2015, Бюл.№2.–4 с.
- [37] В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, Л.В. Садковская, И.В. Стоянова, Е.В. Тимухин, Е.О. Витюкова, И.П. Ковалевская, Укр.хим.журн. 77(12), 78(2011).
- [38] Патент України на корисну модель №91274. Чигринов В.Е., Зінченко В.Ф., Мозкова О.В. Застосування високочистого сульфїду цинку як матеріалу для світлопоглинальних покриттів. Заявка u 2014 01241; заявл. 10.02.2014., опубл. 25.06.2014, Бюл. №12.– 4 с.

V.F. Zinchenko, V.E. Chygrynov, Ie.V. Timukhin

## **CVD – Composites as Perspective Materials for Interference Optics of an IR Spectrum Range (Review)**

*A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str.,  
65080, Odesa, Ukraine, [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net)*

The general mechanism of thermal evaporation in vacuum of chalcogenide (oxide) metal – germanium composites is established. Thermodynamic calculations define values of conditional temperatures which are essentially lower in comparison with such for initial components. Possibility of formation at condensation on a substrate of thin-film coatings which possess high optical and operational parameters is revealed.

**Keywords:** a composite, metal chalcogenide (oxide), Germanium, thermal evaporation, a thin-film coating.

О.І. Ткачук, М.І. Терєбінська, В.В. Лобанов

## Остівні одноелектронні стани адсорбційних комплексів Ge на поверхні Si(001)(4×2)

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Ген. Наумова, 17, 03164, Київ, Україна  
тел. (044)422-96-32, [terebinska\\_m.i@bigmir.net](mailto:terebinska_m.i@bigmir.net)*

Розрахунки (ТФГ, ВЗЛҮР, 6-31 G\*\*) хімічних зсувів компоненти  $3d_{5/2}$  остівного рівня  $3d$  атомів германію, які входять в поверхневий шар кластера  $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}_2$ , що моделює молекулярний адсорбційний комплекс германію на реконструйованій грані Si(001)(4×2), показали що величина їх зсуву залежить від взаємного розташування атомів Ge. При впровадженні одного атома германію в кристалічну підкладку цей зсув позитивний, а впровадження двох атомів приводить до негативного хімічного зсуву. Дано трактування отриманих результатів, виходячи з розподілу заряду в кластерах, в так званому електростатичному наближенні.

**Ключові слова:** поверхня кремнію, адсорбція германію, метод теорії функціонала густини, кластерний підхід.

*Стаття постуила до редакції 23.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

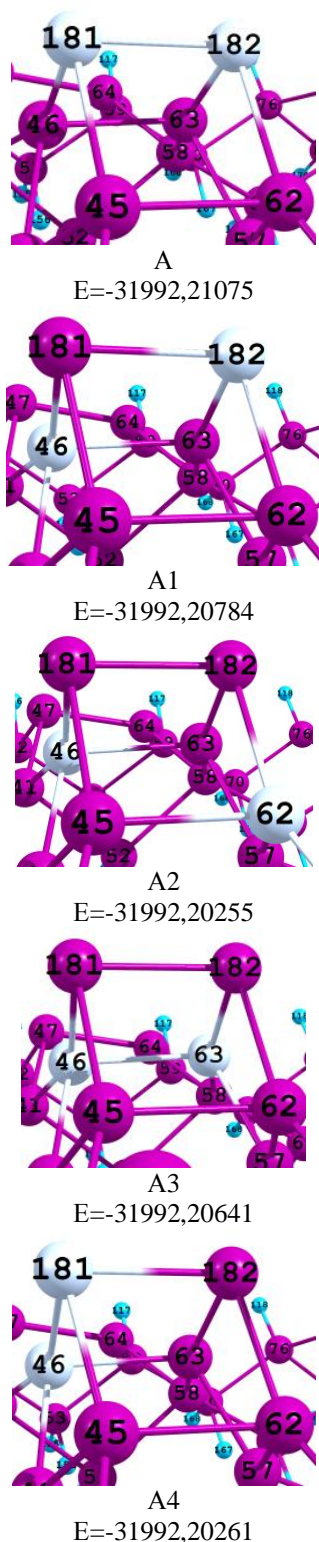
Формування гетеропереходу між квантовою точкою германію і реконструйованою поверхнею Si(001)(4×2) супроводжується одночасним або послідовним перебігом декількох проміжних стадій [1, 2]. Найважливіша з них – утворення поверхневих димерів =Ge=Ge= над рядом асиметричних =Si=Si= поверхневих димерів букльованої поверхні, обумовлене поверхневою дифузиею атомів германію. Надалі, враховуючи невелику розбіжність ковалентних радіусів атомів Si (1,17 Å) і Ge (1,22 Å) [3], можливе дифузійне проникнення атомів германію в об'ємну фазу кристалічної підкладки з одночасним виходом на поверхню атомів кремнію, які згодом приймають участь у формуванні змішаних =Si=Ge= поверхневих димерів. Все це, разом з тепловим рухом атомів приводить до розмиття гетеропереходу Ge/Si [4, 5], в наслідок чого має місце неконтрольоване погіршення експлуатаційних властивостей відповідних пристроїв твердотільної електроніки.

У зв'язку з цим виникає необхідність в пошуку критеріїв коректної оцінки місць локалізації атомів Ge на межі розділу Ge/Si між квантовою точкою германію та кристалічною підкладкою Si(001)(4×2).

Найбільш точна і вичерпна інформація про локальне оточення атомів в молекулярних системах,

до яких можна віднести і адсорбційні комплекси на поверхні твердого тіла, міститься в фотоелектронних спектрах [1]. При наявності відповідних теоретичних моделей вони дозволяють дати адекватну інтерпретацію дослідних даних щодо густини одноелектронних станів в широкому інтервалі енергії [6, 7].

При інтерпретації фотоелектронних спектрів зручно умовно розділити їх на три області в залежності від енергії зв'язку ( $E_i$ ) електронів [6]. Перша область (від 0 до ~ 5 eV) містить погано визначену і досить складну структуру, обумовлену електронами валентних молекулярних орбіталей (МО), які утворені в основному з атомних орбіталей (АО) не повністю заповнених електронних підоболонк атомів. Друга область (~ 15 – 50 eV) має в більшості випадків чітку структуру, викликану АО повністю заповнених електронних підоболонк і оболонк. Ці АО можуть формувати в деяких випадках так звані, на відміну від валентних, внутрішні МО (ВМО) [8]. Фактором, який свідчать про утворення ВМО, у випадку адсорбційних комплексів може слугувати завищені значення енергії зв'язування атомів. І, нарешті, третя область фотоелектронних спектрів складається з лінії, що відносяться майже виключно до остівних рівнів енергії АО, які, як правило, не беруть участь в утворенні ВМО, а тим паче і валентних МО.



**Рис. 1.** Конфігурація адсорбційного комплексу А ( $\text{Si}_9\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}_2$ ) з чистим  $\text{=Ge=Ge=}$  димером над рядом поверхневих димерів  $\text{=Si=Si=}$  і конфігурації, отримані з неї при взаємному обміні атомів Ge з атомами Si підкладки. Вказані повні енергії (ат. од.) кластерів і нумерація атомів в них.

Енергії зв'язку остівних електронів (електронів внутрішніх оболонок атомів) специфічні для атомів кожного хімічного елемента і аналіз їх зсувів ( $\Delta E_i$ ) щодо відповідного рівня в реперній системі або

ізолюваному атомі широко використовується для визначення складу досліджуваного об'єкта. Величина  $\Delta E_i$  при цьому може сягати декількох, а іноді навіть десяти і більше електрон-вольт в залежності від того, у складі якої молекулярної системи знаходиться даний атом. У випадку твердого тіла виникає додатковий зсув, який визначається місцем локалізації атома в приповерхневій області товщиною кілька моноатомних шарів або в об'ємній фазі. Цей зсув рівня енергії остівного електрона, обумовлений порушенням трансляційної симетрії, в результаті якого атоми поверхні знаходяться в іншому стані в порівнянні з атомами об'ємної фази, і може лежати в діапазоні значень від сотих електрон-вольта до  $\sim 0,5$  eV [1].

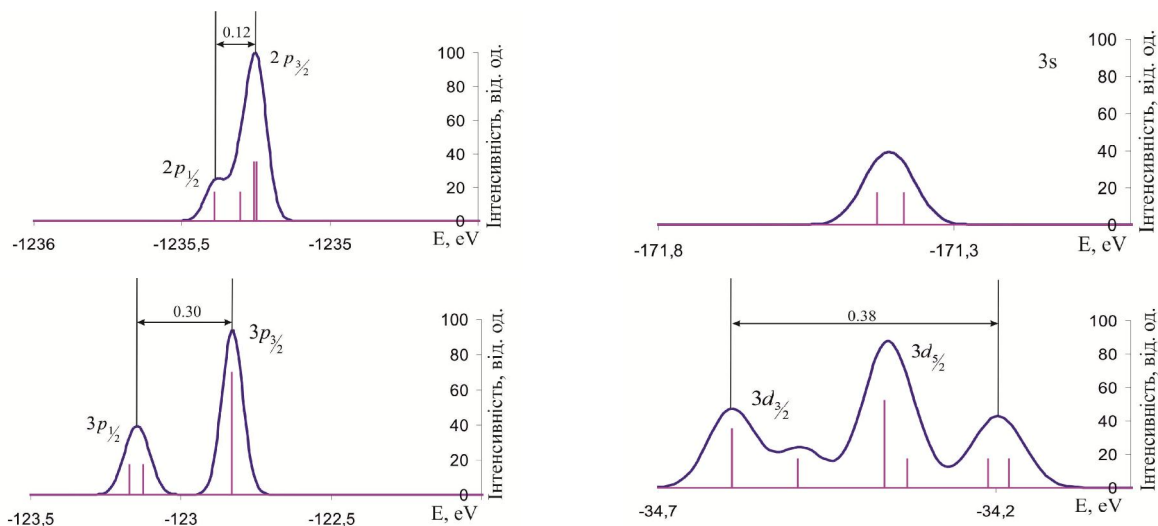
## I. Результати та їх обговорення

Теоретично розраховані спектри остівних рівнів, як і більш загальні спектри одноелектронних станів, зазвичай зображуються у вигляді залежності інтенсивності ліній від енергії зв'язку електрона. При цьому їх подають або за абсолютною шкалою енергій зв'язування, або за нуль енергетичної шкали приймають енергію зв'язку у відповідному ізолюваному атомі. Крім того, при порівнянні результатів квантовохімічних розрахунків з експериментальними даними часто використовують масштабуючі множники. Так, в [6] для остівного  $1s$  електрона атома германію ( $\text{Ge}(1s)$ ) наведено значення  $E_i = 11104,0$  eV, а згідно виконаних нами розрахунків ця енергія зв'язку складає 10850,5 eV, тобто їх відношення дорівнює 1,0234. Саме цей коефіцієнт був використаний в даній роботі при подачі відповідних даних. Позитивним енергетичним зсувом характеризуються атоми, енергії остівних рівнів яких володіють абсолютними значеннями енергії зв'язку більшими, ніж у ізолюваних атомів, а негативними зсувами – атоми з меншими значеннями енергії зв'язку.

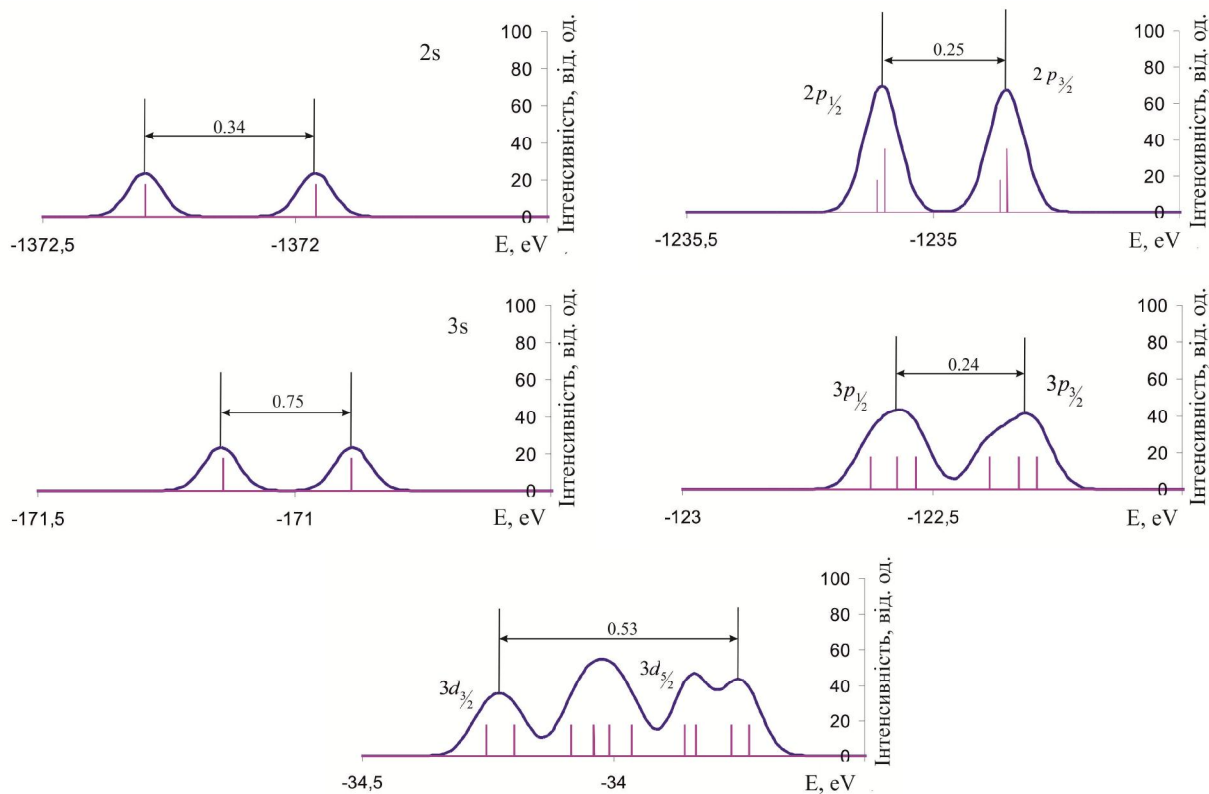
В запропонованій статті наведені результати розрахунку густини одноелектронних станів ряду кластерів: кластер А, бруто-формула  $\text{Si}_9\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}_2$ , представляє ділянку релаксованої поверхні  $\text{Si}(001)(4\times 2)$  із поверхневим димером  $\text{=Ge=Ge=}$ , розташований над рядом поверхневих димерів  $\text{=Si=Si=}$ ; кластери А1, А2, А3 і А4 моделюють конфігурації адсорбційних комплексів з різною локалізацією атомів Ge в приповерхневій області підкладки.

Всі розрахунки рівноважної просторової структури і електронної будови досліджуваних кластерів виконані методом теорії функціонала густини з використанням програмного модуля GAMESS [9] з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [10, 11] в базисному наборі 6-31 G\*\*.

У нашій попередній роботі [12] було показано, що найбільш стійким є кластер А, який містить чистий поверхневий димер  $\text{=Ge=Ge=}$ , в той час як



**Рис. 2.** Густина остівних одноелектронних станів молекули Ge<sub>2</sub> в області енергій 2*p*-, 3*s*-, 3*p*- і 3*d*-електронів.



**Рис. 3.** Густина остівних електронних станів кластера А в області енергій атомних орбіталей 2*s*-, 2*p*-, 3*s*-, 3*p*-, і 4*d*- атома германію.

енергії кластерів А1 – А4 з чистим =Si=Si= (кластери А1 і А4) і змішаним =Si=Ge= (кластери А2 і А4) поверхневими димерами дещо вищі, ніж енергія кластера А. Це свідчить про ендотермічність обміну атомів Ge димера =Ge=Ge= і одного або двох атомів Si підкладки (рис. 1).

З рис. 2, на якому показано положення ліній, які відповідають енергіям зв'язування остівних 2*p*-, 3*s*-, 3*p*- і 3*d*- електронів двоатомної молекули Ge<sub>2</sub>, видно, що 2*p*- і 3*p*- рівні є спін-орбітальними

дублетами і складаються з 2*p*<sub>1/2</sub>, 2*p*<sub>3/2</sub> і 3*p*<sub>1/2</sub>, 3*p*<sub>3/2</sub> компонент з величинами спін-орбітального розщеплення 0,12 і 0,30 еВ відповідно. Спектр густини Ge(3*d*) станів має більш складну структуру і крім максимумів, що відповідають компонентам спін-орбітального розщеплення 3*d*<sub>3/2</sub> і 3*d*<sub>5/2</sub>, містить ще два додаткові максимуми, що є наслідком утворення ВМО з АО остівних електронів повністю заповненою 3*d*-оболонки, яка бере участь у

Таблиця 1

Хімічні зсуви (eВ) компоненти  $3d_{5/2}$  лінії Ge ( $3d$ ) в кластерах A1, A2, A3 і A4 відносно її положення в кластері А.

+0,12	-0,08	-0,07	+0,10
-------	-------	-------	-------

Таблиця 2

Заряди (ат. од.) на атомах германію і сума зарядів на атомах кремнію, сусідніх з ними

Номер атома в кластері	Хімічний символ атома	Заряд на атомі	Сума зарядів на сусідніх атомах
Кластер А			
181	Ge	-0,068	0,042
182	Ge	-0,070	0,040
45	Si	0,068	-0,179
62	Si	0,039	-0,103
63	Si	0,071	-0,098
46	Si	0,044	-0,112
Кластер А1			
46	Ge	-0,081	0,074
63	Si	0,092	-0,216
182	Ge	-0,065	0,118
181	Si	0,018	-0,095
45	Si	0,051	-0,108
62	Si	0,008	-0,094
Кластер А2			
46	Ge	-0,023	0,029
63	Si	0,081	-0,165
182	Si	0,027	-0,050
181	Si	0,014	-0,021
45	Si	0,075	-0,224
62	Ge	-0,010	0,095
Кластер А3			
46	Ge	-0,065	-0,023
63	Ge	-0,006	-0,030
182	Si	0,032	-0,001
181	Si	0,020	-0,037
45	Si	-0,004	-0,107
62	Si	-0,015	-0,043
Кластер А4			
181	Ge	-0,118	0,096
46	Ge	-0,096	0,116
182	Si	-0,014	0,125
63	Si	0,111	-0,250
62	Si	0,032	-0,151
45	Si	0,014	-0,055

формуванні зв'язку Ge=Ge.

Спектр густини одноелектронних станів кластера  $\text{Si}_9\text{H}_8\bullet\text{Ge}_2$  (рис. 3) показує, що лінії  $2s$ - і  $3s$ - мають бімодальною форму, яка відображає нееквівалентність атомів германію в поверхневому димері  $\text{=Ge=Ge=}$  реконструйованої поверхні  $\text{Si}(001)(4\times 2)$ , а саме один з них знаходиться в *down*-, а другий в *up*-положенні [12]. До того ж, інтенсивність  $2p_{3/2}$  і  $2p_{1/2}$ , а також  $3p_{3/2}$  і  $3p_{1/2}$  компонент практично однакова, що не відповідає теоретичним положенням про заселеність відповідних рівнів, як це має місце для молекули  $\text{Ge}_2$ . Форма лінії ділянки спектру, що відповідає енергії

$3d$ -електрона атома германію, відрізняється від бімодальної і в деякій мірі зберігає мотиви форми лінії молекули  $\text{Ge}_2$ . Слід зазначити, що в даному випадку її ускладнена форма обумовлена не тільки формуванням ВМО, але і вже згадану нееквівалентністю атомів германію в поверхневому димері  $\text{=Ge=Ge=}$ . Це може бути непрямым свідченням наявності в адсорбційній фазі германію на поверхні  $\text{Si}(001)(4\times 2)$  молекул  $\text{Ge}_2$ , незважаючи на те, що, як показують розрахунки довжина зв'язку Ge=Ge в поверхневому димері  $\text{=Ge=Ge=}$  становить 2,44 Å, в той час як у вільній молекулі вона сягає 2,11 Å.

Аналіз густини електронних остивних рівнів в

області енергій  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -,  $3s$ -,  $3p$ - і  $3d$ -електронів атома германію в кластерах А, А1 – А4 показує, що найбільш чутливим до взаємного розташування атомів германію та кремнію в них виявилось положення  $3d$ -рівня.

В табл. 1 наведені зсуви рівнів спин-орбітальної компоненти  $3d_{5/2}$  кластерів А1 – А4 відносно їх положення в кластері А, з яких можна зробити висновок, що проникнення атомів германію з поверхневого димера  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$  в об'ємну фазу підкладки призводить до збільшення абсолютних значень енергії зв'язування  $3d$ -електронів для кластерів А1 і А4, тобто для кластерів, що моделюють конфігурації, коли на поверхні присутній змішаний  $=\text{Si}=\text{Ge}=\text{}$  димер, а один атом Ge знаходиться в об'ємній фазі підкладки. Для кластерів А2 і А3 з чистим димером  $=\text{Si}=\text{Si}=\text{}$  на поверхні і двома атомами германію в кристалічній підкладці цей зсув негативний і набагато менший за абсолютною величиною.

Для пояснення отриманих результатів доцільно застосувати на звичні для хіміків та наглядні уявлення про ефективні заряди на атомах і перенесення заряду між ними. Взагалі, енергія зв'язку як остівного, так і валентного електрона визначається електростатичним потенціалом, створюваним електронно-ядерною системою всієї молекули або кристала, і є складною функцією просторової будови системи та розподілу електронної густини в ній. Узагальнення результатів трактування зсувів у фотоелектронних спектрах показало, що вже грубе наближення «електростатичного потенціалу», при якому зміна енергії зв'язку електрона остівних рівня розглядається як функція ефективного заряду ( $q$ ) «самого атома» і ефективних зарядів решти атомів (кулонівська взаємодія точкових зарядів), дає дуже добру відповідність між розрахованими і спостережуваними значеннями  $\Delta E_i$ . Отже, існує основна, переважаюча залежність у зміні енергії зв'язку остівних електронів:  $E_i$  підвищується при відтягуванні електронної густини з електронної оболонки атома, який розглядається, до його сусідів і знижується при перенесенні електронної густини від сусідніх атомів на даний атом.

Відносно прийнятої схеми, енергія зв'язку електрона остівних рівня повинна визначатися в основному двома факторами: формальним ступенем окиснення атома, яка корелює з формальним зарядом, і відносними донорно-акцепторними властивостями цього атома і його сусідів.

З табл. 2 видно, що якщо два атоми германію (номери 181 і 182) в кластері А входять до складу поверхневого димера  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$ , то заряди на них негативні, в той час як сума зарядів їхніх сусідів позитивна. У кластері А1 атом Ge (46) впроваджений в підкладку і його негативний заряд зростає до  $-0,081$  ат. од. ( $q(\text{Ge}(182)) = -0,065$  ат. од.), збільшується також і позитивна сума зарядів на сусідніх атомах в порівнянні з кластером А (для атомів Ge (46) Ge

(182) вона складає  $0,074$  і  $0,118$  ат. од. відповідно), що викликає позитивний хімічний зсув енергії зв'язування остівного електрона відносно кластера А.

Кластер А2 містить атоми Ge (46) і Ge (62) в кристалічній підкладці, заряди на яких складають  $-0,023$  і  $-0,010$  ат. од. відповідно, при також позитивній, але помітно меншій, сумі зарядів сусідніх атомів. Як і слід було очікувати, згідно наближення електростатичного потенціалу, це призводить до негативного хімічного зсуву.

Для кластера А3 ситуація дещо складніша, бо незмінність заряду на атомі Ge (46) в порівнянні з кластером А і зменшення негативного заряду на Ge (63) до  $-0,006$  ат. од., разом з від'ємною сумою зарядів найближчих атомів, тягнуть за собою зростання ролі другого фактора, а саме донорно-акцепторних властивостей атомів кремнію, що оточують їх, і пояснює негативний хімічний зсув.

В кластері А4 атоми Ge пов'язані між собою безпосередньо, один з яких Ge (181) входить до складу змішаного димера  $=\text{Si}=\text{Ge}=\text{}$ , а другий Ge (46) локалізований в кристалічній підкладці, заряд якого становить  $-0,118$  ат.од., а сума зарядів, що оточують його, дорівнює  $+0,116$  ат.од. Такий розподіл заряду, аналогічно розподілу в кластері А1, приводить до позитивного хімічного зсуву компоненти  $3d_{5/2}$  лінії Ge (3d).

## Висновки

Таким чином, виконані розрахунки зсувів остівних рівнів енергії в адсорбційних комплексах  $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\bullet\text{Ge}_2$  при різних взаємних розташуваннях атомів германію в поверхневому шарі і результати порівняння їх з аналогічним спектром молекули  $\text{Ge}_2$  дозволили зробити висновки:

- атомні орбіталі повністю заповненою  $d$ -підоболонки атома германію приймають участь в утворенні внутрішніх молекулярних орбіталей, які обумовлюють високу енергію зв'язування поверхневого димера  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$ ;
- для кластерів  $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\bullet\text{Ge}_2$  з одним атомом германію, впровадженим у кристалічну підкладку кремнію, хімічний зсув компоненти  $3d_{5/2}$  лінії Ge (3d) позитивний, що відповідає підвищенню енергії зв'язування відповідних електронів в порівнянні з кластером, що містить поверхневий димер  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$ . Для кластера з двома атомами германію в підкладці хімічний зсув від'ємний.

**Ткачук О.І.** – аспірант Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України;

**Теремінська М.І.** – к.х.н., н.с. Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

**Лобанов В.В.** – д.х.н., проф., пров.н.с. Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.



- [1] М.Г. Гомоюнова, И.И. Пронин, Журнал технической физики 74(10), 1 (2004).
- [2] А.А. Шкляев, М. Ичикава, Успехи физических наук 176(9), 913 (2006).
- [3] F.A. Cotton, G. Wilkinson, J. Wiley and Sons, New York. London, Sidney 2, 494 (1969).
- [4] F. Ratto, A. Locatelli, S. Fontana, S. Kharrazi, S. Ashtaputre, S.K. Kulkarni, S. Heun, and F. Rosei, Phys. Rev. Lett. 96, 1 (2006).
- [5] A. Cohen Simonsen, M. Schleberger, S. Tougaard, J.L. Hansen, A. Nylandsted Larsen, Thin Solid Films 338, 165 (1999).
- [6] К. Зигбан, К. Норлинг, А. Фальман и др. Электронная спектроскопия (Мир, М. 1971).
- [7] Д. Бриггс, М.П. Сих, Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Мир, М. 1987).
- [8] Ю.А. Тетерин, С.Г. Гагарин, Успехи химии 895 (1996).
- [9] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al. J. Comput. Chem. 14 (11), 1347 (1993).
- [10] R.G. Parr, W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford: Oxford Univ. Press, (1989).
- [11] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38(6), 3098 (1988).
- [12] О.І. Ткачук, М.І. Теремінська, В.В. Лобанов, Поверхность. 5(20), 26 (2013).

О.І. Tkachuk, М.І. Terebinska, V.V. Lobanov

### **Core-Level States of Single-Electron Adsorption Complexes Ge on Si (001) (4 × 2)**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: [terebinska\\_m.i@bigmir.net](mailto:terebinska_m.i@bigmir.net)*

Calculations (DFT, B3LYP, 6-31 G\*\*) chemical shifts core-level components of germanium atoms, which are included in the surface layer of cluster Si<sub>96</sub>H<sub>84</sub>•Ge<sub>2</sub>, modeling complex molecular adsorption on germanium faces reconstructed Si(001)(4×2), showed that the magnitude of the shift depends on the relative position of atoms Ge. When introducing a single atom in a crystal germanium substrate, this shift is positive, and the introduction of two atoms leads to negative chemical shift. Given the interpretation of the results based on the charge distribution in clusters, the so-called electrostatic approximation.

**Keywords:** silicon surface, germanium adsorption, density functional theory method, cluster approach.

Г.В. Васильєва<sup>1</sup>, В.І. Яковлев<sup>2</sup>, Ю.М. Килівник<sup>2</sup>

## Зміна характеристик поверхні та сорбційних властивостей цирконій силікату при опроміненні гальмівними гамма-квантами

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, Кафедра теоретичної фізики, Відділення фізики ядра і елементарних частинок, вул. Капітульна 9а, Ужгоро, e-mail: [h.v.vasylyeva@hotmail.com](mailto:h.v.vasylyeva@hotmail.com)

<sup>2</sup>Інститут собрції і проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, e-mail: [ispe@ispe.kiev.ua](mailto:ispe@ispe.kiev.ua)

У даній роботі проведено експериментальні дослідження впливу гальмівних гамма-квантів на зміну площі поверхні і об'єму мікро- та мезопор цирконій силікату. Отримані дані порівнюються із подібними результатами для фосфату титану, одержаними раніше. Визначено вплив опромінення на сорбційну здатність цирконій силікату відносно іонів стронцію і проводиться порівняння із впливом опромінення на сорбційні характеристики ряду інших широковідомих сорбційних матеріалів.

Показано, що при опроміненні гальмівними гамма-квантами з енергіями до 24 МеВ здатність цирконій силікату поглинати іони  $Sr^{2+}$  зростає.

**Ключові слова:** гамма-випромінювання, цирконій силікат, характеристики поверхні, адсорбційна здатність.

*Стаття постуила до редакції 10.02.2015; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

Актуальність дослідження зміни характеристик поверхні та сорбційних властивостей цирконій силікату при опроміненні гальмівними гамма-квантами зумовлена декількома причинами. По-перше, неорганічні сорбційні матеріали, до яких відноситься і цирконій силікат, широко застосовуються для відділення, концентрування радіонуклідів а також очищення водних розчинів від забруднень, що нерідко супроводжується підвищеним радіаційним фоном. По-друге, існує можливість використання подібних неорганічних матеріалів як носіїв при активаційному аналізі [1] і визначення можливості застосування їх за прямим призначенням (як сорбентів) після проведення на їх поверхні активаційного аналізу є необхідним. Актуальність даних досліджень зумовлена також невеликою кількістю наукових робіт присвячених утворенню радіаційних дефектів в твердих тілах аморфної будови.

У даній роботі проведено експериментальні дослідження впливу гальмівних гамма-квантів на зміну площі поверхні і об'єму мікро- та мезопор цирконій силікату. Отримані дані порівнюються із подібними результатами для фосфату титану, одержаними раніше. Також у даній роботі визначено

вплив опромінення на сорбційну здатність цирконій силікату відносно іонів стронцію і проводиться порівняння із впливом опромінення на сорбційні характеристики ряду інших широковідомих сорбційних матеріалів.

### I. Методика експерименту

Усі зразки сорбентів: цирконій силікату, фосфату титану, гідратованого діоксиду цирконію та катіоніту універсального були синтезовані в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ. У цьому ж інституті досліджувались характеристики поверхні цирконій силікату та фосфату титану до та після опромінення методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Експериментально отримані точки ізотерми адсорбції азоту (адсорбційної та десорбційної гілок) при температурі 77 К опрацьовувались з використанням загальновідомих методів та рівнянь детальний аналіз яких буде описано у наступній роботі.

Для визначення впливу опромінення гамма-квантами на характеристики поверхні сорбційних матеріалів зразки цирконій силікату та інших досліджених сорбентів масою 1 г опромінювали гальмівними гамма-квантами на бетатроні протягом

10 хв (зразок № 1), 40 хв (зразок № 2), 50 хв (зразок № 3\*) та 80 хв (зразок № 4) з максимальною енергією гамма-квантів – 24 МеВ. При дослідженні зміни сорбційної здатності цирконій силікату під впливом опромінення одна серія досліджень проводилась із максимальною енергією гамма-квантів 10 МеВ. Термічний відпал після опромінення не проводили, оскільки нагрівання впливає на стан поверхні силікатів [2, 3] і зміни, що відбуваються з цирконій силікатом були б зумовлені вже не тільки впливом гамма-квантів. Енергетичний та кутовий розподіл гальмівних гамма-квантів, які генерує бетатрон Кафедри теоретичної фізики УжНУ детально описані у [4]. Експозиційна доза на відстані 1м від гальмівної мішені бетатрона становила 60 Р/хв.

Здатність поглинати стронцій із водних розчинів опроміненими і неопроміненими сорбентами досліджували в статичних умовах, методом окремих наважок. Маса сорбенту у всіх дослідженнях становила 400 мг, об'єм досліджуваного розчину стронцій хлориду – 10 мл. Залишкову концентрацію іонів стронцію у розчині визначали методом комплексометрії з використанням у якості індикатору Еріохрому чорного–Т.

Для визначення імовірності активації цирконію, силіцію та інших можливих домішок у структурі сорбенту проводили набір гамма-спектру опромінених зразків, аналіз яких здійснювали за

допомогою сцинтиляційного спектрометра (у якості сцинтилятора використовувався кристал NaI активований TI). Калібрування спектрометра проводили за допомогою стандартного джерела <sup>137</sup>Cs з характеристичною гамма-лінією 661,6 кеВ.

## II. Одержані результати

Результати представлені в таблицях 1, 2 та на рисунку 1 показують, що при опроміненні гамма-квантами частка мікропор цирконій силікату зменшується, а мезопор – зростає. Очевидно під дією гамма-квантів, певна частина мікропор руйнується до розмірів мезопор. Непрямим доказом цього припущення, на нашу думку, є деяка періодичність у зміні об'єму мікро і мезопор цирконій силікату при опроміненні, представлена у таблиці 3.

Процеси, які відбуваються з цирконій силікатом при опроміненні призводять до деякого збільшення питомої площі сорбенту. У праці [2] описується збільшення питомої площі кремнезему за рахунок виділення структурної ОН- групи і молекулярно сорбованої води. За даними [2] до десорбції молекулярно сорбованої води з поверхні і об'єму частинок, конденсації гідроксилів і формування напружених Si-O-Si зв'язків, в об'ємі і на поверхні первинних частинок та між ними призводить нагрів

Таблиця 1

Зміна площі поверхні цирконій силікату при опроміненні

Метод	Неопромінений ZrSi	ZrSi № 1	ZrSi № 2	ZrSi*№ 3	ZrSi № 4
BET, м <sup>2</sup> /г,	333	376,8	371,5	365,9	377
BJH ads	63,7	104,8	102	110,8	102,5
BJH des	92,5	160,7	153	166,8	152,4
t- method external surf, area	192,6	267	256	267,4	257,7
t-method micropore surf,area	140,8	109,9	115	89,5	120,2
DFT	350	373	367	358,4	364,6
DR	373	419	448	406,7	459,9

Таблиця 2

Зміна частки мікро- та мезопор цирконій силікату при опроміненні

t-meth/BET	0,4228	0,2916	0,3095	0,2446	0,3188
BJHd/BET	0,2777	0,4264	0,4118	0,4558	0,4042

Таблиця 3

Зміна об'єму пор цирконій силікату при опроміненні

	Неопр. ZrSi	ZrSi №1	ZrSi №2	ZrSi №3	ZrSi №4
Total pore volume, см <sup>3</sup> /г	0,2133	0,273	0,267	0,273	0,267
t-meth. Micropore volumt	0,0688	0,0590	0,0630	0,0510	0,0600
BJH ads	0,068	0,118	0,1132	0,1237	0,114
BJH des	0,083	0,1457	0,1390	0,1516	0,1390
DFT cum. Pore volume	0,2025	0,2606	0,2550	0,260	0,255
DR	0,1330	0,1490	0,1599	0,1449	0,1638

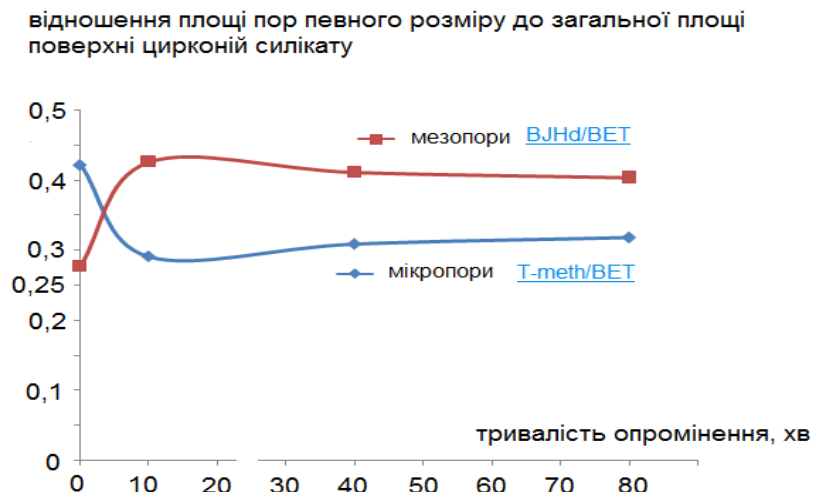


Рис. 1. Зміна частки мезо- та мікропор цирконій силікату при опроміненні.

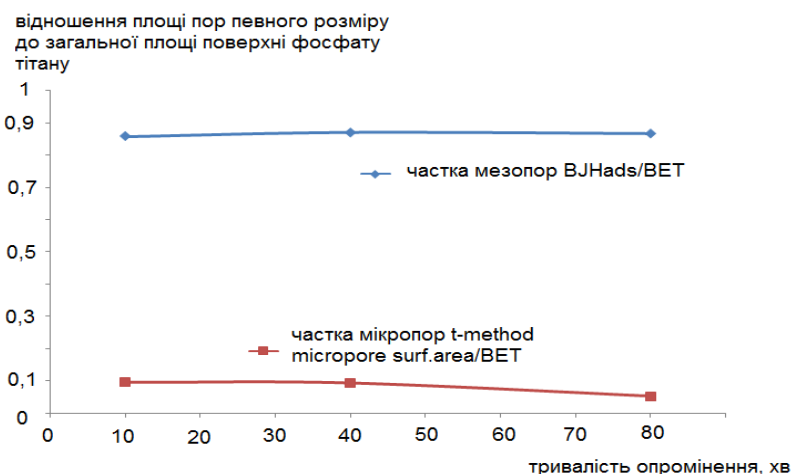


Рис. 2. Зміна частки мікро- і мезопор фосфату титану при опроміненні.

зразків. Вплив цих процесів на структурні параметри залежить від температури і часу нагрівання різним чином. Наприклад, виділення структурної ОН- групи і молекулярно сорбованої води зменшує розміри первинних частинок (питома площа зростає), проте ущільнення контактів між частинками зменшує доступність їх поверхні і сумарна питома площа зменшується. Вигляд функції  $S(T, t_T)$  (у нас  $S(t_T)$ ) буде залежати від природи сорбенту, наприклад від початкового рівня його гідрофільності, обумовленого умовами синтезу. Із зменшенням розміру первинних частинок зростає довжина силоксанового зв'язку в ланцюжках Si-O-Si [3]. Найбільшого видовження зазнають зв'язки в поверхневому шарі. У силікатах довжина силоксанового зв'язку залежить від валентного кута Si-O-Si ( $120^\circ - 180^\circ$ ). У аморфному кремнеземі кут Si-O-Si становить  $143,7^\circ$

Подібні процеси можна очікувати і при опроміненні гамма-квантами аморфного цирконій силікату. Оскільки це новий сорбційний матеріал – структура його ще досліджується, але базуючись на

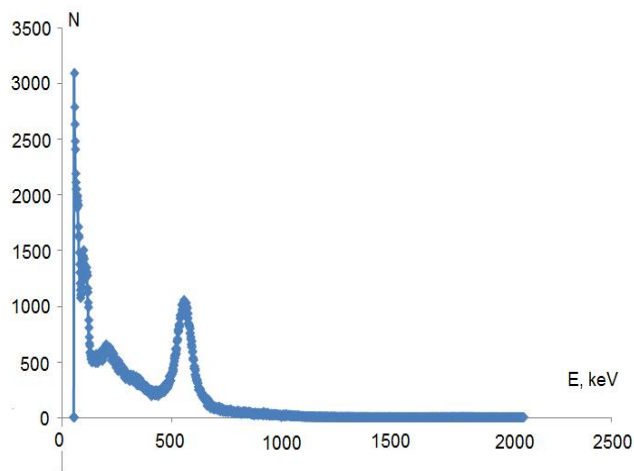
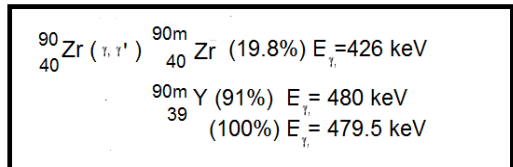
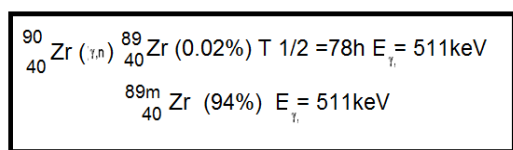
роботі [5] можна стверджувати, що він побудований із ланцюжків цирконію і силіцію з'єднаних між собою кисневими містками. У його структурі мають бути присутні силоксанові зв'язки, гідроксильні групи, молекули води, які з'єднані з сорбентом водневими зв'язками, або утримуються в координаційній сфері цирконію за рахунок комплексної взаємодії через атоми кисню. Опромінення гамма-квантами (як і нагрівання) веде до видалення в першу чергу молекул води та ОН-груп [6, 7]. Цим очевидно, зумовлена зміна площі поверхні цирконій силікату.

Якщо порівняти зміну частки мезо- та мікропор цирконій силікату при опроміненні (рис. 1) та ці ж параметри для фосфату титану (рис. 2) то можна зробити декілька цікавих висновків. По-перше фосфат титану більш мезопоруватий сорбент (частка мезопор на його поверхні становить близько 0,9 і практично не змінюється при опроміненні). Частка мезопор поверхні цирконій силікату – не більше 0,5. При цьому у обох сорбційних матеріалах частка

Таблиця 4

Зміна сорбційної здатності неорганічних сорбентів відносно іонів стронцію при опроміненні

сорбент	K, мг-екв/г	K* (опроміненим сорбентом), мг-екв/г	Особливості опромінення
KY-8.6	0.1573 (10 хв) 0.1723 (20хв)	0.0973 0.0861	Тривалість опромінення 10 хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV
ZrSi (0.6)	0.00194	0.158 0.1819 0.0908	10хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV 15хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV 10хв, E <sub>γ</sub> = 10 MeV
ZrSi (1)	0.0149	0.064	10хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV
ГДЦ	–	0.0010 0.0015	20хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV 30хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV
ФТ	1.0256	0.6253	20хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV



а

б

Рис. 3. Активация іонів цирконію гамма-квантами (а) схеми ядерних перетворень цирконію; (б) пік ізомеру цирконію з масовим числом 89 при енергії 511 кеВ.

мезопор зростає при опроміненні: у фосфату титану – незначно, а в цирконій силікату – майже вдвічі (див. таблицю 2).

Цікавими виявилися результати досліджень сорбції іонів стронцію опроміненими та неопроміненими сорбентами. Внаслідок зміни характеристик поверхні сорбентів під дією опромінення сорбційна здатність всіх сорбентів відносно іонів стронцію понизилась, за виключенням цирконій силікату. Результати наведені у таблиці 4.

Звертає на себе увагу той факт, що гідратований діоксид цирконію (ГДЦ) який є аніонообмінником після опромінення почав поглинати катіони стронцію в незначній кількості. Це навало на думку, що важливу роль у підвищенні сорбції іонів стронцію опроміненими цирконій силікатом та ГДЦ грає саме цирконій. Ядерні реакції за участю цирконію (наведені на рис. 3.) створюють радіаційні дефекти у структурі сорбенту, які є енергетично вигідними для сорбції іонів стронцію. Підтвердженням цієї гіпотези є залежність спостережуваного ефекту від максимальної енергії гамма-квантів (таблиця 4).

## Висновки

1. Визначено вплив опромінення гальмівними гамма-квантами на характеристики поверхні цирконій силікату і фосфату титану. Показано, що опромінення гамма-квантами цирконій силікату впливає на площу поверхні і кількість мікро- та мезопор сорбенту. Висловлено припущення про те, що частина мікропор цирконій силікату переходить у мезопори.

2. Показано підвищення сорбованості іонів стронцію опроміненим цирконій силікатом, порівняно з неопроміненим сорбентом. Оскільки такий ефект спостерігається і для гідратованого діоксиду цирконію і залежить від енергії гальмівних гамма-квантів висловлено гіпотезу про вплив на даний процес активації іонів цирконію.

**Васильєва Г.В.** - кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної фізики відділення фізики ядра, елементарних частинок;

**Яковлев В.І.** - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

**Килівник Ю.М.** - науковий співробітник.

- [1] В.А. Пилипченко, Г.В. Васильєва, І.І. Гайсак, В.І. Яковлев, Ю.М. Килівник, М.М. Циба, ФХТТ 15(4), 809 (2014).
- [2] І.Ф. Миронюк, В.І.Мандзюк, Т.В.Гергель, ФХТТ 6(1), 34 (2005).
- [3] Я.В. Зауличний, О.О. Фоя, В.М. Гунько, В.І. Зарко, І.Ф. Миронюк та ін., ФХТТ 9(4), 767 (2008).
- [4] Г.В. Рогулич, Г.В.Васильєва, М.Т. Саболчій, Особливості використання гальмівних гамма-квантів для вимірювання виходу  $^{141}\text{Ba}$  в реакціях фотоподілу на ядрах урану (Міжнародна конференція ІЕФ – 2015, 18-22 травня, Ужгород) с. 258.
- [5] Б.П. Никольский, В.И. Андреев и др., Радиохимия 16(1), 92 (1974).
- [6] В.В. Углов, Радиационные эффекты в твердых телах (Минск, БГУ, 2011).
- [7] И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, Е.П. Березняк, Л.А. Сазнко, Ядерна фізика і Енергетика 13(3), 323 (2012).

H. Vasylyeva<sup>1</sup>, V. Yakovlev<sup>2</sup>, Yu. Kylivnyk<sup>2</sup>

## Variation of Surface Characteristics and Sorption Properties of Zirconium Silicate under Irradiation by Bremsstrahlung Gamma Rays

<sup>1</sup>*Uzhgorod National University, Chair of theoretical physics, Department of physic of high energies, Kapitul'na st. 9A, Uzhgorod, Ukraine [h.v.vasylyeva@hotmail.com](mailto:h.v.vasylyeva@hotmail.com)*

<sup>2</sup>*Institute of Sorption and Endoecology problems NAS of Ukraine, Gen. Naumova st. 13, Kyiv, Ukraine, [ispe@ispe.kiev.ua](mailto:ispe@ispe.kiev.ua)*

The effect of bremsstrahlung gamma rays on the surface parameters of microporous amorphous zirconium silicate and on its ability for sorption is studied. The samples were irradiated using a betatron (electron accelerator) with the maximal energy of the  $\gamma$ -quanta of 10 MeV and 24 MeV. The surface characteristics of the sorbents were studied by low-temperature adsorption/desorption of nitrogen. The experimental data were processed by BET, DR, and BJH methods. The results show that under exposure to Bremsstrahlung gamma rays the micropores of the sorbent under investigation are partly transformed in mesopores.

The ability of zirconium silicate to absorb  $\text{Sr}^{2+}$  ions from an aqueous solution of strontium chloride is shown to increase noticeably after irradiation by 24-MeV bremsstrahlung gamma rays.

**Keywords:** gamma rays, zirconium silicate, surface characteristics, ability to absorb.

М.В. Поторій<sup>1</sup>, П.М. Милян<sup>2</sup>, С.Ф. Мотря<sup>2</sup>, В.В. Товт<sup>2</sup>, С.М. Гасинець<sup>3</sup>

## Фазові рівноваги у системах з участю тетраарних сполук типу $Me^I Me^III P_2 S_6 (Se_6)$ , де $Me^I - Cu, Ag; Me^III - In, Cr$

<sup>1</sup>ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, пл. Народна, 3, 88000, Ужгород, Україна;

<sup>2</sup>НДІ фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, вул. Підгірна, 46, 88000, Ужгород, Україна, тел.: (03122) 3-41-57, e-mail: [pet-milyan@yandex.ru](mailto:pet-milyan@yandex.ru);

<sup>3</sup>Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, Замкові сходи, 4а, 88000, Ужгород, Україна

Методами фізико-хімічного аналізу вивчено взаємодію у 6 квазіподвійних системах:  $CuInP_2S_6-AgInP_2S_6$ ,  $AgInP_2Se_6-CuInP_2Se_6$ ,  $CuCrP_2S_6-AgCrP_2S_6$ ,  $AgInP_2S_6-AgInP_2Se_6$ ,  $CuInP_2S_6-CuInP_2Se_6$ ,  $CuCrP_2S_6-CuInP_2S_6$  на предмет вивчення утворення між ними твердих розчинів. Пояснено характер взаємодії у вказаних системах в залежності від різних факторів.

**Ключові слова:** фазові рівноваги, система, тетраарна сполука.

Стаття поступила до редакції 27.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

## Вступ

Зростаючі потреби сучасної електронної техніки стимулюють дослідження в напрямку синтезу нових складних неорганічних сполук, які володіють комплексом необхідних параметрів. Теоретичною основою одержання нових матеріалів є діаграми “склад-властивість”. При цьому значна увага приділяється утворенню твердих розчинів на основі вихідних та проміжних фаз. Відомо, що в області твердих розчинів спостерігається неперервна зміна властивостей від складу, а це сприяє створенню на їх основі перспективних для практичного застосування матеріалів з передбачуваними властивостями.

Серед складних неорганічних сполук значний науковий інтерес в останнє десятиріччя проявляється до тетраарних фосфоровмісних гексатіо-(селено)гіподифосфатів типу  $Me^I Me^III P_2 S_6 (Se_6)$ , де  $Me^I - Cu, Ag; Me^III - In, Cr$ .

Аналіз електронної будови атомів, іонних та ковалентних радіусів, електронегативностей складових компонентів, кристалохімічних даних тетраарних сполук, подібність хімічного зв'язку і складу вихідних речовин вказують на можливість утворення на їх основі твердих розчинів.

В даній роботі приведені результати вивчення фізико-хімічної взаємодії в квазіподвійних системах на основі сполук  $Cu(Ag)In(Cr)P_2 S_6 (Se_6)$ .

## I. Експериментальна частина

Одержання сплавів в досліджуваних системах проводили у три етапи. На першому етапі з

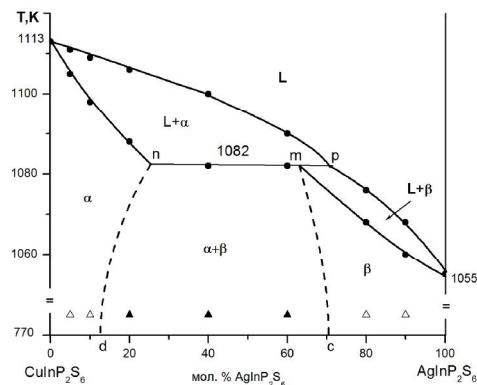


Рис. 1. Діаграма стану системи  $CuInP_2S_6-AgInP_2S_6$ .

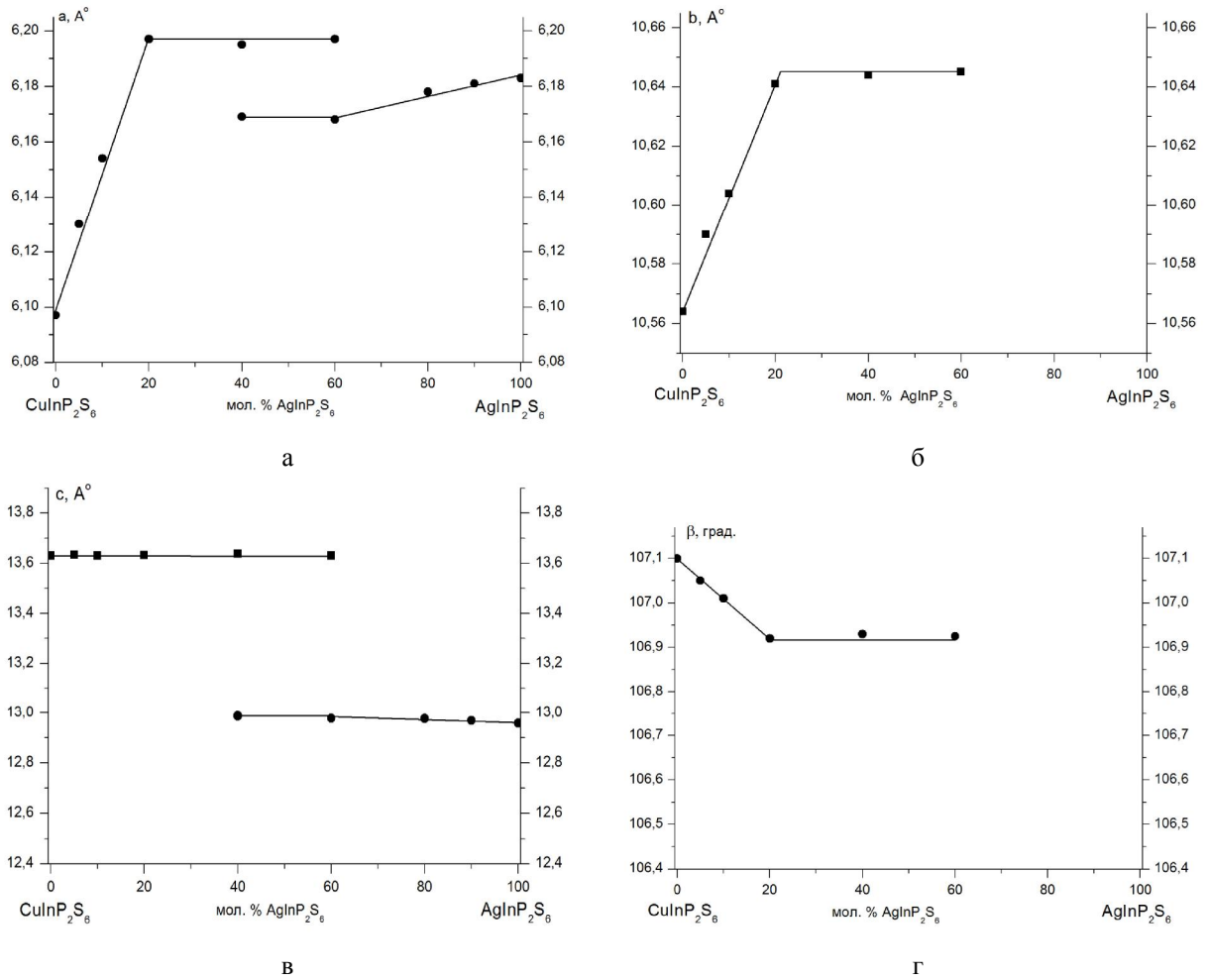


Рис. 2. Концентраційні зміни параметрів комірки сплавів системи CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

елементарних компонентів синтезували тернарні сполуки типу Me<sup>I</sup>Me<sup>III</sup>S<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>); на другому – з одержаних тернарних шляхом додавання до них

відповідні сплави. Вибір методу синтезу обумовлений тим, що бінарні сульфіді і селеніді металів мають високі температури плавлення (наприклад, T<sub>пл.</sub>(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)=1360 K; T<sub>пл.</sub>(In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)=1270 K), що спричиняє високі температури синтезу сплавів, а при наявності у вихідній шихті елементарних сірки (селену) і фосфору це може призвести до вибуху ампули.

На всіх трьох етапах синтезу використовувався двоштановий метод у печі шахтного типу. Для запобігання конденсації газової фази, що утворюється під час реакції, верхній кінець ампули підтримували при температурі на ~50 K вище, ніж у зоні синтезу. Одержання сплавів відбувалось з довготривалими витримками при температурах, які забезпечували утворення бінарних сполук (670 K); тернарних і частково тетрарних сполук (870 K). Для завершення хімічної реакції між вихідними компонентами максимальне нагрівання для селеновмісних систем складало ~1000 K, для сірковмісних – 1100 K. Витримка при максимальних температурах складала 2-3 тижні. Одержані сплави на протязі 15-18 діб піддавались гомогенізуючому відпалу при температурі 770 K з послідуною закалкою в холодну воду.

Для дослідження сплавів було використано диференціально-термічний (ДТА), рентгенофазовий

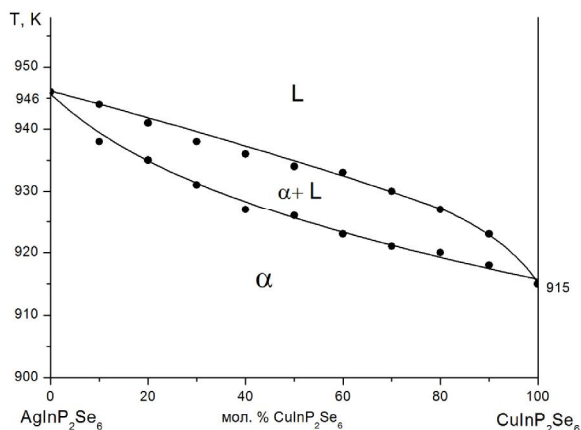
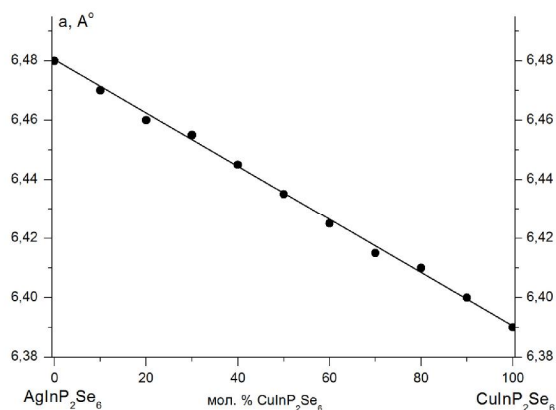


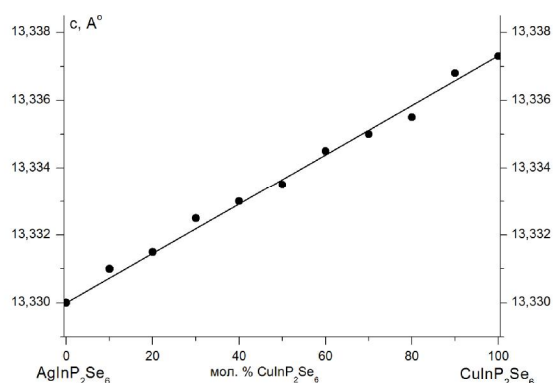
Рис. 3. Діаграма стану системи AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

стехіометричних кількостей фосфору і халькогену отримували тетрарні сполуки Me<sup>I</sup>Me<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>); на третьому – шляхом змішування тетрарних сполук у певних молярних співвідношеннях синтезували





а



б

Рис. 4. Зміна параметрів елементарної комірки сплавів системи  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ :

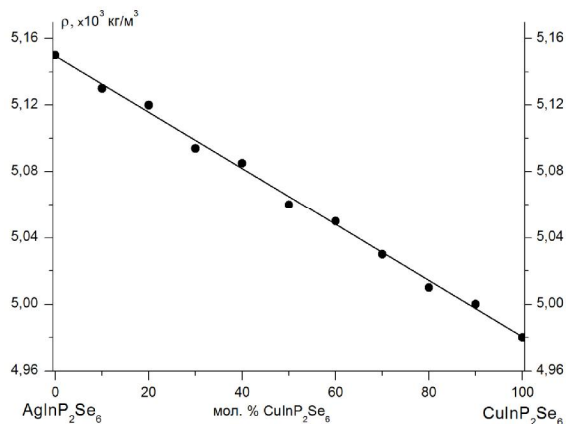


Рис. 5. Концентраційна залежність питомої ваги сплавів системи  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ .

(РФА) аналізу та визначення густини.

У досліджених системах утворюються тверді розчини заміщення, які реалізуються заміщенням однозарядних катіонів ( $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ ), двохзарядних аніонів ( $\text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{Se}^{2-}$ ) та трьохзарядних катіонів ( $\text{In}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$ ).

На рис. 1 приведена діаграма стану системи  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  [1].

Досліджувана система характеризується обмеженою взаємною розчинністю сполук з

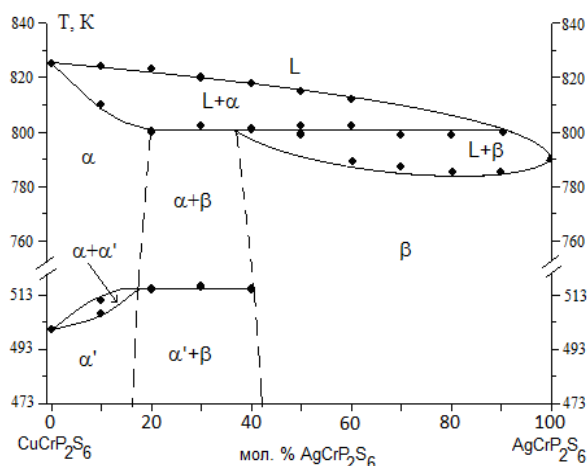


Рис. 6. Діаграма стану системи  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgCrP}_2\text{S}_6$ .

перитектичним перетворенням  $L + \alpha \leftrightarrow \beta$  при температурі 1082 К. При температурі перитектичної реакції розчинність  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ( $\alpha$ -твердий розчин) складає ~25 мол. %, а при температурі відпалу (770 К) – 12 мол. %. Область  $\beta$ -твердих розчинів при температурі перитектичної реакції складає ~35 мол. %, а при температурі відпалу ~30 мол. %.

На рис. 2 (а-г) приведена концентраційна зміна параметрів елементарної комірки сплавів в системі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ . Результати РФА корелюють з даними диференціально-термічного аналізу.

Питома вага сплавів, визначена пікнометричним методом, лежить у межах  $3,425 \text{ г/см}^3$  ( $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ) до  $3,694 \text{ г/см}^3$  ( $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ ).

Діаграма стану системи  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  приведена на рис.3 [2].

Система характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів між вихідними сполуками.

На рис. 4 приведена зміна параметрів елементарної комірки сплавів в системі  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ .

На рис. 5 показана концентраційна залежність питомої ваги сплавів системи  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ .

На рис.6 приведена діаграма стану системи  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgCrP}_2\text{S}_6$  [3].

Вона характеризується перитектичним типом взаємодії ( $T_{\text{пер.}}=800 \text{ К}$ ) з утворенням обмежених твердих розчинів катіон-катіонного заміщення  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$  на основі вихідних сполук. Область  $\alpha$ -твердих розчинів при перитектичній реакції складає ~15 мол. %  $\text{AgCrP}_2\text{S}_6$ ; область  $\beta$ -твердих розчинів – ~60 мол. %  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ .

Для  $\alpha$ -твердих розчинів при температурі 513 К спостерігається перитектоїдний розпад  $\alpha$  в  $\alpha'$ -твердий розчин.

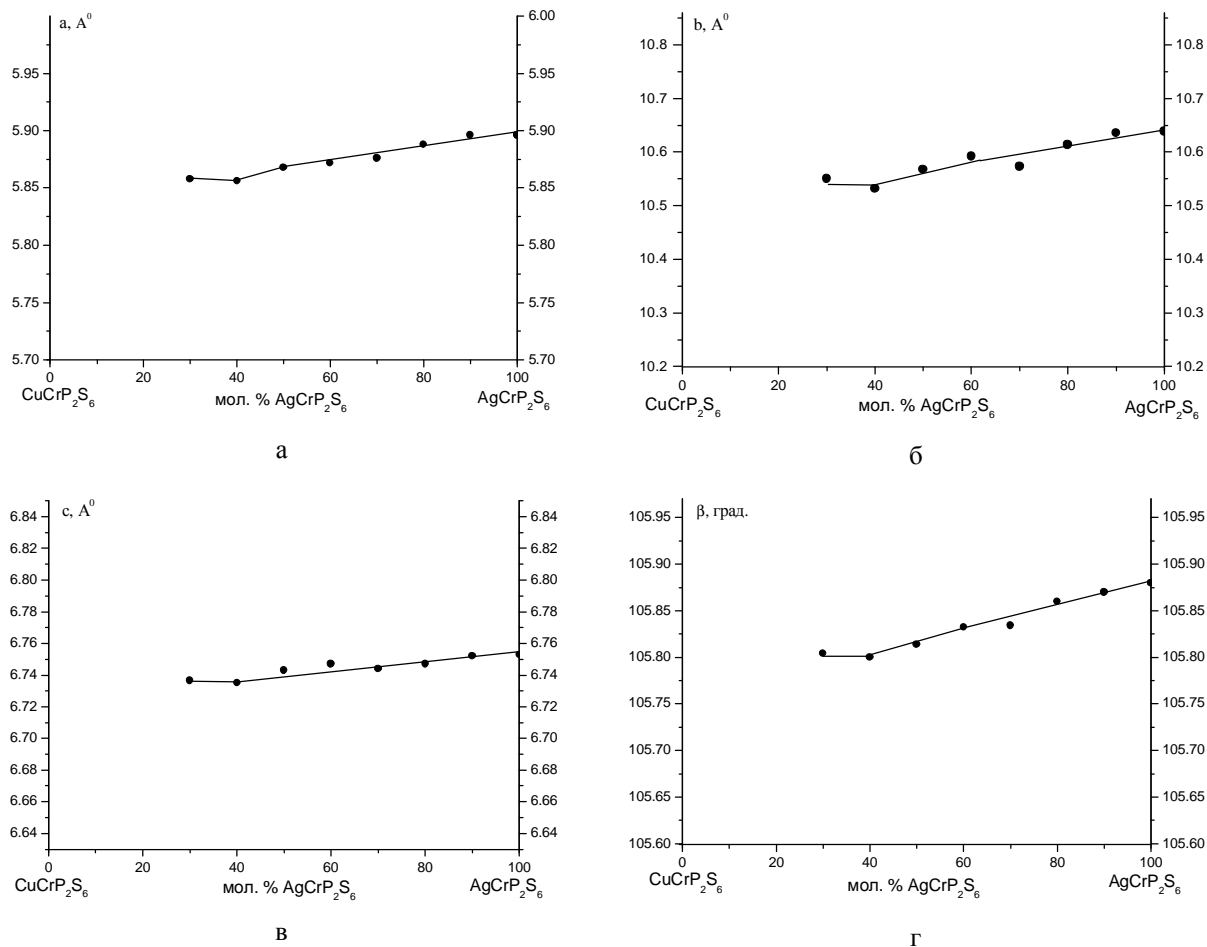


Рис. 7. Концентраційна зміна параметрів комірки в області  $\beta$ -твердих розчинів системи  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgCrP}_2\text{S}_6$ : а – параметру  $a$ ; б – параметру  $b$ ; в – параметру  $c$ ; г – кута  $\beta$ .

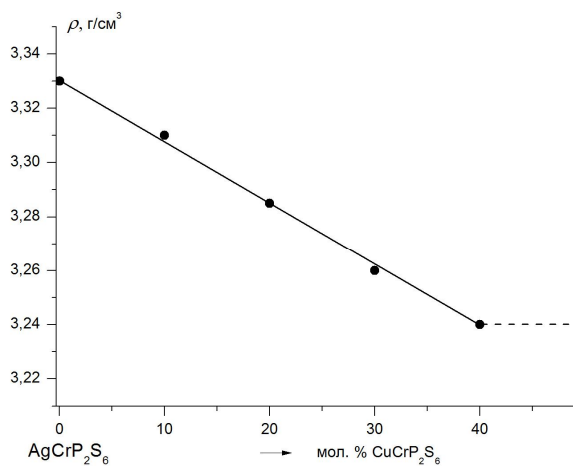


Рис. 8. Концентраційна залежність питомої ваги сплавів системи  $\text{AgCrP}_2\text{S}_6$ - $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  в області  $\beta$ -твердих розчинів.

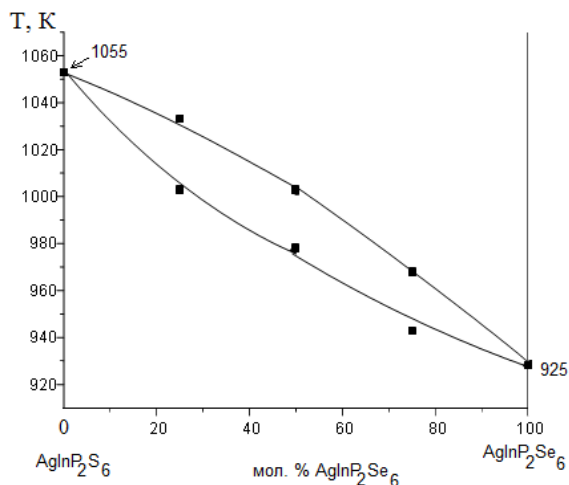


Рис. 9. Діаграма стану системи  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ .

Якщо введення  $\text{AgCrP}_2\text{S}_6$  понижує температуру кристалізації граничного  $\alpha$ -твердого розчину, а введення  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ , навпаки, підвищує температуру кристалізації  $\beta$ -твердого розчину, то рідка фаза  $L_p$  виявляється в перитектичній рівновазі з цими кристалами:

$L_p + \alpha \leftrightarrow \beta$ . Рідина  $L_p$  розчиняє  $\alpha$  кристали твердого розчину, що випадають при більш високій температурі, і одночасно виділяє кристали  $\beta$ -твердого розчину.

На рис. 7 (а-г) приведена зміна параметрів елементарної комірки в області утворення  $\beta$ -твердих

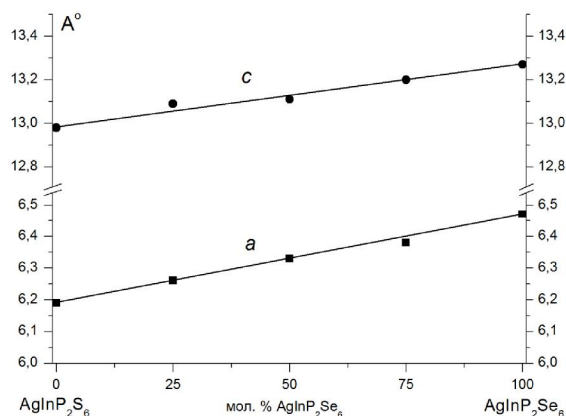


Рис. 10. Зміна параметрів елементарної комірки сплавів системи AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

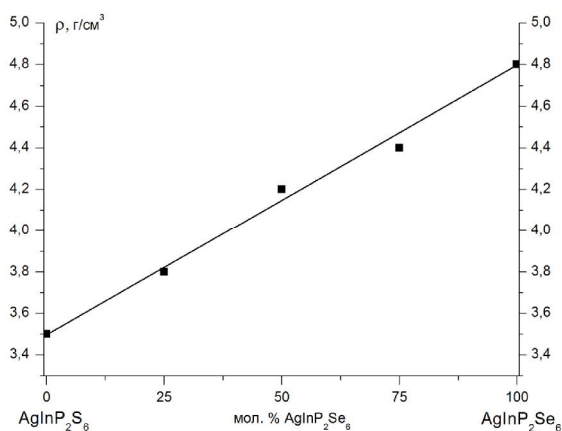


Рис. 11. Залежність питомої ваги сплавів системи AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> від їх складу.

розчинів для системи CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-AgCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

При температурі відпалу 670 К сполука AgCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>

розчиняє ~57 мол. % CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Розчинність срібловмісної сполуки AgCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> у CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> не зафіксовано, оскільки при температурі відпалу вона, очевидно, менша 10 мол. %.

Параметри комірок β-твердих розчинів лежать в межах a = 5,93-5,89; b = 10,64-10,53; c = 6,73-6,80 Å; b = 105,81-105,93°.

Концентраційна зміна питомої ваги сплавів системи AgCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> в області β-твердих розчинів приведена на рис.8.

На рис. 9 приведена діаграма стану системи AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> [4].

Фізико-хімічна взаємодія в системі характеризується утворенням неперервних рядів твердих розчинів між вихідними сполуками.

На рис. 10 приведена зміна параметрів елементарної комірки сплавів системи AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, а на рис. 11 – зміна їх густини.

Система CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> досліджена в роботі [5], а її діаграма стану приведена на рис.12.

Система характеризується перитектичним типом взаємодії з утворенням широких областей твердих розчинів на основі вихідних сполук. Температура перитектичної реакції відповідає 1019±5 К. Концентраційні межі утворення твердих розчинів при температурі відпалу 670±5 К становлять: на основі CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (α-твердий розчин) до 60 мол. % CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, а на основі CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (β-твердий розчин) – до 18 мол. % CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

Концентраційна залежність параметрів ґратки твердих розчинів у системі CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> приведено на рис. 13.

Із систем, у яких відбувається взаємне заміщення трьохвалентних металів, вивчена тільки одна система, а саме CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [6], діаграма стану якої приведена на рис. 14.

Дана квазіподвійна система характеризується евтектичним типом взаємодії з широкою ділянкою

Таблиця

Характеристика вихідних тетрарних сполук Cu(Ag)In(Cr)P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>)

№ п/п	Формула сполуки	Хар-р утв., T (K)	Пр. гр.	Параметри комірки, Å				Z	ρ, г/см <sup>3</sup>		$\bar{n}$	ΔX
				a	b	c	β, °		експ.	теор.		
1	CuInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	синтек. 1113	Cc	6.096	10.564	13.629	107.1	4	3.45	3.46	3.3	0.667
2	CuInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	конгр. 915	P $\bar{3}$ 1c	6.402	-	13.350	-	2	5.01	5.02	3.9	0.567
3	CuCrP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	конгр. 1100	C2/c	6.091	10.556	13.633	107.1	4	3.10	3.14	3.2	0.700
4	AgInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	конгр. 1055	P $\bar{3}$ 1c	6.191	-	12.954	-	2	3.64	3.69	3.4	0.633
5	AgInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	конгр. 946	P $\bar{3}$ 1c	6.483	-	13.330	-	2	4.98	5.19	4.0	0.533
6	AgCrP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	конгр. 1058	P2/c	6.745	10.632	5.842	105.9	2	3.34	3.40	3.3	0.667

$\bar{n}$  – середнє значення головного квантового числа;

ΔX – степінь іонності хімічної сполуки.

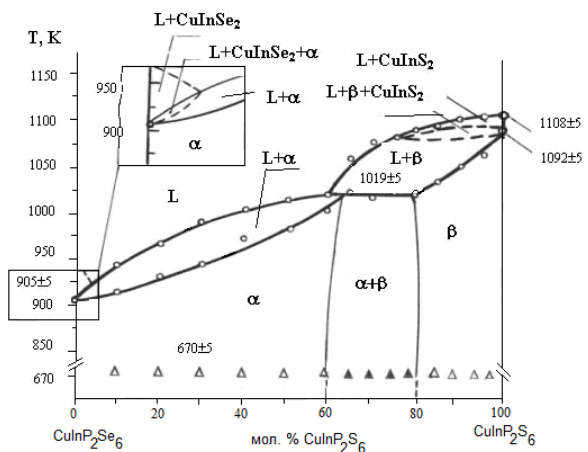


Рис. 12. Діаграма стану системи  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ .

твердих розчинів на основі  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  ( $\alpha$ -твердий розчин). При температурі відпалу ( $770 \pm 5$  К)  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  розчиняє до 80 мол. %  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , а при евтектичній температурі – до 82 мол. % відповідно. З боку  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  розчинність другого компоненту практично не спостерігається.

На рис. 15 приведено концентраційні залежності

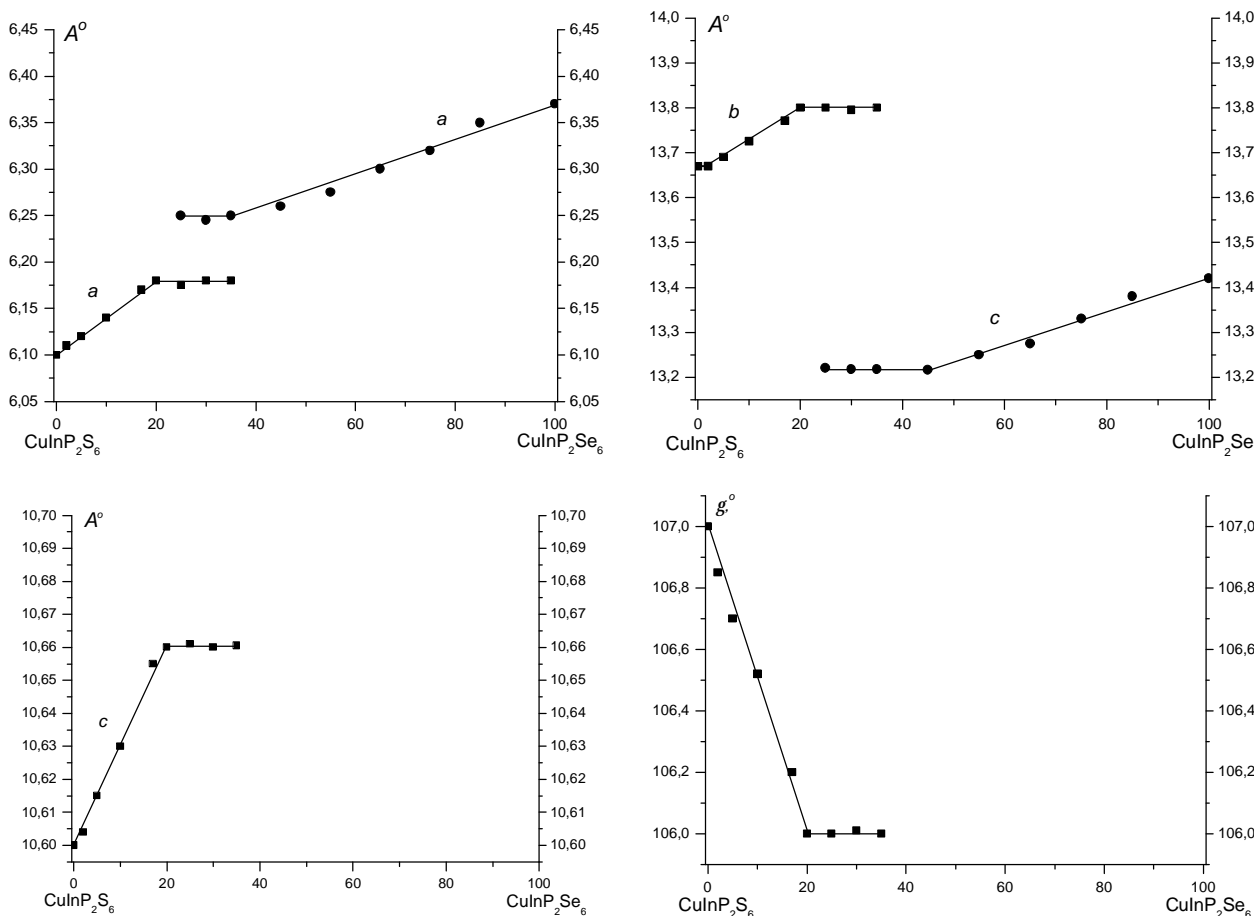


Рис. 13. Концентраційна залежність параметрів ґратки твердих розчинів в системі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ .

параметрів елементарних комірок  $\alpha$ -твердих розчинів.

## II. Результати та їх обговорення

За типом хімічної взаємодії діаграми стану досліджених квазіподвійних систем можна розділити на три типи:

1. Утворення неперервних рядів твердих розчинів.
2. Перитектична взаємодія з обмеженою розчинністю вихідних компонентів.
3. Евтектична взаємодія з обмеженою розчинністю вихідних компонентів.

У табл. приведена характеристика вихідних тетраарних сполук, між якими досліджено фізико-хімічну взаємодію.

Основною умовою утворення твердих розчинів між сполуками є однотипність хімічного зв'язку.

Вона визначається залежністю  $\bar{n} = f(\rho)$ , де  $\bar{n}$  – середнє значення головного квантового числа,  $\rho$  – питома вага сполуки.

Оскільки у складі сполук кількість атомів фосфору, сірки або селену однакова, то фактично ми отримуємо залежність  $\bar{n}$  від маси ваги першого компоненту. Умовно ця залежність виражає степінь металічності хімічних зв'язків (рис.16).

Практично прямолінійна залежність  $\bar{n} = f(\rho)$  однозначно показує на однотипність хімічних

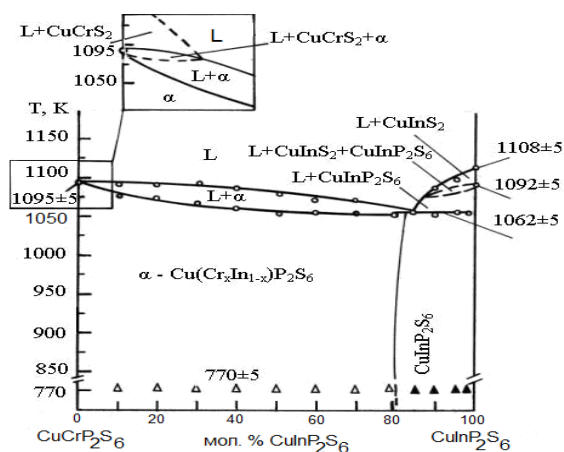


Рис. 14. Діаграма стану системи  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ .

зв'язків у всіх сполуках.

Утворення неперервних рядів твердих розчинів у

мають близькі значення середнього головного квантового числа та практично однакову будову зовнішнього енергетичного рівня іонів [7]. Додатковою умовою утворення неперервних рядів твердих розчинів є також близькість поляризаційних властивостей іонів, що заміщуються. Різниця у поляризаційних властивостях іонів, що взаємозаміщуються, не сприяє утворенню неперервних твердих розчинів.

Для пояснення перитектичної взаємодії в системах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgCrP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , перш за все, слід звернути увагу на неізоstrukturність вихідних тетрарних сполук, на різний характер їх утворення та на велику різницю у температурах плавлення, на значну різницю у радіусах взаємозамінюваних катіонів, на різницю в їх електровід'ємностях, та значну різницю у значеннях середнього головного квантового числа та іонної складової хімічного зв'язку. Всі ці фактори свідчать про обмежену взаємну розчинність вихідних сполук

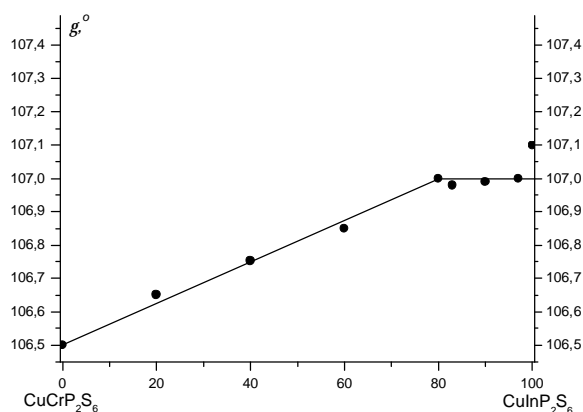
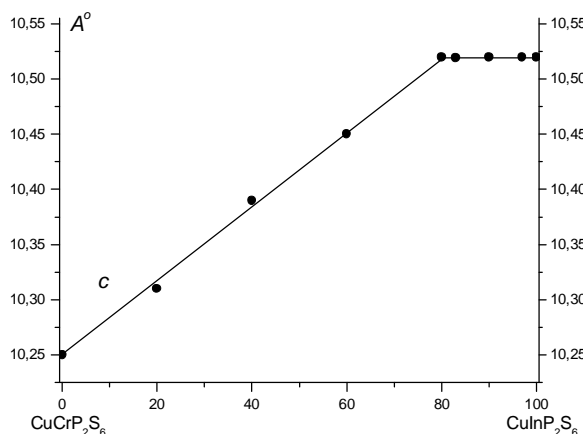
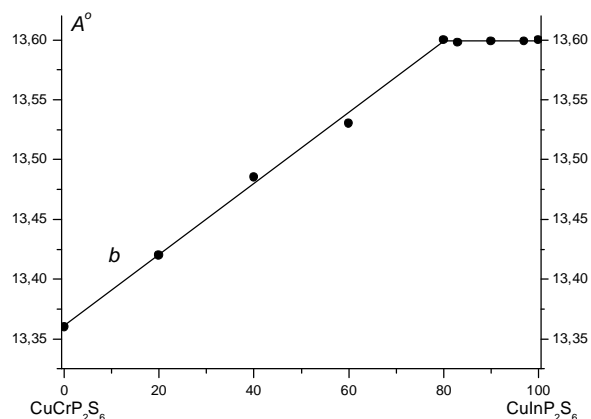
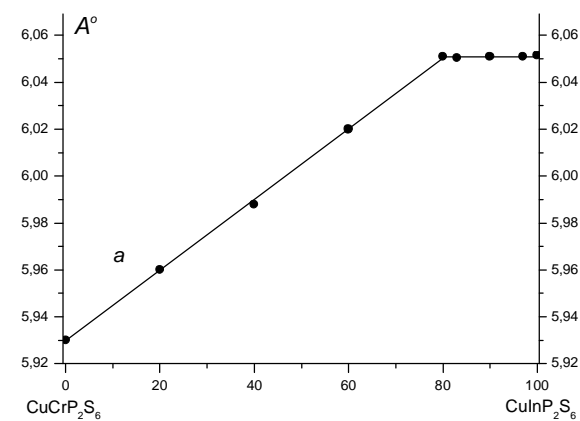
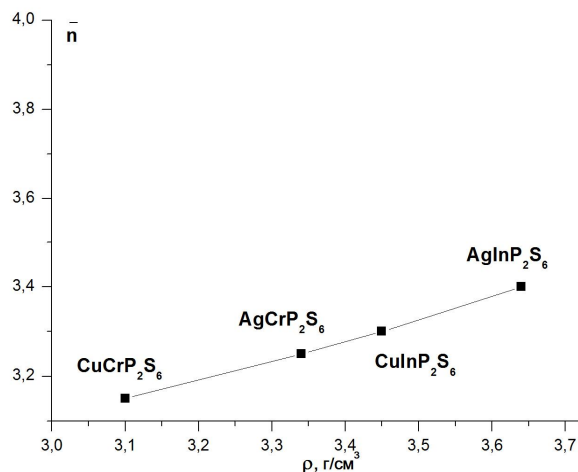


Рис. 15. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок  $\alpha$ -твердих розчинів в системі  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{S}_6$

системах  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  пояснюється тим, що при однаковому типі хімічного зв'язку всі три сполуки плавляться конгруентно, кристалізуються в однакових просторових групах, розмірний фактор  $\Delta r$  для цих сполук менше 15 %, різниця електровід'ємностей практично  $\leq 0,1$ ; вони

[8].

Межі заміщення дуже обмежуються у випадку ізоморфізму – різна кристалохімічна структура компонентів. Цей ефект близько зв'язаний з енергією поліморфного перетворення. У цьому випадку процес розчинення можна представити у вигляді



**Рис. 16.** Залежність середнього значення головного квантового числа від питомої ваги сполук Cu(Ag)In(Cr)P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>).

кількох послідовних етапів: спочатку треба перевести кристал домішкового компоненту у структуру основного, тобто заставити його здійснити поліморфний перехід, затративши на це енергію, а лише потім дозволити йому замістити основний компонент у кристалі, на що потребує енергія, зв'язана з геометричним і електронним видами деформації змішаного кристалу.

Затрати енергії при входженні більшого атома в структуру з меншим хазяїном більша, ніж при входженні меншого атома у структуру з більшим атомом.

Якщо координаційні числа компонентів різні, то розширюється поле стійкості на основі твердого розчину з більшим координаційним числом за рахунок зменшення поля стійкості з меншим координаційним числом [7].

Пояснити евтектичну взаємодію в системі CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> можна тим, що температури плавлення вихідних компонентів близькі: T<sub>пл</sub>(CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)=1113 К; T<sub>пл</sub>(CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)=1000 К. Крім того, іони, що взаємно заміщаються, значно відрізняються іонними радіусами: r(In<sup>+3</sup>)=0,92 Å, r(Cr<sup>+3</sup>)=0,64 Å, та електронною будовою (In – p-елемент, Cr – d-елемент).

**Поторій М.В.** – доктор хімічних наук, професор;  
**Милян П.М.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Мотря С.Ф.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Товт В.В.** – науковий співробітник;  
**Гасинець С.М.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] І.П. Приц, С.М. Гасинець, М.В. Поторій, В.В. Товт, С.Ф. Мотря, І.І. Мезей, Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія", 18, 178 (2007).
- [2] С.Ф. Мотря, І.П. Приц, С.М. Гасинець, М.В. Поторій, Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія", 18, 188 (2007).
- [3] С.Ф. Мотря, І.П. Приц, М.В. Поторій, П.М. Милян, В.В. Товт, Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія", 26, 26 (2011).
- [4] І.П. Приц, М.В. Поторій, В.В. Товт, С.Ф. Мотря, Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія", 17, 21 (2007).
- [5] С.Ф. Мотря, І.П. Приц, Ю.В. Ворошилов, М.В. Поторій, Й.С. Балог, В.В. Товт, ЖНХ. 49(3), 533 (2004).
- [6] С.Ф. Мотря, Ю.В. Ворошилов, Й.С. Балог, І.П. Приц, Ю.М. Височанський, В.О. Худолій, УХЖ. 69(6), 75 (2003).
- [7] Ю.В. Ворошилов, В.И. Павлинин, Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов (Изд-во КНТ, Киев, 2011).
- [8] В.С. Урусов, Теоретическая кристаллохимия (Изд-во МГУ, Москва, 1987).

M.V. Potorij, P.M. Milyan, S.F. Motrya, V.V. Tovt, S.M. Hasinets

## Phase Equilibria in Me<sup>I</sup>Me<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>) Systems Which Include Quaternary Compounds (Me<sup>I</sup> - Cu, Ag; Me<sup>III</sup> - In, Cr)

<sup>1</sup>Uzhgorod National University, Department of Chemistry, Narodna, 3, 88000, Uzhgorod, Ukraine;

<sup>2</sup>Research Institute for Physics and Chemistry of Solids, Uzhgorod National University,

Pidgirna, 46, 88000, Uzhgorod, Ukraine; tel.: (03122) 3-41-57, e-mail: [pet-milyan@yandex.ru](mailto:pet-milyan@yandex.ru);

<sup>3</sup>Uzhgorod Science and Technology Center Materials Optical Media Institute for Information Recording of NAS of Ukraine, Zamkovi skhody, 4a, 88000, Uzhgorod, Ukraine

The interactions of 6 quazibinary systems were investigated by methods of physical and chemical analysis in order to study the formation of solid solutions inside them. The character of interaction in these systems depending on various factors has been explained.

**Keywords:** phase equilibria, system, quaternary compound.

В.В. Ромака<sup>1</sup>, П. Рогль<sup>2</sup>, Л.П. Ромака<sup>3</sup>, Ю.В. Стадник<sup>3</sup>,  
Р.О. Корж<sup>1</sup>, В.Я. Крайовський<sup>1</sup>, Т.М. Ковбасюк<sup>1</sup>, Н.В. Цигилик<sup>1</sup>

## Дослідження напівпровідникового твердого розчину $V_{1-x}Ti_xFeSb$ . II. Особливості кристалічної та електронної структур

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,  
*e-mail: romakav@lp.edu.ua;*

<sup>2</sup>Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія,  
*e-mail: peter.franz.roggl@univie.ac.at;*

<sup>3</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,  
*e-mail: romakal@franko.lviv.ua;*

Досліджено особливості кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0 - 0,20$ . Описано механізм генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Зокрема, встановлена природа донорів у  $n$ -VFeSb («апріорне легування») як результат наявності вакансій у позиції атомів Sb (4b). Отриманий результат лежить в основі технології отримання нових термоелектричних матеріалів на основі  $n$ -VFeSb з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

**Ключові слова:** напівпровідник, електропровідність, електронна структура.

*Стаття постуила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

Запропонована робота продовжує дослідження напівпровідникового твердого розчину  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ , започатковані в [1], де вивчено особливості електрокінетичних та енергетичних характеристик  $n$ -VFeSb, легovanого Ti, і зроблено висновок про наявність у напівпровіднику структурних дефектів різної природи, які визначають його провідність. Саме не передбачуваність параметрів  $n$ -VFeSb є стримуючим фактором прогнозування та отримання нових термоелектричних матеріалів з високими значеннями термоелектричної добротності.

Зазначимо, що в інтерметалічних напівпровідниках, зокрема,  $n$ -TiNiSn,  $n$ -ZrNiSn та  $n$ -HfNiSn, які також кристалізуються у структурному типі MgAgAs (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ), було виявлено механізм «апріорного легування донорами», суть якого у генеруванні структурних дефектів донорної природи у результаті часткового зайняття атомами Ni (до 1 %) позиції 4a (позиція атомів Ti, Zr, Hf) При цьому мікросондовий аналіз поверхні зразків, наприклад, у  $n$ -HfNiSn, виявив дефіцит атомів Hf на ~ 1 % [2, 3]. Як наслідок, кристалічна структура таких напівпровідників є неупорядкованою, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташовується поблизу зони провідності.

Легування цих напівпровідників акцепторними і/або донорними домішками зазвичай упорядковує структуру: Ni витісняється з позиції 4a і «заліковуються» структурні дефекти донорної природи (зменшення числа донорів). Витіснення невеликих атомів Ni ( $r_{Ni} = 0,124$  нм) з позиції 4a, наприклад, Hf ( $r_{Hf} = 0,158$  нм), супроводжувалося стрімким збільшенням значень періоду кристалічної ґратки  $a(x)$ , а мікросондовий аналіз фіксував наближення концентрації Hf на поверхні до еквіатомного складу.

У даній роботі на основі результатів [1], а також структурних досліджень та результатів розрахунку електронної структури  $n$ -VFeSb, легovanого Ti, показано механізми *одночасного* генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, концентрація та співвідношення між якими визначають провідність напівпровідника [4].

### I. Методики дослідження

Досліджувалася кристалічна структура та розподіл густини електронних станів (DOS) твердого розчину  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0 - 0,20$ . Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського

університету. Гомогенізуючий відпал зразків проводився в евакуйованих кварцових ампулах при температурі 870 К на протязі 720 год. Методом рентгеноструктурного аналізу з використанням програми Fullprof [5] отримані значення періодів кристалічної ґратки. Для розрахунків структурних характеристик використано масиви даних, отримані методом порошку (дифрактометр Guinier-Huberimageplatesystem,  $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання). Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM, ZeissSupra 55VP) та мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersiveX-rayanalyzer). Розрахунки електронної структури поведилися методом KKR у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [6] з використанням значення постійної ґратки на  $k$ -сітці розміром  $10 \times 10 \times 10$  та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [7]. Ширина енергетичного вікна, що охоплюється контуром, становить 16 еВ. Число значень енергії для розрахунку DOS становило 1000. Точність розрахунку положення рівня Фермі  $\pm 8$  меВ.

## II. Дослідження кристалічної структури $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$

На першому етапі досліджувалася серія з п'яти зразків сполуки VFeSb. Рентгенівські фазовий та структурний аналізи не виявили слідів інших фаз, окрім основної. У той же час мікрозондовий аналіз поверхні зразків виявив дефіцит атомів Sb на  $\sim 1\%$ . Подібний результат отримано у [8]. Дефіцит Sb можна пояснити наявністю структурних дефектів у вигляді вакансій у позиції  $4b$  атомів Sb, а формула сполуки трансформується у  $\text{VFeSb}_{1-z}$ , де  $z$  – концентрація вакансій у позиції  $4b$ . Уточнення кристалічної структури VFeSb методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристаліграфічних позицій у силу малості концентрації структурних дефектів не дозволило ідентифікувати вакансії. Так, значення коефіцієнта невідповідності моделі структури та масиву брегівських відбить знаходилися у межах похибки як для варіанту моделі з 100% зайняття атомами своїх позицій, так і для варіанту існування  $\sim 1\%$  вакансій атомів Sb.

Враховуючи, що усі досліджені раніше інтерметалічні напівпровідники містили структурні дефекти донорної і/або акцепторної природи [3], то припущення про наявність у VFeSb дефектів донорної природи у вигляді вакансій у позиції  $4b$  є доволі природним. Оскільки атоми Sb формують валентну зону напівпровідника, то зменшення їх числа та поява вакансій у позиції  $4b$  еквівалентне генеруванню донорів («апріорне легування»).

Виходячи з упорядкованої моделі структури VFeSb, в якій атоми займають позиції у відповідності до структурного типу MgAgAs і ступінь зайнятості становить 100%, було розраховано значення періоду

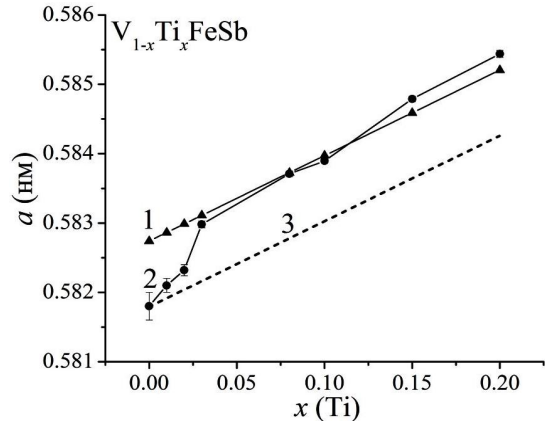


Рис. 1. Зміна значень періоду кристалічної ґратки  $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ : 1 – розраховані значення; 2 – експериментальні результати; 3 – гіпотетичні.

кристалічної ґратки (рис. 1). Виявилось, що значення періоду, отримані з експерименту, є меншими від прогнозованих розрахунками:  $a_{\text{екс.}} = 0,5818$  нм і  $a_{\text{роз.}} = 0,5827$  нм. Виникає запитання, що є причина такої різниці? Якщо пригадати, що мікрозондовий аналіз виявив дефіцит Sb на  $\sim 1\%$  [8], а також припущення, що це може бути проявом вакансій у кристаліграфічній позиції  $4b$  атомів Sb, то різниця у значеннях періоду ґратки VFeSb може слугувати вагомим аргументом у підтвердження такого припущення.

З іншого боку, припущення щодо наявності у структурі VFeSb вакансій у позиції  $4b$ , що еквівалентне генеруванню донорів виглядає логічним, оскільки узгоджується з результатами кінетичних досліджень VFeSb [1], які вказували на існування у напівпровіднику донорів невідомого походження. Так, від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс VFeSb та наявність стрибкового механізму переносу заряду по утвореній дефектами домішкової донорній зоні є вагомим аргументом щодо припущення про наявності вакансій у позиції атомів Sb ( $4b$ ).

На наступному етапі структурних досліджень вивчалися зразки твердого розчину  $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ ,  $x \leq 0,20$ , які за результатами рентгеноструктурного аналізу також не містили слідів інших фаз, а уточнення їх кристалічної структури методом порошку також не дозволило однозначно ідентифікувати особливості просторового розташування атомів (вакансій).

Враховуючи, що атомний радіус Ті ( $r_{\text{Ti}} = 0,146$  нм) є більшим від такого для V ( $r_{\text{V}} = 0,135$  нм), то логічним є збільшення значень періоду кристалічної ґратки  $a(x)$   $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$  при збільшенні вмісту Ті (рис. 1, крива 2). Привертаємо увагу до характеру зміни значень  $a(x)$ , зокрема, на ділянці  $0 \leq x \leq 0,03$ . Якщо у VFeSb існують вакансії у позиції  $4b$  атомів Sb і їх число при легуванні залишалося би незмінним, то зміну значень  $a(x)$  описала би гіпотетична залежність (рис. 1, крива 3), яка проходить через точку  $a_{\text{експ.}}$  паралельно, але



нижче розрахованої. Однак на ділянці концентрацій  $0 \leq x \leq 0,03$  амплітуда зміни значень періоду кристалічної ґратки є значно більшою, ніж дають розрахунки (більшим є кут нахилу залежності  $a(x)$ ). Така «прискорена» зміна значень періоду  $a(x)$   $V_{1-x}Ti_xFeSb$  на ділянці вказує на наявність у кристалі не ідентифікованих досі структурних дефектів.

Оскільки атомний радіус  $Ti$  переважає такі у  $V$  та  $Fe$  ( $r_{Fe} = 0,127$  нм) і є меншим від атомного радіусу  $Sb$  ( $r_{Sb} = 0,159$  нм), то стрімке збільшення значень  $a(x)$   $V_{1-x}Ti_xFeSb$  логічно пов'язати саме зі змінами у підґратці найбільшого атому  $Sb$ . Враховуючи, що залежність  $a(x)$  при  $x \geq 0,03$  практично виходить на розраховану траєкторію  $a(x)$  у випадку заміщення лише атомів  $V$  на  $Ti$ , логічно припустити, що на ділянці  $0 \leq x \leq 0,03$  одночасно відбувається щонайменше два процеси: заміщення  $V$  на  $Ti$ , що генерує у кристалі  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  структурні дефекти акцепторної природи та поступове зайняття атомами  $Sb$  вакансій у власній позиції ( $4b$ ), що зменшує число структурних дефектів донорної природи («заліковування дефектів»). У такому разі формула сполуки набуває вигляду  $V_{1-x}Ti_xFeSb_{1-z}$ , де  $z$  – концентрація вакансій у позиції  $4b$ . Тобто, за такого механізму у кристалі відбувалося би *прискорене* збільшення ступеню компенсації з подальшою перекомпенсацією при  $x \approx 0,01 - 0,02$ , оскільки у напівпровіднику електронного типу провідності  $n$ - $VFeSb$  *прискорено* зменшувалася би концентрація донорів як за рахунок генерування акцепторів при уведенні домішки  $Ti$ , так і за рахунок зменшення числа донорів при зайнятті атомами  $Sb$  вакансій у позиції  $4b$ .

Однак результати кінетичних досліджень  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  [1] засвідчили, що зміна типу провідності напівпровідника (перекомпенсація) має місце при більших концентраціях акцепторів, що відповідає складу  $x \approx 0,03$ . Іншими словами, у кристалі  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  поряд з механізмом генерування акцепторів та зменшення числа донорів через «заліковування» структурних дефектів донорної природи існує ще один невідомий механізм генерування донорів, який «тормозить» перекомпенсацію напівпровідника.

Зазначимо, що мікросондовий аналіз зразків  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x \geq 0,03$ , не виявив дефіциту  $Sb$ , що підтверджує припущення стосовно «заліковування» с дефектів донорної природи. Натомість дослідження виявили дефіцит  $Fe$ , концентрація якого наростала. Міркуючи за схемою, описаною вище, можна припустити, що у кристалі  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  також діє механізм генерування структурних дефектів донорної природи у вигляді вакансій у позиції  $4c$  атомів  $Fe$ , однак швидкість генерування донорів значно поступається швидкості генерування акцепторів при зайнятті атомами  $Ti$  позиції  $4a$  атомів  $V$ . Така умова ґрунтується на тому, що при концентрації  $x \geq 0,03$  основними носіями струму напівпровідника є дірки, а утворені донори лише зменшують швидкість зміни ступеню компенсації. Дане твердження повністю узгоджується з результатами [1]. У такому разі формула сполуки набуває вигляду  $V_{1-x}Ti_xFe_{1-y}Sb_{1-z}$ , де

$y$  – концентрація вакансій у позиції  $4c$ .

Таким чином, структурні дослідження сполуки  $VFeSb$  та твердого розчину  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  не дозволили *однозначно* ідентифікувати особливості просторового розташування атомів у реальних кристалах, оскільки точність методу рентгеноструктурного аналізу лежить за межами концентрацій дефектів, генерованих у кристалі. Однак їх результати дали підстави для висунення обґрунтованих припущень щодо моделей формування структурних дефектів як у сполуці, так і твердому розчині. Зокрема, з досліджень випливає, що у структурі  $VFeSb$  мають місце вакансії у позиції  $4b$  атомів  $Sb$ , що еквівалентно генеруванню дефектів донорної природи. Окрім того, уведення у  $VFeSb$   $Ti$  шляхом заміщення  $V$  супроводжується:

- генеруванням структурних дефектів акцепторної природи при зайнятті атомами  $Ti$  позиції  $4a$  атомів  $V$ ;

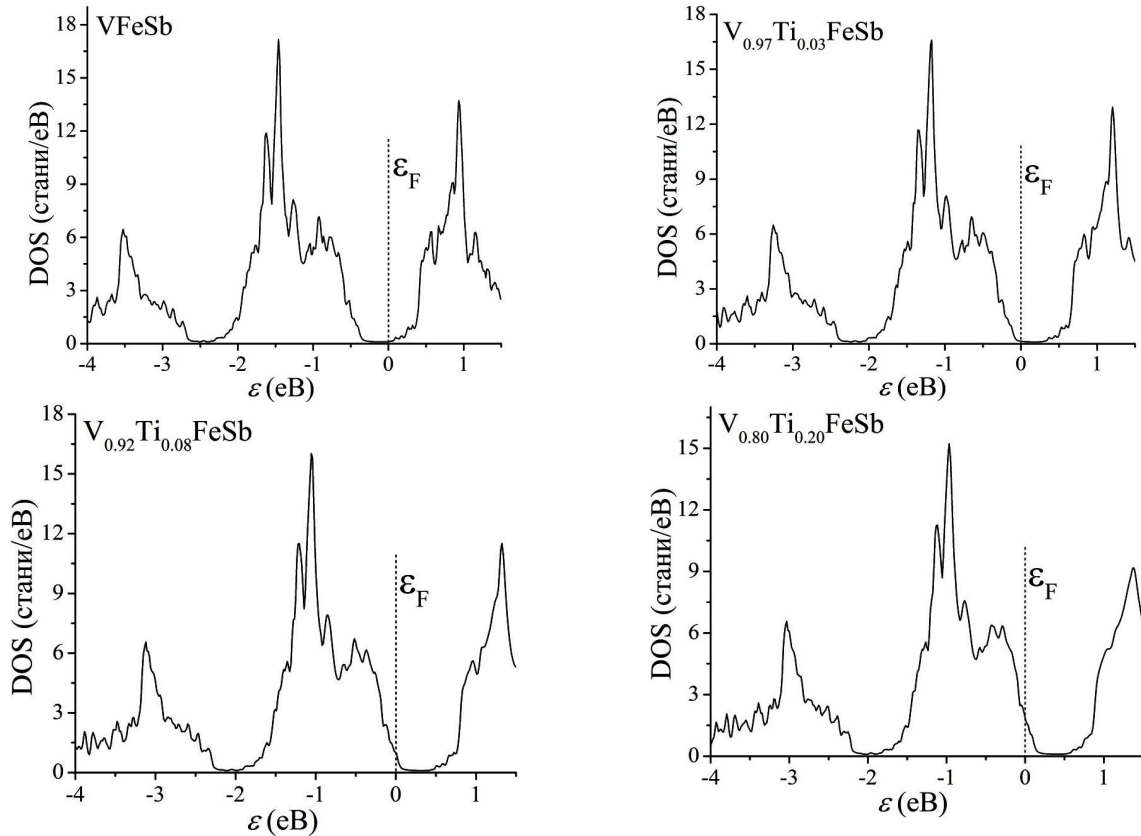
- зменшенням та зникненням на ділянці концентрацій  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $0 \leq x \leq 0,03$ , дефектів донорної природи при зайнятті  $Sb$  вакансій у позиції  $4b$  («заліковування» дефектів);

- генерування у кристалі структурних дефектів донорної природи як результат появи та наростання числа вакансій у позиції  $4c$  атомів  $Fe$ .

### III. Дослідження електронної структури $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Оскільки дослідження структури  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  не дозволили ідентифікувати наявність структурних дефектів, які визначають розподіл густини електронних станів DOS та механізми провідності, застосуємо для вирішення проблеми методу, запропоновану у [3]. Її суть полягає у пошуку такого просторового розташування атомів у вузлах елементарної комірки (або вакансій), при якому результати розрахунку DOS узгоджуються з результатами експериментальних досліджень кристалічної структури та електрофізичних властивостей. Іншими словами, результати розрахунку DOS у співставленні з фізичними властивостями дають можливість отримати інформацію про структуру кристалу, яка недоступна при використанні рентгенівських методів дослідження.

Спочатку проаналізуємо результати розрахунку DOS для моделі кристалічної структури  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ , в якій усі атоми займають позиції у відповідності до структурного типу  $MgAgAs$  і ступінь зайнятості позицій становить 100 % (рис. 2). Зосередимо увагу на положенні рівня Фермі  $\epsilon_F$ . Для  $VFeSb$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташовується поблизу зони провідності, що вказує на електронний тип провідності напівпровідника. Подібний висновок було отримано в [1] з результатів кінетичних досліджень, де знак коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  залишався від'ємним у діапазоні температур 4,2 - 380 К ( $\alpha_{T=300K} = -207,25$  мкВ/К).



**Рис. 2.** Розрахунок густини електронних станів DOS для варіанту упорядкованої структури  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  та 100 % зайняття атомами належних їм кристалографічних позицій.

Розрахунки показують, що легування  $n$ -VFeSb акцепторною домішкою Ti вже при концентрації  $x = 0,03$  змінює тип провідності і дірки стають основними носіями струму, на що вказує розташування рівня Фермі  $\epsilon_F$  біля валентної зони. Цей результат узгоджується з експериментальними даними щодо зміни типу провідності, які вказали на розташування рівня Фермі на відстані  $\sim 33,1$  меВ від краю валентної зони. Однак, при концентрації акцепторів, що відповідає складу  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0,08$ , розрахунки розташовують рівень Фермі  $\epsilon_F$  глибоко у валентній зоні – відбувся перехід провідності діелектрик-метал, однак експериментальні результати показують, що рівень Фермі лише наблизився до валентної зони на відстань  $\sim 16,7$  меВ. Таким чином, результати розрахунку електронної структури для випадку моделі упорядкованої кристалічної структури  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  зі 100 % зайняття атомами належних їм позицій не узгоджуються з даними експерименту. Даний висновок переключається з таким, зробленим із структурних досліджень напівпровідника.

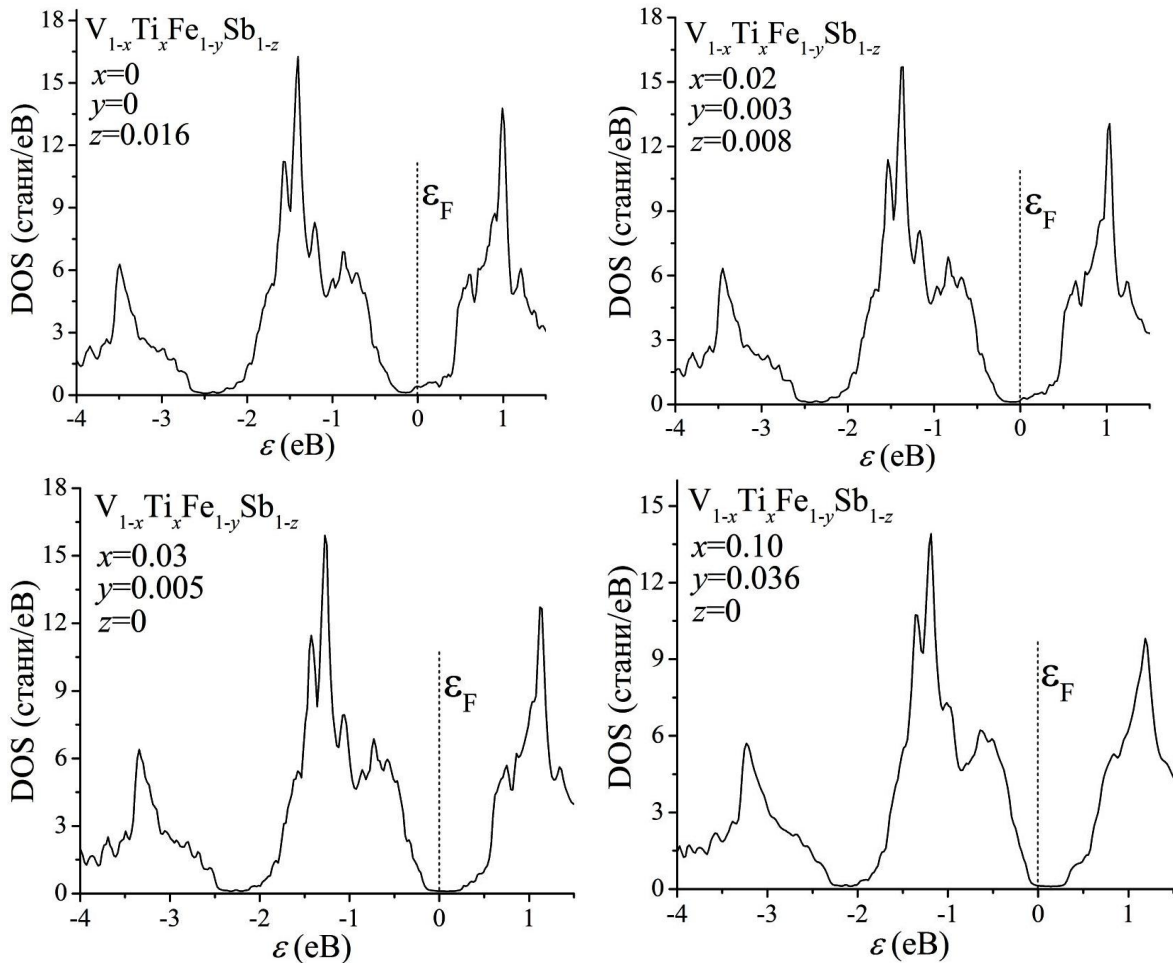
Перейдемо до викладу результатів розрахунку DOS для моделі кристалічної структури  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ , яка максимально наближена до реального стану. Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічних позицій власними або чужими атомами, а також за умови існування вакансій. Реперними точками були результати кінетичних досліджень [1], зокрема,

динаміка зміни ступеню компенсації напівпровідника (амплітуди великомасштабної флуктуації  $e_1^a(x)$ ), енергії активації  $e_1^r(x)$  з рівня Фермі на рівень протікання валентної зони, а також обмеження та припущення, які впливають зі структурних досліджень  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ . На рис. 3 представлені результати таких розрахунків.

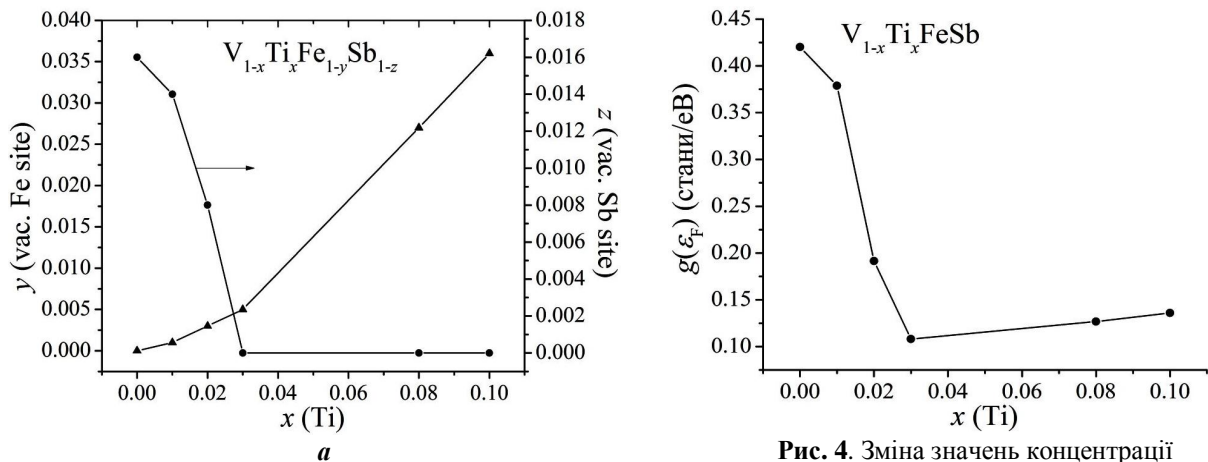
Можемо бачити, що для випадку VFeSb рівень Фермі розташовується у «хвості» зони провідності, породженим структурними дефектами донорної природи як результат вакансій у позиції  $4b$  атомів Sb. Таке розташування  $\epsilon_F$  забезпечує, з одного боку, стрибковий механізм переносу заряду  $e_3^r$  по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі  $\epsilon_F$ , а з іншого – забезпечує при  $T \geq 80$  К перехід електронів у зону неперервних енергій практично без енергетичного стрибка, що ми спостерігали в експерименті [1].

При концентрації акцепторів, що відповідає складу  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0,02$ , рівень Фермі все ще знаходиться у домішкській донорній зоні, тоді як розрахунок DOS для випадку упорядкованої структури напівпровідника та 100 % зайняття атомами належних їм позицій розташовував рівень Фермі по середині забороненої зони. Саме завдяки показаному на рисунку співвідношенню концентрацій вакансій у позиціях  $4b$  та  $4c$  атомів Sb та Fe, відповідно, отримано результат, який також співпадає з результатами експерименту [1].

Результати розрахунку DOS для випадку



**Рис. 3.** Розрахунок густини електронних станів DOS напівпровідника  $n$ -VFeSb, легованого Ti, з урахуванням структурних дефектів, де  $x$  – концентрація домішки Ti у позиції  $4a$  атомів V;  $y$  – концентрація вакансій у позиції  $4c$  атомів Fe;  $z$  – концентрація вакансій у позиції  $4b$  атомів Sb.



**Рис. 4.** Зміна значень концентрації структурних дефектів (а) та густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$  з урахуванням структурних дефектів (б)  $n$ -VFeSb, легованого Ti.

$V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0,03$ , та концентрації вакансій у позиції  $4c$  атомів Fe ( $y = 0,005$ ) та їх відсутності у позиції  $4b$  ( $z = 0$ ) розташовують рівень Фермі у забороненій зоні поблизу валентної зони. Таке розташування рівня Фермі повністю узгоджується з експериментальними дослідженнями, оскільки тепер основними носіями струму є дірки і має місце

активація дірок з рівня Фермі на рівень протікання валентної зони. І на завершення, для випадку  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0,10$ , та концентрації вакансій у позиції  $4c$  атомів Fe,  $y = 0,036$  та їх відсутності у позиції  $4b$  рівень Фермі все ще знаходиться у забороненій зоні поблизу валентної зони, що узгоджується з результатами [1].

На рис. 4,а узагальнено результати зміни значень концентрації структурних дефектів у напівпровіднику  $n$ -VFeSb, легованого Ti, на основі яких здійснено розрахунок густини електронних станів DOS (рис. 3), що узгоджуються з результатами експериментальних досліджень структури та кінетичних властивостей напівпровідника.

## Висновки

Таким чином, комплексне дослідження  $n$ -VFeSb, легованого Ti, дозволило встановити взаємопов'язаний механізм генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, відношення яких визначає провідність напівпровідника. Встановлена природа донорів у  $n$ -VFeSb («априорне легування») як результат наявності вакансій у позиції атомів Sb (4b). Уведення у VFeSb домішки Ti шляхом заміщення V одночасно приводить до: а) генерування дефектів акцепторної природи у позиції 4,а; б) зменшення та ліквідації дефектів донорної природи на ділянці концентрацій  $0 \leq x \leq 0.03$  при зайнятті Sb вакансій у позиції 4b; в) генерування дефектів донорної природи при появі та збільшенні числа вакансій у позиції 4с. Отриманий результат дозволяє прогнозувати поведінку кінетичних параметрів  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ , які забезпечать

максимальну ефективність перетворення теплової енергії в електричну, а також отримати термоелектричний матеріал на основі  $n$ -VFeSb шляхом оптимального його легування, що однак буде результатом окремого дослідження.

*Робота виконана у рамках гранту МОН України, № 0112U001279.*

**Ромака В.В.** - к.х.н., докторант кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів;

**Рогль Петер (RoglPeter)** - доктор фізики, професор, директор Інституту фізичної хімії Віденського університету (Відень, Австрія);

**Стадник Ю.В.** - к.х.н., провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;

**Ромака Л.П.** - к.х.н., провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;

**Корж Р.О.** - к.т.н., доцент, керуючий справами Національного університету "Львівська політехніка";

**Крайовський В.Я.** - к.т.н., проректор;

**Цигилик Н.В.** - к.х.н., асистент кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів;

**Ковбасюк Т.М.** – аспірант.

- [1] В.А. Ромака, П. Рогль, Ю.В. Стадник, Д. Качаровський, Л.П. Ромака, Р.О. Корж, В.Я. Крайовський, А.М. Горинь, Фіз. хім. тв. тіла, (направлена до друку 04.2014 р.).
- [2] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013).
- [3] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники; властивості та застосування (Львівська політехніка, Львів, 2011).
- [4] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников (Наука, Москва, 1979).
- [5] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378-381, 118 (2001).
- [6] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B 52, 188 (1995).
- [7] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
- [8] Chenguang Fu, Hanhui Xie, Yintu Liu, T.J. Zhu, Jian Xie, X.B. Zhao, Intermetallics 32, 39 (2013).

V.V. Romaka<sup>1</sup>, P. Rogl<sup>2</sup>, L.P. Romaka<sup>3</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>3</sup>,  
R.O. Korzh<sup>1</sup>, V.Ya. Krayovsky<sup>1</sup>, T.M. Kovbasuk<sup>1</sup>, H.V. Tsygylyk<sup>1</sup>

## Investigation of $V_{1-x}Ti_xFeSb$ Semiconductor Solid Solution. II. Peculiarities of Crystal and Electronic Structure

<sup>1</sup>National University "Lvivska Politechnika", Bandera str., 12, Lviv, 79013, Ukraine;

<sup>2</sup>Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Währingerstrasse, 42, Wien, A-1090, Austria;

<sup>3</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, Lviv, 79005, Ukraine;

The peculiarities of the crystal and electronic structure of  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0 - 0.20$ , semiconductor solid solution were investigated. The mechanism of generation of structural defects of acceptor and donor nature is described. In particular the nature of donors in  $n$ -VFeSb was established ("a priori doping") as a result of presence of vacancies in Sb atomic site (4b). The obtained result lays in the basis of the technology for obtaining thermoelectric materials based on  $n$ -VFeSb with maximal efficiency of thermal to electrical energy conversion.

**Keywords:** semiconductor, electrical conduction, electronic structure.

І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Б.І. Рачій, В.М. Ващинський, Р.П. Лісовський

## Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у $K^+$ -вмісних водних електролітах

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: witalik\_wash@mail.ru*

Робота присвячена вивченню поведінки електрохімічної системи у  $K^+$ -вмісних розчинниках. У якості електродного матеріалу використовували нанопористий вуглецевий матеріал, отриманий шляхом карбонізації із рослинної сировини. Оптимізація розподілу пор за розмірами здійснювалась хіміко-термічним способом із використанням в якості активатора гідроксиду калію. Параметри суперконденсаторів досліджувались на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 з використанням програмного забезпечення GPES та FRA-2. Структурно-морфологічні дослідження проводились на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F. Показано, що отримані матеріали володіють високими значеннями ємності, яка реалізується шляхом накопичення заряду на подвійному електричному шарі та завдяки псевдоємнісному накопиченню іонів на поверхні матеріалу. Встановлено, що електрохімічні конденсатори на основі НВМ стабільні у всьому діапазоні густин струмів, а питома ємність матеріалу істотно залежить від оптимального вибору електроліту.

**Ключові слова:** нанопористий вуглецевий матеріал, водний електроліт, ємність, спад напруги.

*Стаття поступила до редакції 15.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

Володіючи високою питомою потужністю, тривалою цикльованістю ( $\sim 10^4$ ) і великими запасами енергії в порівнянні зі звичайними конденсаторами і батареями, електрохімічні конденсатори (ЕК), або так звані суперконденсатори [1-3], є перспективними джерелами живлення. ЕК використовуються в системах, що вимагають короткочасної подачі струму з високою потужністю, наприклад, в електричних транспортних засобах під час їх запуску, в елементах, які взаємодіють з сонячними батареями, щоб збільшити їх потужність або в системах резервного живлення [4]. Накопичення енергії в суперконденсаторах поєднує в собі електростатичну взаємодію між зарядженими пластинами конденсатора і іонами з розчину електроліту та процеси, пов'язані з окислювально-відновними реакціями електродного матеріалу. Як правило, в електричних двошарових конденсаторах в якості електродних матеріалів використовують активоване вугілля з високою питомою площею поверхні, оксиди металів або провідні полімери, які мають додатковий, фарадівський тип взаємодії, що називається псевдоємністю. Використання матеріалів з високою ефективною площею поверхні та пористою структурою, якщо підвищує ефективну експлуатацію поверхні електрода, дозволяє отримати

великі значення ємності. Фактори, що впливають на значення ємності такі: велика площа поверхні, геометрія і розмір пор. Також суттєве значення для матеріалу електрода має добра змочуваність поверхні і присутність електроактивних молекул [5]. Проводяться інтенсивні дослідження для отримання нових електродних матеріалів і сумісних з ними електролітів для виготовлення ЕК, які характеризуватися б великою ємністю, циклічною стабільністю і низькою вартістю. Ємність, розрахована на один електрод, пропорційна площі поверхні розділу електрод/електроліт ( $S$ ), відповідно до рівняння:

$$C = \frac{\varepsilon S}{d}, \quad (1)$$

де  $\varepsilon$  – діелектрична постійна і  $d$  – товщина подвійного електричного шару (ПЕШ). Товщина ПЕШ залежить від концентрація і розмір іонів електроліту. Як правило, для концентрованих електролітів розмір ПЕШ 2-10 Å.

Ємність ЕК складається з ємності двох конденсаторів, які з'єднані послідовно, відповідно до рівняння:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}. \quad (2)$$

Питома ємність пов'язана з масою електрода

(Ф/г), з об'ємом електрода (Ф/см<sup>3</sup>), або з поверхнею матеріалу електрода (Ф/см<sup>2</sup>) [6].

Відповідно до формули (1), збільшення площі поверхні електрода призводить до одержання більш високої ємності ЕК. У зв'язку з тим, що частина пор не доступна для електроліту, і вони не приймають участі у формуванні ПЕШ, отримана ємність не максимальною. Передбачається, що пори, які мають розмір більше, ніж іони з сольватною оболонкою є кращими для того, щоб зменшити константу релаксації (яка описує мінімальний час, необхідний для отримання енергії, що накопичена в конденсаторі з ефективністю більше 50%) і збільшити значення ємності ЕК. Використання пористих електродних матеріалів, з відповідною структурою та електроліту з відповідними розмірами іонів може поліпшити електрохімічні характеристики конденсатора. Відповідний розподіл пор за розмірами має більший вплив на ємність, ніж ефективна площа поверхні [7]. Значне збільшення ємності спостерігалось для вуглецю з порами <1 нм, де розмір пор близький до розміру іонів. Крім того, обмеження потужності, яка пов'язана з адсорбцією катіонів та аніонів великих розмірів, може бути зведена до мінімуму шляхом додавання іонів з меншими розмірами [8]. Пори вуглецевого матеріалу доступні, коли їх розмір відповідає реальному розміру іонів електроліту.

Водні розчини кислот, лужних та неорганічних солей, розчинів органічних солей використовують в якості електролітів в електрохімічних конденсаторах. Слід зазначити, що ємність ЕК залежить, головним чином, від ємності, яка забезпечується електродним матеріалом, вираженої у Ф/г, в той час як напруга і опір такого пристрою залежить від електроліту. У зв'язку з цим, цікаво було б дослідити електрохімічні властивості пористого вуглецевого матеріалу у K<sup>+</sup>-вмісних водних електролітах і оцінити вплив даних електролітів на ємність ЕК, сформованого на їх основі.

## I. Методика експерименту

В якості активного матеріалу використовувався нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), отриманий із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації калій гідроксидом. Вихідною сировиною були сухі абрикосові кісточкі, подрібнені до фракції 0,25-1 мм, карбонізація яких проводилась в закритій печі при температурі 400-420 °С з швидкістю нагріву 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався до фракції 200-250 мкм і змішувався з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні: X<sub>K</sub> = 1, де X<sub>K</sub> = m(C)/m(KOH).

Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1-2 годин, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 °С. Сухий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргонівій атмосфері до 850-920 °С при швидкості нагріву 10 °С/хв і витримували при даній температурі впродовж 20 хв. Після охолодження отриманий

матеріал промивався в 5 % водному розчині HCl та дистильованій воді до нейтрального рН і висушувався при 90 °С до постійної маси.

Характеристики пористої структури (площу поверхні і загальний об'єм пор) НВМ визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі його кипіння (77 К), які отримані на приладі Quantachrome AutosorbNova2200e. Перед вимірюваннями зразки дегазували при 180 °С протягом 18 год. Площу питомої поверхні (S<sub>BET</sub>, м<sup>2</sup>/г) визначали багатоточковим методом BET в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску P/P<sub>0</sub> = 0,050...0,035. Загальний об'єм пор (V<sub>total</sub>, см<sup>3</sup>/г) розраховували за кількістю адсорбованого азоту при P/P<sub>0</sub> ~ 1,0. Об'єм мікропор (V<sub>micro</sub>, см<sup>3</sup>/г), величини питомих поверхонь мікро- (S<sub>micro</sub>, м<sup>2</sup>/г) і мезопор (S<sub>mezo</sub>, м<sup>2</sup>/г) знаходили, використовуючи t-метод та теорію DFT [9].

Дослідження структури проводились на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300. Для растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу зразки монтувались у шашку з епоксидної смоли тонким шаром. Розмір зразків не перевищував D=25 мм при висоті 10 мм.

Електроди досліджуваних ЕК виготовлялись у формі ламельок із суміші складу:

$$\langle \text{НВМ} \rangle : \langle \text{СД} \rangle = \langle 75 \rangle : \langle 25 \rangle, \quad 3)$$

де СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza). Отримані симетричні електроди просочувались електролітом, розділялись сепаратором та поміщались в двохелектродну комірку типорозміру "2525", після чого герметизувались. У якості електроліту використовувався 10 % водний розчин солі K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15 % KNO<sub>3</sub>, 20 % KCl, 25 % KOH і 40 % KI.

Дослідження електрохімічних властивостей ЕК проводилося гальваностатичним і потенціодинамічним циклюванням та електрохімічною імпедансною спектроскопією (EIS) в діапазоні частот 10<sup>-3</sup> - 10<sup>5</sup> Гц. Вимірювання проводились на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектованого програмами GPES та FRA-2.

Гальваностатичні вимірювання проводились в діапазоні напруг 0-1 В, і струм заряд/розряду змінювався в межах з 10 до 100 мА. Питома ємність розраховувалась за формулою: C = I·t<sub>p</sub> / [2·(U<sub>m</sub> - ΔU)·m], де I – заряд/розрядний струм, t<sub>p</sub> – час розряду, U<sub>m</sub> – максимальна напруга, ΔU – спад напруги при замиканні розрядного кола, m – маса НВМ. Внутрішній опір визначався за стрибком потенціалу після десяти циклів заряд/розряду: ΔU = 2IR.

Значення питомої ємності за даними потенціодинамічних вимірів обчислювались як: C = 2A/Usm, де A – площа під кривою анодної або катодної гілок вольтамперограми, U – напруга комірки, s – швидкість сканування, m – маса НВМ.

## II. Результати дослідження та їх аналіз

При вивченні структурних властивостей нанопористих вуглецевих матеріалів важливим фактором є структура (форма, розмір, тип) мікро- та мезопор, які утворюються в даних матеріалах внаслідок технологічних операцій при їх отриманні і подальшій обробці. Аналіз структури за допомогою електронної мікроскопії доповнює та підтверджує дані отримані методом низькотемпературної порометрії рис. 1.

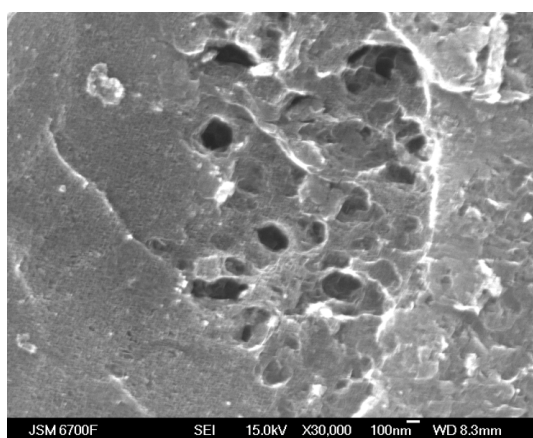
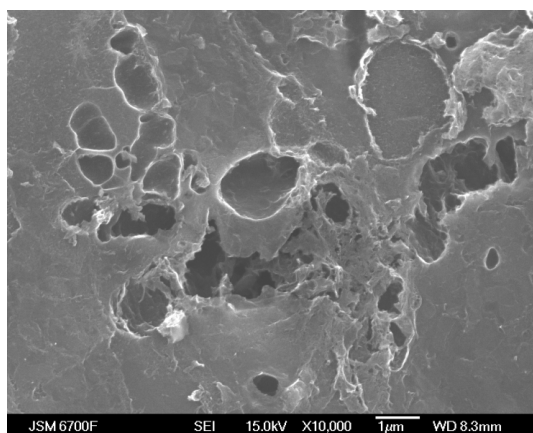
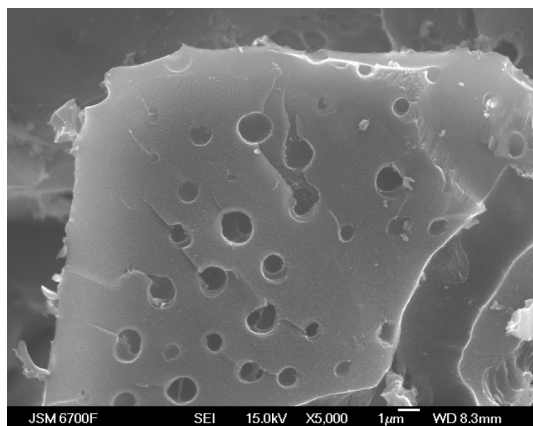


Рис. 1. Мікроструктура поверхні НВМ.

Ізотерма сорбції отримана для НВМ (рис. 2), характерна для мікропористих матеріалів з наявністю

мезопор. На ізотермі спостерігається петля гістерезису типу НЗ за IUPAC класифікацією [9]. Такий тип ізотерм пов'язують із сорбційними процесами у мікропорах і капілярною конденсацією в мезо- і макропорах матеріалів органічного походження та адсорбцією на зовнішній поверхні частинок [10, 11].

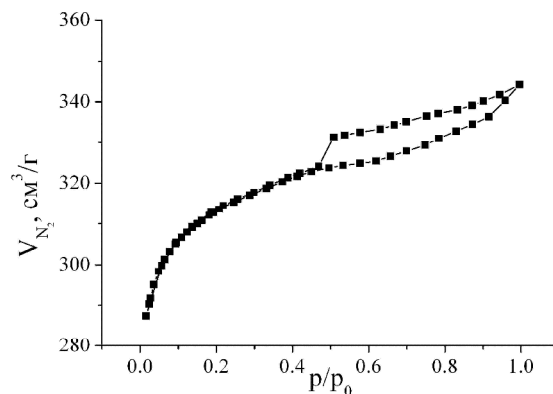


Рис. 2. Ізотерма сорбція азоту (77 К) для НВМ

Для розрахунку питомої площі поверхні використовувалася модель адсорбції Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Основні параметри наноструктури НВМ наведені в таблиці 1. Розподіл пор за розміром вуглецевого матеріалу оцінювали за теорією функціонала густини (ДФТ) (рис. 3). Як видно з даних таблиці 1 і рис. 3, досліджуваний НВМ має велику кількість мікропор (1110 м<sup>2</sup>/г), які істотно впливають на питому площу поверхні. Об'єм мезопор становить 15% загального об'єму пор.

Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Параметр	НВМ
Площа поверхні Multipoint БЕТ, м <sup>2</sup> · г <sup>-1</sup>	1187
Загальний об'єм пор, см <sup>3</sup> · г <sup>-1</sup>	0,521
Об'єм мікропор, см <sup>3</sup> · г <sup>-1</sup>	0,452
Площа поверхні мікропор, м <sup>2</sup> · г <sup>-1</sup>	1110
Середній діаметр пор, нм	1,76

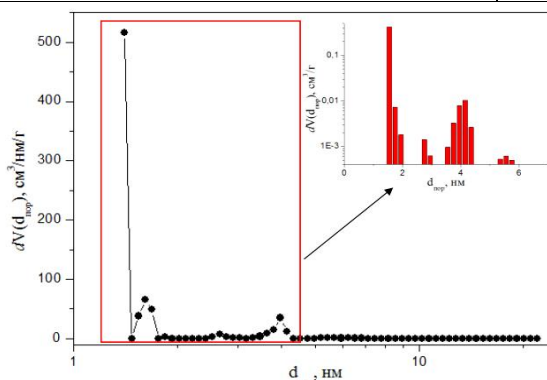
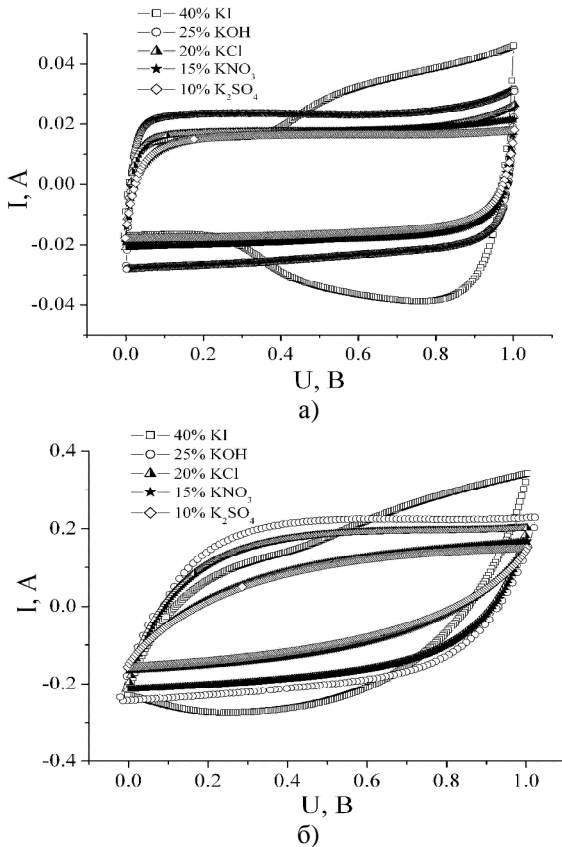


Рис. 3. Розподіл пор за розміром (метод ДФТ) для НВМ.

Питомі ємнісні характеристики були вивчені за допомогою методів: циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду/розряду та електрохімічної спектроскопії імпедансу [7, 12, 13].

З метою визначення протікання можливих

хімічних реакцій були проведені електрохімічні дослідження в області потенціалів  $0 \div 1$  В для НВМ у 10 % водному розчині солі  $K_2SO_4$ , 15 %  $KNO_3$ , 20 %  $KCl$ , 25 %  $KOH$  і 40 %  $KI$ . На рис. 4 подані циклічні вольтамперограми, отримані при швидкості сканування 2 і 20 мВ/с відповідно.



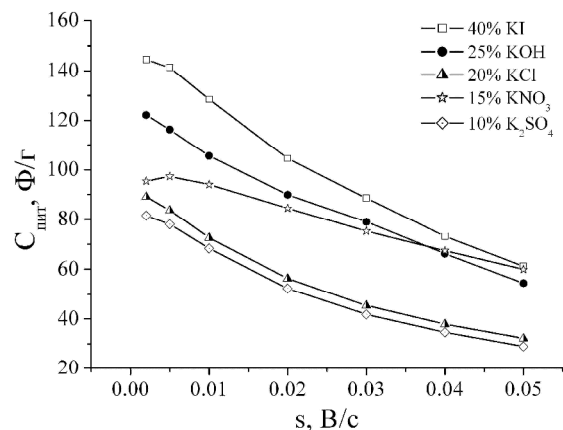
**Рис. 4.** Потенціодинамічні криві для НВМ у  $K^+$ -вмісних водних електролітах при швидкості сканування: а) 2 мВ/с, б) 20 мВ/с.

При швидкості сканування 2 мВ/с CV-криві у всіх електролітах, за виключенням 40%  $KI$ , показують симетричну, близьку до прямокутної, форму без помітних окислювально-відновних піків, що є характерним для ємнісної поведінки. Що стосується дослідження НВМ у 40% водному розчині солі  $KI$ , то з форми отриманої циклічної вольтамперограми (рис. 4, а) можна сказати, що до досягнення певного потенціалу – потенціалу розблокування фарадеевського перенесення йоду через межу розділу електрод-електроліт, значення струму, а відповідно і ємності, практично не залежить від потенціалу, що являє собою ідеальний суперконденсатор. В цьому випадку, ємність забезпечується ємністю ПЕШ, сформованого іонами  $K^+$  на поверхні НВМ. При потенціалі, що перевищує потенціал розблокування, починаються фарадеевські реакції накопичення йоду на поверхні НВМ.

Отримані значення питомої ємності НВМ в електролітах 10 %  $K_2SO_4$ , 15 %  $KNO_3$ , 20 %  $KCl$  і 25 %  $KOH$  при малих швидкостях сканування також не показують суттєвих відмінностей. При великих швидкостях сканування, спостерігається відхилення потенціодинамічних кривих від ідеальної

прямокутної форми внаслідок того, що зменшується час переміщення сольватованих іонів вздовж робочих пор.

На основі отриманих вольтамперограм, проводився аналіз ємнісної поведінки НВМ у даних електролітах. Залежність питомої ємності досліджуваного матеріалу від швидкості зміни потенціалу представлено на рис. 5. При малій швидкості сканування, найвищі значення питомої ємності для НВМ були отримані в 40%  $KI$  електроліті, що пов'язано забезпеченням достатнього часу для формування ПЕШ іонами  $K^+$  на поверхні НВМ та протікання фарадеевських реакцій накопичення йоду на поверхні вуглецю. При збільшенні швидкості сканування, знижується швидкість, поширення заряду в межах певних мікропор і спостерігається зменшення питомої ємності матеріалу. Оскільки у досліджуваному НВМ є невелика кількість транспортних пор (до 15% від загального об'єму пор), які забезпечують вільний доступ іонів електроліту до мікропор, тому при високих швидкостях сканування зростає число мікропор, в яких ПЕШ не встигає сформуватися повністю, що і є причиною зменшення питомої ємності матеріалу при високих заряд/розрядних швидкостях.



**Рис. 5.** Залежність питомої ємності НВМ від швидкості сканування.

За допомогою гальваностатичного методу (рис. 6) визначалися розрядна питома ємність та внутрішній опір для досліджуваного НВМ у різних електролітах. Залежність значення питомої ємності від струму розряду для НВМ в різних електролітах показано на рис. 7. Як видно з рисунку, максимальна питома ємність спостерігається для електрохімічної системи НВМ / 40%  $KI$ , що зумовлено високою електропровідністю ( $3168 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [14]) електроліту, а також одночасною реалізацією двох механізмів накопичення енергії: формування ПЕШ іонами  $K^+$  на поверхні НВМ та протікання фарадеевських реакцій накопичення  $\Gamma$  на поверхні вуглецю. Дещо менші, проте стабільні, значення ємності були отримані для НВМ у 25%  $KOH$ . Це найімовірніше із-за того, що, незважаючи на високу питому електропровідність електроліту 25%  $KOH$  ( $5403 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [14]), в електрохімічній системі НВМ / 25%  $KOH$  реалізація єдиний механізм



накопичення – формування ПЕШ або іонами  $K^+$ , або групами  $OH^-$ . Також слід відзначити, що питома ємність НВМ в 10%  $K_2SO_4$ , 15%  $KNO_3$ , 20%  $KCl$  зменшується у послідовності  $K_2SO_4 < KNO_3 < KCl$  через зменшення питомої електропровідності електролітів  $K_2SO_4 < KNO_3 < KCl$  [14].

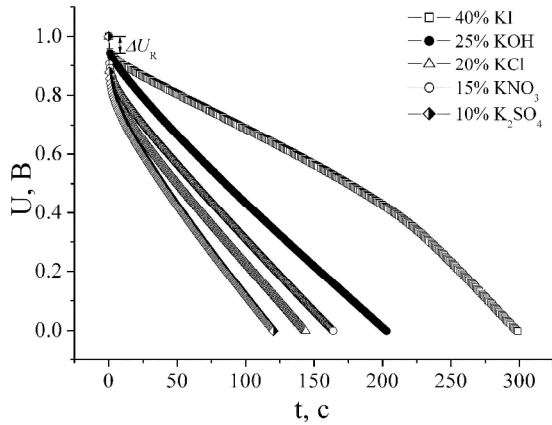


Рис. 6. Хронопотенціограми для НВМ, отримані при струмі розряду 50 мА

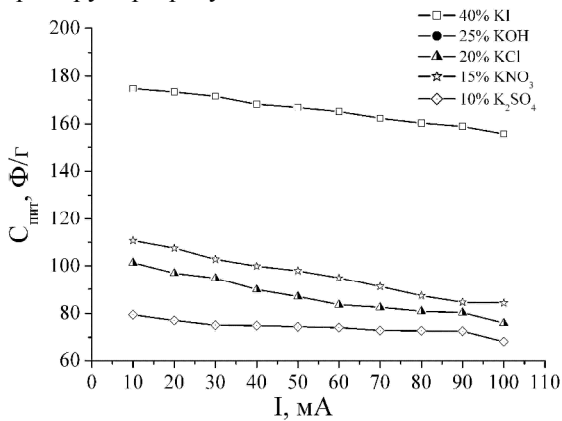


Рис. 7. Залежність питомої ємності НВМ від струму навантаження

Різкий спад напруги  $\Delta U_R$  (рис. 6) при сталому струмі заряду/розряду показує наявність омичного опору електрохімічної системи НВМ/електроліт. Згідно [15], спад напруги  $\Delta U_R = IR$  визначається як точка перетину між кривою напруги, що лінійно екстраполюється, і віссю часу миттєво після закриття розрядного кола. Якщо спад напруги перевищує 20% від максимальної, тоді струм розряду повинен бути понижений в два, п'ять чи десять раз. На рис. 8 наведено залежність спаду напруги та опору НВМ від прикладеного струму навантаження. Для всіх зразків максимальний робочий розрядний струм становить до 100 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20% максимальної напруги.

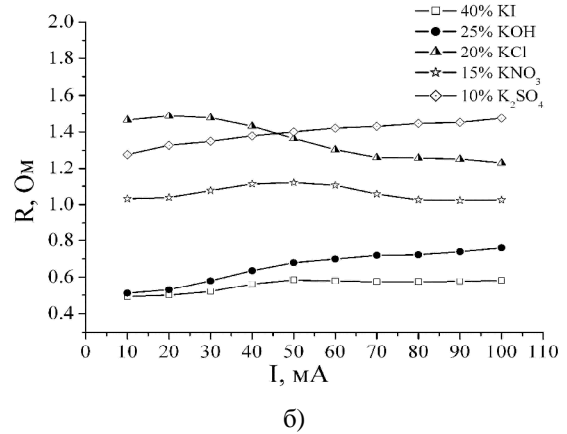
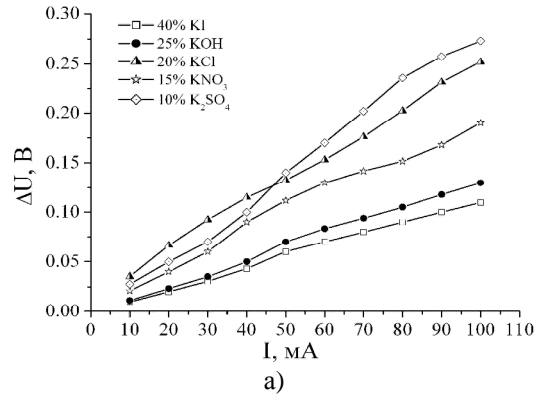


Рис. 8. Залежність спаду напруги (а) та опору (б) від струму навантаження у  $K^+$ -вмісних водних електролітах.

## Висновки

1. Згідно даних потенціодинамічних досліджень встановлено, що питома ємність вуглецевих матеріалів залежить від їх електрохімічно доступної площі поверхні, яка приймає участь у формуванні ПЕШ. Окрім структури вуглецевих пор, не менш важливим фактором є питома електропровідність електроліту, який впливає на величину ємності та загальний опір електрохімічної системи. Встановлено, що оптимальним є використання 40% водного розчину солі  $KI$ .
2. Показано, що для електрохімічної системи НВМ/40%  $KI$  одночасною реалізацією двох механізмів накопичення енергії: формується ПЕШ іонами  $K^+$  на поверхні НВМ та відбувається псевдоємнісне накопичення іонів  $H^+$  на поверхні матеріалу, що забезпечує питому ємність НВМ в межах 175 – 155  $F/g$  при розрядних струмах 10 – 100 мА.
3. Встановлено, що ЕК на основі НВМ та 25% водного розчину  $KOH$  стабільний у всьому діапазоні розрядних струмів і ємність матеріалу становить приблизно 120  $F/g$ .

- [1] B.E. Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications (Kluwer Academic / Plenum Publ., N. Y. 698 p., 1999)
- [2] B.E. Conway, W.G. Pell. Journal of Solid State Electrochemistry, 7(9), 63 (2003).

- [3] Y. Zhang, H Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L Linsen Zhang. International Journal of Hydrogen Energy, 34(11), 4889 (2009)
- [4] P. Sharma, T.S. Bhatti. A review on electrochemical double-layer capacitors Energy Conversion and Management, 51(12), 2901 (2010)
- [5] E. Frackowiak, F Beguin. Carbon, 39(6), 937-950 (2001)
- [6] K. Lota, G. Lota. Betagraf" P.U.H. (Przedsiębiorstwo Usługowo-Handlowe), 155 (2009)
- [7] G. Sun, W. Song, X. Liu, D. Long, W. Qiao, L. Ling. Electrochimica Acta, 56(25), 9248 (2011)
- [8] J. Segalini, E. Iwama, P. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon. Electrochemistry Communications, 15(1), 63 (2012)
- [9] С. Грег. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. (Москва, Мир, 1984)
- [10] А. П. Карнауков. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. (Новосибирск, Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999)
- [11] Z. Sarbak. Wyznaczenie . Laboratoria Aparatura Badania Rok 6(2), 12–14 (2010)
- [12] B. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, E. Frackowiak. Electrochimica Acta, 50(9), 1197 (2005)
- [13] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Beguin. Journal of Power Sources, 153(2), 413 (2006).
- [14] В.А. Рабинович. Краткий химический справочник.(Ленинград, Химия, 1978).
- [15] P. Kurzweil, The 12-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida (USA), 14, pp. 18–32 (2004).

I.M. Budzulyak, N.Ya. Ivanichok, B.I. Rachiy, V.M. Vashchynsky, R.P. Lisovskiy

## **Electrochemical Properties of Nanoporous Carbon Material in $K^+$ -containing Aqueous Electrolytes**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [witalik\\_wash@mail.ru](mailto:witalik_wash@mail.ru)*

The work is devoted to the study of the behavior of electrochemical systems in  $K^+$  - containing solvents. As the electrode material nanoporous carbon material was used, obtained by carbonization of plant material. Optimization of the pore size distribution was carried out with chemical-thermal method using potassium hydroxide as an activator. Parameters of supercapacitors were studied on a set AUTOLAB PGSTAT 12 using software GPES and FRA-2. Structural and morphological studies were conducted on the scanning electron microscope JSM-6700F. It is shown that the resulting materials have high values of capacity, which is realized by charge accumulation on the electrical double layer and through pseudo accumulation of ions on the surface of the material. It was established that the electrochemical capacitors based on NVM are stable over the entire range current densities, and the capacity of the material essentially depends on the optimal choice of the electrolyte.

**Keywords:** carbon material, aqueous electrolyte, capacity, voltage drop.

С.Г. Орловська, М.С. Шкоропато, Ф. Ф. Карімова, А.О. Односталко

## Вивчення високотемпературного тепломасообміну і кінетики фазових перетворень при горінні вищих алканів в повітрі

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,  
Одеса, Україна, вул.Дворянська,2, 65082, (048) 723-62-27, [svetor@rambler.ru](mailto:svetor@rambler.ru)

Проведено дослідження високотемпературного тепломасообміну, процесів плавлення та випаровування при горінні частинок парафіну (октадекана) в повітрі. Встановлена послідовність стадій тепломасообміну при горінні парафіну, розкрито їх фізико-хімічні механізми. Знайдено сталі швидкості горіння, геометричні характеристики полум'я для крапель октадекану різного початкового діаметру.

**Ключові слова:** тепломасообмін, кінетика фазових перетворень, алкани, парафін, октадекан, константа швидкості горіння.

Стаття постуила до редакції 23.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Останнім часом, в зв'язку з пошуком ефективних і екологічно чистих палив, зростає цікавість до вивчення процесів горіння парафінів (суміш вищих алканів). Ці дослідження являються актуальними для розробок нових гібридних ракетних двигунів, так як традиційні ракетні пальні є надзвичайно токсичними і вибухонебезпечними. Як відомо, парафін являється висококалорійним екологічно чистим паливом, так як продуктами його згорання є вуглекислий газ та водяна пара [1]. Проведені експерименти показали, що гібридні двигуни на парафіні забезпечують достатньо високий питомий імпульс [2] (specific impulse), що обумовлено високою лінійною швидкістю горіння паливного заряду (fuel regression rate). Встановлено, що розплавлений прошарок поверхні заряду диспергується потоком газоподібного окислювача, потім краплі розплаву згорають в окислювачі. Для моделювання процесів горіння необхідні детальні дослідження закономірностей тепломасообміну, кінетики фазових і хімічних перетворень парафінового палива в газоподібному окислювачі та надійні експериментальні дані щодо характеристик цих процесів.

Дана робота присвячена дослідженню тепломасообміну та кінетики фазових переходів при спалахуванні і горінні крапель парафіну (октадекана) в повітрі, визначенню характеристик їх горіння. Детальне вивчення процесів горіння окремої краплі являється необхідним для кращого розуміння горіння

сукупності (ансамблів) крапель, яке реалізується в камерах згорання.

### I. Експериментальні дослідження високотемпературного тепломасообміну і кінетики фазових переходів

Для дослідження високотемпературного тепломасообміну і кінетики горіння крапель парафіну було створено експериментальний стенд [3, 4], схема якого представлена на рис.1.

Частинка парафіну (1) розміщувалась на петлевому підвісі (2) на відстані 95 мм від джерела нагрівання - розжареної спіралі (3). Температура

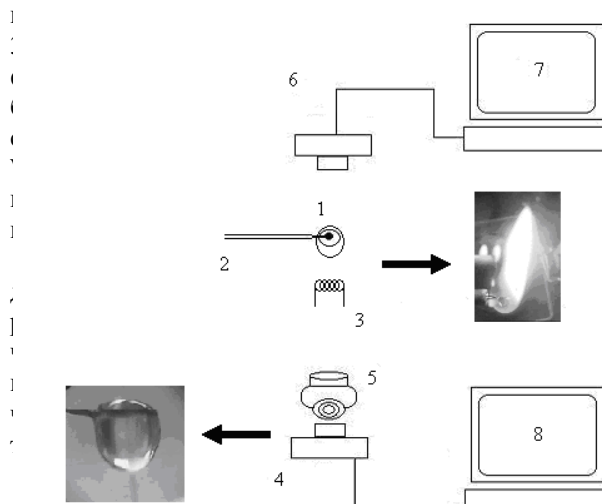
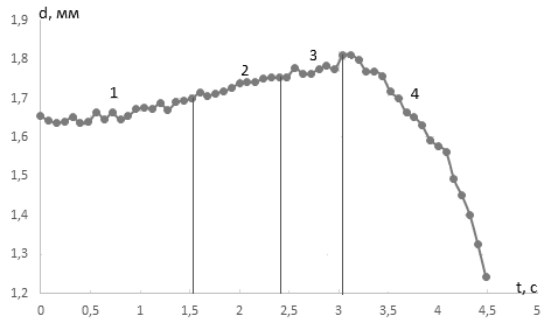


Рис. 1. Блок - схема експериментального стенду.

: 1 стадія – нагрівання октадекану в твердому стані, 2 стадія – плавлення зразка, 3 стадія – прогрів рідкої фази (краплі), 4 стадія – горіння краплі. Тривалість стадій, що передують процесу горіння, визначається інтенсивністю фізичних процесів, які протікають на поверхні і в об'ємі твердої і рідкої фаз, а на стадії горіння - інтенсивністю процесів тепломасообміну та хімічної кінетики.



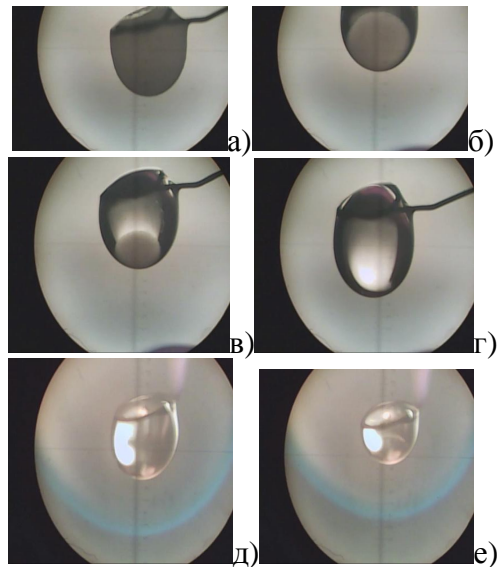
**Рис. 2.** Залежність  $d(t)$  для краплі октадекану з початковим діаметром  $d_b = 1,65$  мкм.

На рис.3 представлено зображення зразка на окремих стадіях тепломасообміну: на початку стадії нагрівання в твердому стані (рис.3а), на стадії плавлення (рис.3б, 3в), на стадії нагрівання рідкої фази (рис.3г) та на стадії горіння (рис.3д, 3е). На стадії плавлення видно появу рідкої фази, обсяг якої з часом збільшується. На фоні розплаву простежується залишкова тверда фаза, яка має сферичну форму. З представлених рисунків видно, що діаметр розплавленої краплі більше діаметра твердої частинки внаслідок збільшення відстані між молекулами рідкої фази.

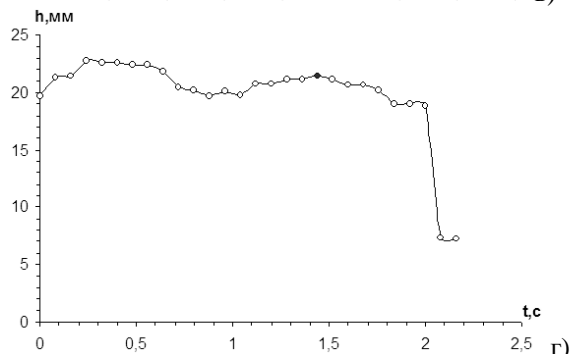
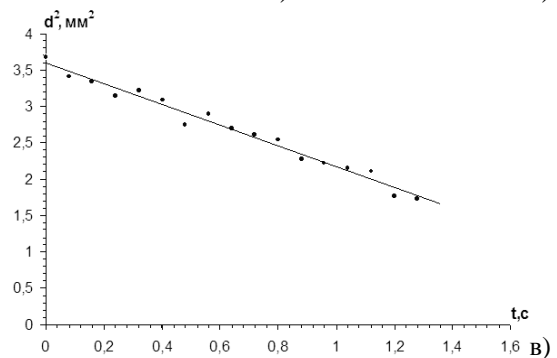
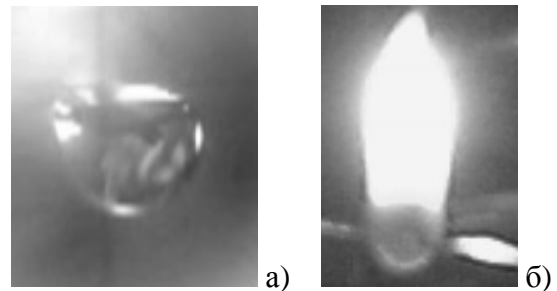
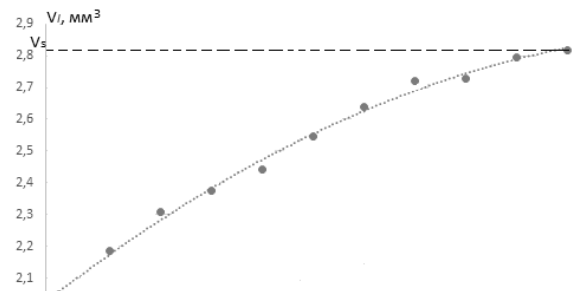
В результаті обробки цифрових зображень було визначено об'єм рідкої фази (розплаву) в процесі плавлення. Зростання об'єму розплаву  $V_l$  в залежності від часу надається на рис. 4. Час плавлення визначається моментом досягнення об'ємом розплаву значення  $V_s$ , що відповідає об'єму краплі. Із залежності  $V_l(t)$  видно, що в процесі плавлення швидкість утворення рідкої фази зменшується, що обумовлено втратами тепла на її випаровування.

На третій стадії відбувається подальше нагрівання рідкої фази від джерела нагрівання і її випаровування. Із рис. 3г видно, що крапля подовжується, приймаючи еліпсоїдальну форму. Ефективний діаметр краплі зростає (рис. 2, стадія 3). Це відбувається внаслідок зменшення коефіцієнта поверхневого натягу рідини з підвищенням температури краплі.

Енергія з газової фази передається в краплю до тих пір, доки вся крапля не досягне температури



**Рис. 3.** Зображення зразка парафіну на різних стадіях тепломасообміну з газом. а) нагрівання твердої фази; б), в) плавлення частинки; г) нагрівання краплі; д), е) горіння краплі.



**Рис. 6.** Цифрові зображення палаючої в повітрі краплі октадекану (а) з початковим діаметром  $d_b = 1,87$  мм, її полум'я (б); часові залежності квадрату діаметра краплі (в), висоти полум'я (г).

За тангенсом кута нахилу цієї залежності отримаємо сталу швидкості горіння, що становить  $K_{bur} = 1,3 \text{ мм}^2/\text{с}$ .

Нами було проведено дослідження процесу горіння крапель октадекану різних початкових діаметрів. Одночасно зі зйомкою краплі в режимі реального часу проводилась реєстрація полум'я в процесі горіння [7]. Обробкою цифрових зображень отримано розміри полум'я в різні моменти часу. На рис.6 представлені зображення палаючої краплі і її полум'я на першій секунді горіння та часові залежності квадрату діаметра краплі і максимальної висоти полум'я в процесі горіння. Висота полум'я визначалась відносно межі «полум'я-газ» під краплею. Отримано, що висота полум'я в процесі горіння знаходиться в межах 19 мм - 22 мм. Горіння краплі відбувається за лінійним законом:  $d^2(t) = d_b^2 - K_{bur}t$ , де  $K_{bur}$  – стала горіння (рис.6в).

В таблиці наведені дані щодо характеристик горіння крапель октадекану різних початкових діаметрів.

**Таблиця**

Характеристики горіння крапель октадекану

$d_b$ , мм	$K_{bur}$ , мм <sup>2</sup> /с	$K_{bur}/d_b^2$ , с <sup>-1</sup>	$h_{max}$ , мм	$h_{max}/d_b$
2,08	2,0	0,46	25,5	12,25
1,87	1,43	0,41	22,8	12,19
1,65	1,3	0,47	20,2	12,24

З таблиці видно що при збільшенні початкового діаметру краплі збільшується швидкість горіння, але відношення  $K_{bur}/d_b^2$  відрізняються мало. Середнє значення  $K_{bur}/d_b^2$  складає  $0,45 \text{ с}^{-1}$ . Висота полум'я, що

охоплює краплю, зменшується з ростом початкового діаметру та відношення  $h_{max}/d_b$  практично однакове: максимальна висота полум'я в 12,2 рази більша від початкового діаметру краплі октадекану.

## Висновки

Таким чином встановлено, що горінню краплі парафіну передують стадії нагрівання твердої фази, плавлення, нагрівання та випаровування рідкої фази. Визначена тривалість стадій тепломасообміну та період індукції (час до моменту спалахування). Доказано, що при горінні крапель октадекану квадрат діаметру краплі зменшується з часом по лінійному закону. Для крапель різних діаметрів визначені сталі швидкості горіння та висота полум'я в процесі горіння. Доказано, що висота полум'я в 12,2 рази більша від початкового діаметру краплі.

**Орловська С.Г.** – к.ф.-м.н., доцент, завідувач науково-дослідної лабораторії;  
**Шкоропато М.С.** – к.ф.-м.н., науковий співробітник науково-дослідної лабораторії;  
**Карімова Ф. Ф.** – науковий співробітник науково-дослідної лабораторії  
**Односталко А.О.** – магістр.

- [1] M. Karabeyoglu, D. Altman, and B. J. Cantwell. J. of Propulsion and Power 18, No.3, 610 (2002).
- [2] Santos L.M.C., Almeida L.A.R., Fraga A.M., Veras C.A.G. Experimental investigation of a paraffin based hybrid rocket//Thermal Engineering, № 1, Volume 5, P.8-12 (July 2006).
- [3] С.Г. Орловская, М.С. Шкоропато, Ф.Ф. Каримова, А.С. Шкоропато, В.Д. Кисса, Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сб. научных статей. 1(12). – Киев: «Триакон», С.430-433 (2013).
- [4] S.G. Orlovskaya, V.V.Kalinchak, M.S. Shkoropado, F.F. Karimova, V.Ya. Chernyak, O.Y. Vergun, Ukrainian Journal of Physics, 59(4), 396 (2014).
- [5] V.V. Kalinchak, F.F. Karimova, S.G. Orlovskaya, M.S. Shkoropado, 16th International Conference Digital Signal Processing and its Applications. Contributed papers, Moscow, 449 (2014).
- [6] С. Кумагаи, Горение. Пер. с японского (Химия, М. 1980).
- [7] S.G. Orlovskaya, F.F. Karimova, M.S. Shkoropado, V.V. Kalinchak, Физика аэродисперсных систем, (51), 54 (2014).

S.G. Orlovska, M.S. Shkoropado, F.F. Karimova, A.O. Odnostalko

## **Research of High-Temperature Heat and Mass Transfer and Kinetics of Phase Transformations during combustion higher alkanes in the air**

*Odessa I.I. Mechnikov National University  
Odessa, Ukraine, Dvoryanskya str. 2, 65082, (048) 723-62-27, [svetor@rambler.ru](mailto:svetor@rambler.ru)*

The paper presents a study of high-temperature heat and mass transfer and combustion kinetics of octadecane particle in room temperature air taking in consideration fuel heating, melting and evaporation. The consecutive stages of droplet combustion are described. Burning rate constants and flame heights are determined for droplets with different initial diameters

**Keywords:** heat and mass transfer, kinetics of phase transitions, alkanes, paraffin, Octadecane, burning rate.

В.С. Бушкова, І.П. Яремій, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський, М.Л. Мохнацький

## Отримання та X-променевої аналіз порошків кобальтових феритів, заміщених катіонами нікелю

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: [bushkovavira@rambler.ru](mailto:bushkovavira@rambler.ru)

В даній роботі синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння та досліджено порошки нікель-кобальтових феритів. Після проходження процесу автогоріння отримано тільки одну фазу, що відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи  $Fd\bar{3}m$ . Виявлено, що середній розмір областей когерентного розсіювання отриманих порошків не перевищує 62 нм. Встановлено залежності параметра ґратки, X-променевої густини та площі питомої поверхні порошків феритів від вмісту нікелю. Показано, що під час заміщення катіонів кобальту на катіони нікелю, останні займають тільки  $B$  позиції, витісняючи при цьому частину  $Fe^{3+}$  в  $A$  позиції.

**Ключові слова:** золь-гель технологія, нікель-кобальтовий ферит, нанорозмірний порошок, параметр ґратки, катіонний розподіл.

Стаття постуила до редакції 12.02.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Як відомо, феримагнетики володіють атомним магнітним порядком, при якому навіть за відсутності зовнішнього поля антипаралельне розташування є енергетично вигідним. До них належать ферити зі структурою шпінелі, які є важливими матеріалами для сучасної електронної індустрії. Магнітні властивості феритів вперше були вивчені в 1878 р., а в 1909 р. німецькому вченому Хільперту навіть був виданий патент на їх виготовлення [1]. Однак в той час ферити не отримали практичного застосування, оскільки в постійних і низькочастотних магнітних полях їхні властивості поступались властивостям металічних магнітних матеріалів, а високочастотна техніка, де переваги феритів є беззаперечними, була ще слабо розвинутою. Більшість феритів володіють магнітними властивостями навіть за високих температур, окрім того, мають високий питомий опір та низькі діелектричні втрати завдяки відсутності вихрових струмів [2-4].

На сьогодні відомо сотні різних марок феритів, що відрізняються за хімічним складом, кристалічною структурою, магнітними та іншими властивостями. Крім однокомпонентних феритів, широке застосування отримали дво- та багатокомпонентні ферити, області використання яких безперервно розширюються.

Кобальтові ферити володіють великою константою магнітострикції [5-7], тому їх часто

використовують як феромагнітну складову в композиційних магнітоелектриках [8-10]. В останні роки одним з провідних напрямів сучасного матеріалознавства є синтез різних речовин з частинками нанометрового розміру із заданими властивостями [11]. Для  $CoFe_2O_4$  такі параметри як коерцитивна сила, намагніченість насичення та залишкова намагніченість тісно пов'язані з розміром та формою частинок [12], а також з розподілом катіонів у їх підґратках. Тим не менше, магнітні та діелектричні властивості феритів дуже чутливі до способу їх отримання [13], температури та умов спікання.

Метою даної роботи є синтез і дослідження структури порошків кобальтових феритів з частковим заміщенням катіонами нікелю.

### І. Експериментальна частина

Ферити системи  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ , де  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  і  $0.5$  були синтезовані за допомогою ЗГА методу [14]. В процесі синтезу були використані такі хімічні реагенти: гексагідрат нітрату нікелю ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), гексагідрат нітрату кобальту ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), лимонна кислота ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ), нонагідрат нітрату заліза ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) та дистильована вода. Для забезпечення високої швидкості горіння було використано молярне відношення нітратів металів з лимонною кислотою

1:1. Відповідну кількість кожного з реагентів було розчинено в 50 мл води. При постійному перемішуванні за допомогою 25%-розчину аміаку рівень рН розчину було доведено до 7. Тоді за температури 130 °С розчин висушували до його перетворення на ксерогель. Після цього, внаслідок проходження процесу автогоріння сухого гелю, було отримано порошки феритів.

Фазовий склад контролювався за допомогою X-променевого аналізу, який проводився на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням  $\text{Cu}(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування  $10^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ . Визначення питомої площі поверхні нікель-кобальтових порошків проведено шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту за температури 77 К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e).

## II. Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 показано порошок фериту кобальту, який утворився в процесі автогоріння, яке відбувається наступним чином: аміачна вода при сполученні з азотною кислотою, що утворилася в процесі реакцій гідролізу, утворює нітрат амонію і воду. При завершенні процесу випаровування дисперсійного середовища за температури близько 210 °С відбувається розклад нітрату амонію з виділенням кількості теплоти 38 кДж/моль. Процесу горіння також сприяє ефект утворення феритів з оксидів металів.



Рис. 1. Зовнішній вигляд кобальтового порошку, отриманого після автогоріння.

Внаслідок автогоріння ксерогелю згорають залишки органіки, тобто лимонної кислоти. Енергозатрати при ініціюванні реакції автогоріння є значно меншими за енергію, яка необхідна для проведення тривалого високотемпературного відпалу при керамічному синтезі.

Експериментально отримані X-променеві дифрактограми порошків нікель-кобальтових феритів після проходження процесу автогоріння наведено на рис. 2. Згідно проведеного аналізу піки (111), (220),

(311), (222), (400), (422), (511) та (440) вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи  $Fd\bar{3}m$ .

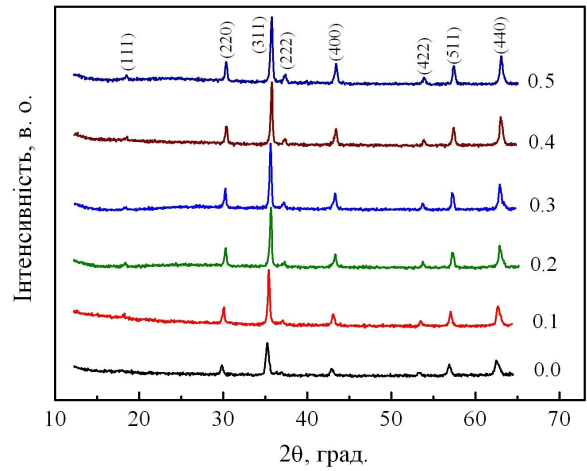


Рис. 2. Дифрактограми нікель-кобальтових порошків.

Середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) порошків  $\text{Ni-Co}$  феритів встановлено з використанням формули Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0.9l}{b \cdot \cos q}, \quad (1)$$

де  $\beta$  – ефективна півширина піку дифракції X-променів з довжиною хвилі  $\lambda$  на куті  $\theta$ . Результат розрахунків показав, що середній розмір ОКР знаходиться в діапазоні 39 – 62 нм (рис. 3).

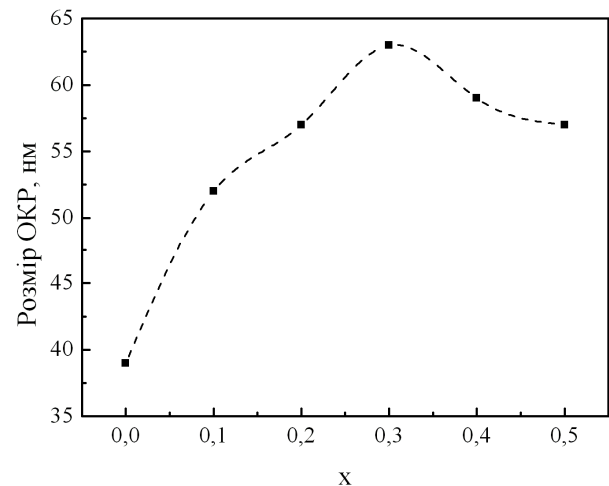


Рис. 3. Залежність розміру ОКР від складу  $x$ .

Значення параметра ґратки  $a$  та X-променевої густини  $d_x$ , які отримано за наступними формулами:

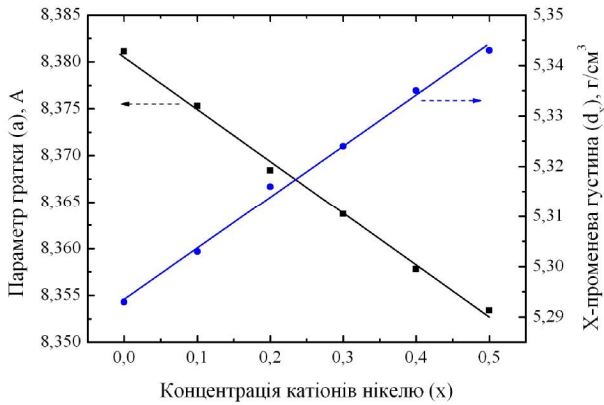
$$a = \frac{l}{2 \sin q} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2)$$

де  $l$  – довжина хвилі X-променевого випромінювання,  $\theta$  – кути, на яких спостерігались піки,  $h, k, l$  – індекси Міллера;

$$d_x = \frac{8M}{N_a a^3}, \quad (3)$$



де  $M$  – молярна маса порошоків феритів  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ,  $N_a$  – число Авогадро, наведено на рис. 4.



**Рис. 4.** Залежність параметра ґратки та густини від концентрації нікелю.

З рис. 3 видно, що параметр ґратки демонструє лінійну залежність від концентрації компоненти  $x$ , підкоряючись закону Вегарда [15, 16]:

$$a = \sum_i a_i k_i, \quad (4)$$

де  $k_i$  – концентрація  $i$ -ї компоненти.

Зменшення параметра ґратки зі збільшенням кількості катіонів  $Ni^{2+}$  в структурі нікель-кобальтових феритів можна пояснити на основі різниці в йонних радіусах. У досліджуваній системі  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  більші йони  $Co^{2+}$  замінюються меншими йонами  $Ni^{2+}$ , тому при цьому знижується параметр постійної ґратки. Аналогічна тенденція зміни параметра  $a$  була виявлена авторами роботи [17]. У синтезованих нами порошках, параметри ґраток виявилися трохи нижчими за їх значення, які отримали автори вищевказаної роботи. Що стосується X-променевої густини, то її величина лінійно зростає з концентрацією нікелю, так як атом нікелю є важчим за атом кобальту.

Розподіл катіонів за підґратками шпінелі визначено на основі X-променевиї дифрактограм за вузлами кристалічної ґратки, використовуючи залежність інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від положення атомів у елементарній комірниці та їх атомного номера. Відомо [18], що відносні інтегральні інтенсивності  $I(220)/I(400)$ ,  $I(220)/I(440)$ , та  $I(400)/I(440)$  чутливі до розподілу катіонів за підґратками шпінелі. На інтенсивність X-ліній впливає зміна концентрації катіонів  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  в тетра- і октапозиціях. Катіони  $Ni^{2+}$  надають перевагу  $B$  позиціям, в той час як  $Co^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  можуть займати  $A$  і  $B$  позиції [19].

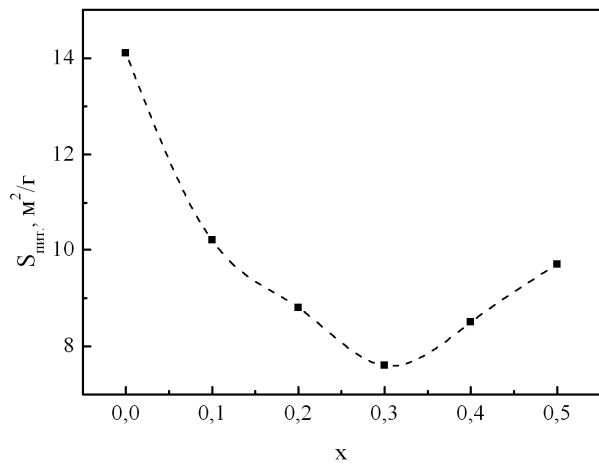
Отримані структурні формули для кожного з досліджуваних порошоків феритів приведено в таблиці 1. Потрібно відмітити, що відношення  $Fe^{3+}(B)/Fe^{3+}(A)$  зменшується у зв'язку з заміною катіонами  $Ni^{2+}$  і  $Co^{2+}$ .

**Таблиця 1**

Розподіл катіонів в нікель-кобальтових феритах

Ступінь заміщення, $x$	Катіонний розподіл за підґратками шпінелі
0.0	$(Co_{0.41}Fe_{0.59})[Co_{0.59}Fe_{1.41}]O_4$
0.1	$(Co_{0.37}Fe_{0.63})[Ni_{0.1}Co_{0.53}Fe_{1.37}]O_4$
0.2	$(Co_{0.34}Fe_{0.66})[Ni_{0.2}Co_{0.46}Fe_{1.34}]O_4$
0.3	$(Co_{0.29}Fe_{0.71})[Ni_{0.3}Co_{0.41}Fe_{1.29}]O_4$
0.4	$(Co_{0.25}Fe_{0.75})[Ni_{0.4}Co_{0.35}Fe_{1.25}]O_4$
0.5	$(Co_{0.21}Fe_{0.79})[Ni_{0.5}Co_{0.29}Fe_{1.21}]O_4$

За експериментально отриманими ізотермами адсорбції азоту розраховано значення площі питомої поверхні досліджуваної системи феритів з використанням багатоточкового методу Брунауера-Еммета-Теллера [20] при лінійному графіку залежності  $1/[W(P_0/P)-1]$  від  $P/P_0$  в області ізотерм адсорбції, обмежених діапазоном  $P/P_0 = 0,05 - 0,35$ . У процесі згоряння сухого гелю вивільнюються газоподібні речовини, що призводить до формування мезопор в отриманих порошках. Залежність площі питомої поверхні феритових порошоків наведено на рис. 5. Порошок складу  $CoFe_2O_4$  має, як і очікувалося, найвищу площу поверхні, оскільки його частинки мають найменші розміри і пори між частинками стають важливим фактором при адсорбції  $N_2$ .



**Рис. 5.** Залежність питомої площі поверхні порошоків від вмісту нікелю.

Слід зазначити, що площа питомої поверхні порошоків зменшується з додаванням катіонів  $Ni^{2+}$  в  $Ni-Co$  феритах до  $x = 0.3$ , мабуть, завдяки збільшенню розміру ОКР та зростає внаслідок їх зменшення. Така залежність питомої площі поверхні від розміру частинок раніше вже спостерігалася в літературі [21].

## Висновки

Отже, в даній роботі методом золь-гель за участі автогоріння отримано і досліджено структурні характеристики феритових порошоків складу  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  з використанням Х-променевого аналізу та аналізу ізотерм сорбції азоту. Середній розмір ОКР порошоків феритів зі структурою шпінелі знаходиться в діапазоні 39 – 62 нм.

Зі збільшенням концентрації катіонів нікелю до  $x = 0.3$  спостерігається монотонне зростання величини  $S_{num.}$ , що, очевидно, є наслідком зменшення лінійних розмірів ОКР. Варто відмітити, що між середніми розмірами ОКР та питомою площею поверхні порошоків існує чітка кореляція.

Катіони  $Ni^{2+}$  займають виключно *B* підгратку, витісняючи при цьому катіони  $Fe^{3+}$  в *A* підгратку, що посилює суперобмінну *A-B* взаємодію з ростом параметра  $x$ .

- [1] G. Bate, D.J. Craik. Magnetic Oxides: Part 2 (Wiley Interscience, New York, 1975).
- [2] S.S. Shinde, K.M. Jadhav, Mater. Lett. 37, 63 (1998).
- [3] C. Yang, J. Wu, Y. Hou, Chem. Commun. 47, 5130 (2011).
- [4] Q. Song, Z. J. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 126, 6164 (2004).
- [5] K. Vasundhara, S.N. Achary, S.K. Deshpande, P.D. Babu, S.S. Meena et al., J. Appl. Phys. 113, 194101 (2013).
- [6] A.P. Herrera, L. Corrales, E. Chavez, J. Bolivar, O.N.C. Uwakweh, C. Rinaldi, J. Magn. Magn. Mater. 328, 41 (2013).
- [7] A.S. Ponce, E.F. Chagas, R.J. Prado, C.H.M. Fernandes, A.J. Terezo, E. Baggio-Saitovitch, J. Magn. Magn. Mater. 344, 182 (2013).
- [8] Xiaobo Wu, Wei Cai, Yi Kan, Pan Yang, Yunfei Liu, Huifeng Bo, Xiaomei Lu, Jinsong Zhu, Ferroelectrics 380, 48 (2009).
- [9] G.V. Duong, R.S. Turtelli, R. Groessinger, J. Magn. Magn. Mater. 322, 1581 (2010).
- [10] S.C. Chae, P. Murugavel, J.H. Lee, H.J. Ryu, T.W. Noh, Journal of the Korean Physical Society 47, 345 (2005).
- [11] M.H. Alimuddin, S. Kumar, S.E. Shirsath et al. Ceram. Int. 39, 1807 (2013).
- [12] J.W.M. Bulte, M. de Cuyper, D. Despres, J. A. Frank, J. Magn. Magn. Mater. 194, 204 (1999).
- [13] Q. Song, Z.J. Zhang, J. Phys. Chem. B 110, 11205 (2006).
- [14] A. Kopaev, V. Bushkova, B. Ostafiyuk. Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).
- [15] L. Vegard, H. Dale, Kristallogr. B67, 148 (1928).
- [16] C.G. Whinfrey, D.W. Eckort, A.T. Tauber, J. American. Chem. Soc. 82 (11), 2695 (1960).
- [17] S. Singhal, J. Singha, S.K. Barthwalb, K. Chandraa, Journal of Solid State Chemistry 178, 3183 (2005).
- [18] H. Ohnishi, T. Teranishi, J. Phys. Soc. Japan 6, 36 (1969).
- [19] J.B. Goodenough, A.L. Loeb, Phys. Rev. 98, 391 (1953).
- [20] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Journal of the American Chemical Society 60, 309 (1938).
- [21] J. Križan, J. Možina, I. Bajsić, M. Mazaj, Acta. Chim. Slov. 59 (1), 163 (2012).

V.S. Bushkova, I.P. Yaremiy, R.V. Ilitsky, R.P. Lisovskiy, M.L. Mokhnatskyi

## Obtaining and X-ray Analysis of Cobalt Ferrite Powders Substituted by Nickel Cations

Vasyl Stefanyk Pre-Carpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The aim of this work was to create and study of ferrite nickel-cobalt powders, using sol-gel technology with participation of auto-combustion. After completing the process autocombustion was obtained only one phase, which corresponded to the cubic structure of spinel space group  $Fd\bar{3}m$ . It was found that the average size of coherent scattering regions not exceeding 62 nm. The dependences of the lattice parameter, X-ray density and specific surface area of the ferrite powders from nickel content were found. It was shown that at substitution of cations cobalt on cations nickel latest give preference only *B* positions, thus displacing part of  $Fe^{3+}$  in the *A* positions.

**Keywords:** sol-gel technology, nickel-cobalt ferrite, nanosized powder, lattice parameter, cationic distribution.

О.М. Хемій<sup>1</sup>, Л.С. Яблонь<sup>1</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>, О.В. Морушко<sup>1</sup>, Ю.Ю. Стубров<sup>2</sup>,  
І.П. Яремій<sup>1</sup>

## Композит гідроксид нікелю / активований вуглець як електродний матеріал в пристроях накопичення заряду

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ-28, 03028

У роботі представлено результати досліджень структури та електрохімічних властивостей композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C. Показано, що на дифрактограмах спеченого композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C крім піків характерних для NiO, спостерігається широкий дифракційний пік на 23°, який може бути віднесений до активованого вугілля. Виявлено, що електрод на основі композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C володіє питомою ємністю, що майже у 25 раз перевищує ємність для вихідного гідроксиду нікелю при струмі 1 мА.

**Ключові слова:** гідроксид нікелю, активований вуглець, термогравіметрія, X-променевий аналіз, гальваностатичний та потенціодинамічний методи, накопичення заряду.

Стаття постуила до редакції 22.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Питома ємність електрохімічних конденсаторів (ЕК) є однією з основних характеристик, яка визначає області і межі їх застосування. Тому основні зусилля дослідників і розробників таких пристроїв скеровані на пошук нових методик та матеріалів, які б сприяли досягненню поставленої мети. Серед них найбільш перспективною є ідея гібридних систем та використання матеріалів для електродів, які забезпечують у відповідних електролітах швидкі і оборотні фарадеївські процеси, що, в свою чергу, може бути використано в ЕК з псевдоємнісним характером накопичення заряду [1]. На даний час такі ЕК формуються на оксидах рутенію, іридію, проте в комерційних цілях їх не використовують через велику вартість.

Серед дешевих і доступних електродних матеріалів особливий інтерес представляє гідроксид нікелю. Відомо [2], що гідроксид нікелю має дві основні поліморфні модифікації:  $\alpha$ - і  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.  $\beta$ -фаза Ni(OH)<sub>2</sub> ізоструктурна бруситу Mg(OH)<sub>2</sub>. Оскільки цей матеріал має тригональну симетрію, то, слід зазначити, що  $a$ - і  $b$ -осі на рис. 1 не є ортогональні, а кут між ними становить 120°.  $\alpha$ -фаза хоч і має вищу теоретичну ємність, але нестабільна у лужному середовищі і швидко переходить у більш стабільну  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [3].

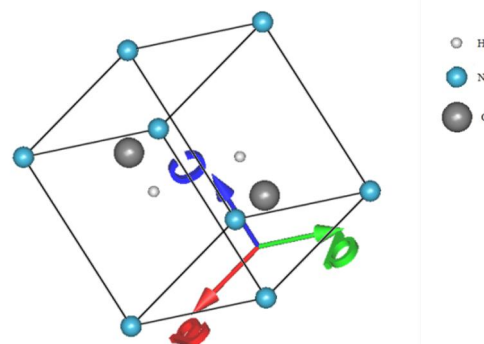


Рис. 1. Кристалічна ґратка  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

Крім двох основних фаз гідроксиду нікелю є кілька можливих типів структурного розупорядкування, в тому числі включення сторонніх іонів, дефекти кристалічної ґратки та ін. [4]. Ефекти структурного розупорядкування можуть мати дуже важливі практичні наслідки, зокрема, добре кристалізований  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> має нижчу електрохімічну активність, ніж розупорядкований  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [5]. На сьогоднішній день ці матеріали широко використовуються, зокрема, у суперконденсаторах [6], фотокаталізі [7], електрохімічних сенсорах [8].

Зважаючи на електрохімічні властивості гідроксиду нікелю [9], видається перспективним використання композиту Ni(OH)<sub>2</sub>/C для створення ЕК, в яких можна скористатись всіма перевагами ємності подвійного шару та псевдоємності.

## I. Опис об'єкту та методи дослідження

Досліджувався комерційний  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> та його композит  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C як електродний матеріал накопичувачів заряду, в якому активований вуглець знижує питомий опір та, відповідно, збільшує його питому потужність. Активованій вуглець та  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> у співвідношенні 7:3 ретельно перемішували, а потім нагрівали зі швидкістю 50 °C/хв. на повітрі до температури 325 °C, при якій витримували протягом 30 хв. Вибір температури визначався тим, що при даній температурі відбувається розклад  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> на оксид нікелю та воду [9]. Охолодження композиту здійснювалося в режимі виключеної пічки. Кристалічна структура гідроксиду нікелю та композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C вивчалась за допомогою X-променевого дифрактометричного аналізу (CuK<sub>α</sub>-випромінювання) в діапазоні кутів 10° < 2θ < 90°. Для з'ясування зміни маси і тепла, а, відповідно, і оптимальної температури формування композиту, використовувався метод термогравіметрії для даного композиту при його нагріванні в температурному інтервалі 20 – 800 °C на повітрі зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв. Дослідження проводились на синхронному термічному аналізаторі STA 449 F3 Jupiter. В якості порівняльного еталону використовували порожній тигель із Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Досліджуваний зразок нагрівали разом з еталонним зразком і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з поглинанням або виділенням енергії. Для досліджень електрохімічної поведінки  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> та композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C у водних електролітах використовували трьохелектродну комірку. В якості робочих електродів були досліджувані матеріали, допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння був хлор-срібний електрод Ag/AgCl. Як електроліт використовувався 33 % водний розчин KOH. Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 гальваностатичним та потенціодинамічним методами.

## II. Результати та їх обговорення

На рис. 2 представлено X-променеву дифрактограму вихідного  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Як видно з рис. 2 всі дифракційні піки відповідають гексагональній структурі  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ( $P\bar{3}m1$ ), домішок у досліджуваному зразку не має.

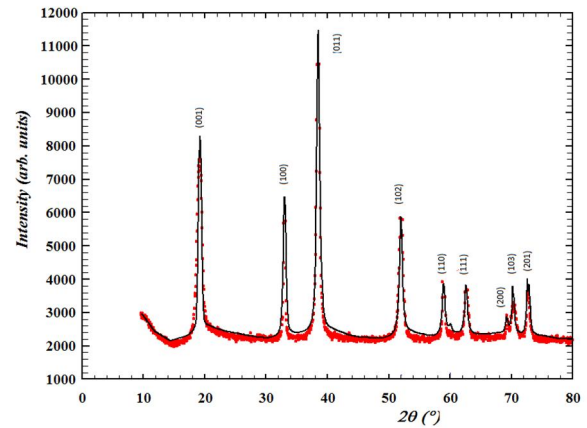


Рис. 2. X-променева дифрактограма вихідного  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>

Термічна поведінка  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> була досліджена з використанням термогравіметричного (ТГ) та диференціально-термічного аналізів (ДТА). Як видно з рис. 3 (крива ТГ), маса  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> інтенсивно зменшується за температур 285–325 °C, при цьому втрачається 22 % маси.

Відомо [9], що розкладання  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> на NiO та воду відбувається в інтервалі температур 298–340 °C. Як наслідок, основну масу стабільного залишку можна обґрунтовано віднести до NiO. На кривій ДТА (рис. 3) прослідковується ендотермічний пік, розташований в околі 320 °C, який добре узгоджується з втратою маси досліджуваного матеріалу.

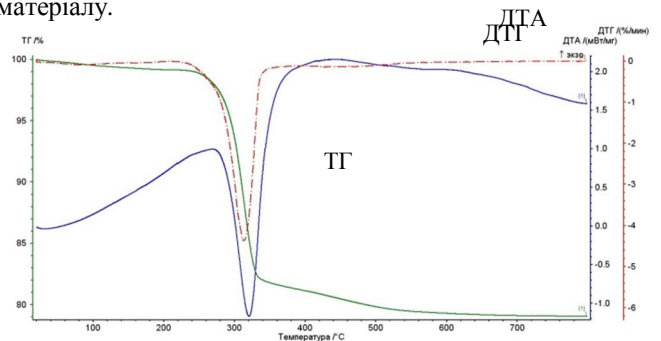


Рис. 3. Криві термічного аналізу для вихідного  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

Склад і фазова чистота  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, спеченого при 325 °C, досліджені за допомогою X-променевого дифрактометричного аналізу (рис. 4), за даними якого, після спікання утворився тільки оксид нікелю (ГЦК,  $Fm\bar{3}m$ ), кристалічна ґратка якого представлена на рис. 5. Таким чином  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> після нагрівання до 325 °C повністю перетворився в NiO.

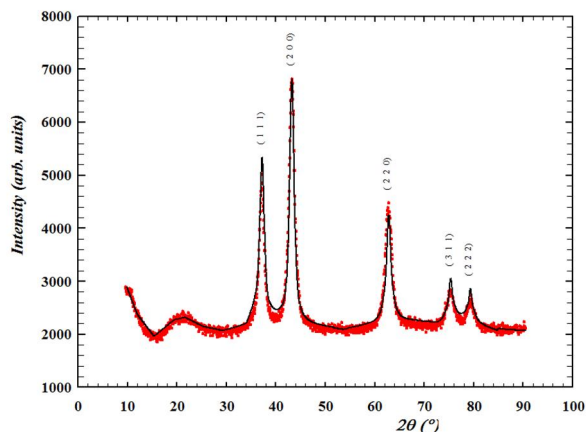


Рис. 4. X-променева дифрактограма  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, нагрітого до температури 325 °С (фаза NiO).

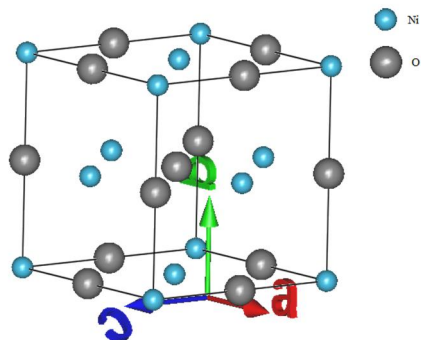


Рис. 5. Кристалічна ґратка NiO.

Композит  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C, внаслідок нагрівання, втрачає масу в два етапи: за рахунок дегідратації та розкладання (рис. 6), про що свідчать два ендотермічні піки в околах 130 та 325 °С, відповідно. Втрата маси при нагріванні до 140 °С найбільш ймовірно відбувається за рахунок випаровування поверхнево адсорбованої води, а в діапазоні 140–280 °С спричинена видаленням молекул кристалічної води.

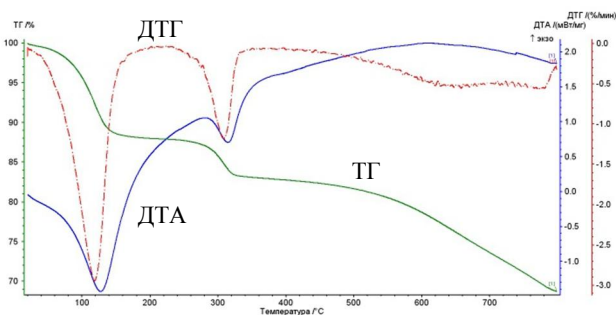


Рис. 6. Криві термічного аналізу для композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C (3:7).

На дифрактограмах спеченого композиту, крім піків характерних для NiO, спостерігається широкий дифракційний пік на 23° (рис. 7), який може бути віднесений до активованого вугілля.

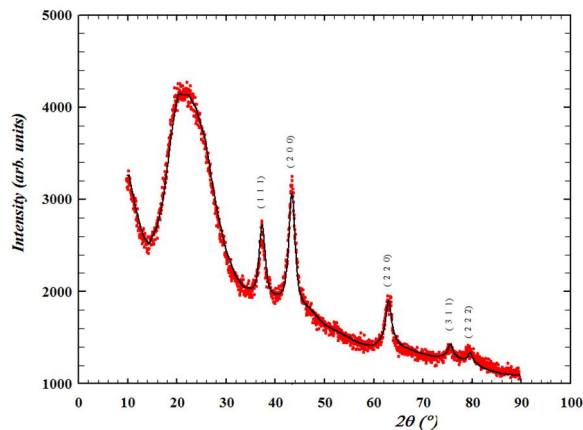
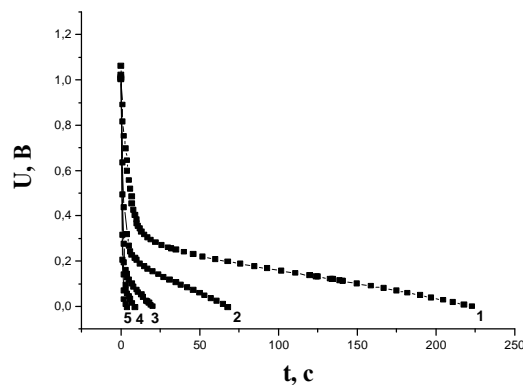
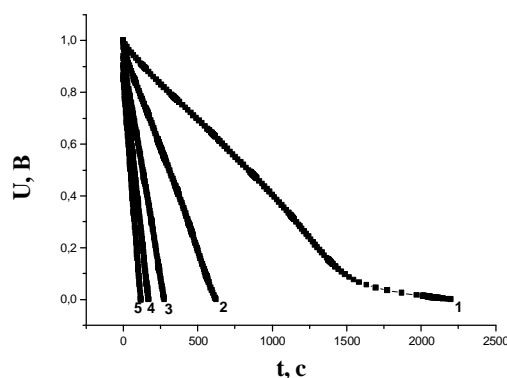


Рис. 7. X-променева дифрактограма композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C, нагрітого до 325 °С.

Розрядну поведінку комірок, сформованих на основі досліджуваних матеріалів, спечених при температурі 325 °С, в інтервалі напруг від 0 до 1,0 В в 33 % розчині KOH, при струмах 1, 2,5, 5, 7,5 та 10 mA, наведено на рис. 8.



а



б

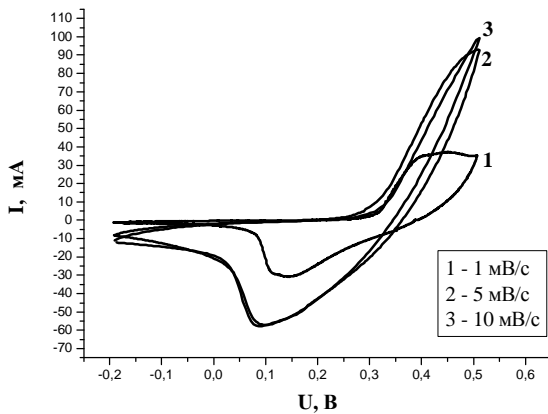
Рис. 8. Розрядні криві для  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (а) та композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C (б), нагрітих до 325 °С, при струмах 1 mA (крива 1), 2,5 mA (крива 2), 5 mA (крива 3), 7,5 mA (крива 4) та 10 mA (крива 5).

Для композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C (рис. 8, б) напруга комірки з часом змінюється майже лінійно, що вказує на хорошу ємнісну поведінку матеріалу. Йони з електроліту інтеркалюють під час процесу заряду в

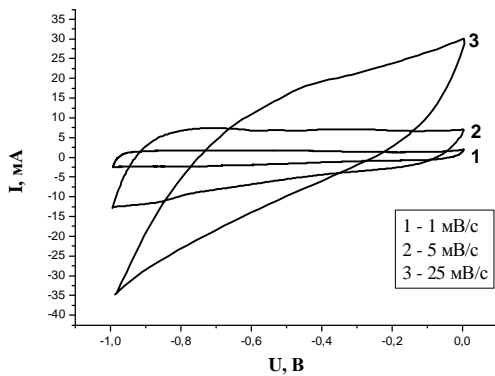
пористу структуру вуглецю, а протягом розряду, надлишкові йони деінтеркалюють. Для чистого  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (рис. 8, а) лінійних залежностей, як у випадку композиту, не отримано. Це пов'язано з окислювально-відновними процесами, що відбуваються на катоді під час заряд/розряду.

З рис. 9 видно, що циклічна вольтамперограма (ЦВ) композитного електроду має більше значення струму і більшу площу, ніж ЦВ гідроксиду нікелю, що передбачає, вищу питому ємність композиту. Окислювально-відновні піки, присутні на кривих, відповідають за псевдоємність. Один пік – анодний (додатне значення струму) утворюється під час реакції окислення Ni<sup>2+</sup> до Ni<sup>3+</sup>, а другий – катодний (від'ємне значення струму) при зворотному процесі. Ці піки представляють швидкі і оборотні окислювально-відновні процеси, що відбуваються на межі розділу  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> і електроліту. Це показує, що ємнісні характеристики регулюються також фарадеївськими реакціями, а не тільки ємністю подвійного електричного шару.

Форма ЦВ помітно змінюється із збільшенням швидкості сканування (рис. 9, б), що пов'язано з розчинністю і опором електродного матеріалу. Тим не менше, ЦВ досліджуваного композиту демонструють його хороші ємнісні характеристики.



а



б

**Рис 9.** Циклічні вольтамперограми  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (а) та композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/С (3:7) (б) при відповідних швидкостях сканування.

У результаті обчислень з розрядних кривих, встановлено, що питома ємність композитного матеріалу  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/С при величині струму 1 мА у 25 раз більша, ніж вихідного  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

## Висновки

1. Встановлено, що при нагріванні маса вихідного гідроксиду нікелю та композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/С інтенсивно зменшується в інтервалі температур 285–325 °С, що пов'язано з розкладом  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> та утворенням стабільного оксиду нікелю.
2. Показано, що на дифрактограмах спеченого композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/С крім піків характерних для NiO, спостерігається широкий дифракційний пік на 23°, який може бути віднесений до активованого вугілля.
3. Виявлено, що електрод на основі композиту  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/С володіє питомою ємністю, що майже у 25 раз перевищує ємність для вихідного гідроксиду нікелю при струмі 1 мА.

**Хемій О.М.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Яблонь Л.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Морушко О.В.** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Стубров Ю.Ю.** – аспірант, Лабораторія оптичної субмікронної спектроскопії Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;

**Яремій І.П.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] Aiping Yu, Victor Chabot and JiuJun Zhang. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals applications. – CRC Press Taylor and Francis Group, 348 p. (2013).
- [2] McEwen RS. Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides // J. Phys. Chem. 75, 1782–1789 (1971).
- [3] Oliva P, Leonardi J, Laurent JF, Delmas C, Braconnier JJ, Figlarz M, et al. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides // J Power Sour 8:229-55 (1982).
- [4] Hall DS, Lockwood DJ, Poirier S, Bock C, MacDougall BR. Raman and Infrared spectroscopy of  $\alpha$  and  $\beta$  phases of thin nickel hydroxide films electrochemically formed on nickel // J. Phys. Chem. A 116, 6771–6784 (2012).
- [5] McBreen J. Nickel hydroxides. In Handbook of battery materials (eds C Daniel, JO Besenhard), 149–168, 2nd edn. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2011).
- [6] Aghazadeh M, Ghaemi M, Sabour B, Dalvand S. Electrochemical preparation of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors // J. Solid State Electrochem, 18, 1569–1584 (2014).
- [7] Ran J, Yu J, Jaroniec M. Ni(OH)<sub>2</sub> modified CdS nanorods for highly efficient visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> generation // Green Chem. 13, 2708–2713 (2011).
- [8] Fan Y, Yang Z, Cao X, Liu P, Chen S, Cao Z. Hierarchical macro-mesoporous Ni(OH)<sub>2</sub> for nonenzymatic electrochemical sensing of glucose // J. Electrochem. Soc. 161, B201–B206 (2014).
- [9] Shangguan E, Chang Z, Tang H, Yuan XZ, Wang H. Synthesis and characterization of high-density non-spherical Ni(OH)<sub>2</sub> cathode material for Ni-MH batteries // Int J Hydrogen Energy, 35:9716-24 (2010).

O.M. Khemiy<sup>1</sup>, L.S. Yablon<sup>1</sup>, I.M. Budzulyak<sup>1</sup>, O.V. Morushko<sup>1</sup>, Yu.Yu. Stubrov<sup>2</sup>,  
I.P. Yaremiy<sup>1</sup>

## The Composite Nickel Hydroxide / Activated Carbon as Electrode Material in the Battery Storage Devices

<sup>1</sup> Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

<sup>2</sup>V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, 41, pr. Nauky, 03028, Kyiv-28, Ukraine

The paper presents the results of studies of the structure and electrochemical properties of composite  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C. It is shown that the diffractograms composite sintered  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C in addition to peaks characteristic NiO, there is a broad diffraction peak at 23 °, which can be attributed to the activated carbon. Found that the composite electrode based on  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C has a specific capacity, which is almost 25 times higher than the capacity for the output of nickel hydroxide at a current of 1 mA.

**Keywords:** nickel hydroxide, activated carbon, thermogravimetry, X-ray analysis, galvanostatic and potentiodynamic methods, the accumulation of charge.

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, А.В. Луцась

## Вплив технологічних та трибологічних чинників на ефект післядії та зносостійкість полімерних композитів

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна  
Тел. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: [orijant@gmail.com](mailto:orijant@gmail.com)

Досліджені протизносні властивості полімерних композитів на основі політетрафторетилену з неметалізованими та металізованими карбонізованими волокнами в умовах тертя та зношування під час надграничних і граничних питомих навантажень. Вперше введено означення показників навантажувального та часового ефектів післядії, які дають кількісну оцінку впливу процесів та механізмів тертя та зношування. Встановлено, що під час протизносних випробувань зразків композитів, як під час ступінчатого надграничного питомого навантаження ( $N_f = \text{var}$ ), так і під час сталого граничного та питомого навантаження ( $N_f = \text{const}$ ) з високою ймовірністю проявляється часовий ефект післядії.

**Ключові слова:** вуглецеві волокна, полімерні композити, протизносні властивості, тертя, зношування, ефект післядії.

Стаття постуила до редакції 15.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

**1. Відомі антифрикційні полімерні композиції** на основі політетрафторетилену (ПТФЕ), що армовані вуглецевими волокнами (ВВ). Створення хемо-механо-активаційної (ХМА) технології [1-4] та самозмащувальних антифрикційних матеріалів на їх основі [5-25] дозволило значно підвищити зносостійкість і термін та надійність роботи ущільнювальних елементів з цих матеріалів у компресорів, реакторів, pomp та інших машин і механізмів. Шляхом багат шарового покриття поверхонь вуглецевих волокон подвійними та потрійними композиціями металів  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Pb}^0$ ,  $\text{Fe}^0$  та введення їх у полімерну матрицю антифрикційних матеріалів очікувано ще більш високий ефект підвищення зносостійкості.

**2. Фізико-хімія та технологія міднення**, ніколювання і свинцювання карбонізованих волокон (КВ) розглянуті у [2, 26-30], при цьому ретельно вивчена відома формальдегідна технологія та розроблені модифікована формальдегідна (мф) і цинкова (ц) технології міднення неграфітованих волокон, зокрема, і багат шарові покриття із застосуванням сумісно цинкової ( $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ ) та модифікованої формальдегідної ( $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ ) технологій та технології ніколювання ( $\text{Ni}^0 + \text{P}$ ) і свинцювання ( $\text{Pb}^0$ ).

**3. Мета роботи** полягала у тому, щоби дослідити та проаналізувати залежності між технологічними та трибологічними чинниками і зносостійкістю композитів на основі політетрафторетиленової матриці

та неметалізованих і металізованих вуглецевих волокон, підданих інтенсивній хемо-механо-активаційній обробці.

### I. Експериментальна частина

**1. Об'єктами дослідження були** карбонізовані (УТМ-8) та графітовані (ТГН-2м) вуглецеві волокна, які отримані шляхом просочення вихідних гідратцелюлозних (віскозних) тканин антипіренами  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  з подальшим відпаленням за  $723 \pm 20\text{K}$  в  $\text{CH}_4$  та за  $1123 \pm 50\text{K}$  в  $\text{CH}_4$  (УТМ-8) і  $2673 \pm 50\text{K}$  в  $\text{N}_2$  (ТГН-2м). Отриману карбонізовану та графітовану тканину піддали порізки на шматки від  $4 \times 4$  до  $6 \times 6$  см і за ХМА-технологією [1] подрібненню в дробарці МРП-1 з подовими ножами за 7000 обертів за хвилину (частота обертання  $117\text{c}^{-1}$ ) протягом 5 хв. Карбонізовані волокна мали числовий та масовий (об'ємний) розподіл Вейбулла за довжинами в межах 20-1200 мкм [31].

**2. Технологія одержання полімерних композицій.** За ХМА-технологією [1] в порошок ПТФЕ вводили (табл. 1):

1) 6,95-37,82 об.% карбонізованого за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8 (без покриття металами) [композиції №1-5 (табл. 1) з однокомпонентним наповнювачем (6,95-37,82 об.%)];

2) 23,95 об.% карбонізованого за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8 (без покриття металами) +



Таблиця 1

Вміст інгредієнтів у композиційних матеріалах на основі ПТФЕ та вуглецевих волокон без покриття та з одношаровим чи багатшаровими покриттями металами

№ композиції	Вміст інгредієнтів, об. %				
	наповнювача в цілому	КВ (УТМ-8)	покриття на КВ $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (шар)	покриття на КВ $\text{Ni}^0 + \text{P}$ (шар)	покриття на КВ (1) + (2) шари
1	6,95	6,95	–	–	–
2	13,62	13,62	–	–	–
3	20,03	20,03	–	–	–
4	26,19	26,19	–	–	–
5	37,82	37,82	–	–	–
6	26,21	23,95	1,80 <sup>(1)</sup>	0,46 <sup>(2)</sup>	–
7	9,00	4,78	4,22(1)	–	4,22(1)
8	17,29	9,20	8,09(1)	–	8,09(1)
9	24,91	13,25	11,66(1)	–	11,66(1)
10	31,97	17,00	14,97(1)	–	14,97(1)
11	46,03	27,01	19,02(1)	–	19,02(1)
12	8,05	7,32	–	0,73(1)	0,73(1)
13	16,01	14,61	–	1,40(1)	1,40(1)
14	23,99	21,89	–	2,10(1)	2,10(1)
15	32,03	29,23	–	2,80(1)	2,80(1)
16	40,78	37,19	–	3,59(1)	3,59(1)
17	10,30	7,70	1,82(2)	0,78(1)	2,6(1+2)
18	18,53	15,05	2,20(2)	1,28(1)	3,48(1+2)
19	21,88	16,39	3,86(2)	1,63(1)	5,49(1+2)
20	33,39	25,00	5,90(2)	2,49(1)	8,39(1+2)
21	45,64	34,17	8,07(2)	3,40(1)	11,47(1+2)
22	9,50	7,22	1,52(1)	0,76(2)	2,28(1+2)
23	18,23	15,27	1,94(1)	1,02(2)	2,96(1+2)
24	27,95	23,41	2,96(1)	1,58(2)	4,54(1+2)
25	38,07	31,88	4,04(1)	2,15(2)	6,19(1+2)
26	49,92	34,80	11,52(1)	3,60(2)	15,12(1+2)
27	24,93	13,05	5,93(1)+5,95(2)	–	11,88(1+2)
28	25,64	13,30	6,02(1)	6,32(2) <sup>(3)</sup>	12,34(1+2)
29	33,3 <sup>(4)</sup>	8,0 <sup>(4)</sup>	3,34(1) <sup>(4)</sup>	9,34 <sup>(4),(5)</sup>	3,34(1) <sup>(4)</sup>

(1) графітоване волокно ТГН-2м; (2) графіт колоїдний С-1; (3)  $\text{Pb}^0$ ; (4) мас. %; (5) мідних сполук

1,80% графітованого за 2673 К вуглецевого волокна ТГН-2м (без покриття металами) + 0,46 об.% порошку графіту С-1 [композиція №6 (табл. 1) з трикомпонентним наповнювачем (26,21 об.%)];

3) 4,78-27,01 об.% волокна УТМ-8, покритого одним шаром 4,22-19,02 об.% ( $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ ) [композиції №7-11 (табл. 1) з наповнювачем (9,00-46,03 об.%)];

4) 7,32-37,19 об.% волокна УТМ-8, покритого одним шаром 0,73-3,59 об.% ( $\text{Ni}^0 + \text{P}$ ) [композиції №12-16 (табл. 1) з наповнювачем (8,05-40,78 об.%)];

5) 7,70-34,17 об.% волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 0,78-3,40 об.% (1-й шар) ( $\text{Ni}^0 + \text{P}$ ) +

1,82-8,07 об.% (2-й шар) ( $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ ) [композиції №17-21 (табл. 1) з наповнювачем (10,30-45,64 об.%)];

6) 7,22-34,80 об.% волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 1,52-11,52 об.% (1-й шар) ( $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ ) + 0,76-3,60 об.% (2-й шар) ( $\text{Ni}^0 + \text{P}$ ) [композиції №22-26 (табл. 1) з наповнювачем (9,50-49,92 об.%)];

7) 13,05 об.% волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 5,93 об.% (1-й шар) ( $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ ) + 5,95 об.% (2-й шар) ( $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ ) [композиція №27 (табл. 1) з наповнювачем (24,93 об.%)];

8) 13,30 об.% волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 6,02 об.% (1-й шар) ( $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ ) + 6,32 об.%

(2-й шар) (Pb<sup>0</sup>) [композиція №28 (табл. 1) з наповнювачем (25,64 об.%)];

9) композит «флубон-907» [7] – композиція №29 такого складу (мас. %): MoS<sub>2</sub> (порошок) (13,32); Cu<sup>0</sup> (порошок) (4,67); карбонізоване вуглецеве волокно УТМ-8 (дисперсія) (4,67); УТМ-8, покрите Cu<sup>0</sup>+Cu<sub>2</sub>O (ц) (дисперсія) (6,67); B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,0); Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (0,67); (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,67); Cu(OH)HCO<sub>3</sub> (1,33); пірогенний SiO<sub>2</sub>, модифікований бутиловим спиртом – «бутосил Б-1» (0,33). Композит «флубон-907» містить: 33,33% мас. наповнювача в цілому; 12,67% мідних сполук і мідних волокон; 2,34% антипіренів; 0,33% тиксотропної добавки («бутосил Б-1»).

Час змішування композицій №1-26 у млинку МРП-1 за 7000 об./хв. становив: 4-30 хв. (під час дослідження впливу цього чинника на антифрикційні властивості композитів) та 5 хв. (для решти антифрикційних досліджень та композицій).

Переробку композицій №1-29 у виробі (композит) здійснювали методом компресійного пресування за відомою технологією переробки фторопластів [32, 33].

**3. Трибологічні випробування зразків** композитів проведені на машині тертя ХТІ-75м [1] за схемою контакту [П-2] (сферична кінцівка циліндрів – площина металевого контргіла) в режимі надграничних та граничних навантажень. Зразки були виготовлені у вигляді циліндрів діаметром 10±0,05 мм та висотою 15±0,1 мм. Фасонним різакон на токарному верстаті одна кінцівка зразка була виконана у вигляді напівсфери радіуса 6,35 мм. Три зразка контактували з плоскою поверхнею контргіла із сталі 45 (HB 4,5±0,02ГПа), з вихідною анізотропною шорсткістю Ra<sub>0</sub>=0,24±0,08 мкм.

**Протизносні властивості досліджували** під час тертя без рідинного мащення (у вологому повітрі лабораторії) за двома методами, виявляючи:

**1) за методикою №1** – залежність інтенсивності об'ємного зношування I(S) зразків композиту від нормального навантаження (N<sub>i</sub>) I(S)=f(N<sub>i</sub>) під час ступінчатого навантаження від N<sub>i</sub>=30Н з j-інтервалом ΔN<sub>j</sub>=30Н, до N<sub>i</sub>=300-450 Н,

$$\text{де } I(S) = \frac{\Delta V_i}{\Delta S_j} \left[ \frac{\text{мм}^3}{\text{м}} \right]; \quad (1)$$

ΔV<sub>i</sub> [мм<sup>3</sup>] – зміна об'єму i-го зразка композиту під час зношування (розрахунок середнього зношеного об'єму за трьома зразками);

ΔS<sub>j</sub> [м]=1км – шлях тертя на i-му ступені навантаження; температура поверхні сталі сталевого контргіла T=373±1К; швидкість ковзання v<sub>1</sub>=0,30 м/с та v<sub>2</sub>=0,78 м/с;

**2) за методикою №2** – залежність питомого об'ємного зносу I(N) зразків композиту від шляху тертя (S<sub>j</sub>) I(N)=f(S) від 0 до 50 км з інтервалом ΔS<sub>j</sub>=1-10 км під час сталого навантаження на один зразок N<sub>i</sub>=100 Н,

$$\text{де } I(N) = \frac{\Delta V_i}{N_i} \left[ \frac{\text{мм}^3}{\text{Н}} \right]; \quad (2)$$

ΔS<sub>j</sub> [м]=1-10 км – шлях тертя між вимірюванням об'єму зносу; температура поверхні сталі

T=373±1К; швидкість ковзання v<sub>1</sub>=0,30 м/с та v<sub>2</sub>=0,78 м/с.

За результатами дослідження за методами (1) і (2) розраховували також питому інтенсивність об'ємного зношування (чинник зношування) [34] – енергетична інтенсивність зношування:

$$I = \frac{\Delta V_i}{N_i \Delta S_j} \left[ \frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}} \right]. \quad (3)$$

для певного N<sub>j</sub> (ΔN<sub>j</sub>), S<sub>j</sub> (ΔS<sub>j</sub>).

**4. Введемо у науковий обіг означення показника ефекту післядії** для 2-х методик випробувань:

**1) за 1-ою методикою** під час надграничних ступінчатих (N<sub>i</sub>=var) навантажень від N<sub>i</sub>=30 Н до N<sub>i</sub>=300-450 Н (**навантажувальний ефект післядії**):

$$X(N) = X(p) = \frac{I_2(N_2)}{I_1(N_1)}, \quad (4)$$

де I<sub>1</sub>(N<sub>1</sub>) – питома інтенсивність об'ємного зношування за N<sub>i1</sub> нормального навантаження на один зразок;

I<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) – питома інтенсивність об'ємного зношування за N<sub>i2</sub> нормального навантаження на один зразок;

N<sub>i2</sub> > N<sub>i1</sub>, I<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) > I<sub>1</sub>(N<sub>1</sub>).

Тут підвищені значення ξ(p) свідчать про високий ефект післядії, тобто негативно характеризують протизносні властивості композиту під час зростання навантаження при терті та зношуванні.

**2) за 2-ою методикою** під час граничних та середніх сталих (N<sub>i</sub>=const) навантажень для шляху тертя ΔS<sub>1</sub>=0...10 (20) км (I<sub>1</sub>) та ΔS<sub>2</sub>=10...50 (20...60) км (I<sub>2</sub>) (**часовий ефект післядії**):

$$X(t) = X(S) = \frac{I_2(S_2)}{I_1(S_1)}, \quad (5)$$

де I<sub>1</sub>(S<sub>1</sub>) – питома інтенсивність об'ємного зношування на шляху тертя ΔS<sub>1</sub>=0...10 (20) км;

I<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>) – питома інтенсивність об'ємного зношування на шляху тертя ΔS<sub>2</sub>=10...50 (60) км;

ΔS<sub>1</sub> < ΔS<sub>2</sub>; I<sub>1</sub>(S<sub>1</sub>) > I<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>).

Тут підвищені значення ξ(S) свідчать про високий ефект післядії, тобто негативно характеризують протизносні властивості композиту під час збільшення шляху (часу) тертя та зношування.

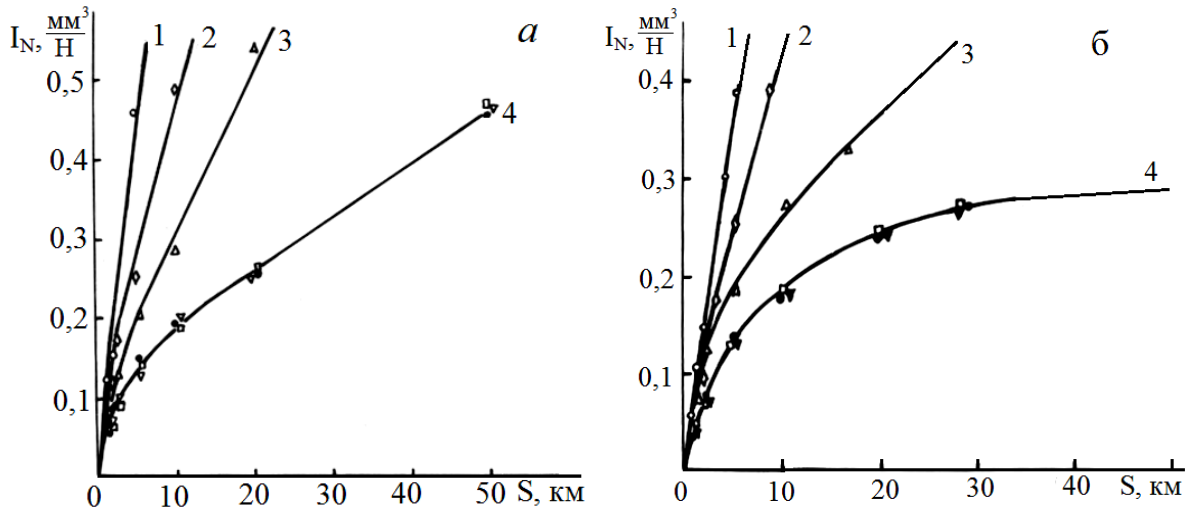
## II. Результати та обговорення

Результати трибологічних випробувань представлені на рис. 1-8 та у табл. 2-6.

### 2.1. Технологічний чинник.

**1. На рис. 1** приведені результати трибологічних випробувань зразків композиції №9 (табл. 1) на основі ПТФЕ, наповненої карбонізованим волокном УТМ-8, покритої Cu<sup>0</sup>+Cu<sub>2</sub>O за цинковою технологією (ц), за 2-им методом випробувань.

На рис. 1 приведені криві залежності питомого об'ємного зносу I(N) зразків композиту від шляху тертя, швидкості ковзання v=0,30 м/с (а) і v=0,78 м/с (б) та часу механічної активації композиції (τ<sub>a</sub>) під час змішування. Як видно з рис. 1, час активації композиції [до переробки її у виріб (композит)] у ме-



**Рис. 1.** Залежність питомого об'ємного зносу  $I(N)$  зразків композиту №9 (ц) від шляху тертя ( $S$ ), швидкості ковзання  $v=0,30$  м/с (а) і  $v=0,78$  м/с (б) та часу механічної активації композиції ( $\tau_a$ ) під час змішування інгредієнтів у млинку МРП-1 (7000 об./хв.): 1 – 4 хв.; 2 – 6 хв.; 3 – 8 хв.; 4 – 12 (□), 15 (▼), 30 (●) хв.

**Таблиця 2**

Вплив часу механічної активації композиції №9 (ц) під час змішування у млинку МРП-1 (7000 об./хв.) на питому інтенсивність об'ємного зношування ( $I$ ) зразків композиту під час тертя по сталі на шляху тертя  $\Delta S_1=0 \dots 10$  км та  $\Delta S_2=10 \dots 50$  км та швидкості ковзання  $v_1=0,30$  м/с та  $v_2=0,78$  м/с за сталого нормального навантаження  $N_1=100$  Н

Час хемо-механічної активації композиції, хв.	$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$					
	$v_1=0,30$ м/с			$v_2=0,78$ м/с		
	I ділянка: $\Delta S_1=0 \dots 10$ км ( $I_1$ )	II ділянка: $\Delta S_2=10 \dots 50$ км ( $I_2$ )	$\xi(S)$	I ділянка: $\Delta S_1=0 \dots 10$ км ( $I_1$ )	II ділянка: $\Delta S_2=10 \dots 50$ км ( $I_2$ )	$\xi(S)$
4	77,5	72,6	0,937	71,6	68,2	0,953
6	48,2	36,5	0,757	44,0	35,0	0,796
8	31,5	20,3	0,644	27,5	9,9	0,360
12	18,6	6,8	0,366	18,2	3,7	0,203
15	19,4	6,6	0,340	18,0	3,6	0,200
30	19,8	6,5	0,328	17,9	3,5	0,196

жах 4-30 хв. суттєво впливає на питомий знос зразків до  $\tau_a=12$  хв., подальше збільшення часу активації від 12 до 30 хв. мало впливає на зносостійкість композиту, що видно із величини навантажувального ефекту післядії  $\xi(N)$ . Як видно з рис. 1, можна виділити дві характерні ділянки на кривих  $I(N)=f(S)$ : I – ділянку нелінійної залежності питомого об'ємного зносу від шляху тертя:  $\Delta S=0 \dots 10$  км (ділянка надграничних та граничних питомих навантажень); II – ділянку лінійної залежності  $I(N)=f(S)$ :  $\Delta S=10 \dots 50$  км (ділянка від граничних питомих навантажень до середніх таких, які композитний матеріал спроможний витримувати з малим зносом).

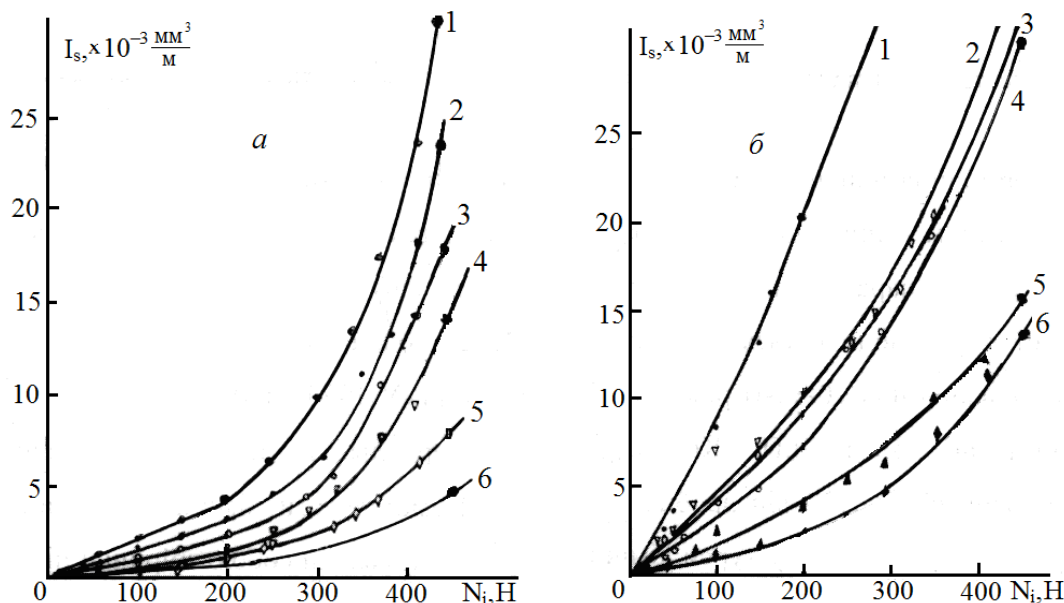
Результати розрахунків питомої об'ємної інтенсивності зношування для цих двох ділянок зведені в табл. 2. Як видно з табл. 2, час механічної активації композиції суттєво впливає на показник зносостійкості зразків композиту: із збільшенням часу активації зменшується інтенсивність питомого об'ємного зношування для обох ділянок зношування, при цьому максимальний ефект досягається за  $\tau_a=12-30$  хв.

активації, при цьому виявляється більший ефект від часу активації за швидкістю ковзання  $v_2=0,78$  м/с, ніж за  $v_1=0,30$  м/с, що видно із залежності  $\xi(N)=f(\tau_a)$ .

Результати, що наведені на рис. 1 та у табл. 2, свідчать про те, що під час тертя та зношування зразків композитів, отриманих із композиції на основі ПТФЕ, наповненого карбонізованими волокнами з покриттям  $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ , та підданих ХМА-технології, по сталевим поверхням з анізотропною шорсткістю, низьке зношування за сталого навантаження забезпечується за двома механізмами різними за своєю природою процесів:

1) переносом активованого ПТФЕ на спряжену поверхню металу та утворення на ній висококристалічної проміжної плівки;

2) вибіркового переносу високодисперсної активної міді з покриття на карбонізованому вуглецевому волокні, її оксидації до  $\text{Cu}_2\text{O}$  та відновлення до  $\text{Cu}^0$ , що відбувається на позитивній зміні показника ефекту післядії.



**Рис. 2.** Залежність інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$  зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8 без [композиція №4] (а) та з [(композиція №9 (ц) мідним покриттям  $Cu^0+Cu_2O$  від нормального навантаження на один зразок ( $N_i$ ) та часу активації композиції ( $\tau_a$ ) під час змішування композиції в МРП-1 (7000 об./хв.): 1 – 4 хв.; 2 – 6 хв.; 3 – 8 хв.; 4 – 12 хв.; 5 – 15 хв.; 6 – 30 хв. Швидкість ковзання під час фрикційних випробувань:  $v=0,30$  м/с.

**Таблиця 3**

Результати дослідження впливу часу активації композицій №4 та №9 (ц) в МРП-1 (7000 об./хв.) на питому інтенсивність об'ємного зношування ( $I$ ) зразків композиту під час тертя та зношування по сталі під час ступінчатого навантаження від  $N_{i1}=30$  Н до  $N_{i2}=450$  Н (надграничні навантаження) та швидкості ковзання  $v_1=0,30$  м/с при нормальному навантаженні  $N_i=200$  Н та  $N_i=450$  Н

Час хемо-механічної активації композиції, хв.	$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$					
	композиція №4			композиція №9 (ц)		
	$N_{i1}=200$ Н ( $I_1$ )	$N_{i2}=450$ Н ( $I_2$ )	$\xi(N)$	$N_{i1}=200$ Н ( $I_1$ )	$N_{i2}=450$ Н ( $I_2$ )	$\xi(N)$
4	21,9	67,8	3,096	101,8	181,8	1,786
6	15,8	52,2	3,304	56,4	80,8	1,433
8	12,3	39,8	3,236	47,3	71,9	1,520
12	8,8	30,4	3,455	35,5	67,9	1,913
15	5,3	17,2	3,245	19,1	36,4	1,906
30	3,5	10,9	3,114	12,7	30,7	2,417

Як видно з табл. 2, для швидкості ковзання  $v_1=0,30$  м/с величина ефекту післядії швидко спадає від 0,937 до 0,366 до часу активації композиції №9  $\tau_a=12$  хв. і далі повільно теж спадає до  $\tau_a=30$  хв. від 0,366 до 0,328 за рахунок швидкого зменшення питомої інтенсивності об'ємного зношування ( $I_2$ ) на II ділянці шляху тертя  $\Delta S_2=10...50$  км та повільного зменшення  $I_1$  на I ділянці  $\Delta S_1=0...10$  км. Для швидкості ковзання  $v_2=0,78$  м/с спостерігається аналогічна закономірність: показник ефекту післядії швидко спадає від 0,953 до 0,203 під час зміни часу активації композиції від  $\tau_a=4$  хв. до  $\tau_a=12$  хв. і далі повільно спадає від 0,203 до 0,196 під час зміни  $\tau_a$  від 12 до 30 хв. з таким же, як і при  $v_1=0,30$  м/с, механізмом формування його величини.

**2. На рис. 2** приведені результати дослідження залежності інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$

від нормального навантаження на один зразок ( $N_i$ ) композитів без [композиція №4 (табл. 1)] (а) та з [композиція №9 (табл. 1)] (б) мідним покриттям ( $Cu^0+Cu_2O$ ) за цинковою технологією (ц) та часу механічної активації композиції від 4 до 30 хв. під час ступінчатого неперервного навантаження на один зразок від  $N_i=30$  Н до  $N_i=450$  Н (шлях тертя на одному навантаженні  $\Delta S_i=1-10$  км).

За даними табл. 1, загальний вміст наповнювача УТМ-8 або УТМ-8 з мідним покриттям  $Cu^0+Cu_2O$  приблизно рівний за об'ємом: 26,19% [композиція №4] та 24,91% [композиція №9]. Під час аналізу та порівняння протизносних властивостей цих двох композитів необхідно врахувати різне об'ємне наповнення їх карбонізованим вуглецевим волокном: 26,19% [композиція № 4] та 13,25% [композиція № 9].

Як видно з рис. 2, для 2-ої методики, як і для 1-ої методики випробувань, на кривих залежностей  $I(S)=f(N_i)$  спостерігається дві ділянки зношування у надкритичних умовах питомих навантажень: I – від  $N_i=30\text{Н}$  до  $N_i=200\text{Н}$  (лінійна залежність); II – від  $N_i=200\text{Н}$  до  $N_i=450\text{Н}$  (нелінійна залежність).

Як видно з рис. 2, час активації композиції впливає на зношування зразків композитів у більшій степені за ступінчастим навантаженням, ніж як під час сталого навантаження, при цьому для композиту з мідним карбонізованим волокном вплив більший, ніж для композиту з вихідним карбонізованим волокном (табл. 3).

За результатами рис. 2 розрахована питома інтенсивність об'ємного зношування для  $N_i=200\text{Н}$  та  $N_i=450\text{Н}$  (табл. 3).

Як видно з результатів табл. 3, питома інтенсивність об'ємного зношування зменшується від  $21,9$  до  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$  (при  $N_i=200\text{Н}$ ) і від  $67,8$  до  $10,9 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$  (при  $N_i=450\text{Н}$ ) для композиції №4, яка наповнена немідним карбонізованим волокном, та від  $101,8$  до  $12,7 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$  (при  $N_i=200\text{Н}$ ) і від  $181,8$  до  $30,7 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$  (при  $N_i=450\text{Н}$ ) для композиції №9, під час зміни часу активації композиції від 4 до 30 хв. Так як під час антифрикційних випробувань зразків композитів, як під час ступінчастого надграничного питомого навантаження  $N_i=\text{var}$  (методика №1), так і під час сталого граничного та помірного питомого навантаження  $N_i=\text{const}$  (методика №2), то з високою ймовірністю проявляється чинник післядії – вплив процесів зношування і-моменту на j-момент часу, і- $N_i$ -навантаження та j- $N_j$ -навантаження.

Як видно з табл. 3, ефект післядії значно впливає на зношування зразків композитів під час ступінчастого змінного навантаження (методика №1) (табл. 3), ніж під час сталого навантаження (методика №2) (табл. 2), і тим сильніше, чим більша величина  $N_i$ . При цьому, композити, що містять міднені карбонізовані волокна, більш чутливі до чинника післядії у режимі ступінчастого навантаження, ніж волокна без покриття: у 4,65-3,63 разів ( $N_i=200\text{Н}$ ) та 2,68-2,82 рази ( $N_i=450\text{Н}$ ) при зміні часу активації композиції від 4 до 30 хв. відповідно (табл. 3), тобто вибірковий механізм переносу міді більше залежить від чинника післядії, ніж механізм переносу ПТФЕ на спряжені поверхні.

Дійсно, показник ефекту післядії  $\xi(N)$  під час збільшення часу активації композиції від 4 до 12 хв. зростає від 3,096 до 3,455, а далі зменшується до 3,114 за  $\tau_a=30\text{хв.}$  для композиції №4, яка наповнена немідним карбонізованим волокном, у той час як  $\xi(N)$  зростає від 1,433 до 2,417 під час зміни  $\tau_a$  від 6 до 30 хв.

## 2.2. Вплив вмісту наповнювача.

1. На рис. 3, 4, 6-8 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$  композитів на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8: без металізації поверхні (рис. 3); з одношаровим покриттям  $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$  за цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями (рис. 4); з одношаровим покриттям  $\text{Ni}^0+\text{P}$  (рис. 6); з двошаровим покриттям  $(\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O})$  (1-й шар) +

$(\text{Ni}^0+\text{P})$  (2-й шар) (рис. 8); з двошаровим покриттям  $(\text{Ni}^0+\text{P})$  (1-й шар) +  $(\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O})$  (2-й шар) (рис. 7), від нормального навантаження на один зразок ( $N_i$ ) та об'ємного вмісту наповнювача в цілому і, відповідно, об'ємного вмісту КВ та металу покриття.

На рис. 4 для порівняння приведені залежності  $I(S)=f(N_i)$  для композиту, наповненого КВ з  $(\text{Ni}^0+\text{P})$ -покриттям та композиту «флубон-907» [7], що містив мідь у різній формі (композиція №29).

За результатами рис. 3 розраховували питому інтенсивність об'ємного зношування ( $I$ ) для нормального навантаження на один зразок  $N_i=200\text{Н}$  та  $N_i=450\text{Н}$  від вмісту неметалізованого карбонізованого волокна УТМ-8 (композиції № 3-6 табл. 4).

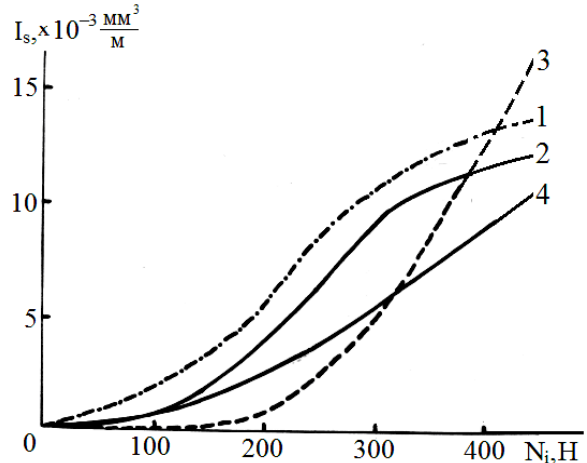


Рис. 3. Залежність інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$  зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8 (без металопокриття) від нормального навантаження на один зразок ( $N_i$ ) для композицій: 1 – №3; 2 – №4; 3 – №6; 4 – №5. Швидкість ковзання  $v_1=0,30\text{ м/с}$ .

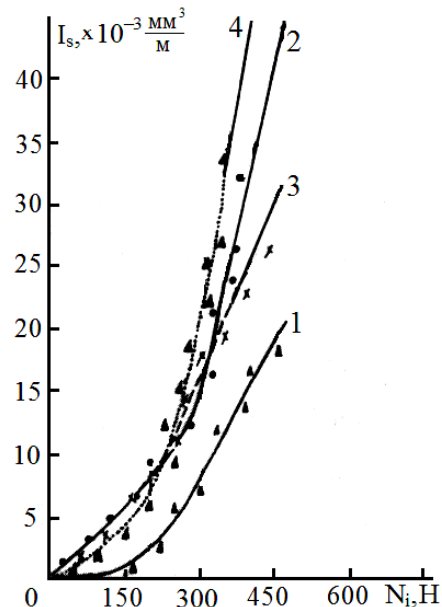


Рис. 4. Залежність інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$  зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8 [з металопокриттям  $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$  (1), (2), (4) та  $\text{Ni}^0+\text{P}$  (3)] від нормального навантаження на один зразок ( $N_i$ ) для композицій: 1 – №29; 2 – №10 (ц); 3 – №15; 4 – №10 (мф). Швидкість ковзання  $v_1=0,30\text{ м/с}$ .

Залежність питомої інтенсивності об'ємного зношування під час ступінчатого навантаження від 30 до 450 Н (надграничні навантаження) від вмісту інгредієнтів та металізації КВ у композиті за методом випробування №1

№ композиту	Вміст інгредієнтів, об.%				I, $\times 10^{-6}$ мм <sup>3</sup> /(Н·м)		$\xi(N)$
	наповнювача в цілому	КВ (УТМ-8)	покриття на КВ		N <sub>i</sub> =200 Н (I <sub>1</sub> )	N <sub>i</sub> =450 Н (I <sub>2</sub> )	
			Cu <sup>0</sup> +Cu <sub>2</sub> O	Ni <sup>0</sup> +P			
3	20,03	20,03	–	–	29,0	32,1	1,107
4	26,19	26,19	–	–	21,2	28,3	1,335
5	37,82	37,82	–	–	12,7	23,9	1,882
6	26,21	23,95	1,8 <sup>1</sup>	0,46 <sup>2</sup>	3,3	36,5	11,061
10	31,97	17,00	14,97	–	41,1	100,2	2,438
10	32,85	17,65	15,20	–	34,5	140,2	4,064
15	32,03	29,23	–	2,80	42,4	64,8	1,528
29	33,33 <sup>3</sup>	8,0 <sup>3</sup>	3,34 <sup>3</sup>	9,34 <sup>3,4</sup>	13,3	44,8	3,368

<sup>1</sup>графітоване за 2673 К вуглецеве волокно ТГН-2м; <sup>2</sup>графіт колоїдний С-1; <sup>3</sup>мас. %; <sup>4</sup>мідних сполук.

**2. Як видно з табл. 4, збільшення вмісту карбонізованого волокна від 20,03 до 37,82 об.% зменшує інтенсивність зношування від 29,0 до  $12,7 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м) N<sub>i</sub>=200 Н та від 32,1 до  $23,9 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м) N<sub>i</sub>=450 Н. Введення у ПТФЕ комплексного наповнювача (композиція №6), який містить 23,95 об.% карбонізованого волокна УТМ-8 + 1,8 об.% графітованого волокна ТГН-2м + 0,46 об.% колоїдного графіту приводить до зниження інтенсивності зношування зразків композиту до  $3,3 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м) (при N<sub>i</sub>=200 Н), але за високих надграничних навантажень цей ефект не проявляється (порівнюючи композиції № 3-5 з № 6), при цьому показник ефекту післядії  $\xi(N)$  для композицій №3-5 знаходиться в межах 1,107-1,882 (високий позитивний результат), то для композиції №6 досягає значення 11,061 (дуже низький результат), тобто для композитів з однокомпонентним неметалізованим наповнювачем попередні і-ті процеси та механізми тертя та зношування мало впливають на наступні j-ті процеси та механізми тертя та зношування, то для композиту з багатокомпонентним наповнювачем цей вплив у 5,88-9,99 разів більший.**

**3. Порівняння цинкової (ц) та модифікованої формальдегідної (мф) технологій міднення карбонізованого волокна УТМ-8 привели до висновків, що у режимі питомих надвисоких навантажень зразки композиції №10, які містять міднені волокна, технологія (мф) переважає технологію (ц) при N<sub>i</sub>=200Н, а при N<sub>i</sub>=450 Н – ефект має зворотній характер, тобто для таких композитів чинник післядії залежить від навантаження, а введення у композит волокон, покритих Ni<sup>0</sup>+P, зайвий раз підтверджує ці висновки. Введення у композицію №29 [7] комплексного наповнювача, який містить сполуки міді у різній формі (порошок Cu<sup>0</sup>, покриття КВ Cu<sup>0</sup>+Cu<sub>2</sub>O, Cu(OH)HCO<sub>3</sub>) та низку бор- та фосфорвмісних антипренів і тиксотропну добавку – бутосил, знижує інтенсивність зношування зразків композиту в 2,59-3,19 раз при**

N<sub>i</sub>=200 Н та у 1,45-3,13 рази при N<sub>i</sub>=450 Н порівняно з композитами з одношаровими покриттями Cu<sup>0</sup>+Cu<sub>2</sub>O (№10) і Ni<sup>0</sup>+P (№15).

**4. Порівняння протизносних властивостей композитів за  $\xi(N)$ , наповнених неметалізованими та металізованими (табл. 4) волокнами, показує на перевагу неметалізованих волокон у режимі надграничних навантажень [ $\xi(N)=1,107-1,882$  (значний позитивний результат) для неметалізованих волокон та  $\xi(N)=1,528-2,438$  (менший позитивний результат) для металізованих волокон] (табл. 4), але за табл. 3 спостерігається зворотня закономірність: навантажувальний ефект післядії в межах 450/200 Н для композиту з неметалізованими волокнами становить 3,096-3,455 (композиція №4), а з металізованими волокнами – 1,433-2,417, тобто все залежить суттєво від технології активації композиції та навантаження. Так, у режимі граничних та середніх навантажень (N<sub>i</sub>=100 Н) спостерігається низька інтенсивність зношування: I(S<sub>1</sub>)=(12,3-19,9)·10<sup>-6</sup> мм<sup>3</sup>/(Н·м) на шляху тертя S<sub>1</sub>=0-20 км та I(S<sub>2</sub>)=(0,8-9,5)·10<sup>-6</sup> мм<sup>3</sup>/(Н·м) на шляху тертя S<sub>2</sub>=20-60 км (композиції №7-11) під час зміни вмісту КВ від 4,78 до 27,01 об.% і покриття Cu<sup>0</sup>+Cu<sub>2</sub>O на ньому – від 4,22 до 19,02 об.%, а  $\xi(S)$  при цьому досягає величин 0,065-0,477 (високий позитивний результат) (рис. 5, табл. 5), при цьому, для міднених волокон існує оптимальна концентрація за вмістом карбонізованого волокна та (Cu<sup>0</sup>+Cu<sub>2</sub>O)-покриття (об.%) на ньому:**

- наповнювача в цілому – 24,91;
- карбонізованого волокна – 13,25;
- покриття Cu<sup>0</sup>+Cu<sub>2</sub>O на волокні – 11,66.

**5. У граничних умовах сталого навантаження (N<sub>i</sub>=100 Н=const) ефект від чинника післядії  $\xi(S)$  зростає у залежності від вмісту в композиті волокна та (Cu<sup>0</sup>+Cu<sub>2</sub>O)-покриття: від 0,477 до 0,065 (високий позитивний результат) під час зміни вмісту наповнювача – від 9,0 до 24,91 об.%; вуглецевого волокна**

Таблиця 5

Вплив вмісту мідненого карбонізованого волокна УТМ-8 на питому інтенсивність об'ємного зношування зразків композиту на основі ПТФЕ за методом випробування № 2 ( $N_i=100$  Н)

№ композиту	Вміст інгредієнтів, об.%			$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$		$\xi(S)$
	наповнювача в цілому	КВ (УТМ-8)	покриття на КВ $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$	$S_1=0\dots 20$ км ( $I_1$ )	$S_2=20\dots 60$ км ( $I_2$ )	
7	9,00	4,78	4,22	19,9	9,5	0,477
8	17,29	9,20	8,09	15,8	3,0	0,190
9	24,91	13,25	11,66	12,3	0,8	0,065
10	31,97	17,00	14,97	13,9	3,2	0,230
11	46,03	27,01	19,02	15,9	5,1	0,321

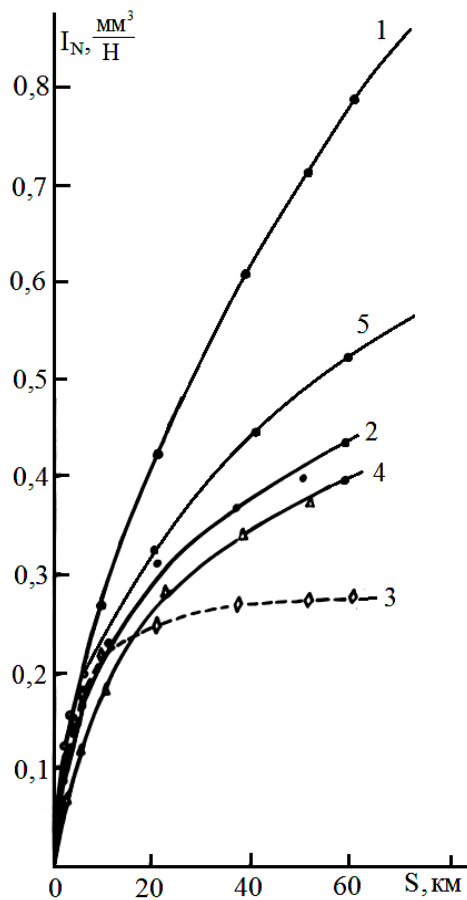


Рис. 5. Залежність питомого об'ємного зносу  $I(N)$  зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8, покритого одним шаром  $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$  (ц), від шляху тертя ( $S$ ) для композицій: 1 – №7; 2 – №8; 3 – №9; 4 – №10; 5 – №11. Швидкість ковзання  $v_1=0,30$  м/с,  $N_i=100$  Н.

– від 4,78 до 13,25 об.%, та мідного покриття – від 4,22 до 11,66 об.%, потім спадає до 0,321 при збільшенні вмісту наповнювача до 46,03 об.%; вуглецевого волокна – до 27,01 об.%; мідного покриття на КВ – до 19,02 об.%, (табл. 5). Мінімальна питома інтенсивність об'ємного зношування  $I_1(S_1)=12,3 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$  для шляху тертя  $S_1=0-20$  км та  $I_2(S_2)=0,8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$  для  $S_2=20-60$  км та максимальний

позитивний ефект післядії  $\xi(S)=0,065$  (високий позитивний результат) настає для оптимального вмісту інгредієнтів, що доводить для цих композитів малий вплив і-попередніх процесів та механізмів тертя та зношування на  $j$ -наступні під час сталих граничних та середніх навантажень у часі (на шляху тертя та зношування).

6. На рис. 6 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$  зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого одним шаром ( $\text{Ni}^0+\text{P}$ ) від нормального навантаження на один зразок під час ступінчатого навантаження у режимі питомих надграничних навантажень (1-ша методика).

Як видно з рис. 6, криві  $I(S)=f(N_i)$  за зносостійкістю зразків композитів можна розташувати у такі мажорантні ряди за композиціями:

$$(\text{№}16) < (\text{№}12) < (\text{№}15) < (\text{№}13) < (\text{№}14) \\ \text{для } N_i=150 \text{ та } 250 \text{ Н;}$$

$$(\text{№}12) < (\text{№}16) < (\text{№}15) < (\text{№}13) < (\text{№}14) \\ \text{для } N_i=350,$$

тобто під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 8,05 до 40,78 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 7,32 до 37,19 об.%, та вмісту покриття ( $\text{Ni}^0+\text{P}$ ) від 0,73 до 3,59 об.%, питома інтенсивність об'ємного зношування зразків композитів у режимі питомих надграничних навантажень змінюється від 40,5 до 80,0 ( $N_i=150$  Н), від 92,4 до 110,4 ( $N_i=250$  Н) та від 180,0 до 152,6 ( $N_i=350$  Н)  $\times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$  (табл. 6), проходячи через мінімум 18,0 ( $N_i=150$  Н), 36,0 ( $N_i=250$  Н) та 67,8 ( $N_i=350$  Н)  $\times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$  (табл. 6), що відповідає композиції №14: сумарного вмісту наповнювача 23,99 об.%, вмісту карбонізованого волокна 21,85 об.%, та покритті ( $\text{Ni}^0+\text{P}$ ) на ньому 2,1 об.%, (табл. 1).

За рис. 6 розраховано питому інтенсивність об'ємного зношування за  $N_i=150$  Н ( $I_1$ ), 250 Н ( $I_2$ ), 350 Н ( $I_3$ ) та показники ефекту післядії  $\xi(N)$  за співвідношеннями:

$$\xi'(N) = \frac{I_2}{I_1}; \quad \xi''(N) = \frac{I_3}{I_2}; \quad \xi'''(N) = \frac{I_3}{I_1} \quad (6)$$

для  $N_i = 150, 250, 350$  Н відповідно. Ці результати занесені в табл. 6.

Таблиця 6

Антифрикційні властивості ( $v=0,30$  м/с) композитів на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого одним або двома шарами металевих матеріалів

№ композиції	$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$			$\xi(N)$		
	150 Н ( $I_1$ )	250 Н ( $I_2$ )	350 Н ( $I_3$ )	$\xi'(N)=I_2/I_1$	$\xi''(N)=I_3/I_2$	$\xi'''(N)=I_3/I_1$
12	40,5	92,4	180,0	2,28	1,95	4,44
13	30,0	48,0	68,6	1,60	1,43	2,29
14	18,0	36,0	67,8	2,00	1,88	3,77
15	32,0	52,8	89,1	1,65	1,69	2,78
16	80,0	110,4	152,6	1,38	1,38	1,91
17	31,3	58,6	109,4	1,87	1,87	3,50
18	23,4	43,8	77,0	1,87	1,76	3,29
19	11,7	27,3	42,4	2,33	1,55	3,62
20	16,9	33,6	51,3	1,99	1,53	3,04
21	57,3	97,7	146,2	1,71	1,50	2,55
22	219,4	280,3	315,0	1,28	1,12	1,44
23	192,3	247,8	280,0	1,29	1,13	1,46
24	131,1	155,6	170,4	1,19	1,10	1,30
25	139,6	161,5	176,3	1,16	1,09	1,26
26	159,5	209,0	233,0	1,31	1,11	1,46
27	24,8	50,0	94,8	2,02	1,90	3,82
28	30,5	62,0	116,5	2,03	1,88	3,82

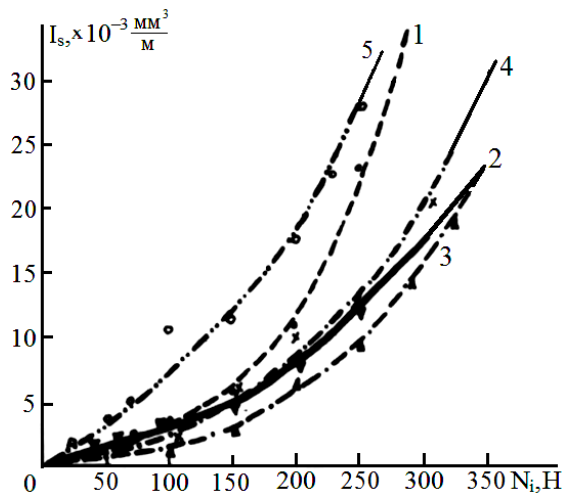


Рис. 6. Залежність інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$  зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8, покритого одним шаром  $Ni^0+P$ , від нормального навантаження на один зразок ( $N_i$ ) для композицій: 1 – №12; 2 – №13; 3 – №14; 4 – №15; 5 – №16. Швидкість ковзання  $v_1=0,30$  м/с.

Як видно з табл. 6,  $\xi'(N)$  змінюється в межах 1,38...2,28 (для оптимального складу за зносостійкістю  $\xi'(N)=2,00$ ),  $\xi''(N)$  – 1,38...1,95 (для оптимуму – 1,88) та  $\xi'''(N)$  – 1,91...4,44 (для оптимуму – 3,77),

тобто спостерігається загальна тенденція  $\xi'(N)$ ,  $\xi''(N)$  і  $\xi'''(N)$  – зменшуватися під час збільшення вмісту наповнювача в цілому, КВ УТМ-8 та вмісту покриття ( $Ni^0+P$ ) на поверхні КВ.

Для відносно близьких навантажень (250 і 150 Н; 350 і 250 Н) показники ефектів післядії мають менші величини (більш високий позитивний результат), ніж для віддалених навантажень (350 і 150 Н) (більш низький позитивний результат). Ця різниця складає ~1,5-2 рази.

**2.3. Двошарові металеві покриття на вуглецевих волокнах.**

1. На рис. 7 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$  зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 1-й шар ( $Ni^0+P$ ); 2-й шар ( $Cu^0+Cu_2O$ ), від нормального навантаження на один зразок під час ступінчатого навантаження у режимі надграничних питомих навантажень (1-ша методика).

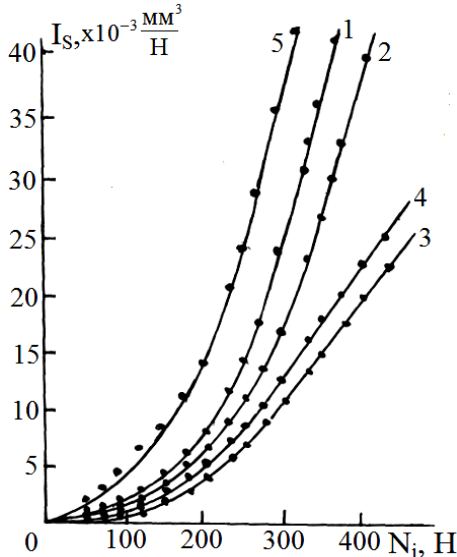
Як видно з рис. 7, криві  $I(S)=f(N_i)$  за зносостійкістю зразків композитів можна розташувати у такий мажорантний ряд за композиціями:

$$(№21) < (№17) < (№18) < (№20) < (№19),$$

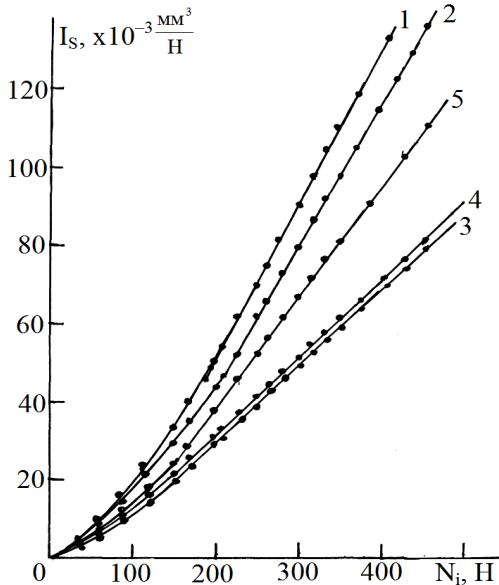
тобто під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 10,30 до 45,64 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 7,70 до 34,17 об.%, вмісту ( $Ni^0+P$ ) у 1-му шарі покриття від 0,78 до 3,40 об.% та ( $Cu^0+Cu_2O$ ) у



2-му шарі покриття від 1,82 до 8,07 об.%, питома інтенсивність об'ємного зношування зразків композитів №17-21 у режимі надграничних питомих навантажень змінюється від 31,3 до 57,3 ( $N_i=150$  Н), від 58,6 до 97,7 ( $N_i=250$  Н) та від 109,4 до 146,2 ( $N_i=350$  Н)  $\times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м), проходячи через мінімум 11,7 ( $N_i=150$  Н), 27,3 ( $N_i=250$  Н) та 42,4 ( $N_i=350$  Н)  $\times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м) (табл. 6), що відповідає композиції №19: сумарного вмісту наповнювача 21,88 об.%, вмісту карбонізованого волокна 16,39 об.%, та 1,63 об.% покриття ( $Ni^0+P$ ) (1-ий шар) і 3,86 об.% покриття ( $Cu^0+Cu_2O$ ) (2-ий шар) на ньому (табл. 1).



**Рис. 7.** Залежність інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$  зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами:  $Ni^0+P$  (1-й шар) +  $Cu^0+Cu_2O$  (2-й шар), від нормального навантаження на один зразок ( $N_i$ ) для композицій: 1 – №17; 2 – №18; 3 – №19; 4 – №20; 5 – №21. Швидкість ковзання  $v_1=0,30$  м/с.



**Рис. 8.** Залежність інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$  зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами:  $Cu^0+Cu_2O$  (1-й шар) +  $Ni^0+P$  (2-й шар), від нормального навантаження на один зразок ( $N_i$ ) для композицій: 1 – №22; 2 – №23; 3 – №24; 4 – №25; 5 – №26. Швидкість ковзання  $v_1=0,30$  м/с.

За рис. 7 розраховано питому інтенсивність об'ємного зношування за  $N_i=150$  Н ( $I_1$ ), 250 Н ( $I_2$ ), 350 Н ( $I_3$ ) та показники навантажувального ефекту післядії  $\xi(N)$  за співвідношеннями  $\xi'(N)$ ,  $\xi''(N)$  і  $\xi'''(N)$  (6) та занесені ці результати в табл. 6.

Як видно з табл. 6,  $\xi'(N)$  змінюється в межах 1,71...2,33 [для оптимального складу за зносостійкістю  $\xi'(N)=2,33$  (max)],  $\xi''(N)$  – 1,50...1,87 [для оптимуму – 1,55] та  $\xi'''(N)$  – 2,55...3,62 [для оптимуму – 3,62 (max)] для навантаження 150, 250, 350 Н відповідно.

Для відносно близьких навантажень (250 і 150 Н; 350 і 250 Н) показники ефектів післядії мають менші величини, ніж для віддалених навантажень (350 і 150 Н). Ця різниця складає ~1,7-2 рази.

**2. На рис. 8 приведені криві залежностей** інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$  зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 1-й шар ( $Cu^0+Cu_2O$ ); 2-й шар ( $Ni^0+P$ ), від нормального навантаження на один зразок під час ступінчатого навантаження у режимі питомих надграничних навантажень (1-ша методика).

Як видно з рис. 8, криві  $I(S)=f(N_i)$  за зносостійкістю зразків композитів можна розташувати у такий мажорантний ряд за композиціями:

$$(№22) < (№23) < (№26) < (№25) < (№24),$$

тобто під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 9,50 до 49,92 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 7,22 до 34,80 об.%, вмісту ( $Cu^0+Cu_2O$ ) у 1-му шарі покриття від 1,52 до 11,52 об.% та ( $Ni^0+P$ ) у 2-му шарі покриття від 0,76 до 3,60 об.%, питома інтенсивність об'ємного зношування зразків композитів №22-26 у режимі надграничних питомих навантажень змінюється від 219,4 до 159,5 ( $N_i=150$  Н), від 280,3 до 209,0 ( $N_i=250$  Н) та від 315,0 до 233,0 ( $N_i=350$  Н)  $\times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м), проходячи через мінімум 131,1 ( $N_i=150$  Н), 155,6 ( $N_i=250$  Н) та 170,4 ( $N_i=350$  Н)  $\times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м) (табл. 6), що відповідає композиції №24: сумарного вмісту наповнювача 27,95 об.%, вмісту карбонізованого волокна 23,41 об.%, та 2,96 об.% покриття ( $Cu^0+Cu_2O$ ) (1-ий шар) і 1,58 об.% покриття ( $Ni^0+P$ ) (2-ий шар) на ньому (табл. 1).

За рис. 8 розраховано питому інтенсивність об'ємного зношування за  $N_i=150$  Н ( $I_1$ ), 250 Н ( $I_2$ ), 350 Н ( $I_3$ ) та показники навантажувального ефекту післядії  $\xi(N)$  за співвідношеннями  $\xi'(N)$ ,  $\xi''(N)$  і  $\xi'''(N)$  (6) та занесено ці результати в табл. 6.

Як видно з табл. 6,  $\xi'(N)$  змінюється в межах 1,16...1,31 (для оптимального складу за зносостійкістю  $\xi'(N)=1,19$ ),  $\xi''(N)$  – 1,09...1,13 (для оптимуму – 1,10) та  $\xi'''(N)$  – 1,26...1,46 (для оптимуму – 1,30).

Для відносно близьких навантажень (250 і 150 Н; 350 і 250 Н) показники ефектів післядії мають менші величини, ніж для віддалених навантажень (350 і 150 Н). Ця різниця складає 1,1-1,2 рази.

Порівнюючи антифрикційні властивості композицій №17-21 з КВ, покритих ( $Ni^0+P$ ) 1-м шаром та ( $Cu^0+Cu_2O$ ) 2-м шаром, з композиціями №22-26 з КВ, покритих ( $Cu^0+Cu_2O$ ) 1-м шаром та ( $Ni^0+P$ ) 2-м ша-

ром, знаходимо, що порядок розташування металевих шарів на поверхні карбонізованих волокон суттєво впливає на зносостійкість композитів: при переході від композицій №17-21 до композицій №22-26 цей показник зменшується у 11,14 (мін значення показника) – 3,84 (макс значення показника) раз ( $N_i=150$  Н), у 5,69 (мін) – 2,86 (макс) раз ( $N_i=250$  Н) та у 4,02 (мін) – 2,16 (макс) раз ( $N_i=350$  Н). Це підтверджує зміцнюючу роль нікола для мідного покриття під час тертя та зношування. При цьому вплив ефекту післядії на процеси та механізми тертя та зношування для цих двох типів композитів суттєво різний: для композицій №17-21 показник ефекту післядії  $\xi'(N)$  знаходиться в межах 1,71...2,33 ( $N_i=150$  Н), а для композицій №22-26 – 1,16...1,31 ( $N_i=150$  Н); для  $\xi''(N)$  – в межах 1,50...1,87 ( $N_i=250$  Н) для композицій №17-21, а для композицій №22-26 – 1,09...1,13 ( $N_i=250$  Н);  $\xi'''(N)$  – у межах 2,55...3,62 ( $N_i=350$  Н) для композицій №17-21, а для композицій №22-26 – 1,26...1,46 ( $N_i=350$  Н). Це підтверджує роль нікола (2-го шару) як екрана мідного (1-го шару) покриття на поверхні КВ, який гальмує зміну процесів і механізмів тертя та зношування, які впливають за механізмом післядії на наступні процеси та механізми.

Порівняння вищенаведених результатів для композиції №19 з двошаровим покриттям на волокні ( $Ni^0+P$ ) (1-й шар) + ( $Cu^0+Cu_2O$ ) (2-й шар) з композицією №27 з двошаровим покриттям на волокні ( $Cu^0+Cu_2O$ ) (1-й шар) + ( $Cu^0+Cu_2O$ ) (2-й шар) та композиції №28 з двошаровим покриттям на волокні ( $Cu^0+Cu_2O$ ) (1-й шар) +  $Pb^0$  (2-й шар) з приблизно однаковим вмістом наповнювачів, зокрема й однаковим вмістом карбонізованого волокна, показало на перевагу першої композиції №19, зносостійкість якої більше, ніж у 2 рази за зносостійкість композиції №27 та №28 для всіх досліджених навантажень (табл. 6), при цьому показник ефекту післядії  $\xi''(N)$  та  $\xi'''(N)$  має позитивну високу величину:  $\xi''(N)=1,55$  проти 1,88-1,90 та  $\xi'''(N)=3,62$  проти 3,82 для матеріалів порівняння (табл. 6).

Зміцнююча роль першого шару ( $Ni^0+P$ ) у двошаровому покритті КВ підтверджує результати дослідження протизносних властивостей композиту з одношаровим покриттям ( $Ni^0+P$ ) на поверхні КВ (табл. 6).

## Висновки

**1. Досліджені протизносні властивості** полімерних композитів на основі ПТФЕ з неметалізованими та металізованими карбонізованими волокнами в умовах тертя та зношування під час надграничних і граничних питомих навантажень за 2-ма методами, виявляючи:

**1) залежність інтенсивності об'ємного зношування  $I(S)$**  зразків композиту від нормального навантаження  $N_i=30$  Н під час ступінчатого навантаження з  $j$ -інтервалом  $\Delta N_j=30$  Н та шляхом тертя  $\Delta S_j=1$  км на кожний ступінь навантаження ( $N_i=var$ ) до  $N_i=300$ -450 Н, за температури поверхні сталюого контртіла

$T=373\pm 1$  К і швидкості ковзання  $v_1=0,30$  м/с та  $v_2=0,78$  м/с;

**2) залежність питомого об'ємного зносу  $I(N)$**  зразків композиту від шляху тертя під час сталого навантаження на один зразок  $N_i=100$  Н= $const$ , за температури поверхні сталюого контртіла  $T=373\pm 1$  К і швидкості ковзання  $v_1=0,30$  м/с та  $v_2=0,78$  м/с.

За результатами дослідження за методами (1) і (2) розраховували також питому інтенсивність об'ємного зношування.

**2. У науковий обіг вперше введено** означення показників навантажувального та часового ефектів післядії, які дають кількісну оцінку впливу процесів та механізмів тертя та зношування  $i$ -етапу на  $j$ -етап при певних співвідношеннях питомих інтенсивностей об'ємного зношування, визначених у процесі експерименту для двох нормальних навантажень на зразок під час  $N_i=var$  та (або) для двох шляхів (часу) тертя та зношування під час  $N_i=const$ .

**3. Показано, що час активації композиції** впливає на зношування композитів у більшій степені за ступінчатим навантаженням, ніж як під час сталого навантаження, при цьому для композиту з мідним карбонізованим волокном вплив більший, ніж для композиту з вихідним неметалізованим карбонізованим волокном.

**4. Встановлено, що під час протизносних випробувань зразків композитів як під час ступінчатого надграничного питомого навантаження  $N_i=var$ , так і під час сталого граничного та помірного питомого навантаження ( $N_i=const$ ) з високою ймовірністю проявляється часовий ефект післядії – вплив процесів зношування  $i$ -моменту на  $j$ -момент часу, при цьому часовий ефект післядії значно впливає на зношування зразків композитів під час ступінчатого змінного навантаження, ніж під час сталого навантаження, і тим сильніше, чим більше навантаження, при цьому, композити, що містять міднені карбонізовані волокна, більш чутливі до часового ефекту післядії у режимі ступінчатого навантаження, ніж волокна без покриття при зміні часу активації композиції від 4 до 30 хв., тобто вибірковий механізм переносу міді більше залежить від часового ефекту післядії, ніж механізм переносу ПТФЕ на спряжені поверхні.**

**5. Порівняння цинкової та модифікованої формальдегідної технології міднення карбонізованого волокна** показало, що у режимі надвисоких змінних навантажень зразки композитів, які містять міднені ( $Cu^0+Cu_2O$ ) волокна, отриманих за модифікованою формальдегідною технологією переважає цинкову технологію при  $N_i=200$  Н, а при  $N_i=450$  Н – ефект має зворотній характер, тобто для таких композитів часовий ефект післядії залежить від навантаження, а введення у композит волокон, покритих  $Ni^0+P$ , підтверджує ці висновки.

**6. У граничних умовах сталого навантаження ( $N_i=100$  Н= $const$ ) ефект від чинника післядії зростає у залежності від вмісту в композиті волокна та ( $Cu^0+Cu_2O$ )-покриття, при цьому максимальний позитивний ефект післядії настає для оптимального вмісту інгредієнтів, що доводить для цих композитів малий вплив  $i$ -попередніх процесів та механізмів**

тертя та зношування на  $j$ -наступні на шляху (часу) випробувань.

**7. Під час порівняння протизносних властивостей у режимі надграничних навантажень ( $N_i = \text{var}$ ) композитів (1) на основі ПТФЕ з карбонізованими волокнами, покритих першим шаром складу ( $Ni^0+P$ ) та другим шаром складу ( $Cu^0+Cu_2O$ ) з композитами (2) на основі ПТФЕ з карбонізованими волокнами, покритих першим шаром складу ( $Cu^0+Cu_2O$ ) та другим шаром складу ( $Ni^0+P$ ), знайдено, що порядок розташування металічних шарів на поверхні карбонізованих волокон суттєво впливає на зносостійкість композитів: зносостійкість суттєво зменшується під час переходу від першого (1) до другого (2) композиту у 2,16...11,14 рази, що підтверджує зміцнюючу роль нікола для мідного покриття під час тертя та зношування. При цьому вплив ефекту післядії на процеси та механізми тертя та зношування для цих двох типів композитів суттєво різний: для першого**

(1) композиту показник ефекту післядії дорівнює 1,50-3,62, а для другого (2) композиту – 1,09-1,46, що засвідчує роль нікола (2-го шару) як екрана мідного (1-го шару) покриття на поверхні КВ, який гальмує зміну процесів і механізмів тертя та зношування, які впливають за механізмом післядії на наступні процеси та механізми.

**Сіренко Г.О.** – академік АТНУ, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Солтис Л.М.** – член-кореспондент АТНУ, кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Складанюк М.Б.** – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Луцась А.В.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] Г.О. Сіренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ... докт. техн. наук (Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ, 1997).
- [2] А.с. 1604862 (СРСР), МКИ С23С18/38; С23С18/54/ (1990).
- [3] А.с. 1736171 (СРСР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ (1992).
- [4] А.с. 1723084 (СРСР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ (1992).
- [5] А.с. 110292 (СРСР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ (1977).
- [6] А.с. 181484 (СРСР), МКИ F16C33/12/ (1982).
- [7] А.с. 1078907 (СРСР), МКИ С08L27/18; С 08J5/16/ (1984).
- [8] А.с. 194601 (СРСР), МКИ F16C33/12/ (1983).
- [9] А.с. 1239134 (СРСР), МКИ С08J5/16; С08J5/06/ (1986).
- [10] А.с. 1165048 (СРСР), МКИ С08L27/18; С08K3/04/ (1985).
- [11] А.с. 1244933 (СРСР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ (1986).
- [12] А.с. 223896 (СРСР), МКИ С08L77/10/ (1985).
- [13] А.с. 1635523 (СРСР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ (1990).
- [14] А.с. 1584365 (СРСР), МКИ С08L77/10/ (1990).
- [15] П.р. №4539382/05/01619 (1992).
- [16] Пат. 1806147 (СРСР), МКИ С08J9/26; В01D39/16/ (1993).
- [17] А.с. 1590778 (СРСР), МКИ F16J15/20/(1990).
- [18] А.с. 1587300 (СРСР), МКИ F16J15/00; F16J15/22/ (1990).
- [19] А.с. 1545584 (СРСР), МКИ С08L77/02; С08K13/02/ (1990).
- [20] А.с. 1467893 (СРСР), МКИ В32В3/12; D04C5/00; F16C33/12/ (1989).
- [21] А.с. 1460492 (СРСР), МКИ F16J15/00/ (1989).
- [22] А.с. 1400040 (СРСР), МКИ С08J5/16; С08L77/08/ (1988).
- [23] А.с. 1322664 (СРСР), МКИ С08L77/10/ (1987).
- [24] А.с. 558518 (СРСР), МКИ С08L77/06/ (1977).
- [25] А.с. 526252 (СРСР), МКИ С08L77/00; С08D5/16/ (1976).
- [26] Г.О. Сіренко, М.Б. Квич, В.І. Кириченко, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (3), 544 (2006).
- [27] Г.О. Сіренко, М.Б. Квич, В.І. Кириченко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В.Стефаніка. Сер. Хімія, V, 84 (2008).
- [28] В.І. Кириченко, Г.А. Сіренко, Л.М. Кириченко, Вопросы химии и химической технологии, 94, 113 (1991).
- [29] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, М.Б. Складанюк, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаніка. Сер. Хімія, XIV, 50 (2012).
- [30] Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 16 (1) (2015).
- [31] Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук, Композиційні полімерні матеріали, 25 (1), 49 (2003).
- [32] А.В. Горянинова, Г.К. Божков, М.С. Тихонова, Фторопласты в машиностроении (Машиностроение, Москва, 1971).
- [33] Д.Д. Чегодаев, З.К. Наумова, Ц.С. Дунаевская, Фторопласты (Госхимиздат, Ленинград, 1960).
- [34] Д. Мур, Основы и применение трибоники (Машиностроение, Москва, 1968).

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, А.В. Луцась

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk, A.V. Lutsas

## **The Influence of Technological and Tribological Factors on the Aftereffect and Wear Resistance of Polymer Composites**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine  
Tel. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: [orijant@gmail.com](mailto:orijant@gmail.com)*

The anti-wear properties of polymer composites based on polytetrafluoroethylene with not metallized and metallized carbon fibers in conditions of friction and wear in over limit and limit of specific loads have been researched. The definitions of loading and time indicators the aftereffect which give the quantitative assessment of influence processes and mechanism of friction and wear have been introduced first. It is established that in anti-wear tests of composites samples as in stepped over limit specific load ( $N_i = \text{var}$ ) as in constant limit and specific load ( $N_i = \text{const}$ ) with high probability appears time aftereffect.

**Key words:** carbon fibers, polymer composites, anti-wear properties, friction, wear, aftereffect.

Л.О. Шийко<sup>1</sup>, В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>, М. Равські<sup>2</sup>, Ю.О. Кулик<sup>3</sup>

## Гідротермальний синтез 3D наночасток дисульфід молібдену/ вуглець

<sup>1</sup>Прикарпатський Національний Університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка 57, 76018, Івано-Франківськ, Україна, email: [liudmyla.shyiko@pu.if.ua](mailto:liudmyla.shyiko@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Університет Марії Кюрі-Склодовської, пл. Марії Кюрі-Склодовської 3, 20031, Люблін, Польща, email: [michal.rawski@umcs.pl](mailto:michal.rawski@umcs.pl)

<sup>3</sup>Львівський Національний Університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, 79005, Львів, Україна, email: [kulyk2006@ukr.net](mailto:kulyk2006@ukr.net)

В роботі представлено результати присвячені синтезу 3D багат шарових наночасток дисульфід молібдену/ вуглець методом гідротермального синтезу з застосуванням в якості міцелотворювача катіонів цетилтриметиламонію. Елементний склад, структурні та морфологічні властивості отриманих матеріалів досліджено методами X-променевої дифрактометрії, трансмісійної електронної мікроскопії, енергодисперсійної X-променевої спектrometerії та адсорбційної порометрії. Встановлено, що синтезовані наночастинки переважно сферичної форми з середнім розміром 40 – 70 нм, володіють дублетно-ієрархічною структурою, в якій шари 2H-MoS<sub>2</sub> чергуються з шарами вуглецю (атомне співвідношення близько 1:1). Відпал при температурі 500°C в атмосфері аргону призводить до руйнування наносфер, проте не змінює атомне співвідношення Mo:S.

**Ключові слова:** дисульфід молібдену, вуглець, гідротермальний синтез, дублетно-ієрархічна структура.

*Стаття поступила до редакції 15.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

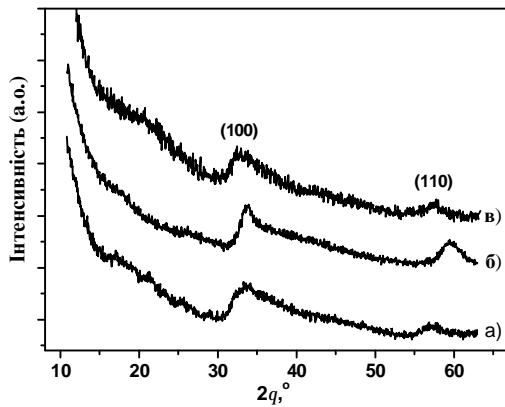
Завдяки особливостям кристалічної та електронної структур шаруваті халькогеніди металів MX<sub>2</sub> (M = W, Mo ; X = S, Se) володіють поєднанням фізичних властивостей, які не можуть бути еквівалентно відтворені при застосуванні інших матеріалів. Область застосування таких матеріалів може бути значно розширена за умови їх отримання у вигляді наноструктурованих систем з заданими морфологічними характеристиками. Зокрема, ведуться роботи над створенням твердих радіаційностійких електропровідних антифрикційних матеріалів адаптованих для експлуатації в широкому діапазоні температур, нанокристалічних добавок до промислових олив для поліпшення їх триботехнічних характеристик; водневих сенсорів; високоанізотропних напівпровідникових наноматеріалів для перетворювачів енергії (хімічних джерел струму, фотоелектрохімічних перетворювачів сонячної енергії, сонячних батарей); каталізаторів; фотокаталізаторів в області водневої енергетики, теплоізоляційних наноматеріалів з наднизькими значеннями теплопровідності, магнітних наноматеріалів. В даний час значна увага приділяється вивченню можливостей отримання

фулереноподібних структур на основі шаруватих халькогенідів металів [1], які очікувано знайдуть своє застосування як тверді лубриканти [2], або компоненти нанокомпозитних структур [3, 4]. Інша перспективна ніша застосування таких систем – електродні матеріали для літій-йонних джерел струму, що працюють на інтеркаляційному принципі [5].

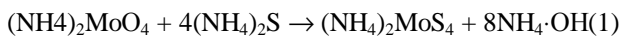
При цьому на передній план виступають питання пов'язані з експериментальною методикою отримання матеріалів з цілеспрямовано модифікованими структурно-морфологічними характеристиками. В даній роботі розглядаються експериментальні аспекти отримання ультрадисперсного наноструктурованого композиту дисульфід молібдену/ вуглець з фулереноподібною морфологією частинок.

### I. Експериментальна частина

Застосовувався стадійний варіант синтезу фулереноподібного MoS<sub>2</sub>. На першій стадії 9,8 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> розчиняли в 68 мл 20 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Після 30 хв при постійному помішуванні в осад випав (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>:



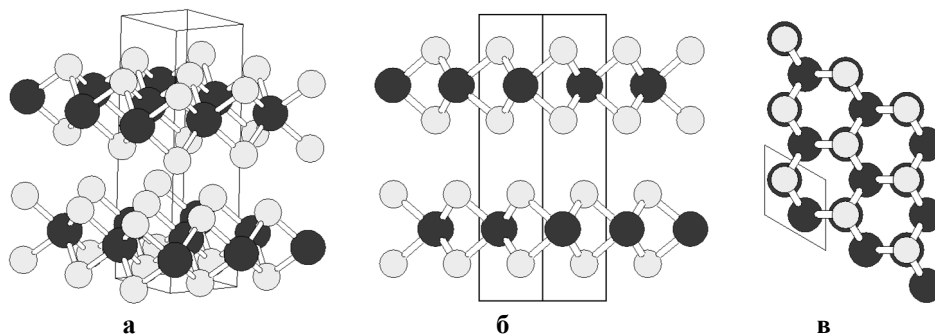
**Рис. 1.** Дифрактограми матеріалів, отриманих термічною обробкою продуктів гідротермального синтезу при 80°C (а), 500°C (б) та 1000°C (в).



Отриманий  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  змішувався з 3, мл гідрозину гідрату  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  та 100 мл дистильованої води. Введенням хлористоводневої кислоти  $\text{HCl}$  рівень рН реакційного середовища був доведений до значення 7,8. Після додавання 3 г цетилтриметиламонію броміду  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$  розчин поміщався в автоклав з тефлоновим покриттям та витримувався при температурі 220°C протягом 24 год. Отриманий в результаті синтезу чорний осад промивався дистильованою водою та етанолом, та після центрифугування висушувався при температурі 80°C. Додатково отриманий таким способом матеріал піддавався відпалу в атмосфері аргону при температурі 500°C та 1000°C впродовж 2 год.

Контроль фазового складу отриманих матеріалів методом аналізу та дослідження інтенсивності розсіювання X-променів на великих та малих кутах проводився з застосуванням дифрактометру ДРОН-3 у випромінюванні  $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ -аноду. Об'ємну функцію розподілу неоднорідностей розраховували в рамках моделі однорідних полідисперсних сфер.

Морфологічні характеристики та хімічний склад



**Рис. 2.** Кристалічна структура 2H-MoS<sub>2</sub> (а), вигляд вздовж напрямків (110) (б) та (001) (в) (додатково виділено елементарну комірку).

отриманих матеріалів досліджувалися за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу FEI Technal G2 з енергодисперсійною приставкою. Величина питомої площі поверхні вимірювалася методом адсорбції аргону при температурі 77,2 K з застосуванням порозиметра Quantachrome NOVA 2200 e.

При плануванні експерименту були використані елементи вже відомих підходів до синтезу наноструктур на основі MoS<sub>2</sub>, викладені зокрема в роботі [6]

## II. Результати та обговорення

Відповідно до результатів рентгенівської дифрактометрії отриманий матеріал перебуває в стані, близькому до рентгеноаморфного. На дифрактограмі вихідного матеріалу, висушеного при температурі 80°C (рис. 1,а) можна виділити дві області росту інтенсивності дифрагованих променів – в діапазонах кутів  $2\theta$  30 - 38° та 56 - 59°, які можна поставити у відповідність рефлексам (100) та (110), характерним для кристалічної структури 2H-MoS<sub>2</sub> (рис. 2,а). Ця структура належить до гексагональної сингонії, просторової групи симетрії P63/mmc, типові значення сталих ґраток  $a = 0,3161$  нм,  $c = 1,2295$  нм [7]. Максимальний за інтенсивністю рефлекс (002) в околі  $2\theta = 14 - 15^\circ$  не ідентифікується. Цей результат узгоджується з даними ряду робіт, зокрема [8], відповідно до яких перехід 2H-MoS<sub>2</sub> в нанодисперсний стан супроводжувався значним спадом інтенсивності рефлексів (002) та (103) з одночасним ростом інтенсивності рефлексів (100) та (110).

Згідно з [9] відсутність рефлексу (002), свідчить про відсутність зв'язків між окремими шарами MoS<sub>2</sub>, і формування графеноподібного матеріалу. Отримані дифрактограми дуже близькі до даних роботи [10] для випадку нанодисперсного MoS<sub>2</sub>, синтезованого гідротермальним методом без присутності в реакційному середовищі поверхнево-активної речовини.

Відпал в інертній атмосфері аргону при температурі 500°C впродовж 2 годин призвів до деякого зниження ширини рефлексів (100) та (110), проте стан матеріалу залишився близьким до рентгеноаморфного (рис. 1,б). Особливістю цієї дифрактограми можна вважати зміщення рефлексу, що відповідає сімейству площин (110) на 2,2°, при умові, що положення рефлексу (100) не змінилося в межах похибки. Положення рефлексу (110) на дифрактограмі відпаленого матеріалу близьке до значень, характерних для мікрокристалічних зразків 2H-MoS<sub>2</sub>. Таким чином, для вихідного матеріалу спостерігається зміна (ріст) міжатомної відстані в площині (001), тобто вздовж шарів, сформованих атомами Mo, розміщеними між двома шарами атомів S, які формують правильну тригональну призму (рис. 2, б та в).

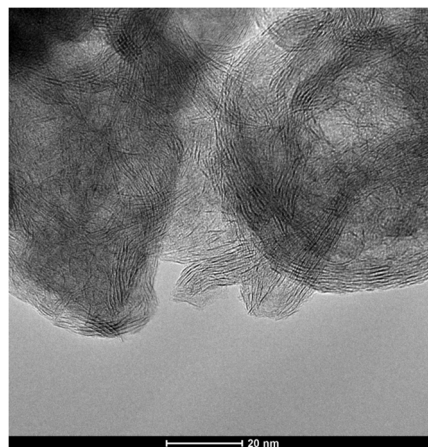
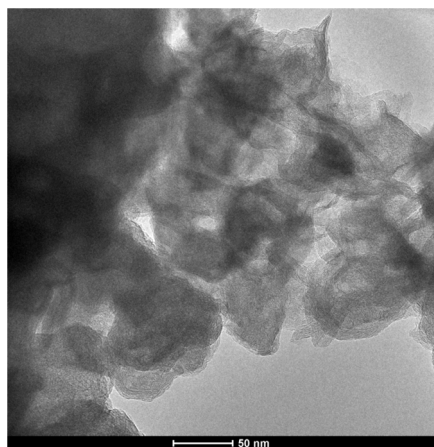
Аналогічне зменшення спостерігається і на дифрактограмі матеріалу, отриманого відпалом вихідного зразка в потоці аргону при температурі 1000°C (рис. 1,в).

Відповідно до результатів TEM матеріал, отриманий термічною обробкою продуктів

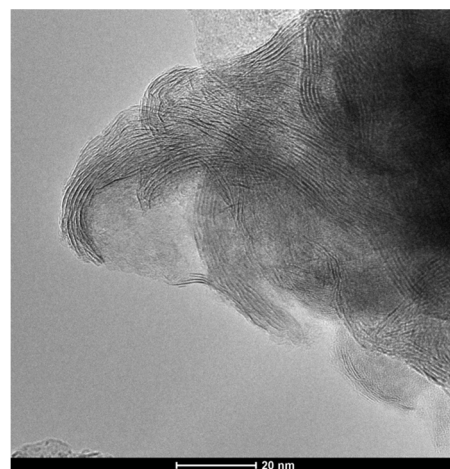
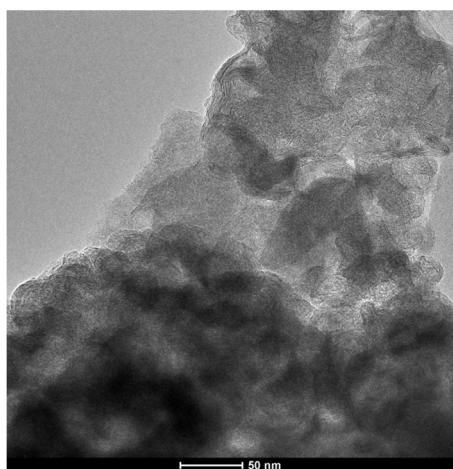
гідротермального синтезу при 80 °C є сукупністю агломерованих частинок з близькою до сферичної формою та розмірами до 100 нм (рис. 3, а).

Більшість частинок мають розміри близькі до 40 нм. Типово приповерхневий шар частинок, товщиною до 10 нм, характеризується кристалічним впорядкуванням, внутрішні порожнисті області частинок частково заповнені аморфним матеріалом. Оболонки таких сферичних частинок складаються з 7-9 шарів, які являють собою пакети S-Mo-S. В нашому випадку відстань між шарами коливається в межах 0,85 - 1,05 нм (рис.3, б, в), тоді як для об'ємних зразків MoS<sub>2</sub> ця відстань 0,62 нм. Згідно з даними енергодисперсійної X-променевої спектроскопії відносний вміст атомів молибдену та сірки в зразку становить 15,8 ± 0,6 ат.% та 27,0 ± 0,6 ат.%, відповідно (відношення S/Mo становить 1,71). В матеріалі домінує вуглець (46,8 ± 0,4 ат.%), вміст кисню становить 10,4 ± 0,2 ат.%.

Відпал при температурі 500 °C викликає руйнування сферичних частинок та в більшості випадків розорієнтацію шарів, сформованих з пакетів S-Mo-S (рис. 4). фіксується значна кількість



**Рис. 3.** TEM зображення матеріалу, отриманого термічною обробкою продуктів гідротермального синтезу при 80 °C.



**Рис. 3.** TEM зображення матеріалу, отриманого термічною обробкою продуктів гідротермального синтезу при 500 °C.

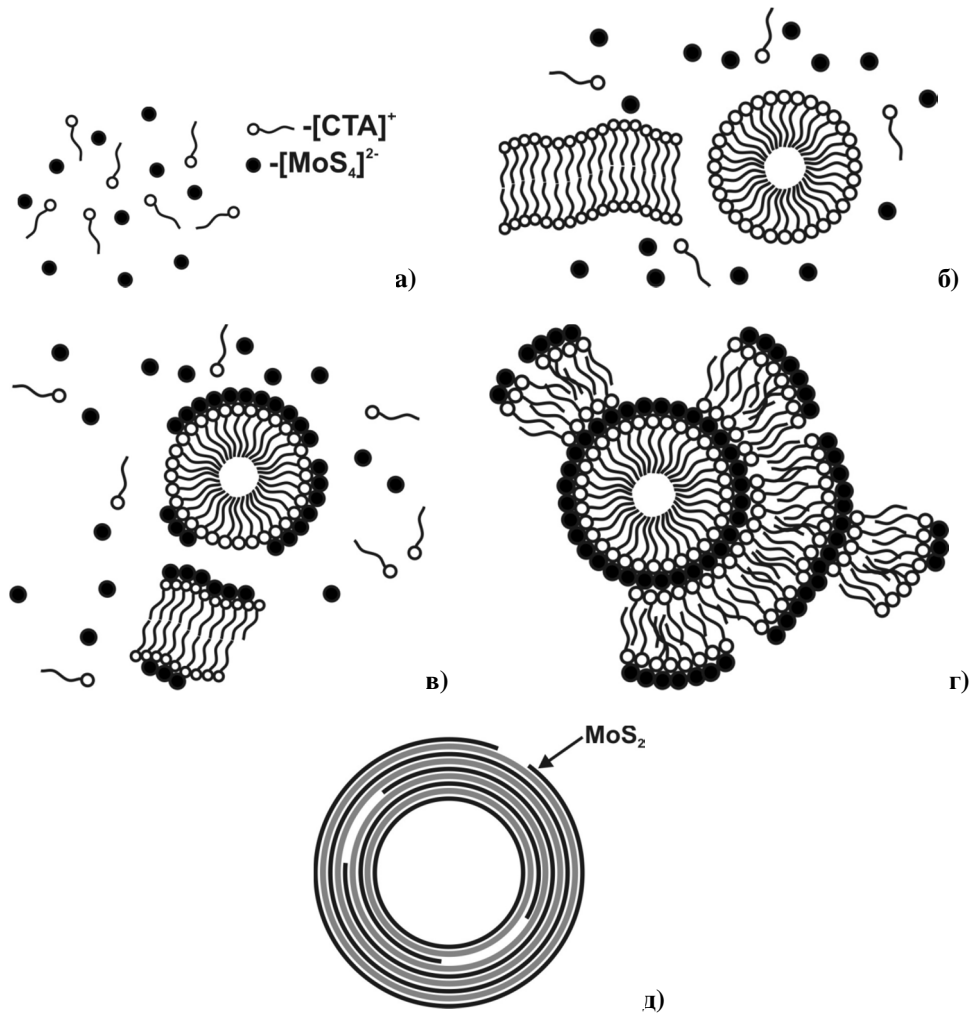
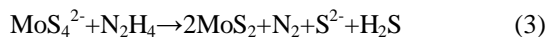


Рис. 4. Пропонований механізм формування вкладених наносфер 2H-MoS<sub>2</sub>.

обірваних шарів, відстань між якими змінюється нерегулярно. Відносний вміст атомів молібдену та сірки в зразку становить  $13,0 \pm 0,6$  ат.% та  $23,0 \pm 0,5$  ат.% (відношення S/Mo становить 1,77). В матеріалі продовжує домінувати вуглець ( $53,9 \pm 0,5$  ат.%), вміст кисню не змінився  $10,1 \pm 0,2$  ат.%.

Таким чином, відпал мало впливає на співвідношення між вмістом атомів сірки та молібдену, що свідчить про температурну стабільність структури. Водночас викликає питання наявності та вмісту вуглецю в матеріалі.

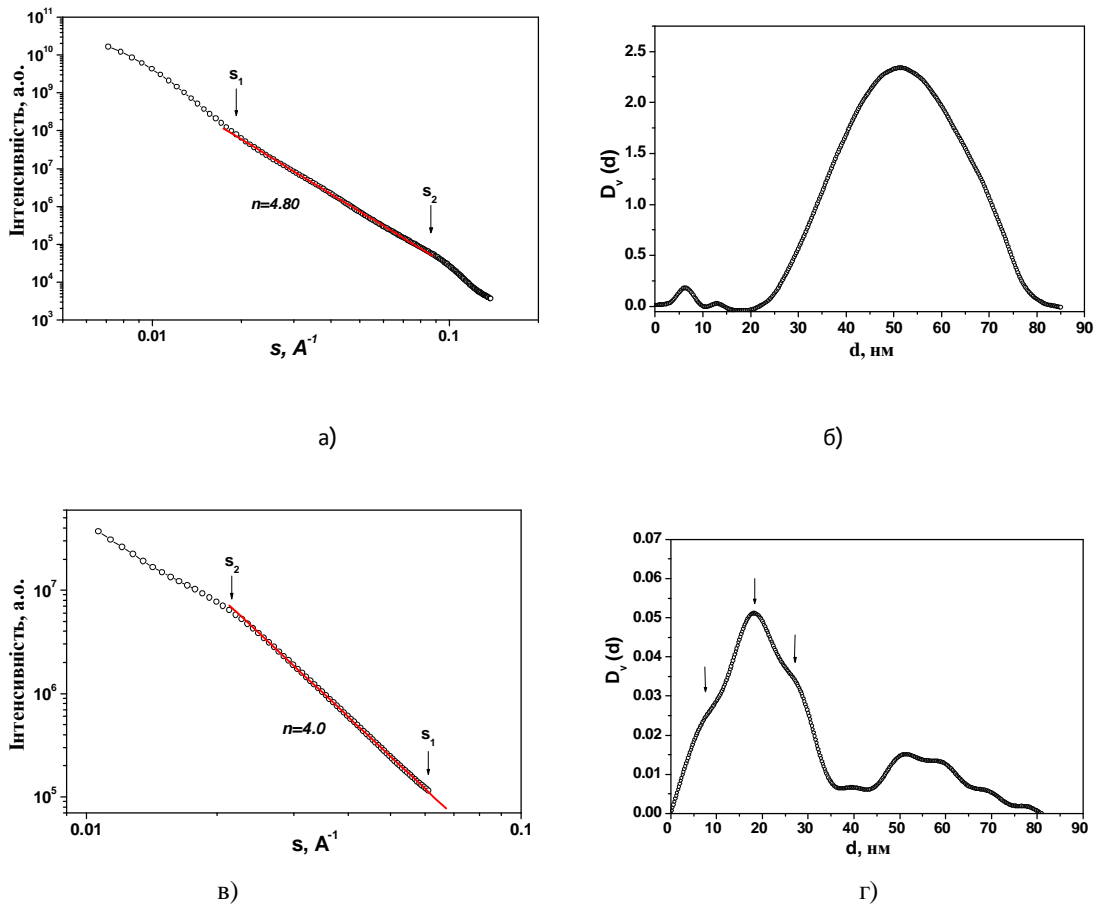
Очевидно, що пояснення особливостей морфології та складу отриманих матеріалів необхідно шукати аналізуючи етап їх отримання. Сам процес синтезу можна описати в рамках наступної моделі. Гідротермальний режим передбачає наступний хід реакцій в автоклаві:



У водному розчині C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN відбувається формування як сферичних, так і ламелярних міцел, причому домінування останніх відбувається при при

перевищенні концентрації ПАР величини  $0,05$  г/см<sup>3</sup> [11], при застосованих умовах експерименту в реакційному середовищі були присутні міцел обох типів. Розміри сферичних міцел, відповідно до [12] становлять близько  $2,6$  нм при критичній концентрації міцелоутворення  $4 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>; міцела формується з 91 мономерів цетилтриметидамонію броміду. Середні розміри ламелярних міцел становлять близько  $44$  нм, проте рядом авторів, зокрема [13] фіксувалася значна гнучкість таких міцел, а в роботі [12] спостерігалися кільцеподібні утворення діаметром  $4,5 - 6$  нм. Таким чином в золі формуються міцели обох типів, сформовані молекулами катіонної ПАР (рис. 4, а, б). Електростатична взаємодія між комплексам  $[MoS_4]^{2-}$  та позитивно зарядженими частинами молекул ПАР є рушійною силою їх адсорбції на поверхні міцел (рис. 4, в). Найбільш імовірний механізм формування багат шарових структур представлено на рис. 4. Продукти дисоціації іонів ПАР, інкапсульованих в міжшаровому просторі, фіксуються як вуглець-вмісний шар, що знаходиться між окремими листами 2H-MoS<sub>2</sub>, при цьому співвідношення MoS<sub>2</sub>: C  $\approx$  1:1, утворивши дублетно-ієрархічну структуру (рис. 4, д). Відпал при  $500$  °C спричинює часткове руйнування сферичних частинок та розпорядкування шарів





**Рис. 5.** Криві інтенсивності розсіювання рентгенівського проміння на малих кутах (а, в) та розраховані функції розподілу розсіюючих центрів (б, г) для вихідного та отриманого відпалом при температурі 500 °С зразків, відповідно.

внаслідок газовиділення під час остаточного розкладу органічної складової, проте не впливає на співвідношення атомів Мо та S. Отримана модель узгоджується з результатами прямих спостережень про ріст міжшарової відстані. Близькі результати були отримані авторами роботи [14].

Відповідно до даних адсорбційної порометрії, величина питомої площі поверхні  $S_{\text{пит}}$  вихідного матеріалу становить близько 15 м<sup>2</sup>/г і зростає з відпалом при температурі 500°C до 19 м<sup>2</sup>/г. Додаткову інформацію про морфологічні особливості отриманих матеріалів було отримано методом малокутового розсіювання X-променів (рис. 5, а, в). При аналізі даних використовувалася методика полідисперсних сфер [15]. На кривих, отриманих для вихідного матеріалу (рис. 5, а), можна виділити три кутові області з відмінним характером залежності інтенсивності розсіювання від модуля хвильового вектора  $I(s)$  ( $s = \frac{4p}{\lambda} \sin(J)$ ,  $2J$ -кут розсіювання). В області  $(s_{\text{min}}, s_1)$  інтенсивність розсіювання описується законом Гіньє  $I(s) : \exp(-\frac{1}{3} R_g^2 s^2)$ , що відповідає розсіюванню наночастинками MoS<sub>2</sub> ( $R_g$  -

радіус інерції наночастинки). В області  $(s_1, s_2)$  спостерігається степеневий спад інтенсивності  $I(s) : s^{-n}$ , причому  $n \approx 4,8$ . Отриманий результат вказує на розсіювання розмитою (дифузійною) поверхнею, для якої характерною є зміна густини. Ділянка  $(s_2, s_{\text{max}})$ , ймовірно, відповідає розсіюванню полідисперсною системою мезопор. Відновл б), характеризується широким симетричним максимумом при  $d \approx 52 \text{ nm}$ , що відповідає найбільш ймовірному діаметру наносфер в складі частинок MoS<sub>2</sub>.

Для матеріалу, отриманого відпалом при 500 °С спостерігаються суттєві зміни в розподілі неоднорідностей (рис.5, в). Варто відзначити суттєве зменшення інтенсивності розсіювання, особливо в інтервалі кутів 0,1 1,0°, що зумовлено зменшенням відносного вмісту неоднорідностей розмірами більше 40 нм. В області  $(s_1, s_2)$  спостерігається степеневий спад інтенсивності при  $n \approx 4,0$ , що вказує на виконання закону Порода про розсіювання гладкою (нефрактальною) поверхнею. Така поведінка  $I(s)$  свідчить про присутність окремих розсіюючих графеноподібних поверхонь. При цьому

спостерігається на суттєве збільшення частки мезопор. На функції розподілу розсіюючи центрів для цього зразка (рис. 5, г) спостерігається основний максимум при  $d = 18,4$  нм та додаткові при 7,6 та 27,1 нм, що, ймовірно, відповідають найбільш імовірним діаметрам мезопор. Водночас спостерігається присутність центрів з характерними розмірами в діапазоні 45 – 70 нм.

## Висновки

Багатошарові наносфери дисульфиду молібдену діаметром 40 – 70 нм синтезовані методом гідротермального синтезу з застосуванням в якості міцелотворювача катіонів цетилтриметиламонію. Показано, що отриманий матеріал представляє собою ієрархічні структури, в яких чергуються шари  $\text{MoS}_2$  та вуглецю. Зафіксовано ріст міжатомної відстані для отриманого наноструктурованого  $\text{MoS}_2$  в

кристалографічній площині (001). Представлено механізм формування багатошарових наносфер. Показано, що відпал при температурі 500 °С веде до руйнування наносфер  $\text{MoS}_2$  та формування системи мезопор з розмірами в околі 18 нм.

**Шийко Л.О.** - аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Коцюбинський В.О.** - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Будзуляк І.М.** - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх Технологій;

**Міхал Равскі** - спеціаліст аналітичної лабораторії хімічного факультету;

**Кулик Ю.О.** - кандидат фізико-математичних наук, провідний спеціаліст кафедри фізики металів.

- [1] I. Wiesel, H. Arbel, A. Albu-Yaron, R. Popovitz-Biro, J. M. Gordon, D. Feuermann, R. Tenne, Nano. Res. 2, 416 (2009).
- [2] L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. Cohen, R. Tenne, Nat. 387, 791 (1997).
- [3] X. H. Hou, C. X. Shan, K. L Choy, Surf. Coat. Technol. 202, 2287 (2008).
- [4] L. Rapoport, N. Fleischer, R. Tenne, J. Mater. Chem. 15, 1782 (2005).
- [5] A. Zak, Y. Feldman, V. Lyakhovitskaya, G. Leitius, R. Popovitz-Biro, E. Wachtel, H. Cohen, S. Reich, R. Tenne, J. Am. Chem. Soc. 124, 4747 (2002).
- [6] N. Li , Y. Chai, Y. Li, Z. Tang, B. Dong a, Y. Liu C. Liu, Mat. Let. 66, 236 (2012).
- [7] B. Schonfeld, J. J. Huang, S. C. Moss, Acta Crystal. B 39(4), 404 (1983).
- [8] N. Imanishi, K. Kanamura, Z.-I. Takehara, J. Electrochem. Soc. 139(8), 2082 (1992).
- [9] K.S. Liang, R.R. Chianelli, F.Z. Chien, S.C. Moss, J. Non-Cryst. Sol. 79(3), 251 (1986).
- [10] N. Li , Y. Chai, Y. Li, Z. Tang, B. Dong, Y. Liu, C. Liu, Mat. Let. 66, 236 (2012).
- [11] F. Rem-Husson, V. Luzzati, J. Phys. Chem. 68(2), 3504 (1964).
- [12] T. Imae, R. Kamiya, S. Ikeda, J. Col. Int. Sci. 108(1), 215 (1985).
- [13] Z. Lin, J.J. Cai, L. E. Scriven, H. T. Davis, J. Phys. Chem. 98, 5984 (1994).
- [14] K. Chang, W. Chen, L. Ma, H. Li, H. Li, F. Huang, Zh. Xu, Q. Zhang, J.-Y. Lee, J. Mater. Chem. 21, 6251 (2011).
- [15] D Svergun, J. Appl. Cryst. 25, 495 (1992).

Елнур Орудж огли Аббасов

## Дослідження несучої здатності й фазового складу хромотитанового покриття

Азербайджанська державна морська академія, просп. З. Алієвої, 18, м. Баку, Аз 1000,  
Азербайджан, e-mail: [AbbasovElnur1980@mail.ru](mailto:AbbasovElnur1980@mail.ru)

Досліджено фазовий склад і несуча здатність хромотитанового покриття стали 25Х5МА. Для порівняння взято деталі зі сталей ШХ-15 і 12ХН3А з нанесеними покриттями. Установлено відсутність у поверхневих шарах покриттів фаз  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  і  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Основною фазою шару є нітрид хрому  $\text{Cr}_2\text{N}$  текстурованої будови. Доведено, що порівняно з дифузійним покриттям, нанесення іонно-плазмових покриттів не забезпечує несучої здатності деталей при їхній малій товщині.

**Ключові слова:** хромотитанування, дифузійне покриття, фазовий склад, несуча здатність, карбіди, нітриди, фазовий аналіз, рентгеноспектральний аналіз.

Стаття постуила до редакції 23.01.2015 ; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Найпрактичнішим способом відновлення зношених поверхонь деталей паливних насосів, які працюють під високим тиском, є дифузійна металізація. Причому дифузійна металізація комплексним елементом може вважатися більш ефективною. Вища твердість і, в результаті, висока зносостійкість досягається на поверхні деталей при азотуванні, хромуванні й хромотитануванні. Але при азотуванні внаслідок малої товщини шару після механічної обробки товщина покриття різко зменшується й інколи навіть зникає. Тому найбільш раціональним способом може бути застосування первинного азотування з наступним хромотитануванням. Дослідження фазового складу й вантажопідйомності таких поверхонь становить безсумнівний інтерес [1-6].

### I. Дослідження фазового складу

Результати рентгенографічного дослідження поверхонь після дифузійної металізації деталей, виготовлених зі сталі 25Х5МА, наведено в табл. 1. Видно, що на азотованій сталі 25Х5МА після хромування утворюється шар з карбонітридів складу  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .  $\epsilon$ -фаза цього азотованого шару має характер карбонітриду.

1. Текстура по довжині лінії [1];
2.  $\epsilon$  в шарі карбіди хрому в незначних кількостях;

3. Товщина шару нітриду титану значно менша товщини нітридних шарів після хромування й хромотитанування;
4. Зразки заздалегідь не були азотованими.

Хромотитанування сталі (зразок № 2) не змінює її фазового складу, але утворюються нітриди хрому (табл. 1). У шарі спостерігається дуже малий вміст хрому. Це підтверджується рентгенівським знімком, отриманим на приладі YPC-55.

На рис. 1 представлено рентгенограму зразка зі сталі 25Х5МА, підданого хромотитануванню протягом 4 годин сумішшю, що складається з: 50% (94 % Cr + 6 % Feti) + 5 % (95 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 5 % Naf) + 45 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (% по масі).

Основна фаза на поверхні зразка складається з  $\text{Cr}_2\text{N}$ . У цей час деякі лінії інтенсивності були відмінні від результатів картотеки ASTM. Найінтенсивнішою була лінія  $d/n = 2,21$  А, хоча по картотеці має бути рівною  $d/n = 2,12$  А.

Це пов'язано як умовами рентгенівської фотографії, так і з великою спрямованістю складової фази. У зразку № 3 перед хромотитануванням було знято азотований шар завтовшки 80 мкм. Тому в поверхневому шарі відсутні фази  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  і  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Основною складовою шару є нітрид хрому текстурованої будови.

Зі збільшенням кількості титану в суміші збільшується його кількість у покритті (зразок № 4). Після титанування азотованої сталі 25Х5МА основною складовою структури є нітрид титану  $\text{TiN}$  (зразок № 5).

Таблиця 1

Вплив виду металізації на склад фази й мікротвердість азотованої сталі марки 25X5MA

№ зразків	Метод дифузійної металізації після азотування	Режими		Товщина шару, відділеного від азотованого шару, мкм	Мікротвердість, $H_{100}$ , МПа	Фазовий склад
		T, °C	t, год.			
1.	Хромування	1000	6	20	16500	$Cr_2N$ , $Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$
2.	Хромотитанування	980	4	20	16500	$Cr_2N^{1/}$ , $Cr_{23}C_{62/}$ , $Cr_7C_{32/}$
3.	Хромотитанування	980	4	80	16000	$Cr_2N^{1/}$
4.	Хромотитанування	980	6	60	15000	$Cr_2N$ , $TiN$
5.	Титанування	1000	6	60	19500	$TiN^{3/}$
6.	Хромотитанування	1000	8	-	23000	$Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$ , $TiC$
7.	Титанування	1000	8	-	32000	$TiC$ , $TiCr_2$ , $TiFe_2$

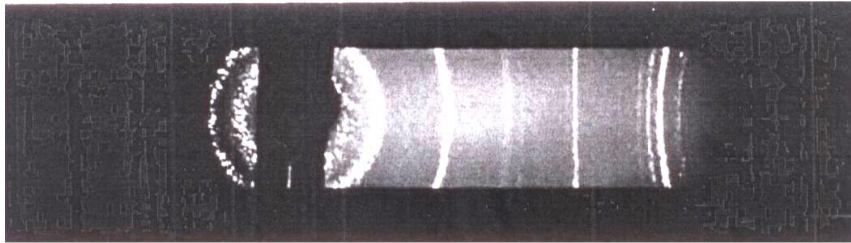


Рис. 1. Рентгенограма плунжера після хромотитанування.

На утворення фаз у покритті певну роль відіграє титан, який входить до складу насичуючої суміші. На основі результатів мікрорентгеноспектрального аналізу, проведеного на приладі «САМЕСА», було визначено розподіл хрому по всій глибині шару. Концентрація хрому в середньому становить 75 % (по масі). У дифузійному шарі покриття хром розподіляється по всій глибині порівняно нерівномірно у вигляді розташованих на відносно рівній відстані окремих дрібних включень. Максимальна концентрація титану 6,5 % (по масі) виявляється на поверхні покриття. Імовірно, що наявність титану в покритті призводить до деякого викривлення кривих на дифрактограмах.

Отже, металографічні, рентгеноструктурні й мікрорентгеноспектральні дослідження та результати хімічного аналізу кількості азоту в шарах після дифузійного хромування дозволяють описати наступний механізм утворення покриття. У результаті високого хімічного засобу титану до азоту й вуглецю на поверхні спочатку утворюються відносно стійкі карбіди й нітриди. Таким чином формується основа шару. У цей час спостерігається зменшення швидкості дифузії азоту на поверхні. Наступним розташовується шар, що представляє собою гомогенну суміш карбідів і нітридів, які насичують елементи і нітриди хрому текстурованої будови. Хром і титан, які поступають із насичуючої суміші, можна сказати, повністю використовують вільний і зв'язаний азот, який утворюється в шарі.

Такий механізм дифузії пояснює зменшення структурних включень «м'якого» азотованого фериту в комплексному шарі.

## II. Дослідження несучої здатності покриття

Несуча здатність покриття досліджувалася на зразках, полірованих під кутом 6–8°. Паралельно була досліджена несуча здатність і покриття, отриманого іонно-плазмовим напилюванням на установці «Булат 3М».

Несуча здатність хромотитанованого покриття визначалася на твердомірі «ПІМТ-3» при заданому навантаженні методом вдавнення алмазної призми з кутом вершини 136°.

Вважаємо, що дифузійне покриття має достатню несучу здатність, тому що при знятті навантаження й індентора в ямках чотирикутника були відсутні тріщини, що свідчить про руйнування покриття. У той же час величина мікротвердості була в її межах для дослідженої поверхні. Результати досліджень наведено на рис. 2, а, з яких видно, що всі криві при критичній товщині шару ( $K_{кр}$ ) мають характерний вигин. Зі збільшенням навантаження на індентор критична товщина шару зростає. Наприклад, при навантаженні 204,79 г покриття завтовшки 10 мкм починає гнутися.

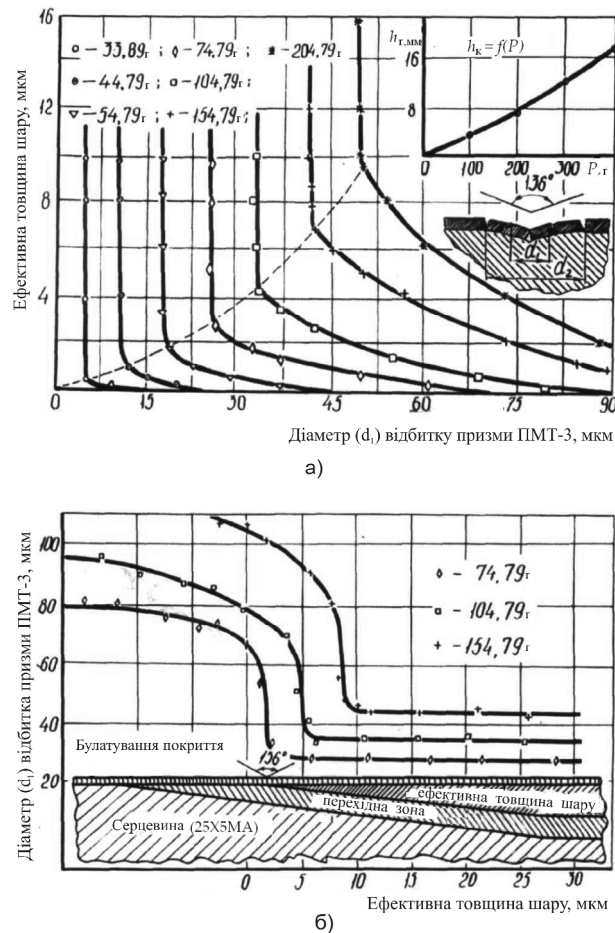


Рис. 2. Критична товщина покриттів: а) хромотитанованого; б) додатково зміцненого на установці «Булат-3М».

При товщині шару менше критичної й динамічному навантаженні на концентрований шар, що відповідає абразивному руйнуванню, – на місці поверхні, що контактує з абразивною поверхнею, можливе викривлення шару й поширення пошкоджень на більше її глибини.

На рис. 3 показані характерні вигину й руйнування хромотитанованого шару завтовшки 15 мкм під концентрованим ударним навантаженням.

Заслужують на увагу експерименти з оцінки несучої здатності іонно-плазмового (булатованого) покриття. Наприклад, нанесення на сталь ШХ-15, на азотовану сталь 25X5МА й на ціановану сталь 12Н3А булатованих покриттів завтовшки 0,6 - 1,5 мкм, що складаються переважно з титанових нітридів, при навантаженнях, які перевищують 50 г, не забезпечує несучої здатності, тому що в робочій камері установки «Булат 3М» твердість деталей із зазначених сталей різко знижується. Тому встановлене зубчасте кільце внаслідок низької твердості нижніх шарів швидко виходило з ладу [7]. Нанесення булатованого шару на плунжер з азотованої сталі не знижує вихідної твердості (61-63HRC), а тому булатоване покриття на азотованій сталі має більш високу несучу здатність.

Нанесений на поліровану під кутом хромотитановану поверхню шар булатованого покриття при прошиванні індентором ПМТ-3 під

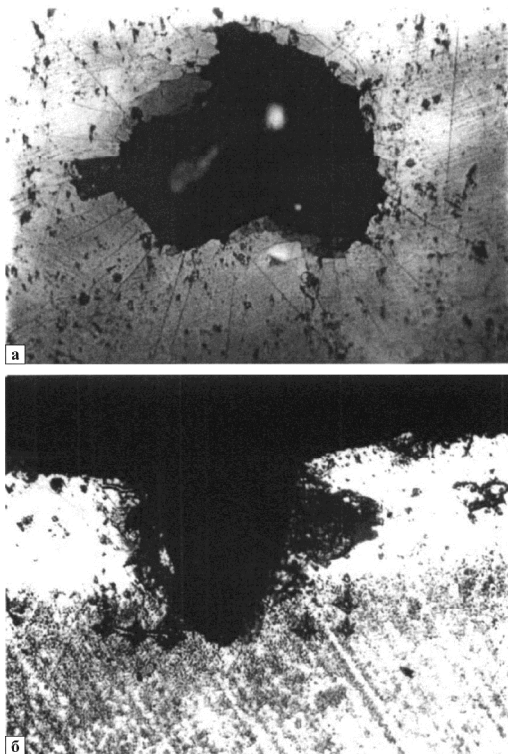
навантаженням показав результати, що наведені на рис. 2, б. У м'якій серцевині сталі марки 25X5МА несуча здатність низька й перебуває на рівні сталі, підданій хіміко-термічній обробці. З появою дифузійного шару, що має твердість, яка перевищує твердість серцевини, несуча здатність різко зростає й перебуває на рівні азотованої булатованої сталі. Дослідження показали, що при відсутності твердості нижніх шарів на необхідному рівні їх треба зміцнювати (наприклад, загартовуванням).

Замір дифузійного шару в середині довжини плунжерів і кільць показав, що товщина перебуває в межах 8 – 18 мкм.

Для об'єктивної оцінки вантажопідйомності покриття при абразивному зношуванні були проведені прискорені стендові випробування відновлених хромотитануванням плунжерних пар.

## Висновки

1. Металографічне, рентгеноструктурне й мікрорентгено-спектральне дослідження дифузійного покриття, нанесеного на азотовану сталь 25X5МА, а також хімічний аналіз свідчать, що в результаті дифузійного насичення на поверхні формується шар на основі нітридів. При хромуванні на поверхні формується



**Рис. 3.** Скривлення (а) і руйнування (б) хромотитанованого шару при динамічному навантаженні.

дифузійне покриття, що складається з трьох зон. Поверхнева зона складається переважно з нітрідів хрому ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), малої кількості текстурованої будови, карбідів хрому  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , нітриду титану  $\text{TiN}$  і дрібних включень азотованого фериту  $\text{FeN}$ . Мікротвердість зони становить 15700 – 16500 МПа. Вміст хрому у верхній зоні становить 75 %, титану – 6,5 % й азоту – 3,5 % (по масі). Проміжна зона складається з нітрідів заліза, дисперсно розташованих включень нітрідів і карбідів легуючих елементів. Мікротвердість зони – 7000 - 8000 МПа. У нижній зоні кількість азоту вкрай низька, її мікротвердість знижується до рівня твердості серцевини – 2500 МПа.

- Експериментальне дослідження несучої здатності дифузійного покриття, здійснене вдавненням алмазної призми, дозволило виявити, що при наявності м'якого підшару з підвищенням навантаження критична товщина покриття зростає, а з підвищенням твердості підшару вона різко зменшується.

*Аббасов Елнур Орудж огли - старший викладач кафедри навігації.*

- [1] В.З. Сергеев, Труды МИИСП. 59 (1984).
- [2] В.З. Сергеев, Восстановление плунжерных пар топливных насосов распределительного типа диффузионным эфмотитанированием, дис. канд. техн. наук (Ленинград, ЦНИИТЭИ, 1983).
- [3] В.Г. Хижняк, Ю.М. Помарин, А.И. Дегула, О.Д. Смиян, Современная электротехнология 2(91), 52 (2008).
- [4] А.И. Дегула, О.В. Ушкалова, Матеріали Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції «Сучасні технології в промисловому виробництві» (СумДУ, Суми, 2010), с. 184.
- [5] А.М. Долгих, Вестник Полоцкого гос. ун-та 8, 38 (2009).
- [6] С.К. Тойгамбаев, Актуальные проблемы современной науки 6, 260 (2010).
- [7] А.В. Смирнов, А.Д. Начинков, Э.Н. Бородаева, Защитные покрытия на металлах (Наукова думка, Київ, 1992).

E. O. oglu Abbasov

## Analysis of Capacity and Phase Composition of Chromotitanizing Surface

*Azerbaijan State Marine Academy, Z. Aliyeva str., 18, AZ1000, Baku, Azerbaijan Republic,  
e-mail: [AbbasovElnur1980@mail.ru](mailto:AbbasovElnur1980@mail.ru)*

The article deals with the investigation of phase composition and capacity of chromotitanizing surface of steel of 25X5MA. Components made of steel with the coatings applied ШХ-15 and 12ХН3А were taken as comparison. Absence phase of coatings  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  and  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  on the surface layer was determined.

Main phase of the layer is textured structure of Nitride chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$ . As compared with diffusion coatings applied Ion plasma coatings do not provide bearing capacity of components at their low thickness.

**Keywords:** chromotitanizing, diffusion coating, phase composition, capacity, carbides nitrides, X-ray phase analysis, X-ray analysis.

Л.М. Мельник<sup>1</sup>, Т.Ю. Громовий<sup>2</sup>

## Дослідження шунгіта методами десорбційної мас-спектрометрії

<sup>1</sup>Національний Університет харчових технологій, м. Київ, Україна  
<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйко НАН України, м. Київ, Україна

Мас-спектрометричними методами TPD-MS, LDI-ToF проведено комплексне дослідження шунгіту та його водних, етанольних та толуольних екстрактів, отриманих під дією опромінення ультразвуком. Встановлено наявність фуллерену C<sub>60</sub> у водних та етанольних екстрактах шунгіту.

Стаття постуила до редакції 16.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Сучасні масштаби забруднення навколишнього середовища внаслідок скидання недостатньо очищених господарсько-побутових та виробничих вод у ріки та озера, надмірного використання пестицидів і гербіцидів, техногенних катастроф є найсерйознішою проблемою сьогодення, яка не визнає міжрегіональних меж. У зв'язку з цим проблеми підвищення якості харчової сировини і питної води потребує пошуку ефективних способів їх очищення, що є одним із важливих напрямків забезпечення екологічної безпеки держави. Тому, представляє значний науковий і прикладний інтереси можливість використання технології очищення у промислових масштабах харчових продуктів і питної води природними адсорбентами, очевидними перевагами яких є наявність розвиненої пористої структури, ефективних сорбційних властивостей, промислово розроблених родовищ. Основною з вимог, що ставляться до використання природних адсорбентів, - це їх не токсичність, що виражається відсутністю десорбції шкідливих речовин з їх поверхні під час проведення технологічних процесів.

Найбільш перспективним сорбентом для використання у харчовій промисловості є шунгіт – мінерал природного походження, що нині використовується у різних галузях народного господарства [1-4].

Шунгіт являє собою унікальний природний композиційний матеріал з рівномірним розподілом силікатних часток в аморфній вуглецевій матриці [5]. Крім аморфного вуглецю у складі шунгіту є фуллерени [6,7] які, наприклад, можна виділити у ході кип'ятіння протягом 18 год у CS<sub>2</sub>. [8].

Крім фуллеренів шунгіт містить метали та різноманітні вуглеводневі органічні сполуки з

гідроксильними, карбоксильними, кетонними, хінонними групами [9].

Для дослідження даного мінералу було використано, серед інших методів, десорбційну мас-спектрометрію, за допомогою якої встановлювали не тільки продукти піролізу [10], а й наявність фуллеренів в кислотних екстрактах шунгіту [11].

Однак, в наукових джерелах – недостатньо інформації про дослідження процесів перетворень шунгітного мінералу під час його термовакуумної обробки і про порівняння шунгітів, оброблених різними розчинниками та їх екстрактів.

Метою роботи є застосування методів десорбційної мас-спектрометрії у комплексному дослідженні шунгіту та з'ясування впливу опромінення ультразвуком на стан шунгіту у різних розчинниках та його екстрактів.

### I. Методика дослідження

Шунгіт (Зажогінське родовище) був розтертий в агатовій ступці до порохоподібного стану. Наважки по 30 мг були додані до 1мл розчинника. Розчин інкубувався протягом 5 годин при температурі 30<sup>0</sup>С в ультразвуковій бані. Потім зразки центрифугували (15хв, 10000 об/хв). Для LDI-ToF (мас-спектрометрія з лазерною десорбцією/іонізацією) аналізу відбирали супернатант. Осад додатково промивали відповідним розчинником та висушували при кімнатній температурі, після чого досліджували методом TPD-MS (термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія).

Мас-спектрометричні дослідження методом LDI-ToF проводили в позитивній та негативній модах у лінійному режимі роботи приладу. Досліджували діапазон мас від 1 до 5000 m/z. Супернатант

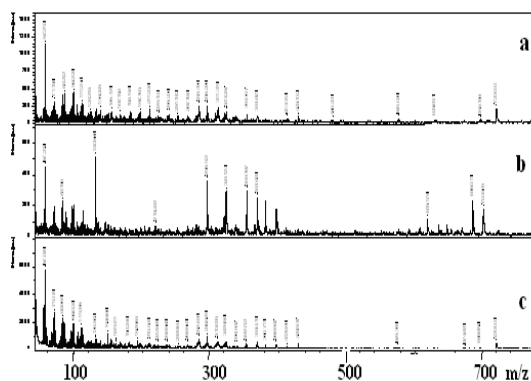
наносили на стандартну сталеву підкладку і після висихання зразка розміщували в робочій зоні приладу Autoflex II Bruker Daltoniks (Bremen).

Дослідження методом TPD-MS проводили за допомогою мас-спектрометра, на якому реалізований метод електронної іонізації, у діапазоні від 2 до 200  $m/z$ . Вимірювання проводили за допомогою сконструйованої системи, (конструкція і докладне пояснення до неї представлені в [12]), що базується на мас-спектрометрі MX-7304A (Суми, Україна). Енергія електронної іонізації складала 70 eV. Зразок розміщували в кварцовій вакуумованій кюветі, що приєднана до іонізаційної камери мас-спектрометра та лінійно прогрівали зі швидкістю 10 град/хв. до 800°C. Газоподібні продукти, що виділилися при прожарюванні шунгіту, іонізувалися та фіксувалися у мас-спектрометрі. Побудована залежність інтенсивності сигналу від температури відображає перебіг фізико-хімічних процесів у мінералі під час нагріву та є його індивідуальною характеристикою. В якості розчинників використовували: спирт, толуол, воду.

## II. Результати та обговорення

### 2.1. Отримані результати методом LDI-ToF

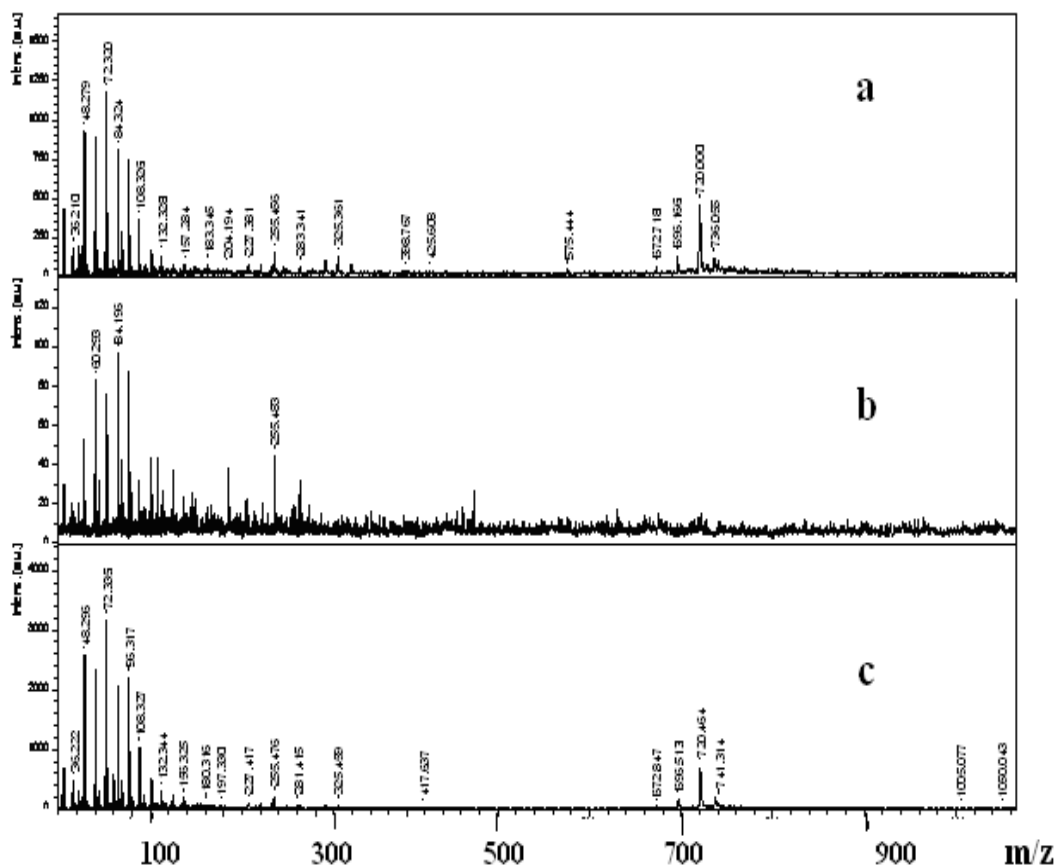
На рис. 1 представлений мас-спектр позитивних



**Рис. 1.** Мас-спектр LDI-ToF позитивних іонів продуктів десорбції з шунгіту в спирт (а), в толуол (b) та воду (с) під дією опромінення ультразвуком.

іонів зразків супернатанту з різних розчинів. Ці спектри відображають наявність продуктів, що екстрагувалися у розчинники з шунгіту під час опромінення ультразвуком.

У разі застосування спирту, як розчинника, у мас-спектрі спостерігається ряд піків, з «кроком» у 12 та 14 Da, що вказують на наявність вуглецевмісних сполук. В спектрі присутні піки при 720  $m/z$  та при 696  $m/z$ , що належать фуллерену  $C_{60}^+$  та його фрагменту  $C_{58}^+$ . Сполук з більшою



**Рис. 2.** Мас-спектр LDI-ToF негативних іонів продуктів десорбції з шунгіту в спирт (а), в толуол (b) та воду (с) під дією опромінення ультразвуком.



молекулярною масою у спектрі не виявлено. Мас-спектр продуктів десорбції у толуол відрізняється меншою різноманітністю десорбованих продуктів, але в спектрі вони проявляються з більшою відносною інтенсивністю. Пік при 720 m/z не виявлено.

Мас-спектр позитивних іонів продуктів екстракції у воду подібний до мас-спектра, отриманого при використанні спирту в якості розчинника. Очевидним є наявність піків при 720 m/z, що належать фуллерену  $C_{60}^+$  та його фрагментам.

Мас-спектр негативних іонів (рис. 2) дав можливість виявити деякі особливості екстрагованих із шунгіту в досліджувані розчини продуктів, а саме наявність в мас-спектрах зразків піків, характерних вуглецевим структурам з брутто формулами  $C_{2-13}$  (при 24, 36, 48, 60, 72, 84, 96, 108, 120, 132, 144 та 156 m/z).

Також, в водних та спиртових екстрактах зафіксовані піки при 720 m/z. У толуолі такий пік - відсутній. Детальне дослідження діапазону від 650 до 760 m/z дозволило встановити хімічний склад екстрагованої молекули фуллерену (рис.3). Зафіксовані продукти:  $C_{60}O^-$  (736 m/z),  $C_{60}O_2^-$  (752 m/z),  $C_{60}O_3^-$  (768 m/z), та окиснений продукт деструкції фуллерену -  $C_{59}O_2^-$  (740 m/z) вказують на існування фуллерену в розчинах в окисненій формі.

Слід зазначити, що мас-спектрометричний аналіз

екстрактів, отриманих після експозиції шунгіту у вищезазначених розчинниках без застосування опромінення ультразвуком, не виявив фуллеренів та інших вуглецевмісних сполук. Факт відсутності екстракції фуллерену у водний розчин з шунгіту без залучення опромінення ультразвуком було наведено в [18].

## 2.2. Отримані результати методом TPD-MS

Досліджувані зразки шунгіту після експозиції у різних розчинниках під дією опромінення ультразвуком порівнювали з вихідним зразком. Так, для вихідного шунгіту у мас-спектрах найбільш інтенсивними є лінії піків при 17, 18, 28, 32, 44, 48 та 64 m/z. Після експозиції в толуолі найбільш інтенсивними стають лінії піків : 18, 28, 32, 40, 65, 77, 107 m/z, у спирті : 18, 28, 31, 44, 48, 64, 77, 107 m/z, у воді піки - відсутні, тобто весь матеріал, що потенційно міг термодесорбуватися, перейшов у водний розчин у ході обробки ультразвуком.

Мас-спектри відобразили не тільки якісні зміни, що виражаються в появі нових ліній іонів та зникненні інших, у порівнянні з контролем, а і має місце загальна зміна форм кривих та температурних максимумів емісії відповідних іонів у ході термовакуумної деструкції зразків, що вказує на зміни у поверхневому шарі шунгіту. Найбільш характерними є три температурні значення-максимуми, при яких відбуваються кардинальні

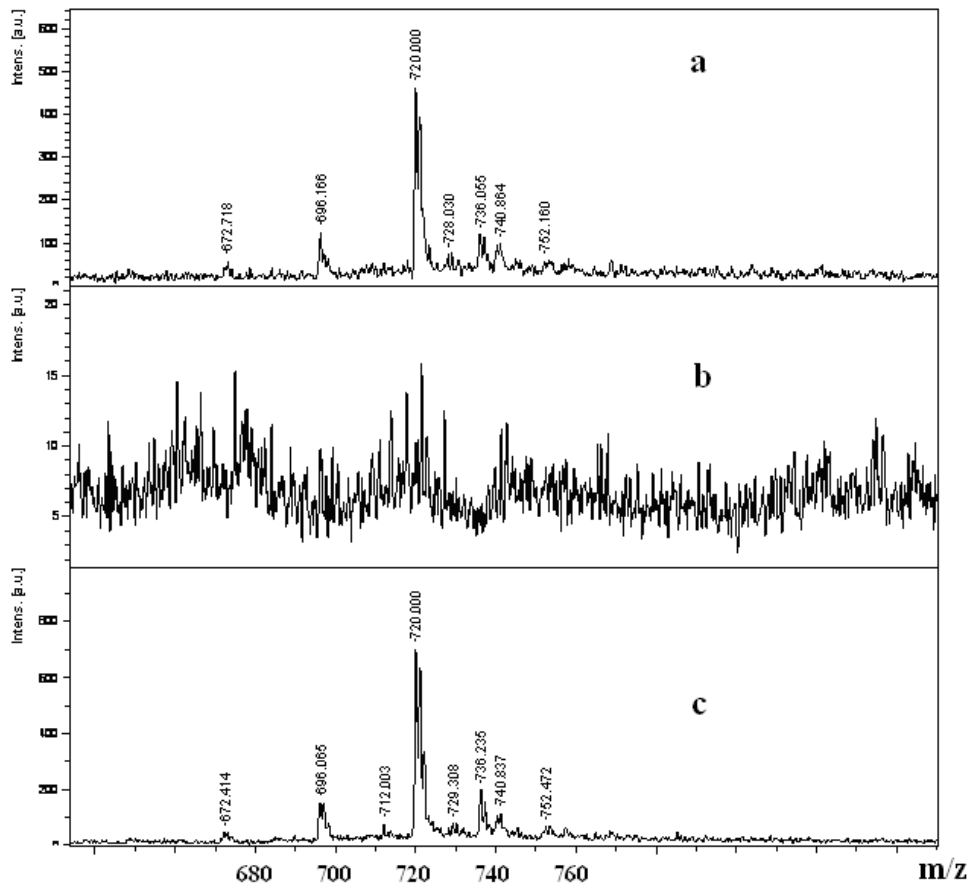
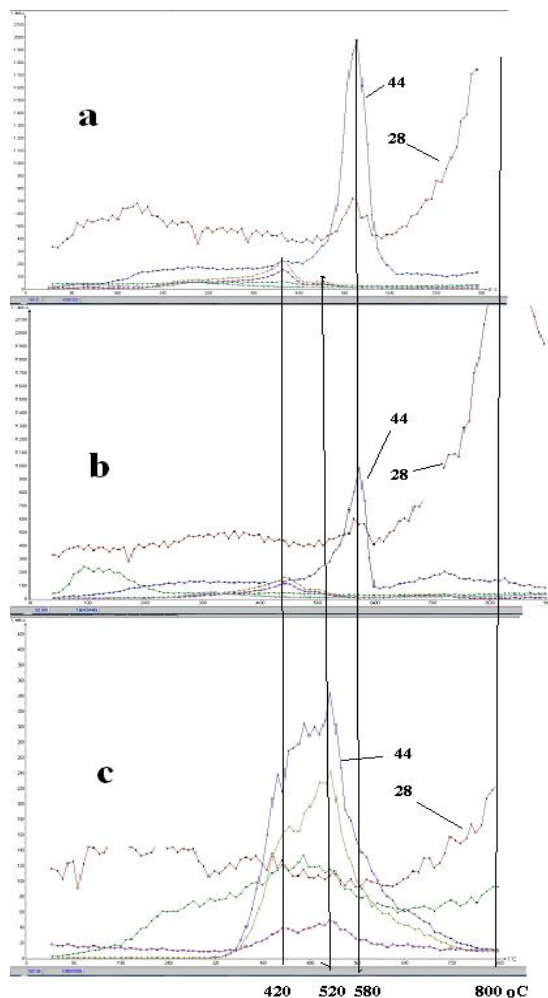


Рис. 3. Мас-спектр LDI-ToF негативних іонів фуллерену  $C_{60}^-$  та його фрагментів, при дослідженні екстрактів з шунгіту у спирт (а), в толуол (b) та воду (c) під дією опромінення ультразвуком.

зміни у TPD-MS-мас-спектрах: при 420<sup>o</sup>C, 520<sup>o</sup>C, 580<sup>o</sup>C (рис. 4). Це відповідає температурам, при яких відбуваються структурні зміни шунгітового матеріалу. Так, при 410<sup>o</sup>C відбувається вигорання органічного вуглецю, який є перешкодою до закритої внутрішньої поруватої структури. При підвищенні температури відбувається вигорання вторинного вуглецю, що знаходиться у порах [13].



**Рис. 4.** Обрані лінії піків TPD-MS мас-спектрів зразків шунгіту (с) після експозиції у толуолі (а) та в етанолі (b) під дією опромінення ультразвуком.

На рис. 4с зображені характерні TPD-MS криві, що відповідають змінам відносної інтенсивності іонів в залежності від температури при дослідженні вихідного шунгіту. Спостерігається емісія лінії 44 m/z (CO<sub>2</sub>) з розмитим максимумом біля 480<sup>o</sup>C. Емісія ліній при 48 та 64 m/z, також, свідчить про деструкцію органічної складової шунгіту.

Після обробки спиртом характер емісії ліній змінюється (рис. 4b). Спостерігається зміщення максимуму лінії, що належить m/z 48, до 550<sup>o</sup>C та звуження її загального профілю, у порівнянні з контролем. Цей факт може вказувати на часткову

екстракцію з поверхні шунгіту вуглецевмісного матеріалу у розчин. Зміщення максимумів інших ліній свідчать про зміну поверхні шунгіту.

Експонування шунгіту в толуолі, також, привело до змін у TPD-MS мас-спектрі, у порівнянні з контролем (рис. 4а). Так, характерною лінією є 44 m/z. з максимумом при 600<sup>o</sup>C. Це свідчить про десорбцію з шунгіту у толуол інших вуглецевмісних сполук, у порівнянні зі спиртом.

Отримані результати дозволили виявити різний склад продуктів екстракції та різний характер термодесорбції продуктів розкладу з поверхні шунгіту в залежності від експозиції в різних розчинниках під дією опромінення ультразвуком. Співставляючи результати, отримані по кожному зразку методами TPD-MS та LDI-ToF можна сказати, що використання води в якості розчинника призводить до появи більшої кількості десорбованих продуктів у розчині, фактично, сприяє десорбції усіх органічних сполук з поверхні шунгіту (принаймні тих, що термічно розкладаються до 800<sup>o</sup>C). Менше продуктів десорбції спостерігалось в етанолі, потім- в толуолі. Факт екстракції фуллерену у воду слід розглядати у комплексі з процесом переходу з шунгіту у розчин інших сполук та впливу процесу опромінення ультразвуком. В полярних розчинниках розчинність фуллерену є мінімальною, і вона збільшується під дією опромінення ультразвуком [14-16].

Згідно [17] фуллерен знаходиться в шунгіті у вуглецевій складовій, що локалізована в закритих мікро-і мезопорах. Саме розчинення цього аморфного вуглецю у воді під дією опромінення ультразвуком сприяє переходу фуллерену у водний розчин шляхом пептизації.

Як зазначалося вище, було зафіксовано фуллерен в окисненій формі. Чи окиснився він під час ультразвукової обробки, чи перебував в окисненій формі в шунгіті – на ці запитання потрібні додаткові дослідження.

## Висновки

Мас-спектри продуктів, що десорбувалися у воду та спирт під дією опромінення ультразвуком подібні один до одного та містять фуллерен C<sub>60</sub>, на відміну від продуктів десорбції в толуол. У всіх випадках спостерігається десорбція структур з загальною формулою C<sub>2-13</sub>. Без опромінення ультразвуком у спирт, толуол та воду десорбція вуглецевмісних сполук не спостерігалася. Отримані результати вказують на можливість використання шунгіту у харчовій промисловості, в якості сорбента, за умов відсутності опромінення ультразвуком. Прожарювання чи обробка шунгіту опроміненням ультразвуком у різних розчинниках сприяє перебудові його поверхні, а, отже, і зміні його адсорбційної спроможності.

- [1] Тремасова А., Белецкий С., Иванов А., Кахаберидзе В. Применение сорбентов при выращивании молодняка птицы. Птица и пищевые продукты, 2012, 3, 17.
- [2] Кибардин Г. Шунгит: Природный целитель. – Litres, 2013.
- [3] Ефремов С., Нечипуренко С., Атчабарова А., Кабулов А., Наурызбаев М. Получение углерод-минеральных сорбентов на основе шунгита и использование их для очистки пищевых и сточных вод, Вестник КазНУ, 2011, 4, 85.
- [4] Конохов И. Перспективы использования фуллеренсодержащего сырья в медицинской и фармацевтической практике, Анналы Мечниковского института, 2010, 1, 10.
- [5] Холодкевич С., Березкин В., Давыдов В., Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации. Физика твердого тела, 1999, 41, 8, 1412.
- [6] Buseck P., Tsipursky S., Hettich R., Fullerenes from the geological environment Science, 1992, 257, 215.
- [7] Geological fullerenes: review and analysis Peter R., Buseck P. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 203, 781.
- [8] Фуллерен в шунгите. О.И. Коньков О., Теруков Е., Пфаундер Н. Физика твердого тела, 1994, 10, 3169.
- [9] Горохова М., Лебедев К., Платонов В. Особенности химического состава шунгита Карельского Заонежья. Известия ТулГУ. Тула, 2014, 236, 279.
- [10] Фомин О., Хомиченко А. Использование поверхностной ионизации органических молекул для исследования некоторых вопросов геохимии. /Журнал технической физики, 1998, 3, 79.
- [11] Parthasarathy G., Srinivasan R., Vairamani M., Ravikumar K., Kunwar A. Occurrence of natural fullerenes in low grade metamorphosed Proterozoic shungite from Karelia, Russia Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 21/22, 3541.
- [12] Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines Basiuk E., Basiuk V., Banuelos, J.-G., Saniger-Blesa J., Pokrovskiy V., Gromovoy T., Mischanchuk A., Mischanchuk B. Journal of Physical Chemistry, 2002, 7, 1588.
- [13] Крылов И. Использование термоактивированного природного шунгитового сорбента для защиты водных бассейнов от техногенного воздействия нефтесодержащих сточных вод. Автор. канд. дис., Москва, 2003.
- [14] Andrievsky G., Kosevich M., Vovk O., Shelkovsky V., Vashchenko L. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes. Journal of the Chemical Society, 1995, 12, 1281.
- [15] Labille J, Masion A, Ziarelli F, Rose J, Brant J, Villiéras F, Pelletier M, Borschneck D, Wiesner M., Bottero J. Langmuir, 2009, 19, 1123.
- [16] G.V. Andrievsky G,V.K. Klochkov V, A.B. Boryduh A, G.I. Dovbeshko G Chemical Physics Letters, 2002, 23, 8.
- [17] Buseck P., Tsipursky S., Hettich R. Fullerenes from the geological environment, 1992, 5067, 215.
- [18] Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons N.Rozhkova N, A.V. Gribanov, M.A. Khodorkovskii Diamond and Related Materials, 2007, 12, 2104.

L.M. Melnyk, T.Yu. Gromovoy

## Desorption Mas Spectrometry Study of Shungite

*O.O.Chuiko Institute of surface chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [grom172@ukr.net](mailto:grom172@ukr.net)*

Mass spectrometric methods TPD-MS, LDI-ToF was studied shungite and its water, ethanol and toluene extracts obtained under ultrasound irradiation. The presence of fullerene C<sub>60</sub> in aqueous and ethanol extracts of shungite is found.

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк

## Кореляційний зв'язок між ефектами післядії за шорсткістю поверхонь металевого контртіла та карбопластика

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна  
Тел. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: [orijant@gmail.com](mailto:orijant@gmail.com)

Досліджено закономірності зміни ізотропної шорсткості поверхонь сталі 45 під час тертя та зношування у парі з полімерним композитом. Виявлено, що топографія спряженої з полімерним композитом металевої поверхні є домінуючим чинником у визначенні величини зносу карбопластика як на початку, так і в процесі тертя та зношування, коли шорсткість металевої поверхні твориться самим композитом. Встановлено, що між величинами ефектів післядії за шорсткістю металевого контртіла та полімерного композиту в процесі тертя та зношування існує надійний лінійний зв'язок.

**Ключові слова:** шорсткість, інтенсивність зношування, ізотропна поверхня, тертя, композиційний полімерний матеріал, моменти спектральної щільності.

Стаття постуила до редакції 15.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

У роботах [1-41] проаналізовані параметри математичного опису шорстких поверхонь та методи їх досліджень. Так, у роботах [42-59, 83] досліджуються ізотропні шорсткі поверхні твердих тіл, при цьому математичний опис ізотропних та анізотропних шорстких поверхонь проведений на основі теорії випадкового поля [60, 61]. Зокрема, у цих роботах досліджується: щільність ймовірностей розподілу висот вершин [43, 53, 57], розподіл висот вершин [44], середня виступів шорсткої поверхні [50], розподіл середніх кривин у вершинах нерівностей [44, 48, 49, 56], градієнт поверхні [44, 46], повна кривина [45, 49], головні кривини [45] та відношення головних кривин [45] у вершинах мікронерівностей, дискутується питання означення ізотропності нано- та мікросшорсткої поверхні [47], досліджується щільність плям контакту шорсткої поверхні з рівною [42, 50] та явище злиття плям контакту під час навантаження сильно анізотропних шорстких поверхонь [42].

Теорія [62] застосовувалась для аналізу ізотропної поверхні при пружному контакті [63, 64], при пластичній течії [65, 66] і при адгезії [67]. У [68] розглянуті деякі наближені методи отримання характеристик анізотропної поверхні, а в [69, 70] – розрахунки з використанням моделі ізотропних поверхонь.

У [71] виявлені закономірності зміни параметрів шорсткості ізотропної поверхні сталі 45 під час тертя та зношування у парі з полімерним композитом, а

також проаналізовані результати та встановлені мінорантні ряди впливу моментів спектральної щільності поверхні металу на інтенсивність зношування полімерного композиту на основі вуглецевих волокон та полімерної матриці – ароматичного поліаміду або політетрафторетилену.

### I. Теоретична частина

**1.1. Автокореляційна функція анізотропної шорсткої поверхні.** Нехай анізотропна шорстка поверхня описана рівнянням  $z = z(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , де  $\mathbf{z}$  – випадкова функція для двох змінних  $\mathbf{x}$  і  $\mathbf{y}$  (випадкове поле), а  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  – декартові координати на середній площині висот шорсткої поверхні, але разом з тим статистичні характеристики поверхні залежать від напрямків  $\theta = \arctg(k_y/k_x)$  та інваріантні до переміщення початку координат на поверхні (однорідна поверхня). У якості поверхні, від якої здійснюється відлік висот, є площа, яка відповідає середній висоті шорсткої поверхні.

Випадкова функція  $\mathbf{z}$ , яка описує таку шорстку статистично однорідну анізотропну поверхню, має автокореляційну функцію  $\mathbf{R}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  і допускає її спектральний розклад Фур'є  $\Phi(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$  на гармонічні компоненти, де  $\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y$  – компоненти хвильового вектора  $\bar{\mathbf{k}}$ , модуль якого дорівнює  $|\bar{\mathbf{k}}| = 2\pi/\lambda$  з довжиною хвилі  $\lambda$ .

Тоді автокореляційна функція за означенням [62] дорівнює:

$$R(x, y) = \lim_{\substack{L_1 \rightarrow \infty \\ L_2 \rightarrow \infty}} \frac{1}{4L_1L_2} \int_{-L_1}^{L_1} \int_{-L_2}^{L_2} z(x_1, y_1)z(x_1 + \Delta x, y_1 + \Delta y) dx_1 dy_1. \quad (1)$$

**1.2. Спектральною щільністю (СЩ) анізотропної шорсткої поверхні** є перетворення Фур'є від функції  $\mathbf{R}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  [62]:

$$\Phi(K_x, K_y) = \frac{1}{4p^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} R(x, y) \exp[-i(xK_x + yK_y)] dx dy, \quad (2)$$

а зворотне перетворення  $\Phi(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$  [62]:

$$R(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(K_x, K_y) \exp[i(xK_x + yK_y)] dK_x dK_y. \quad (3)$$

З виразу (1) видно, що  $\mathbf{R}(\mathbf{0}, \mathbf{0}) = \sigma^2$ , де  $\sigma^2$  – дисперсія, а  $\sigma$  – середнє квадратичне (стандартне) відхилення висоти нерівностей [62, 72]. Тому з (3) витікає [62, 72]:

$$s^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k_x, k_y) dk_x dk_y. \quad (4)$$

Вираз (4) відбиває те, що функція  $\Phi(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$  визначає той внесок у величину дисперсії  $\sigma^2$ , який додає різні спектральні компоненти, що відповідають хвилям з хвильовим числом  $\mathbf{k}$  і довжинами [84]:  $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$  та напрямками [62]:  $\theta = \arctg(k_x/k_y)$ . Для ізотропних поверхонь функція  $\Phi$  залежить тільки від змінної  $\mathbf{k} \equiv |\mathbf{k}|$ . Моменти спектральної щільності (СЩ) анізотропної шорсткої поверхні визначаються так [62, 72]:

$$m_{pq} = \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k_x, k_y) k_x^p k_y^q dk_x dk_y, \quad (5)$$

де  $\text{Re}$  – дійсна частина числа. Згідно (5) маємо:  $m_{00} = \sigma^2$ .

## II. Експериментальна частина

### 2.1. Матеріали досліджень.

Досліджували зносостійкість композиційних матеріалів – карбопластиків графелон-20 і флубон-15(20) [75-77] на основі: ароматичного поліаміду (АП) [78], наповненого вуглецевими волокнами УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м, ТМП-3 (Пк: 12% піровуглецю), ТКК-1 (Пк: 0,2-3,0% SiC), ТКЦ-1 (Пк: 0,8-4,0% ZrC), ТГН-Т850, ТГН-Т1200, ТГН-Т1350, ТГН-Т1600, ТГН-Т2000, ТГН-Т2300, ТГН-Т2400, «Мтілон», «ГПП», ЛУ-2, ВМН-4, ВМН-4Ф (Пк: 10% F), ДЕА, «Евлан», «Сатурн» під час тертя та зношування графелону-20 по сталі 45.

У композитний матеріал вводили вуглецеві волокна: з температурою кінцевої термообробки  $T_k = 723, 1123, 1473, 1623, 1823, 2073, 2273, 2573, 2673, 2873$  К; частково карбонізовані (УТ-4), карбонізовані (УТМ-8, ТГН-Т850, ТГН-Т1200, ТГН-Т1350, ТГН-Т1600); на основі гідратцелюлози (ГЦ), поліакрилонітрилу (ПАН) та кополімеру ГЦ+ПАН; без та з по-

криттями (ПК) графітованого волокна ТГН-2м: 12% піровуглецю (ТМП-3); 0,2-3,0% SiC (ТКК-1) або 0,8-4% ZrC (ТКЦ-1) та властивостями: низькомодульні низькоміцні (НМ-НТ); низькомодульні (LM); високомодульні (НМ), середньої (МТ) або високої міцності (НТ) та високомодульні високоміцні (НМ-НТ) тощо.

### 2.2. Методи випробування.

**1. Тертя та зношування даних матеріалів** без мащення вивчали на трибометрі ХТІ-72М за схемою [I-1] [77], де I – вид контакту, 1 – форма зразка: торець пальчика діаметром  $10 \pm 0,05$  мм і висотою  $15 \pm 0,1$  мм ковзав по площині металевого контртіла; контртіло було виконано порожнистим діаметром  $60 \pm 0,15$  мм, висотою  $35 \pm 0,2$  мм, товщиною робочої частини поверхні тертя  $5 \pm 0,2$  мм або у вигляді диску діаметром  $60 \pm 0,1$  мм і висотою  $(10-15) \pm 0,1$  мм, яке розміщали у відповідне гніздо порожнинного тіла. Через порожнину контртіла проходила холодна вода, або розміщувався термонагрівач, завдяки яким підтримувався заданий тепловий режим поверхні тертя вуглецевої сталі 45.

**2. Зміни шорсткості ізотропних поверхонь** сталевого контртіла та спряженого з ним карбопластика графелон-20 на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 вивчали після 150 км тертя та зношування без мащення за температури поверхні сталі 45 (НВ  $4,52 \pm 0,14$  ГПа, вихідна шорсткість  $Ra_0 = 0,2151 \pm 0,0252$  мкм)  $T = 423 \pm 2$  К. Швидкість ковзання 3-х циліндричних зразків діаметром 10 мм плоскими торцями по поверхні сталі 45 становила  $v = 1,1$  м/с, питоме навантаження –  $p = 3$  МПа, нормальне навантаження на 1 зразок –  $N_i = 235,6$  Н, коефіцієнт взаємного перекриття поверхонь 3-х зразків та контртіла дорівнювало  $KBP = 0,21$ . Зразки попередньо припрацьовували (10 км) по сталі 45 ( $Ra_0 = 0,05 \pm 0,01$  мкм) за питомим навантаженням  $p = 0,5$  МПа та температурою  $323 \pm 1$  К, тому отримували високу рівну (дзеркального вигляду) поверхню ( $Ra_0 = 0,0355 \pm 0,0052$  мкм) перед основними випробуваннями.

### 3. Методика експериментального дослідження шорсткої поверхні тертя.

Математичний опис анізотропної та ізотропної шорсткої поверхні на основі теорії випадкового поля приведений у [44-46, 56-59, 62, 73, 81, 83, 85-87].

Знаходили статистичні характеристики поверхні тертя за відповідними параметрами профілограм за методом [19, 55, 62]. Для цього знімали п'ять профілограм поверхні, виміряних у непаралельних довільних напрямках. Для розрахунків на ЕОМ підготовлених даних використовували методику [19, 62].

### I. Вибірковий аналіз випадкових ізотропних поверхонь.

За Лонге-Гігінсом [84]:

1) розраховували щільність нулів  $D_{zero}, \theta$  – число перетинів профілограми зі середньою арифметичною лінією, що припадає на одиницю довжини профілограми, та екстремумів (максимумів + мінімумів профілограми шорсткої випадкової поверхні), за формулами [84]:

$$D_{zero,q} = \frac{1}{p} \sqrt{\frac{m_2}{m_0}}; \quad (6)$$

$$D_{extr,q} = \frac{1}{p} \sqrt{\frac{m_4}{m_2}}, \quad (7)$$

де індекс «0» вказує, що статистична характеристика відноситься до профілограми, а не означає анізотропію (за профілограмою розраховують за МНК середнє квадратичне відхилення точок профілограми від середньої лінії  $\sigma = \sqrt{m_0} = Rq = Ra\sqrt{\pi/2}$ , коли профілограму записують на приладі профілометра-профілографа моделі ВЭИ «Калибр» та безпосередньо зчитують значення Ra на моделі «252»).

2) після цього визначали  $m_2$  за (6) та  $m_4$  за (7), підраховавши кількість «нулів» та «екстремумів» на одиницю базової довжини профілограми [62, 84]:

$$m_2 = p^2 s^2 (D_{zero,q})^2 = p^2 m_0 (D_{zero,q})^2; \quad (8)$$

$$m_4 = p^4 s^2 (D_{zero,q})^2 (D_{extr,q})^2 = p^4 m_0 (D_{zero,q})^2 (D_{extr,q})^2. \quad (9)$$

Параметр широкосмугастості спектру  $\alpha$  визначається за [62]:

$$\alpha = \frac{m_0 m_4}{m_2^2} = \left( \frac{D_{extr,\theta}}{D_{zero,\theta}} \right)^2, \quad 1,5 \leq \alpha < +\infty. \quad (10)$$

Оцінку середнього квадратичного значення ширини спектру зробимо за виразом:

$$\Lambda = 1 - \frac{1}{a} = \frac{m_0 m_4 - m_2^2}{m_0 m_4}. \quad (11)$$

З-за симетрії щільність піків (максимумів) профілограми дорівнює половині відповідної щільності екстремумів [62]:

$$D_{peak,q} = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{m_4}{m_2}}. \quad (12)$$

За (8), (9) отримаємо:

$$D_{peak,q} = \frac{1}{2} D_{extr,q}. \quad (13)$$

Для щільності вершин шорсткої випадкової поверхні маємо вираз [62]:

$$D_{sum} = \frac{1}{6p\sqrt{3}} \left( \frac{m_4}{m_2} \right), \quad (14)$$

тоді, порівнюючи (12) з (14), отримаємо співвідношення між щільностями вершин поверхні  $D_{sum}$  та її профілограми  $D_{peak}$ :

$$D_{sum} = \frac{2p \cdot D_{peak}^2}{3\sqrt{3}} \approx 1,2092 D_{peak}^2 = \frac{p \cdot D_{extr}^2}{6\sqrt{3}} \approx 0,3023 \cdot D_{extr}^2. \quad (15)$$

Сучасні прилади дозволяють отримувати вихідний сигнал  $m_0, m_2, m_4$ .

## II. Вибірковий аналіз анізотропних випадкових поверхонь.

Для аналізу анізотропної поверхні необхідно визначити дев'ять моментів СЩ [62]:

нульового порядку –  $m_{00}$ ;

другого порядку –  $m_{20}, m_{02}, m_{11}$ ;

четвертого порядку –  $m_{13}, m_{22}, m_{31}, m_{04}, m_{40}$ .

Моменти спектральної щільності профілограми шорсткої поверхні за [62] визначаються так:

$$m_{nq_i} = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{q_i}(k') (k')^n dk'. \quad (16)$$

Моменти СЩ анізотропної поверхні  $m_{pq}$  та СЩ її профілограми пов'язані між собою такими залежностями [84]:

$$m_{nq_i} = m_{n0} \cos^n q_i + C_1^n m_{n-1,1} \cos^{n-1} q_i \sin q_i + C_2^n m_{n-2,2} \cos^{n-2} q_i \sin^2 q_i + \dots + m_{0n} \sin^n q_i, \quad (17)$$

$$\text{де } C_m^n = \frac{n!}{m!(n-m)!}.$$

З цією метою на поверхні тертя довільно вибирали нульовий напрямок, який не співпадав з напрямком слідів технологічної обробки, напрямком ковзання та інших напрямків технологічних чи природних впливів, і знімали профілограми в непаралельних перерізах  $\theta_i = \theta_j, i \neq j$ . Тоді можна записати для 3-х моментів СЩ профілограми  $n$  співвідношень (17):

• для моменту нульового порядку –  $n$  співвідношень виду:

$$m_{0q_i} = m_{00}, \quad \text{де } i = 1, \dots, n; \quad (18)$$

• для моментів другого порядку –  $n$  співвідношень виду:

$$m_{2q_i} = m_{20} \cos^2 q_i + 2m_{11} \cos q_i \sin q_i + m_{02} \sin^2 q_i, \quad (19)$$

де  $i = 1, \dots, n$ , причому будь-які три із  $n$  рівнянь (19) лінійно незалежні;

• для моментів четвертого порядку –  $n$  співвідношень виду:

$$m_{4q_i} = m_{40} \cos^4 q_i + 4m_{31} \cos^3 q_i \sin q_i + 6m_{22} \cos^2 q_i \sin^2 q_i + 4m_{13} \cos q_i \sin^3 q_i + m_{04} \sin^4 q_i, \quad (20)$$

де  $i = 1, \dots, n$ , причому будь-які п'ять із  $n$  рівнянь (20) лінійно незалежні.

Таким чином, для визначення характеристик анізотропної поверхні необхідно зняти п'ять профілограм, виміряних в непаралельних напрямках, наприклад,  $\theta_i = 0^\circ; 30^\circ; 45^\circ; 60^\circ; 90^\circ$ . Для кожного напрямку визначаємо три моменти  $m_{0q_i}, m_{2q_i}, m_{4q_i}$  і, застосовуючи метод найменших квадратів (МНК) для обробки інформації, отримуємо формулу:

$$m_{00} = \frac{1}{5} (m_{0,0^\circ} + m_{0,30^\circ} + m_{0,45^\circ} + m_{0,60^\circ} + m_{0,90^\circ}). \quad (21)$$

Використовуючи метод [62, 84] визначали моменти СЩ профілограми:

$$m_{00} = s^2 = \frac{1}{n} \frac{p}{2} \sum_{i=1}^n R_{aq_i}^2; \quad (22)$$

$$m_{2q_i} = m_{00} (p D_{0,q_i})^2; \quad (23)$$

$$m_{4q_i} = m_{00} (p^2 D_{0,q_i} D_{extr,q_i})^2, \quad (24)$$

що дозволяє розрахувати моменти СЩ поверхні.

**4. Полімерні зразки послідовно припрацьовували** на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості, що знаходилися на масивному плоскому металевому тілі. Металеve контртіло шліфували, а потім оброблювали на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості у випадкових напрямках (для того, щоб отримати поверхню, яка була б близькою до анізотропної поверхні). Далі полімерні зразки припрацьовували на металевому контртілі при робочих трибопараметрах випробувань до досягнення приблизно 100% дзеркальної поверхні. Після припрацювання полімерних зразків металеве контртіло знову припрацьовували на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості, що знаходилися на масивному плоскому металевому тілі.

**5. Профілограми мікросорсткості поверхонь** знімали за допомогою профілометра-профілографа ВЭИ «Калибр» моделі «201» та моделі «252». Для одного напрямку знімали 50-60 базових довжин профілограм для металевого контртіла і 10-15 базових довжин профілограм для полімерного зразка. Для ізотропної поверхні профілограму знімали під кутом  $\sim 45^\circ$  до напрямку ковзання. Ділянки зйомки поверхні були рівнорозподілені за слідом тертя. Статистичні характеристики різних ділянок поверхні були однаковими в статистичному відношенні.

Профілограми оброблялися за методом МНК: знаходили середньоарифметичне відхилення профілю поверхні  $Ra$ , щільність нулів  $D_0$  і щільність екстремумів  $D_{extr}$ . Виміряна  $Ra$  і розрахункова за профілограмами  $D_0$  (для моделі «252»  $D_0$  виміряна) були статистично рівні.

Великий об'єм виборки і рівномірний розподіл її по поверхні контртіла або зразка забезпечили рівень вмісту довгохвильових компонентів спектру, і, таким чином, показність моментів спектральної щільності. Границя дрібномасштабних мікронерівностей у ділянці малих довжин хвиль спектру була обмежена величиною, яка не перебільшувала у 2-3 рази похибку вимірювань. Параметр широкосмугаості спектру  $\alpha$  був більше 1,8, тобто тієї величини, яка характерна для «білого шуму».

За результатами обробки профілограм визначали моменти нульового  $m_{00}$ , другого  $m_{02}$ ,  $m_{20}$ ,  $m_{11}$  та четвертого  $m_{13}$ ,  $m_{31}$ ,  $m_{22}$ ,  $m_{04}$ ,  $m_{40}$  порядків спектральної щільності (СЩ) розподілу висот вершин нерівностей, кривин у вершинах нерівностей та градієнтів шорсткої поверхні.

### III. Результати та обговорення

#### 1. Дослідження полімерного композиту графелон-20.

У табл. 1 приведені результати зміни шорсткості ізотропних поверхонь сталевого контртіла та спряженого з ним карбопластика на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2, наповненого дисперсією 20 об.% вуглецевих волокон – графелон-20.

Як видно з табл. 1, у межах однієї технології отримання вуглецевих волокон спостерігаються такі закономірності зміни шорсткості поверхонь сталі 45 під час тертя та зношування у парі з композитом графелон-20:

#### • для волокон на основі ГЦ:

1) для вуглецевих волокон, які не зазнали видалення розчинниками продуктів піролізу та продуктів перетворення антипіренів за 723 К у середовищі  $CH_4$ , зміна шорсткості (висотний параметр) поверхні композиту в процесі тертя та зношування для частинно карбонізованого волокна  $\sqrt{m_0}$  зменшується на 0,113 мкм (УТ-4), карбонізованих – на 0,012 мкм (УТМ-8), а графітованих – зростає на 0,074 мкм (ТГН-2м);

2) у тому випадку, коли, після стадії частинної карбонізації за  $T_k=723$  К у середовищі  $N_2$ , проводили операцію видалення цих продуктів (технологія отримання ТГН-Т), для волокон термооброблених за  $T_k=1123-1473$  К шорсткість поверхні зростає на 0,025-0,037 мкм, за температур карбонізації волокон  $T_k=1623-1873$  К шорсткість поверхні зменшується на 0,051-0,063 мкм, а за  $T_k=2273-2673$  К – зростає на 0,062-0,076 мкм;

3) будь-яке покриття графітованого волокна ТГН-2м (12% піровуглецем, 0,2-3,0% SiC, 0,8-2,0% ZrC) приводить, на відміну до непокритого волокна, до зменшення вихідної шорсткості поверхні сталі 45 на 0,100-0,125 мкм;

#### • для волокон на основі ПАН та кополімеру ПАН+ГЦ:

1) для низькомодульних, низької міцності волокон, графітованих за  $T_k=2873$  К (голково-пробивні повсті «Мтілон», «ГПП») вихідна шорсткість поверхні сталі 45 зменшується на 0,09-0,104 мкм у процесі тертя та зношування;

2) для високомодульних (ВМН-4, ВМН-4 фторованого) середньої («Евлан») та високої (ДЕА, ЛУ-2) міцності волокон та волокон високомодульних високоміцних (НМ-НТ), графітованих за  $T_k=2073-2673$  К, вихідна шорсткість поверхні сталі 45 зменшується на 0,201-0,250 мкм.

Вихідна шорсткість поверхонь зразків композитів графелон-20, наповнених низькомодульними вуглецевими волокнами УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м, ММП-3, ТКК-1, ТКЦ-1, ТГН-Т850, ТГН-Т1200, ТГН-Т1350, ТГН-Т1600, ТГН-Т2000, ТГН-Т2300, ТГН-Т2400, термооброблених за 723-2673К, незалежно від технології отримання вуглецевого волокна та поверхневого покриття піровуглецем, SiC чи ZrC, збільшується на  $\sqrt{m_0}=0,043-0,143$  мкм, наповнених низькомодульними низької міцності волокнами, графітованих за  $T_k=2873$  К із ПАН або ПАН-ГЦ («Мтілон», «ГПП») збільшується на  $\sqrt{m_0}=0,202-0,215$  мкм, а наповнених високомодульними, середньої чи високої міцності, чи високомодульними високоміцними вуглецевими волокнами, графітованими за  $T_k=2673$  К з ПАН-волокон, зростає у більшій ступені на  $\sqrt{m_0}=0,851-0,955$  мкм.

Топографія поверхні спряженого металу є домінуючим фактором у визначенні величини зносу

Таблиця 1

Зміна шорсткості ізотропних поверхонь: контртіла із сталі 45 та карбопластика графелон-20 на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 + 20% об. вуглецевого волокна до ( $S_0=0$  км) та після ( $S_1=150$  км) тертя та зношування

Вуглецеве волокно				$\sqrt{m_0}$ , мкм					
марка	вихідне органічне волокно	$T_k$ , К	тип вуглецевого волокна	сталі 45			карбопластик		
				$(\sqrt{m_0})_1$ до випробування (1)	$(\sqrt{m_0})_2$ після випробування (2)	зміна шорсткості $\Delta_{2-1}$	$(\sqrt{m_0})_1$ до випробування (1)	$(\sqrt{m_0})_2$ після випробування (2)	зміна шорсткості за час тертя $\Delta_{2-1}$
УТ-4	ГЦ	723	LM	0,251	0,138	-0,113	0,046	0,188	+0,142
УТМ-8	ГЦ	1123	LM	0,288	0,276	-0,012	0,045	0,100	+0,055
ТГН-2м	ГЦ	2673	LM	0,252	0,326	+0,074	0,038	0,138	+0,100
ТМП-3 (Пк: 12% піровуглецю)	ГЦ	2673	LM	0,238	0,138	-0,100	0,038	0,175	+0,137
ТКК-1 (Пк: 0,2-3,0% SiC)	ГЦ	2673	LM	0,254	0,134	-0,120	0,042	0,184	+0,142
ТКЦ-1 (Пк: 0,8-4,0% ZrC)	ГЦ	2673	LM	0,257	0,132	-0,125	0,044	0,187	+0,143
ТГН-Т850	ГЦ	1123	LM	0,276	0,313	+0,037	0,039	0,152	+0,113
ТГН-Т1200	ГЦ	1473	LM	0,301	0,326	+0,025	0,044	0,150	+0,106
ТГН-Т1350	ГЦ	1623	LM	0,252	0,201	-0,051	0,040	0,100	+0,060
ТГН-Т1600	ГЦ	1873	LM	0,276	0,213	-0,063	0,045	0,088	+0,043
ТГН-Т2000	ГЦ	2273	LM	0,276	0,338	+0,062	0,040	0,125	+0,085
ТГН-Т2300	ГЦ	2573	LM	0,250	0,326	+0,076	0,039	0,150	+0,111
ТГН-Т2400	ГЦ	2673	LM	0,248	0,320	+0,072	0,040	0,153	+0,113
«Мтілон»	ПАН+ГЦ	2873	LM-LT	0,253	0,163	-0,090	0,048	0,263	+0,215
«ГПП»	ПАН	2873	LM-LT	0,254	0,150	-0,104	0,049	0,251	+0,202
ЛУ-2	ПАН	2673	НТ	0,300	0,050	-0,250	0,048	1,003	+0,955
ВМН-4	ПАН	2673	НМ	0,276	0,056	-0,220	0,048	0,927	+0,879
ВМН-4Ф (Пк: 10% F)	ПАН	2673	НМ	0,286	0,050	-0,236	0,047	0,915	+0,868
DEA	ПАН	2073	НТ	0,255	0,054	-0,201	0,051	0,902	+0,851
«Евлан»	ПАН	2673	МТ	0,263	0,048	-0,215	0,047	0,982	+0,935
«Сатурн»	ПАН	2673	НМ-НТ	0,260	0,042	-0,218	0,048	0,998	+0,950

карбопластиків не тільки на початку тертя (тобто пов'язане з параметрами вихідної поверхні), але і в процесі тертя, коли спряжена поверхня твориться самим композитом.

2. За результатами табл. 1 розраховані вибіркові коефіцієнти кореляцій і дана статистична оцінка їх значущості за критичним значенням цих коефіцієнтів:

1) для всіх досліджених волокон ( $N=21$ ), які були введені в полімерну матрицю (полімерний композит) кореляційний зв'язок між абсолютними величинами шорсткості вихідної поверхні ( $\sqrt{m_0})_в$  та поверхнею, що утворилася внаслідок процесів тертя та зношування ( $\sqrt{m_0})_т$ , дорівнював:



• для металевого контртіла:

$r_{1,2}=0,0253 < r_{кр}\{q=1-\alpha/2=0,975 (\alpha=0,05); f=N-2=19\}=0,4329$  [80], тобто між величинами шорсткості поверхонь вихідної та після тертя існує надійний ( $p=0,95$ ) нелінійний зв'язок зі ступенем нелінійності  $\xi_2(r) = r_{кр}/|r_{1,2}| = 17,11$  та залишками ступеня лінійності у нелінійному зв'язку  $\xi_1(r) = |r_{1,2}|/r_{кр} = 0,058$ ;

• для полімерного композиту:

$r_{3,4}=0,6762 > r_{кр}\{q=0,975; f=19\}=0,4329$  [80], тобто між величинами шорсткості поверхонь вихідної та після тертя існує надійний ( $p=0,95$ ) лінійний зв'язок зі ступенем лінійності  $\xi_1(r) = |r_{3,4}|/r_{кр} = 1,562$  та залишками ступеня нелінійності у лінійному зв'язку  $\xi_2(r) = r_{кр}/|r_{3,4}| = 0,640$ ;

2) для полімерних композитів, наповнених вуглецевими волокнами ТГН-Т, отриманих за однією технологією з ГЦ за температури кінцевої термообробки  $T_k=1123-2673$  К ( $N=7$ ) між температурою термообробки та зміною вихідної шорсткості поверхні складових пари полімерний композит – металеве контртіло у наслідок тертя та зношування існує кореляційний зв'язок:

• для металевого контртіла:

$r_{5,6}=0,4942 < r_{кр}\{q=0,975; f=N-2=5\}=0,7545$  [80], тобто між величинами зміни шорсткості вихідної поверхні сталі 45 після тертя і температурою кінцевої термообробки вуглецевих волокон існує надійний ( $p=0,95$ ) нелінійний кореляційний зв'язок зі ступенем нелінійності  $\xi_2(r)=1,527$  та залишками ступеня лінійності у нелінійному зв'язку  $\xi_1(r)=0,655$ ;

• для полімерного композиту:

$r_{5,6}=0,1490 < r_{кр}\{q=0,975; f=5\}=0,7545$  [80], тобто між величинами зміни шорсткості поверхонь вихідної та після тертя та температурою кінцевої термообробки вуглецевих волокон існує надійний ( $p=0,95$ ) нелінійний кореляційний зв'язок зі ступенем нелінійності  $\xi_2(r)=5,064$  та залишками ступеня лінійності у нелінійному зв'язку  $\xi_1(r)=0,197$ ;

3) для полімерних композицій, наповнених вуглецевими волокнами, представленими у табл. 1, між змінами шорсткості поверхні металевого контртіла  $[(\Delta\sqrt{m_0})_в-(\Delta\sqrt{m_0})_Т]_{Me}$  та полімерного композиту  $[(\Delta\sqrt{m_0})_в-(\Delta\sqrt{m_0})_Т]_{Пк}$  у процесі тертя та зношування існує надійний ( $p=0,95$ ) лінійний кореляційний зв'язок  $r_{5,7}=|-0,8275| > r_{кр}\{q=0,975; f=5\}=0,7545$  зі ступенем лінійності  $\xi_1(r)=1,097$  та залишками ступеня нелінійності у лінійному зв'язку  $\xi_2(r)=0,912$ .

3. За результатами табл. 1 розраховані величини ефектів післядії за шорсткістю поверхонь для контртіла та карбопластика для ізотропної моделі:

$$x_j(\sqrt{m_0}, S) = \frac{(\sqrt{m_0})_S}{(\sqrt{m_0})_0}, \quad (25)$$

де  $j=1$  (контртіло),  $2$  (карбопластик);  $m_0$  – спектральний момент шорсткості поверхні нульового порядку для вихідної поверхні до тертя та зношування  $S=0$  км (0) та після  $S=150$  км тертя та зношування (S).

Результати розрахунків зведені в табл. 2. Між ефектами післядії за шорсткістю поверхонь контртіла  $\xi_1(x_i)$  та карбопластика  $\xi_2(y_i)$  для  $N=21$  типу волокна

спостерігається надійний лінійний кореляційний зв'язок з рівнем значущості  $\alpha_1=0,05$  та  $\alpha_2=0,01$ : вибірковий коефіцієнт кореляції [82] дорівнює  $r_p=-0,7986$ , де знак мінус свідчить про те, що із зростанням величини ефекту післядії для поверхні металевого контртіла за шорсткістю ефект післядії суміжної з ним поверхні карбопластика під час тертя та зношування зменшується.

1) Ступінь лінійності зв'язку за критичним коефіцієнтом кореляції:

а) для рівня значущості  $\alpha=0,05$  за критичним коефіцієнтом кореляції:

$r_{кр}\{q=1-(\alpha/2)=0,975; f=N-2=19\}=0,4329$  [80], (26) де  $f$  – число ступенів вільностей, дорівнює:

$$\xi_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр}} = 1,845 \quad (27)$$

із залишками нелінійності кореляційного зв'язку за ступенем:

$$\xi_1(r) = \frac{r_{кр}}{|r_p|} = 0,542; \quad (28)$$

б) для рівня значущості  $\alpha=0,01$  за критичним коефіцієнтом кореляції:

$r_{кр}\{q=1-(\alpha/2)=0,995; f=N-2=19\}=0,5487$  [80], (29) дорівнює:

$$\xi_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр}} = 1,455 \quad (30)$$

із залишками нелінійності кореляційного зв'язку за ступенем:

$$\xi_1(r) = \frac{r_{кр}}{|r_p|} = 0,687. \quad (31)$$

2) Ступінь лінійності кореляційного зв'язку за критерієм Стьюдента та статистикою [82]:

$$|t_p| = \frac{r_p \sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r_p^2}} = 5,7838; \quad (32)$$

а) для рівня значущості  $\alpha=0,05$  за теоретичним значенням критерію Стьюдента:

$t_T\{q=1-(\alpha/2)=0,975; f=N-2=19\}=2,093$  [80], (33) дорівнює:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} = 2,763 \quad (34)$$

із залишками нелінійності кореляційного зв'язку за ступенем:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} = 0,362; \quad (35)$$

б) для рівня значущості  $\alpha=0,01$  за теоретичним значенням критерію Стьюдента:

$t_T\{q=1-(\alpha/2)=0,995; f=N-2=19\}=2,861$  [80], (36) дорівнює:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} = 2,022 \quad (37)$$

із залишками нелінійності кореляційного зв'язку за

Таблиця 2

Ефекти післядії за ізотропною шорсткістю поверхні (спектральний момент нульового порядку) контртіла із сталі 45 та карбопластика графелон-20 на основі ароматичного поліаміду та вуглецевих волокон

Вуглецеве волокно				Ефект післядії	
марка	вихідне органічне волокно	T <sub>к</sub> , К	тип вуглецевого волокна	контртіло сталь 45	карбопластик
				$x_1(\sqrt{m_0}, S)(x_i)$	$x_2(\sqrt{m_0}, S)(y_i)$
УТ-4	ГЦ	723	LM	0,550	4,087
УТМ-8	ГЦ	1123	LM	0,958	2,222
ТГН-2м	ГЦ	2673	LM	1,294	3,632
ТМП-3 (Пк: 12% піровуглецю)	ГЦ	2673	LM	0,580	4,605
ТКК-1 (Пк: 0,2-3,0% SiC)	ГЦ	2673	LM	0,528	4,381
ТКЦ-1 (Пк: 0,8-4,0% ZrC)	ГЦ	2673	LM	0,514	4,250
ТГН-Т850	ГЦ	1123	LM	1,134	3,897
ТГН-Т1200	ГЦ	1473	LM	1,083	3,409
ТГН-Т1350	ГЦ	1623	LM	0,798	2,500
ТГН-Т1600	ГЦ	1873	LM	0,772	1,956
ТГН-Т2000	ГЦ	2273	LM	1,225	3,125
ТГН-Т2300	ГЦ	2573	LM	1,304	3,846
ТГН-Т2400	ГЦ	2673	LM	1,290	3,825
«Мтілон»	ПАН+ГЦ	2873	LM-LT	0,644	5,479
«ГПП»	ПАН	2873	LM-LT	0,591	5,122
ЛУ-2	ПАН	2673	НТ	0,167	20,896
ВМН-4	ПАН	2673	НМ	0,203	19,313
ВМН-4Ф (Пк: 10% F)	ПАН	2673	НМ	0,175	19,468
DEA	ПАН	2073	НТ	0,212	17,686
«Евлан»	ПАН	2673	МТ	0,183	20,894
«Сатурн»	ПАН	2673	НМ-НТ	0,162	20,792

ступенем:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} = 0,495. \quad (38)$$

**3) Ступінь лінійності кореляційного зв'язку за z-перетворенням Фішера [82]:**

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_p}{1-r_p} = 1,0947: \quad (39)$$

а) для рівня значущості  $\alpha=0,05$  за добутком  $(\sigma_z \cdot z_T)=0,4620$ ,

де 
$$s_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = 0,2357 \quad (40)$$

– середнє квадратичне відхилення z [82],  
 $z_T$  ( $q=1-\alpha/2=0,975$ )=1,96 [80] – квантиль нормованого нормального розподілу Гавса,  
**дорівнює:**

$$\xi_2(z) = \frac{|z_p|}{(s_z \cdot z_T)} = 2,370 \quad (41)$$

із залишками нелінійності кореляційного зв'язку за ступенем:

$$\xi_1(z) = \frac{(S_z \cdot z_T)}{|z_p|} = 0,422; \quad (42)$$

б) для рівня значущості  $\alpha=0,01$  за добутком  $(\sigma_z \cdot z_T)=0,6081$  (де  $\sigma_z=0,2357$ ;  $z_T=2,58$  [80]), дорівнює:

$$\xi_2(z) = \frac{|z_p|}{(S_z \cdot z_T)} = 1,800 \quad (43)$$

із залишками нелінійності кореляційного зв'язку за ступенем:

$$\xi_1(z) = \frac{(S_z \cdot z_T)}{|z_p|} = 0,556. \quad (44)$$

## Висновки

**1. Знайдено, що зміни моменту нульового порядку СЩ шорстких поверхонь пари сталь – карбопластик на основі ароматичного поліаміду та вуглецевих волокон у процесі динамічного контакту залежать від типу та властивостей вуглецевих волокон, а саме від природи вихідного органічного волокнистого матеріалу, його температури кінцевої**

термообробки, від міцності та модуля пружності вуглецевого волокна, типу покриття поверхні вуглецевого волокна, операції видалення з поверхні волокна продуктів піролізу та залишків антипіренів, що не прореагували з карбоном вуглецевого волокна тощо.

**2. Між ефектами післядії за шорсткістю** поверхні металевого контртіла та суміжної із нею поверхні полімерного композиту на основі ароматичного поліаміду та вуглецевих волокон існує надійний кореляційний лінійний зв'язок, при цьому із зростанням величини ефекту післядії для контртіла величина ефекту післядії суміжної з ним поверхні полімерного композиту зменшується під час тертя та зношування.

**Сіренко Г.О.** – академік АТНУ, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Солтис Л.М.** – член-кореспондент АТНУ, кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Складанюк М.Б.** – провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] Ю.В. Ашкерров, Ю.В. Заикин, А.Ю. Паплев, Трение и износ, 5 (1), 651 (1984).
- [2] Н.В. Балабанова, С.А. Чижик, З. Римуза, Трение и износ, 27 (5), 514 (2006).
- [3] Н.К. Бачинская, Исследования контактных характеристик шероховатых, сильно анизотропных поверхностей: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04 (Хмельницкий, 1994).
- [4] А. Бенгтссон, А. Ренберг, Трение и износ, 7 (1), 27 (1986).
- [5] Э.А. Буланов, Трение и износ, 27 (2), 132 (2006).
- [6] А.И. Буря, А.Д. Деркач, В.И. Шемавнев, Трение и износ, 27 (1), 98 (2006).
- [7] В.А. Валетов, Труды ЛКИ «Технология корпусостроения, судового машиностроения и сварки в судостроении» (Ленинград), 19 (1978).
- [8] Н.Б. Демкин, Трение и износ, 3 (4), 586 (1982).
- [9] Н.Б. Демкин, С.В. Удалов, В.А. Алексеев, В.В. Измайлов, А.Н. Болотов, Трение и износ, 29 (3), 231 (2008).
- [10] М.Н. Добычин, Трение и износ, 1 (2), 341 (1980).
- [11] И.В. Крагельский, В.В. Алексин, В.С. Колебанов и др., Характеристики взаимодействия в микрогеометрии, определяющие контактное взаимодействие шероховатых поверхностей (ИМАШ, Москва, 1973).
- [12] И.В. Крагельский, Трение и износ, 1 (1), 12 (1980).
- [13] И.И. Кудиш, Трение и износ, 12 (2), 197 (1991).
- [14] В.Б. Лемберский, Трение и износ, 4 (2), 301 (1983).
- [15] Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец, С.А. Чижик, В.В. Кончиц, А.И. Свириденко, Трение и износ, 4 (5), 845 (1983).
- [16] Л.Ю. Пружанский, Трение и износ, 4 (5), 801 (1983).
- [17] А.И. Свириденко, Т.Ф. Калмыкова, Трение и износ, 1 (5), 898 (1980).
- [18] И.О. Сивак, В.В. Савуляк, С.И. Сухоруков, Е.И. Сивак, The Bulletin of Politechnic Institute of Jassi. XLVIII (LI), 3-4, 165 (2002).
- [19] Г.А. Сиренко, Н.Ф. Семенюк, 3 Всесою. совещания по уплотнительной технике (ВНИИкомпрес-сормаш, Сумы, 1982), с. 46.
- [20] В.Т. Фонотов, И.А. Вяткин, Ю.В. Волков, Проблемы трения и изнашивания, (4), 66 (1973).
- [21] Я. Цуан, С.А. Чижик, Ю.М. Плескачевский, А.Л. Зайцев, Трение и износ, 28 (1), 77 (2007).
- [22] И.Х. Чеповецкий, В.И. Левитас, С.А. Ющенко, Трение и износ, 7 (5), 841 (1986).
- [23] И.Х. Чеповецкий, В.Л. Стрижаков, Трение и износ, 2 (5), 928 (1981).
- [24] А.А. Чернов, БСЭ, (13), 435 (1973).
- [25] В.М. Шавелин, А.С. Щеглов, Трение и износ, 7 (1), 148 (1986).
- [26] И.Б. Шендеров, А.С. Духанин, В.А. Калинов, Трение и износ, 10 (2), 313 (1989).
- [27] В.Г. Щербинский, Трение и износ, 12 (6), 1133 (1991).
- [28] М.О. Якобсон, Качество поверхности деталей машин, (5), 120 (1961).
- [29] V.M. Baranov, E.M. Kudryavstev, G.A. Sarychev, A.Z. Stopura, Friction and wear, 24 (2), 139 (2002).

- [30] A.Ya. Grigoriev, K.-L. Cho, N.K. Myshkin, *Friction and wear*, 22 (2), 128 (2000).
- [31] V.S. Kharchenkov, V.A. Pogonyshv, V.I. Lemeshko, *Friction and wear*, 21 (1), 91 (1999).
- [32] A.A. Khmyl, A.P. Dostanko, V.G. Anisimovich, S.A. Chizhik, *Friction and wear*, 18 (4), 491 (1996).
- [33] V.M. Khokhlov, *Friction and wear*, 19 (3), 415 (1997).
- [34] T.R. Thomas, *Wear*, 79 (1), 73 (1982).
- [35] T.R. Thomas, *Wear*, 33 (2), 205 (1975).
- [36] V.P. Tikhomirov, O.A. Gorlenko, *Friction and wear*, 18 (1), 74 (1996).
- [37] A.I. Voyachek, *Friction and wear*, 18 (3), 307 (1996).
- [38] D.J. Whitehouse, J.F. Archard, *Proceedings of the Royal Soc.*, 316 (A), 97 (1970).
- [39] D.J. Whitehouse, J.F. Archard, *Surface Mechanics, Proceedings of the ASME Annual winter meeting, Los Angeles, Calif, November, 16 (1969).*
- [40] A.A. Yevtushenko, E.G. Ivanik, E.V. Kovalenko, *Friction and wear*, 20 (1), 17 (1998).
- [41] I.A. Zharov, *Friction and wear*, 18 (6), 715 (1996).
- [42] Н.Ф. Семенюк, Н.К. Бачинская, *Проблемы трибологии*, (3), 103 (1998).
- [43] Н.Ф. Семенюк, *Трение и износ*, 7 (6), 1017 (1986).
- [44] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сіренко, *Трение и износ*, 1(3), 465 (1980).
- [45] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сіренко, *Трение и износ*, 1(5), 815 (1980).
- [46] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, *Фізика і хімія твердого тіла*, 12 (1), 200 (2011).
- [47] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (IX), 62 (2010).*
- [48] Н.Ф. Семенюк, К.С. Соколан, *Проблеми трибології*, 2 (2000).
- [49] Н.Ф. Семенюк, *Трение и износ*, 7(5), 830 (1986).
- [50] Н.Ф. Семенюк, *Трение и износ*, 7(1), 85 (1986).
- [51] Н.Ф. Семенюк, Е.В. Терлецкая, *Проблемы трибологии*, (1), 83 (1998).
- [52] Н.Ф. Семенюк, Е.В. Терлецкая, *Проблемы трибологии*, (1), 90 (1998).
- [53] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Четверта міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2008» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2008), с. 38.
- [54] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, I Міжнарод. симпозиум “Фізико-хімічна механіка композиційних матеріалів” (Івано-Франківськ, 1993), с. 53.
- [55] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (X), 123 (2010).*
- [56] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, *Фізика і хімія твердого тіла*, 11(4), 914 (2010).
- [57] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, *Фізика і хімія твердого тіла*, 11(3), 768 (2010).
- [58] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, *Фізика і хімія твердого тіла*, 11(2), 423 (2010).
- [59] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (VII), 104 (2009).*
- [60] А.П. Хусу, Ю.Р. Виттенберг, В.А. Пальмов, *Шероховатость поверхностей. Теоретико-вероятностный подход* (Наука, Москва, 1975).
- [61] М.И. Ядренко, *Спектральная теория случайных полей* (Вища шк., Киев, 1980).
- [62] П.Р. Найяк, *Проблемы трения и смазки*, 93 (Ser. F, 3), 85 (1971).
- [63] И.Я. Штаерман, *Контактная задача теории упругости* (Гостехиздат, Москва-Ленинград, 1949).
- [64] M.G. Cooper, B.B. Mikis, M.M. Yovanovich, *International Journal of heat and mass transfer*, 12, 279 (1969).
- [65] A.W. Bush, R.D. Gibson, G.P. Keogh, *Res. Comm. Mech.*, 3, 169 (1976).
- [66] A.W. Bush, R.D. Gibson, T.R. Thomas, *Wear*, 35, 87 (1976).
- [67] A.W. Bush, R.D. Gibson, G.P. Keogh, *Wear*, 40, 399 (1976).
- [68] С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина, *Введение в теорию трения полимеров* (Зинатне, Рига, 1978).
- [69] С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина, *Механика полимеров*, (2), 241 (1977).
- [70] С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина, *Механика полимеров*, (4), 651 (1977).
- [71] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, *Фізика і хімія твердого тіла*, 14 (3), 636 (2013).
- [72] Н.Ф. Семенюк, Т.Ф. Калмыкова, *Трение и износ*, 4 (3), 467 (1983).
- [73] М.С. Лонге-Хиггинс, *Статистическая геометрия случайных поверхностей* (Мир, Москва, 1964).
- [74] Г. Корн, Т. Корн. *Справочник по математике для научных работников и инженеров: Определения, теоремы, формулы. Изд. 4-е* (Наука, Москва, 1978).
- [75] Г.А. Сіренко, *Антифрикционные карбопластики* (Техніка, Киев, 1985).
- [76] Г.А. Сіренко, В.П. Свицерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никинов, *Антифрикционные термостойкие полимеры* (Техніка, Киев, 1978).
- [77] Г.О. Сіренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ... докт. техн. наук (Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ, 1997).
- [78] Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков, *Термостойкие ароматические полиамиды* (Химия, Москва, 1975).

- [79] Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская, Фторопласты (Химия, Ленинград, 1978).
- [80] П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм, Таблицы по математической статистике (Финансы и статистика, Москва, 1982).
- [81] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Ф. Семенюк, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (XII), 133 (2011).
- [82] М.Н. Степнов, Статистическая обработка результатов механических испытаний (Машиностроение, Москва, 1972).
- [83] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (VIII), 99 (2009).
- [84] M.S. Longuet-Higgins, Philos. Trans. of the Royal Soc., 249 (A), 321 (1957).
- [85] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (3), 795 (2011).
- [86] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (IX), 62 (2010).
- [87] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сиренко, Трение и износ, 1(6), 1010 (1980).

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk

## **Correlation Between Aftereffects for Roughness of Surfaces of Metal Counterface and Carbon-Plastics**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine  
Tel. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: [orijant@gmail.com](mailto:orijant@gmail.com)*

Regularities of change of isotropic roughness surfaces of steel 45 in friction and wear in a pair with polymer composite has been researched. It has been detected that the topography of the conjugated metal surface with polymer composite is the dominant factor in determining the value of wear of carbon-plastics at both the start and in the process friction and wear when the metal surface roughness is created by the composite. It has been established that between aftereffects values for roughness of metal counterface and polymer composite in friction and wear exists reliable linear relationship.

**Keywords:** roughness, intensity of wear, isotropic surface, friction, composite polymer material, moments of spectral density.

І.І. Дідук, Г.А. Баглюк

## Вплив хімічного складу та температури розплавів гірських порід на закономірності змочування ними платиново-родієвої фільтрної пластини

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України; м. Київ, вул. Кржижановського, 3,  
тел. (044)424-15-34; E-mail: [gbag@rambler.ru](mailto:gbag@rambler.ru)*

Приведені результати досліджень особливостей змочування платиново-родієвої підложки розплавами десяти різних складів гірських порід та значень їх поверхневого та адгезійного натягу в широкому температурному інтервалі. Показано, що найвищими значеннями поверхневого та адгезійного натягу відзначаються розплави базальтової групи, тоді як розплави алюмосилікатних нейтральних стекел, у складі яких відсутні оксидні сполуки заліза, характеризуються високим значенням крайового кута змочування та найменшими значеннями поверхневих сил. Введення в склад розплавів  $ZrO_2$  суттєво підвищує рівень величин кутів змочування та поверхневого і адгезійного натягу на всьому температурному діапазоні у порівнянні з аналогічними розплавами без оксиду цирконію.

**Ключові слова:** силікатний розплав, базальт, плавлення, змочування, поверхневий натяг, гірська порода.

*Стаття постуила до редакції 11.02.2015; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

При виготовленні волокон із силікатних розплавів якість останніх та продуктивність процесу значною мірою визначаються конструкцією та матеріалом фільтрної вузла, який, як правило, виготовляється з платино-родієвих або інших жаростійких сплавів. Особливо важливою оптимальністю вибору матеріалу фільтри є при виготовленні волокон із гірських порід, які мають менш вузький інтервал плавлення у порівнянні із скляними волокнами [1÷4].

В процесі взаємодії розплаву з матеріалом фільтрної пластини доволі часто спостерігається його розтікання, а згодом і запливання фільтрних отворів. Надмірне змочування викликає обривність волокон, що призводить до зупинки процесу витягування волокон і порушення технологічного режиму.

До найбільш важливих характеристик, що визначають фізичні параметри взаємодії розплаву з матеріалом фільтри та суттєво впливають на стабільність процесу отримання волокон, є змочування, що характеризується величиною крайового кута змочування та значеннями поверхневої енергії і поверхневого натягу, які відображають міжмолекулярні та міжатомні дії на поверхні речовини [5÷8]. Зважаючи на суттєві відмінності хімічного складу різних видів сировини з гірських порід, дослідження процесів взаємодії

підложки із розплавами стекел, отриманими з останніх, залишаються вкрай актуальними. Це обумовило мету даної роботи, яка полягає в дослідженні особливостей впливу хімічного складу базальтових гірських порід на закономірності змочування розплавами останніх платиново-родієвої підложки.

### II Матеріали та методики експерименту

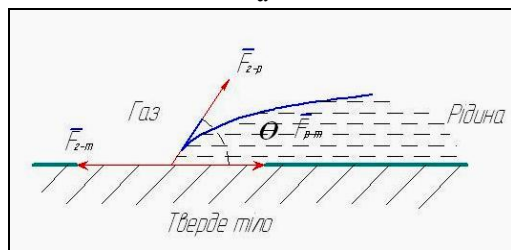
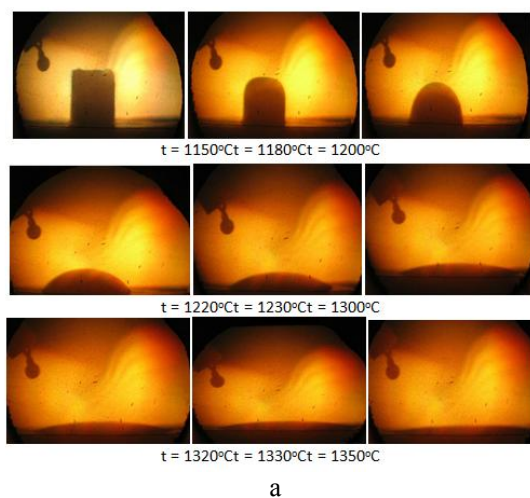
В якості вихідної сировини для виготовлення волокон з розплавів гірських порід типу базальту різних складів використовували силікатні системи з добавками оксиду цирконію, алюмосилікатне (нейтральне) та алюмоборсилікатне скло, хімічний склад яких наведено в табл. 1.

На рис.1, а показаний процес розтікання скла із гірських порід (базальту) на платиново-родієвій пластині в залежності від температури. Визначення крайового кута змочування  $\varphi$  (рис. 1, б) проводили методом прямих спостережень шляхом заміру останнього на фотографіях, отриманих при відповідній температурі на високотемпературному мікроскопі, принципова схема якого приведена на рис. 2.

Величину поверхневого натягу розплаву визначали з використанням методу найбільшого

Таблиця 1

Номер проби	Порода	Хімічний склад сировини для виготовлення розплавів										
		Оксиди, % (мас.)										
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Алюмосилікатне скло	73,00	--	--	2,50	--	--	9,50	13,50	1,00	--	--
2	Алюмоборо-силікатне скло	53,00	--	--	15,00	0,10	--	4,00	17,00	0,20	0,10	10,00
3	Алюмосилікатне скло з пісків	62,9	0,30	--	9,80	0,86	1,57	3,40	17,50	2,00	1,60	--
4	Андезіто-базальт	52,84	0,50	--	17,28	8,97	1,66	6,30	7,10	2,20	1,60	--
5	Базальт	49,93	2,50	--	12,63	4,77	9,94	5,45	9,49	2,35	0,85	--
6	Діабаз I	48,39	1,72	--	14,25	7,53	1,50	4,80	12,60	3,18	2,32	--
7	Діабаз II	43,60	1,29	--	17,42	2,94	9,27	8,65	8,07	3,64	0,73	--
8	Андезіто-базальт з добавкою ZrO <sub>2</sub>	50,20	0,48	5,00	16,42	8,52	1,58	5,99	6,75	2,09	1,52	-
9	Базальт з добавкою ZrO <sub>2</sub>	44,94	2,25	10,00	11,37	4,29	8,95	4,91	8,54	2,12	0,77	-
10	Базальт з добавкою TiO <sub>2</sub>	47,55	7,14	-	12,03	4,55	9,46	5,19	9,04	2,24	0,81	-



**Рис. 1.** Зміна форми зразка базальту (в центрі) в контакті з платино-родієвою пластиною при різних температурах (а) та схема визначення кута змочування  $Q$  (б).

тиску у бульбашці [9], який полягає у тому, що у тигель 3 з розплавом (рис. 3), величину поверхневого натягу якого ми визначаємо,

занурюється калібрований капіляр 4 радіусом  $r$ , виготовлений із хімічно-інертного по відношенню до розплаву матеріалу (в нашому випадку – платиновородієвий сплав), через який під деяким тиском  $p$  вдувається повітря. Числове значення поверхневого натягу зможе бути визначене із залежності [9]:

$$\Delta P_m = \frac{2\sigma}{r} + g\rho h$$

де  $\Delta P_m$  – тиск в капілярі, що відповідає максимальному діаметру бульбашки;  $g$  – прискорення вільного падіння;  $r$  – густина розплаву;  $h$  – висота стовпа розплаву над нижнім зрізом капіляра.

### III Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 4 представлені результати досліджень залежності крайового кута змочування платиновородієвої підложки силікатними розплавами різного складу від температури.

Як можна бачити з рисунку, розплави алюмосилікатних нейтральних стекел, у складі яких відсутні сполуки заліза, характеризуються практично стабільним високим значенням крайового кута змочування в температурному діапазоні існування рідкої фази (розплави № 1 та 2), тоді як наявність в складі розплаву вже близько 2,5 % оксидних фаз заліза (розплав № 3) суттєво зменшує крайовий кут змочування на всьому температурному інтервалі досліджень, та дещо збільшує залежність кута змочування від температури у порівнянні із розплавами 1 та 2.

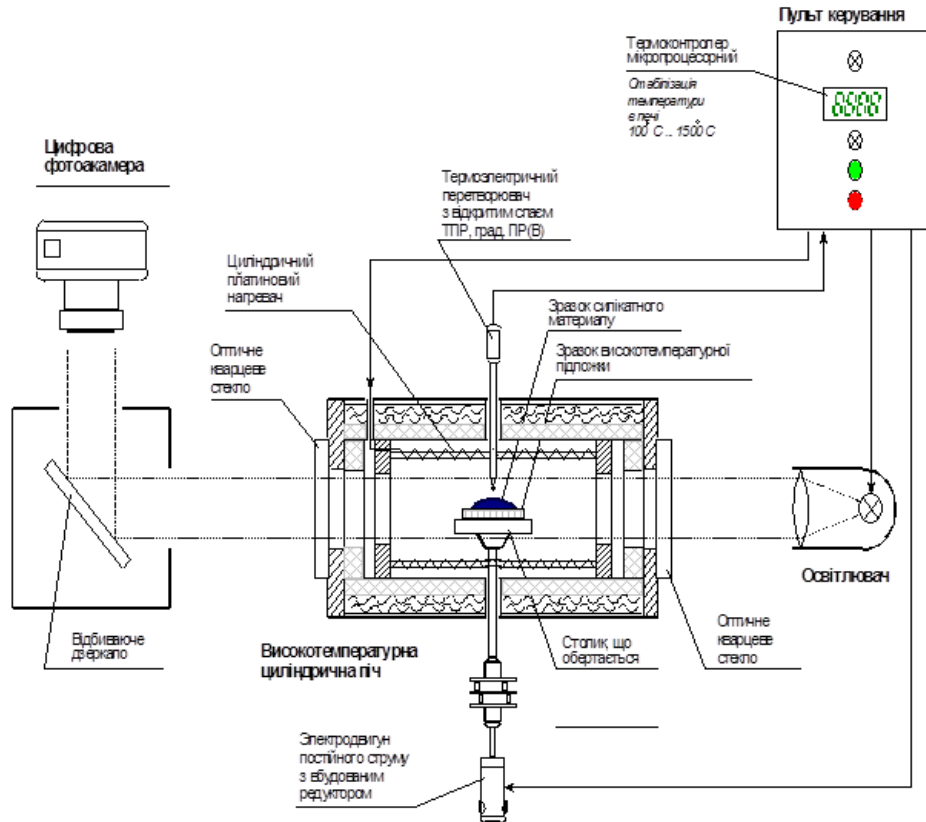


Рис. 2. Принципова схема установки визначення крайових кутів змочування.

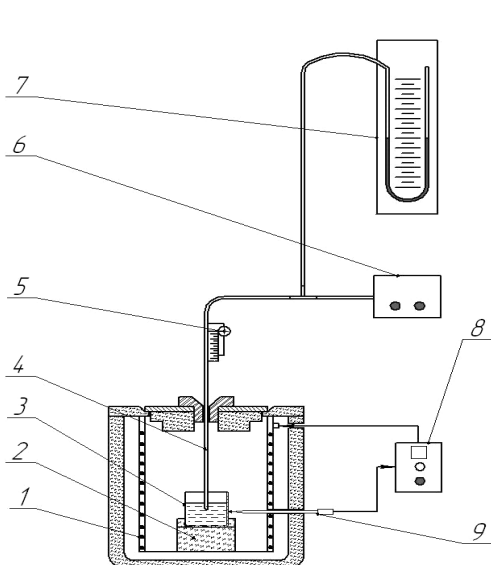


Рис. 3. Установка визначення поверхневого натягу розплавів: 1 – спіраль електричної печі; 2 – підставка; 3 – тигель з розплавом; 4 – капіляр; 5 – мікрометричний пристрій; 6 – мікрокомпресор; 7 – U-подібний манометр; 8 – блок управління; 9 – термопара.

На відміну від розплавів алюмосилікатних стекол (№ 1–3), кут змочування для силікатних стекол із гірських порід базальтової групи, що характеризуються наявністю у своєму складі до 15 % (мас.) оксидних сполук заліза (розплави № 4, 5, 8–10), характеризується вже суттєвою залежністю від температури і зменшується в 5–6 раз при збільшенні

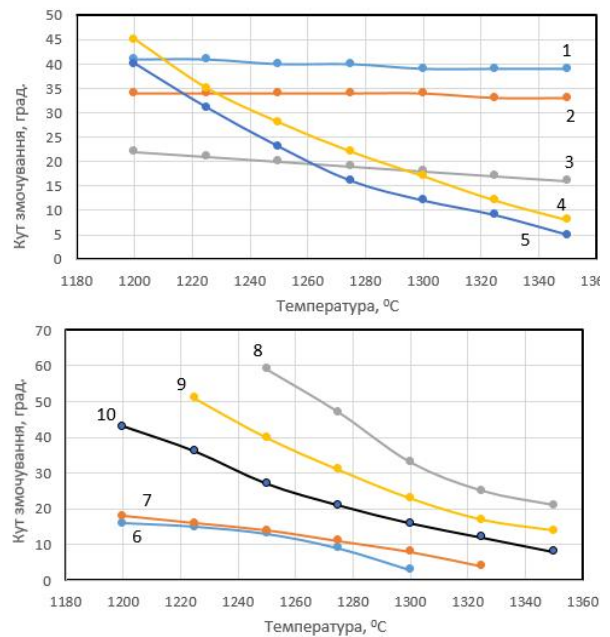
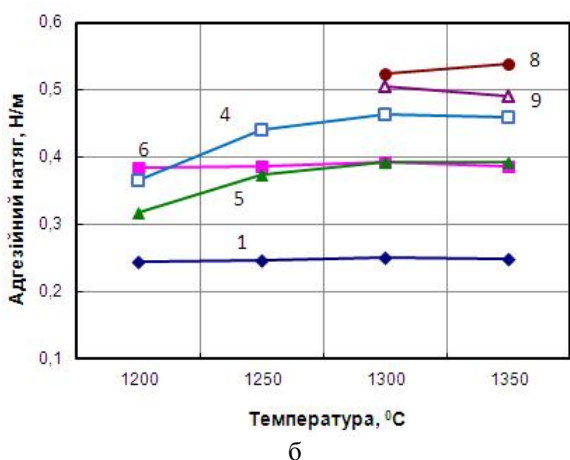
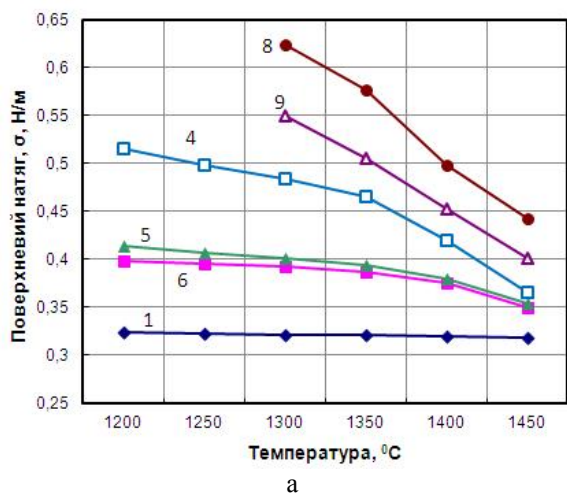


Рис. 4. Залежність крайового кута змочування силікатними розплавами різного складу від температури (номери кривих відповідають номерам проб розплавів з табл. 1).

температури від 1200 °C до 1350 °C. Введення в склад розплавів базальтів 5–10 %  $ZrO_2$  (№ 8 та 9) не змінює відмічену тенденцію, однак загальний рівень значень кутів змочування на всьому температурному діапазоні досліджень для них суттєво вищий у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксиду цирконію (№ 4 та 5) на всьому



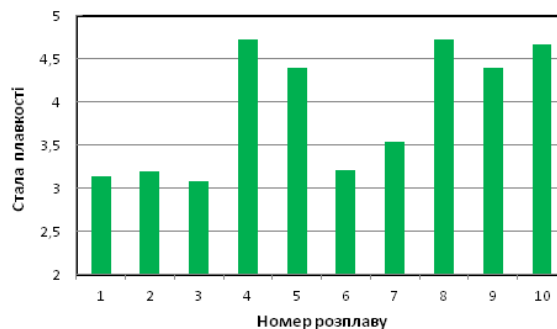


**Рис. 5.** Залежність поверхневого (а) та адгезійного (б) натягу розплавів різного складу від температури (номери кривих відповідають номерам проб розплавів з табл. 1).

температурному діапазоні досліджень. При цьому, як для вказаних вихідних розплавів базальтової групи, так і для розплавів з  $ZrO_2$ , значення кутів змочування для розплавів на основі андезіто-базальту (№ 4 та 8) перевищують відповідні параметри для розплавів на основі базальту (№ 5 та 9).

Суттєво менші значення крайових кутів змочування при всіх температурах відмічаються для діабазів (розплави № 6 та 7), які мають в своєму складі найменший вміст  $SiO_2$ .

Крайові кути змочування значною мірою визначаються поверхневим натягом розплаву, який, нарівні з капілярним тиском, є однією з основних термодинамічних характеристик поверхневого шару рідини на границі з газовою фазою та характеризує міжмолекулярні та міжатомні сили на поверхні речовини. В свою чергу, здатність розплаву змочувати тверде тіло визначається співвідношенням між когезією розплаву та його адгезією до твердого тіла. Вказане співвідношення може бути охарактеризоване величиною адгезійного натягу, яка визначається як різниця між роботою адгезії рідини (розплаву) до твердого тіла та поверхневим натягом



**Рис. 6.** Значення сталої плавкості  $K$  для досліджуваних розплавів.

на границі рідина – газ. Величина адгезійного натягу може бути визначена із залежності [9]:

$$A_n = \sigma_{т-р} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

де  $\sigma_{т-р}$  – поверхневий натяг на межі підложка – розплав;  $\theta$  – крайовий кут змочування.

Як показали результати експериментальних досліджень поверхневого натягу силікатних розплавів різних хімічних складів, найменшими значеннями  $\sigma_{т-р}$  на всьому температурному діапазоні характеризується алюмосилікатне скло, в складі якого практично відсутні оксидні сполуки заліза та мінімальний вміст оксиду алюмінію, однак підвищений вміст  $SiO_2$  (рис. 5, розплав № 1), що добре корелює із високими значеннями кута змочування для цього складу розплаву (рис. 4, а). Із збільшенням вмісту  $Al_2O_3$  в розплаві до 12–17 % (розплави № 5, 6 та 4) відбувається ріст значень поверхневого натягу. Максимальними значеннями поверхневого натягу характеризуються розплави базальтової групи, що мають у своєму складі 5–10 % оксиду цирконію (розплави № 8 та 9) та дещо менші значення  $\sigma_{т-р}$  відмічаються для андезіто-базальту (розплав № 4).

Аналогічна закономірність спостерігається і для значень адгезійного натягу (рис. 5, б). В той же час, характер залежностей значень  $\sigma_{т-р}$  та  $A_n$  від температури розплаву суттєво різняться: якщо до більшості складів розплавів із збільшенням температури величина поверхневого натягу  $\sigma_{т-р}$  зменшується, то адгезійний натяг  $A_n$  навіть дещо зростає, що обумовлене збільшенням крайових кутів змочування (рис. 4) та, відповідно, і значень  $\cos \theta$  в залежності (1) при підвищенні температури розплаву.

При цьому, подібно до залежності для крайового кута змочування, звертає на себе увагу вкрай незначний вплив температури розплаву також і на характеристики поверхневого та адгезійного натягу для алюмосилікатного скла (розплав № 1).

Важливою характеристикою розплавів гірських порід є швидкість плавлення, яка залежить від сукупності процесів, що призводять до отримання гомогенної скломаси. Стосовно до гірських порід швидкість плавлення характеризується параметром сталої плавкості  $K$ , яка є функцією відношення масового вмісту тугоплавких оксидів до більш легкоплавких, та визначається як [2]:

$$K = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 + FeO + Fe_2O_3}{CaO + MgO + Na_2O + K_2O} \quad (2)$$

Із зменшенням значення сталої плавкості гірська порода легше піддається плавленню, тому для виробництва волокон переважно використовують породи, які мають  $K < 4,5$  [2]. Оцінка досліджуваних складів розплавів за параметром сталої плавкості (2) показує (рис. 6), що розплави базальтової групи (№ 4, 5, 8, 9, 10) (табл. 1) характеризуються найвищими значеннями  $K$ , що добре корелює із найвищими значеннями поверхневого та адгезійного натягу (рис. 5) та обумовлює використання для переробки вказаних складів гірських порід температур, що, як правило, перевищують  $1450^\circ\text{C}$ .

## Висновки

1. Розплави алюмосилікатних нейтральних стекел, у складі яких відсутні сполуки заліза, характеризуються стабільно високим значенням крайового кута змочування та найменшими значеннями  $\sigma_{\text{т-р}}$  в температурному діапазоні існування рідкої фази, тоді як наявність в складі розплаву вже близько 2,5 % оксидних фаз заліза суттєво зменшує крайовий кут змочування на

всьому температурному інтервалі досліджень, та дещо збільшує залежність кута змочування від температури.

2. Введення в склад розплавів базальтів 5–10 %  $ZrO_2$  суттєво підвищує рівень величин кутів змочування та поверхневого і адгезійного натягу на всьому температурному діапазоні досліджень у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксиду цирконію.
3. Розплави базальтової групи характеризуються найвищими значеннями сталої плавкості, що добре корелює із найвищими значеннями поверхневого та адгезійного натягу та обумовлює використання для переробки вказаних складів гірських порід температур, що, як правило, перевищують  $1450^\circ\text{C}$ .

*Дідук І.І.* – науковий співробітник;

*Баглюк Г.А.* – заступник директора з наукової роботи, доктор технічних наук, старший науковий співробітник;

- [1] Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. Основы производства базальтовых волокон и изделий (Теплоэнергетик, М. 2002).
- [2] Т.К. Углова, Н.Н. Ходакова, С.Н. Новоселова, О.С. Татаринцева, Ползуновский вестник, (4-1), 262 (2010).
- [3] А.Г. Новицкий, М.В. Ефремов. Новые огнеупоры, (2), 43 (2007).
- [4] О.С. Татаринцева, Д.Е. Зимин, Ползуновский вестник, (2), 158 (2006).
- [5] Ю.В. Найдич. Контактные явления в металлических расплавах (Науковадумка, К. 1972).
- [6] С.И. Попель. Поверхностные явления в расплавах (Металлургия, М. 1994.).
- [7] S. Vargas, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, Progress in Energy and Combustion Science, 27(3), 237 (2001).
- [8] А.А. Прусевич, В.А. Кутолин, Геология и геофизика. (Наука, Новосибирск) 58 (1986).
- [9] Справочник химика 21. Химия и химическая технология // <http://chem21.info>.

I.I. Diduk, G.A. Bagliuk

## The Influence of the Chemical Composition and Temperature of Molten Rocks on Laws Wetting Their Platinum-Rhodium Plate Spinneret

*Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, 3, Krzhyzhanovsky Str, Kyiv, Ukraine*

The results of investigation of platinum-rhodium substrate wetting by the melts of ten different compositions of rocks and the values of their surface tension and adhesion in a wide temperature range. It is shown that the highest values of surface tension and adhesion observed for basalt melts, whereas neutral aluminosilicate glass melts, which do not contain iron oxide compounds are characterized by a high value of the contact angle and the lowest values of surface forces. Doping of  $ZrO_2$  in the melt compositions significantly increases angles of wetting and surface tension and adhesion throughout the temperature range as compared with the same melts without zirconia.

**Keywords:** silicate melt, basalt, melting, wetting, surface tension, rock.

В.В. Довгий, І.Т. Когут, В.І. Голота

## Схемотопологічне моделювання перетворювачів рівнів сигналів для аналітичних мікросистем-на-кристалі

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: igorkohut2202@gmail.com*

В роботі наведено результати схемотопологічного проектування і комп'ютерного моделювання перетворювачів рівнів сигналу для інтегральних схем та аналітичних мікросистем на базовому матричному кристалі (БМК) зі структурами «кремній-на-ізоляторі» (КНІ).

**Ключові слова:** перетворювач рівнів сигналу, структура «кремній-на-ізоляторі», базовий матричний кристал, аналітична мікросистема-на-кристалі.

*Стаття постуила до редакції 21.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

Під час розробки елементів інтегральних схем (ІС), а особливо мікросистем-на-кристалі, в тому числі й аналітичних, що представляють собою, наприклад системи для дослідження не кремнієвих елементів в інтегральному виконанні та монолітно-інтегрованих безпосередньо в кристал спеціалізованої мікросхеми, часто виникає необхідність перетворення логічних сигналів з низькими рівнями, що використовуються у внутрішній частині мікросистеми в логічні сигнали з високими рівнями в периферійних формувачах сигналів зовнішніх пристроїв з подальшою їх обробкою та аналізом [1].

В роботі розглянуто особливості схемотехнічного і топологічного проектування перетворювачів рівнів сигналу з низького на високий для КМОН ІС, зокрема, на основі БМК та мікросистем-на-кристалі на їх основі зі структурами КНІ. Розроблено топологію перетворювачів рівнів на основі бібліотечних комірок БМК та спеціалізовану топологію, а також показано результати комп'ютерного схемотехнічного моделювання електричної схеми перетворювача рівнів та моделювання безпосередньо з врахуванням особливостей їх топологічної реалізації та інтегральної структури.

### I. Схемотехніка перетворювачів рівнів сигналу

Функція перетворювача рівнів сигналів полягає в

перетворенні логічних сигналів з низькою напругою в логічні сигнали з високою напругою, що контролює буферний пристрій. Також вони можуть виконувати й зворотну функцію. На рис. 1 зображено досліджувану електричну схему перетворювача рівнів сигналів з низького на високий без врахування паразитних ефектів та особливостей топології [2]. В цьому випадку для схемотехнічного моделювання враховуються тільки топологічні параметри КМОН транзисторів, а саме, довжина  $L$  і ширина  $W$  каналів, які подані на схемі перетворювача рівнів. Електрична схема перетворювача рівнів складається з вхідного інвертора (транзистори р-канальний P1, n-канальний N1), перетворювача рівнів (на транзисторах р-канальні P2, P3 та n-канальні N2, N3) і буферного формувача (на транзисторах - р-канальний P4, n-канальний N4). Перетворювач рівнів сигналів має дві напруги живлення: низьку  $V_{dd}$ , що становить 2 В для вхідного інвертора і високу  $V_{ddHV}$ , що становить 5 В для іншої частини схеми. Ширини каналів для всіх р-канальних транзисторів становлять 20 мкм, n-канальних транзисторів – 10 мкм, довжини каналів всіх транзисторів є однаковими і становлять 2 мкм. Такі розміри каналів транзисторів вибрані із врахуванням особливостей комірки БМК та рухливостей носіїв зарядів в каналах р- і n-канальних МОН-транзисторах [3].

Для проектування топології схеми перетворювача рівнів було використано комірку БМК [3] з попарним розташуванням послідовно з'єднаних 3-х р- і 3-х n-канальних транзисторів та 1-го р- і 1-го n-канального транзисторів і введенням повної діелектричної ізоляції таких КНІ МОН-транзисторних структур між собою. Перевагою такої комірки є і те, що стік - витокові області

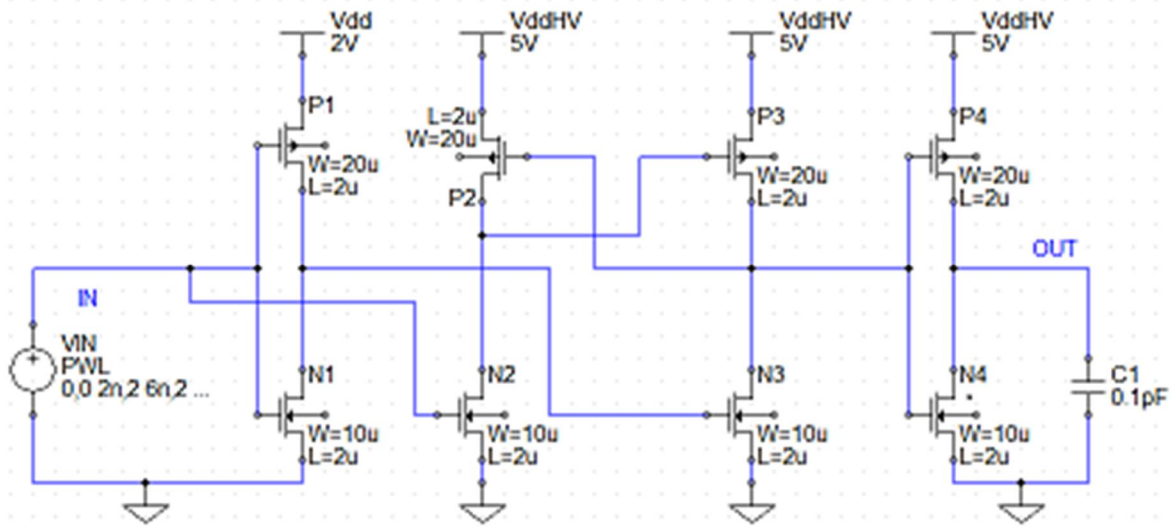


Рис. 1. Електрична схема перетворювача рівнів сигналів

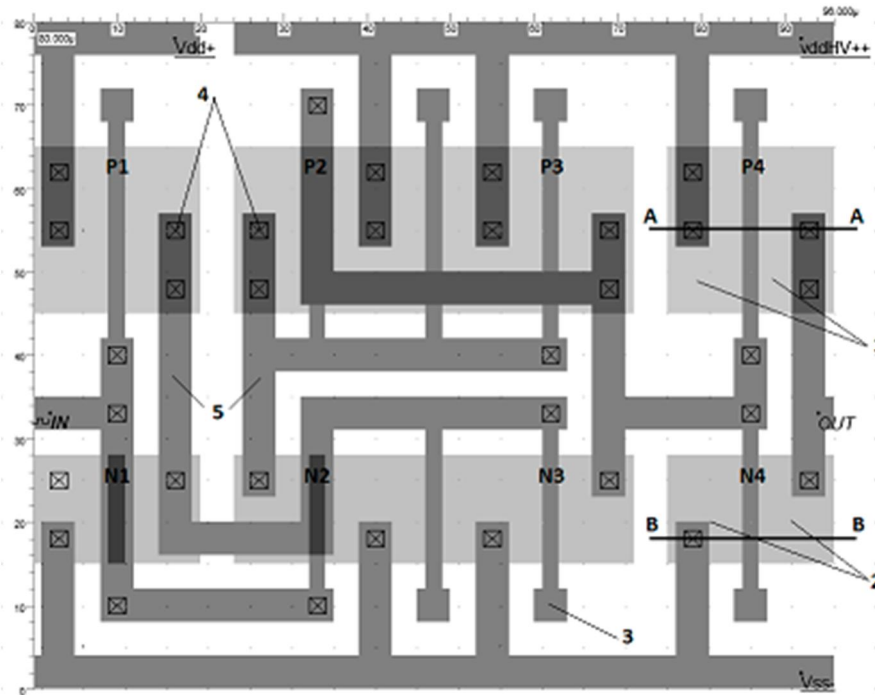


Рис. 2. Топологія перетворювача рівнів сигналів на комірни БМК

діелектрично та електрично ізованих між собою транзисторів можуть бути використані одночасно і як елементи комутації.

Топологію перетворювача рівнів сигналів зі структурою КНІ на комірни БМК зображено на рис. 2 [3, 4], а поперечні перетини р- і n-канальних КНІ МОН транзисторів відповідно по лініях А-А і В-В зображено на рис. 3, а, б.

На представленій топології (рис. 2) і поперечних перетинах активних структур р- і n-канальних КНІ

МОН-транзисторів (рис.3) цифрами позначено: 1 - стік-витокові області р-канальних КНІ МОН транзисторів; 2 – стік-витокові області n - канальних КНІ МОН транзисторів; 3 - полікремнієві затвори р- і n-канальних МОН-транзисторів; 4 - контакти; 5 - комутаційні з'єднання в шарі металізації.

Результати моделювання схеми електричної перетворювача рівнів відповідно до схеми рис. 1 з врахуванням вказаних розмірів транзисторів в системі TopSpice зображено на рис. 4.

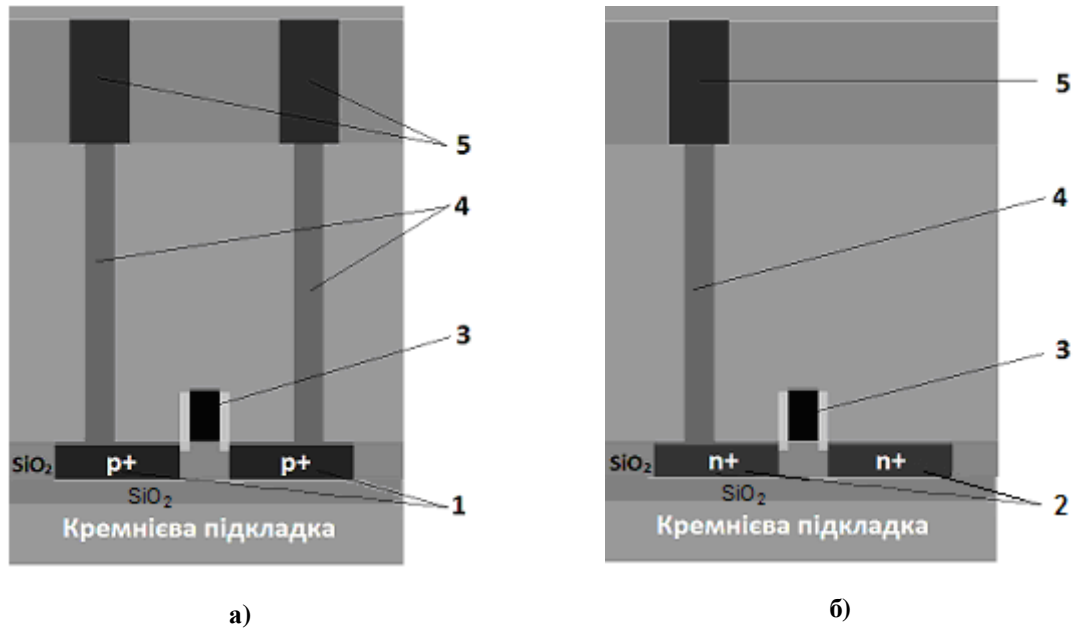


Рис. 3. Поперечні перетини p- і n-канальних КНІ МОП транзисторів по лініях відповідно: а) лінія А-А; б) лінія В-В згідно із рис. 2

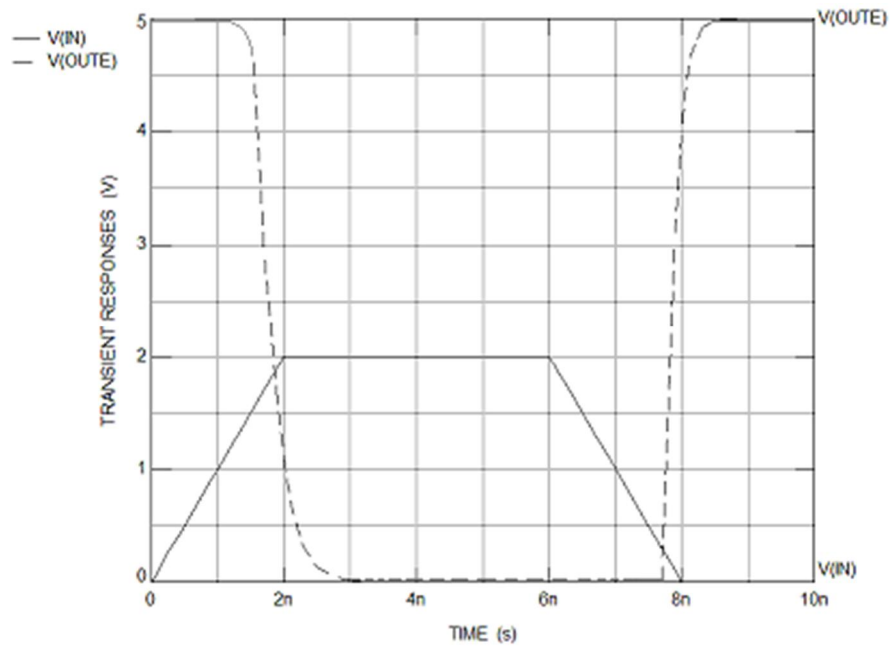


Рис. 4. Часова діаграма вхідного (суцільна лінія) та вихідного (пунктирна) сигналів

На рис. 4 суцільною лінією зображено вхідний сигнал з рівнем напруги 2 В, а штрих-пунктирною – вихідний сигнал з рівнем перетвореної напруги – 5 В, показано також часові параметри імпульсів. Такий перетворювач рівнів забезпечує добрі перетворення рівнів сигналів, а затримка вихідного сигналу відносно вхідного на рівні 0,5 амплітуди по передньому фронту становить не більше 0,8 нс для  $L = 2$  мкм топологічних довжин каналів транзисторів.

## II. Спеціалізована топологія перетворювача рівнів сигналів

В ІС з високим рівнем інтеграції і які мають декілька напруг живлення на одному кристалі існує необхідність перетворення сигналів з менш нижчих рівнів, наприклад із 1,2 В до 2,5 В. і подальшого використання таких перетворювачів в одній ІС або мікросистемі-на-кристалі. Для цього також було спроектовано і досліджено шляхом моделювання топологію даного перетворювача рівнів сигналу відповідно до електричної схеми рис. 1, але не на

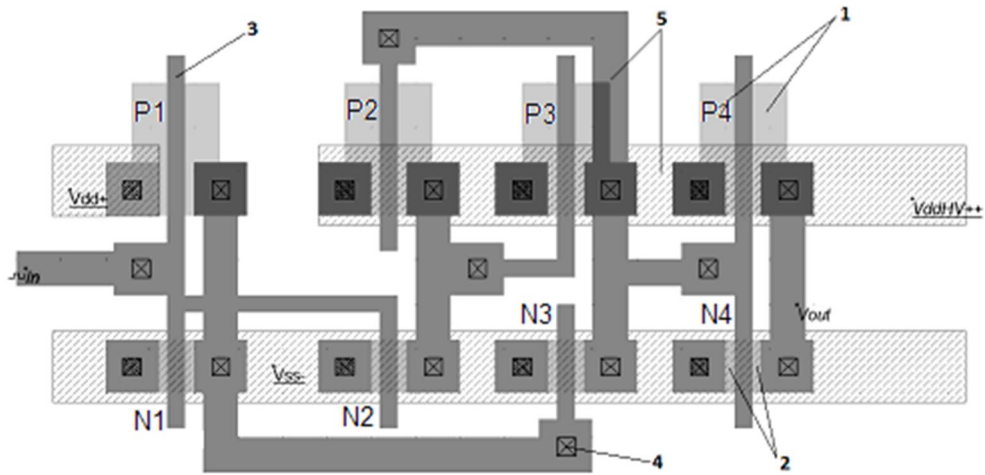


Рис. 5. Спеціалізована топологія перетворювача рівнів сигналів

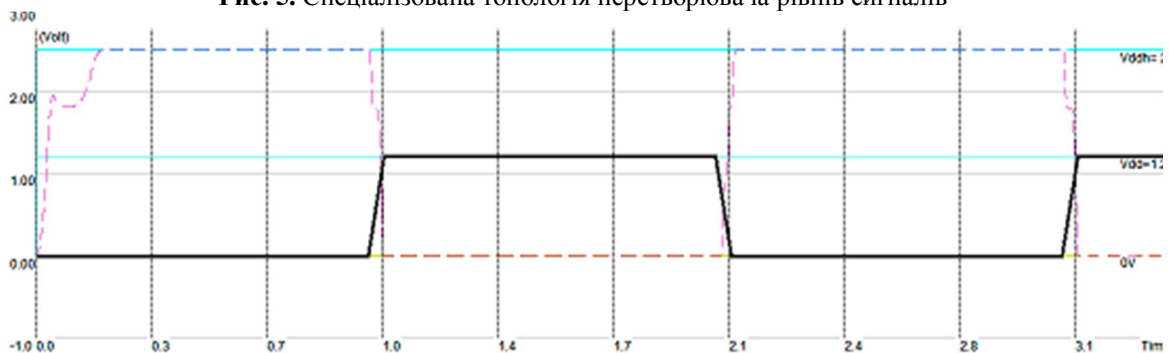


Рис. 6. Часова діаграма вхідного (суцільна лінія) та вихідного (пунктирна) сигналів

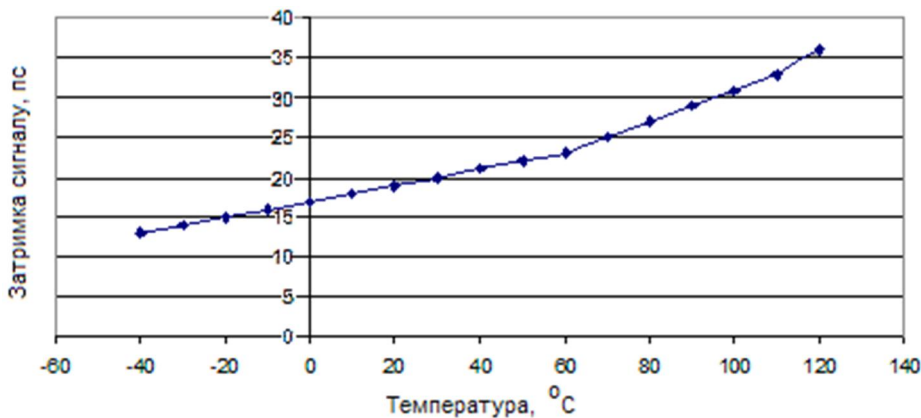


Рис. 7. Температурна залежність затримки вихідного сигналу відносно вхідного за переднім фронтом

комірці БМК, як у попередньому випадку, а на спеціалізованій топології і з меншими 180 нм проектними нормами та двома рівнями металізації для перетворення сигналів з вхідною амплітудою 1,2 В і вихідною - 2,5 В. Топологію цього перетворювача зображено на рис. 5. Позначення р- і n-каналних транзисторів відповідають електричній схемі рис. 1 і є аналогічними топології рис. 2.

Результати схематологічного моделювання схеми перетворювача рівнів сигналів відповідно до схеми рис.1 безпосередньо із топології з врахуванням розмірів транзисторів, впливу паразитних зв'язків та особливостей структури в системі MicroWind [5] зображено на рис. 6.

На рис. 6 суцільною лінією зображено вхідний сигнал низького рівня з амплітудою 1,2 В, а вихідний сигнал з рівнем перетвореної напруги амплітудою 2,5 В - штрих-пунктирною. Такий перетворювач рівнів забезпечує добрі перетворення рівнів сигналів, а затримка вихідного сигналу відносно вхідного на рівні 0,5 амплітуди по передньому фронту становить не більше 20 пс.

Для розробленої топології було проведено моделювання впливу температури на часові затримки вихідного сигналу відносно вхідного по передньому фронту на стандартизованих рівнях 0,5 амплітуди в інтервалі температур від мінус 40 °C до + 125 °C з кроком 10 °C. Результати моделювання

зображено на рис 7.

## Висновки

Спроектовано топологію КМОН перетворювача рівнів сигналів на оригінальній комірці БМК, що складається з попарно розташованих і послідовно з'єднаних 3-х р- і 3-х n-канальних транзисторів та 1-го р- і 1-го n-канального транзисторів та з повною діелектричною ізоляції КНІ МОН-транзисторних

структур між собою для роботи в діапазоні напруг від 2 В до 5 В, а також спеціалізовану топологію перетворювача рівнів з іншими проектними нормами для високочастотних сигналів в діапазоні напруг від 1,2 В до 2,5 В. Досліджено вплив температури на затримки сигналів даних перетворювачів. Результати моделювання можуть бути використані при проектуванні ІС та мікросистем-на-кристалі, зокрема аналітичних.

- [1] І.Т. Когут, А.О.Дружинін, В.І. Голота, В.В. Довгий, Елементи аналітичних мікросистем-на-кристалі на основі тривимірних КНІ-структур./Збірник тез 5-тої української наук. конференції з фізики напівпровідників (Ужгород, Україна, 2011). С. 190.
- [2] <http://www.penzar.com/topspice/topspice.htm>.
- [3] Патент України на корисну модель №62994. МПК G01B 7/16(2006.01), G01L 9/14(2006.01) Комірка базового матричного кристала /Дружинін А.О., Когут І.Т., Голота В.І., Ховерко Ю.М., Довгий В.В., Вуйцик А.М. Подано 18.02.2011. Заявка u201101326. Опубл. 26.09.2011, бюл. №18/2011.
- [4] I.T. Kogut, V.V. Dovhij, Layouts features of SOI CMOS gate matrix arrays /Materials of ICTTFN–XIII, International conference, Physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011). P.275.
- [5] <http://www.microwind.org>.

Т.А. Шіхаб, Я.А. Криль, Ю.І. Парайко, П.М. Присяжнюк, Л.Я. Роп'як, В.В. Тирлич

## Кінетика просочування $Cr_3C_2$ марганцевим мельхіором у процесі отримання керметів

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;  
м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15  
тел.(03422) 72-71-77; E-mail: pavlo1752010@yandex.ua*

Для процесу просочування пористих каркасів із  $Cr_3C_2$  із різною морфологією сплавом Cu-Ni-Mn (марка МНМц 60-20-20) була розроблена теоретична модель кінетики просочування на основі закону Дарсі із використанням W- функції Ламберта. Показано, що теоретичні розрахунки з достатньо високою точністю описують експериментальні дані, які були отримані при просочуванні у вакуумі карбідних каркасів із відкритою пористістю 20-40 об.% при 1200 °С. Розрахунки показують, що залежність глибини просоченого шару від середнього розміру карбідних частинок описується кривою з максимумом, який для вказаної системи припадає на ~60 мкм при пористості карбідного каркасу 40 об. %.

**Ключові слова:** карбід хрому, марганцевий мельхіор, кермет, кінетика просочування, W- функція Ламберта.

*Стаття постуила до редакції 17.02.2015; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

Серед методів порошкової металургії, якими, як правило отримують композиційні металокерамічні матеріали триботехнічного призначення для керметів зі зв'язкою на основі марганцевих мельхіорів найбільш раціонально застосовувати метод просочування попередньо сформованого пористого каркасу розплавом [1] з огляду на його переваги над традиційними методами, а саме :

- можливістю виготовлення виробів складної конфігурації;
- усадка при отриманні виробів просочуванням практично відсутня, що суттєво спрощує технологію їх виготовлення;
- можливістю використання як металевих складових сплавів, порошки яких не виготовляються серійно. При цьому металеві компоненти можуть бути застосовані у вигляді відходів, шламу, стружки і т.п., що суттєво підвищує рентабельність методу;
- простотою технології, яка забезпечується відсутністю трудомістких операцій по змішуванню та розмелюванню вихідних компонентів і використанні стандартного пічного та пресового обладнання;
- низькою тривалістю процесу, яка при правильному підборі компонентів забезпечує

максимально повне збереження їх хімічного складу, а відповідно і властивостей.

- низьким впливом шкідливих домішок (насамперед оксидних фаз), які у процесі проходження фронту розплаву через пористе тіло переносяться на поверхню виробів та у подальшому легко видаляються механічною обробкою.

При виборі технологічних параметрів процесу просочування слід уникати тривалих ізотермічних витримок у системі кераміка – розплав, оскільки вони можуть спричинити суттєве зниження рівня механічних та триботехнічних властивостей виробів через ріст зерна, появу нових фаз та структурних складових. Виходячи із цього **метою** даної роботи було встановлення кінетики просочування пористих скелетів  $Cr_3C_2$  із різною морфологією, розплавом марганцевого мельхіору для встановлення оптимальних технологічних параметрів процесу отримання виробів різних розмірів.

Як вихідний карбідний компонент для досліджень використовували порошки  $Cr_3C_2$  за ТУ 14-22-28-90 та ТУ 6-09-03-10-75 із середнім розміром частинок ~ 6 мкм його хімічний склад наведено у табл. 1 та марганцевий мельхіор марки мельхіор МНМц 60-20-20 за ТУ 48-21-486-75 (далі МНМЦ) хімічний склад якого наведено у табл. 2.

Зразки для дослідження кінетики отримували методом порошкової металургії наступним чином: порошки  $Cr_3C_2$  з середнім розміром частинок ~ 6 мкм



змішували у гравітаційному барабанному змішувачі із пластифікатором: 5 %-ний розчин каучуку СКИ-3

Аналітичний опис кінетики просочування проводився за рівнянням виведеним на основі закону Дарсі для стаціонарного ламінарного потоку рідини,

Таблиця 1

Хімічний склад порошку Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , мас. %				
Cr не менше	C	Fe	Si	P
86	12-14	0,5	0,3	0,05

Таблиця 2

Хімічний склад сплаву МНМЦ, мас. %				
Cu	Ni	Mn	Fe	Si
58,5-60,1	19,5-21,5	19,5-21,5	до 0,3	до 0,03

(ГОСТ 14925-79 у бензині БР-1 ГОСТ 443-76) протягом 12 год. Кількість пластифікатору становила 30 % від об'єму порошку. Після сушіння отриманої суміші проводилась її грануляція та пресування у заготовки циліндричної форми діаметром 10 мм методом двостороннього холодного пресування у сталевій прес-формі, на робочих поверхнях, якої було сформовано двошарове покриття Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> шляхом нанесення шару алюмінію з подальшим мікродуговим оксидуванням верхнього шару. Пресування зразків здійснювали за тиску 300-500 МПа. Сформовані таким чином заготовки попередньо спікали у вакуумній печі СШВ-1,25/25-И1 до досягнення пористості 20-40 %. Після чого проводилось дослідження кінетики просочування пористого на установці, змонтованій на печі СШВЛ (рис. 1) при температурі ~ 1200 °С. Конструкція

що не стискається, яке має вигляд:

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{k \Delta P}{\mu h(t) \Pi}, \quad (1)$$

де  $\frac{dh(t)}{dt}$  – об'ємна швидкість просочування розплавом;  $\Delta P$  – перепад тиску;  $\mu$  – динамічна в'язкість розплаву;  $h$  – висота пористого тіла;  $t$  – час;  $k$  – коефіцієнт проникності, що враховує геометрію капілярів пористого тіла;  $\Pi$  – пористість.

## I. Результати та їх обговорення

Рівняння (1) із урахуванням дії гравітації та тиску Лапласа (для “ефективного радіусу” капілярів) набуває вигляду:

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{k}{\Pi \mu} \left( \gamma \cos(\Theta) - \rho g \right), \quad (2)$$

де  $\gamma$  – поверхнева енергія марганцевого мельхіору мДж;  $r_{ef}$  - ефективний радіус капілярів, м;  $\Theta$  – контактний кут змочування, град;  $\rho$  – питома вага розплаву, Н/м<sup>3</sup>.

Ефективний радіус капілярів розраховувався згідно з даними роботи [2] за формулою Кармана:

$$r_{ef} = \frac{d_u \Pi}{6(1 - \Pi)}, \quad (3)$$

де  $d_u$  – середній розмір частинок пористого каркасу.

Коефіцієнт проникності пористого каркасу ( $k$ ) з урахуванням даних наведених у [3] розраховувався за формулою:

$$k = \frac{\Pi^3}{K_{koz} S^2 (1 - \Pi)^2}, \quad (4)$$

де  $K_{koz}$  – константа Козені, яка залежить за даними [4] від форми капілярів, для сферичної форми частинок її значення – 5, а для колоїдів – 4,2. Питома поверхня частинок  $S$  у даному рівнянні це відношення площі частинки до її об'єму. Враховуючи результати електронно-мікроскопічних досліджень фрактограми зламу пористого карбідного каркасу (рис. 2) було прийнято:  $K_{koz} = 5$ ;  $S = 6/d_u$ . ( $d_u = 6$  мкм).

Поверхнева енергія сплаву МНМЦ згідно з даними [5] приймалась рівною 1310 мДж/м<sup>2</sup>. Температурні залежності динамічної в'язкості

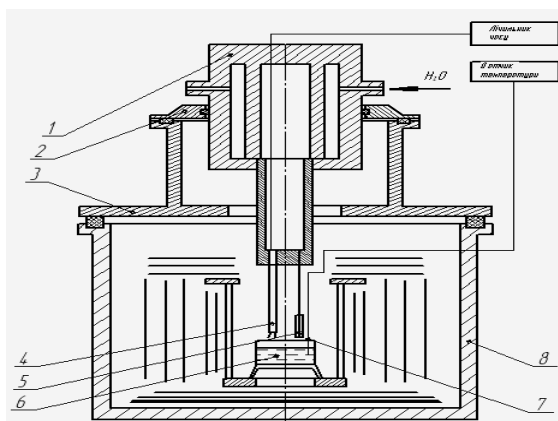
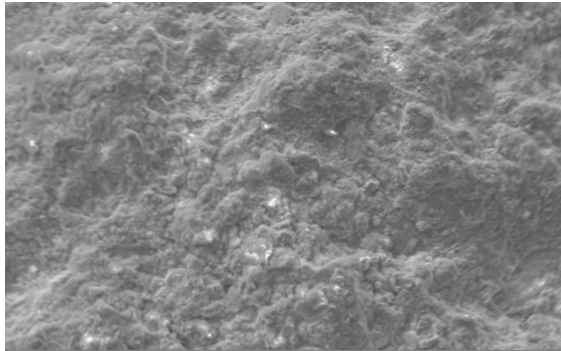


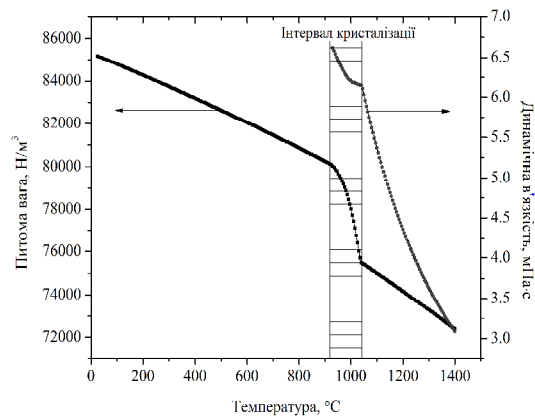
Рис. 1. Установа для визначення кінетики процесу просочування: 1 – полірований водоохолоджуваний рухомий шток, 2 – фланець з вакуумним направляючим ущільненням, 3 – знімна кришка, 4 – керамічна трубка з розділеним контактором, 5 – пористий зразок, 6 – ванна з рідким металевим розплавом, 7 – термопара, 8 – корпус печі СШВЛ.

установки забезпечує вертикальне переміщення закріпленого зразка по відношенню до дзеркала розплаву. Швидкість просочування за методом “знизу–вгору” визначалася по швидкості збільшення маси зразка.

розплаву та його питомої ваги розраховані з використанням програми *JMatPro* [6] (база даних – *Nickel base superalloy*) наведені на рис. 3. Як видно з рисунку точка ліквідусу сплаву МНМЦ становить 1038 °С, а його в'язкість та питома вага при



**Рис. 2.** Морфологія фрактограми зламу пористого каркасу  $Cr_3C_2$  ( $\times 2000$ ).



**Рис. 3.** Температурні залежності динамічної в'язкості та питомої ваги сплаву МНМЦ.

температурі просочування (1200 °С) становлять 4,35 мПа·с та 74161 Н/м<sup>3</sup>, відповідно.

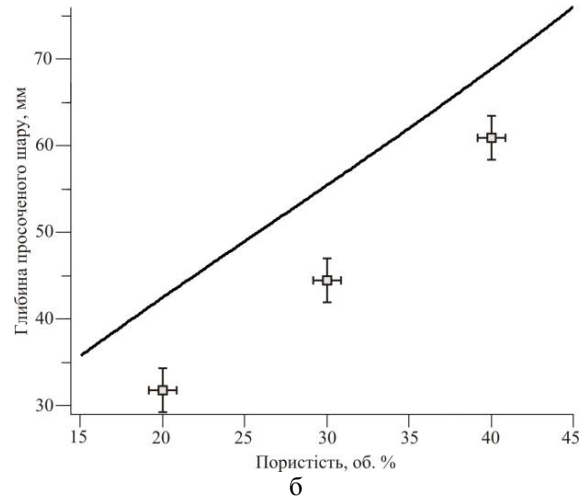
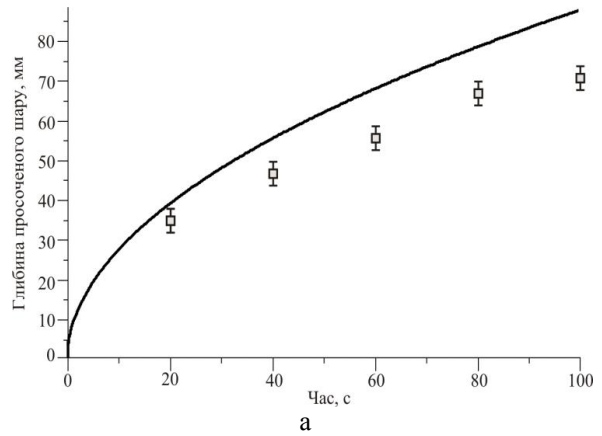
Після підстановки значень (3) і (4) рівняння (2) набуло вигляду:

$$\frac{dh(t)}{dt} = -\frac{1}{36} \left( \frac{\Pi d_c (rg \Pi d_c h(t) + 6g(-1+\Pi))}{mK_{koz}(-1+\Pi)^2 h(t)} \right), \quad (5)$$

$$h(t) = - \frac{6g \left( LambertW \left( -e^{\frac{1}{216} \frac{-216mK_{koz}g(-1+\Pi)^3 + t\Pi^2 d_c^3 r^2 g^2}{mK_{koz}g(-1+\Pi)^3}} \right) + 1 \right) (-1+\Pi)}{g r d_c \Pi} \quad (6)$$

Розраховану за формулою (6) глибину просоченого шару порівнювали із

Рівняння (5) є трансцендентним, тому його розв'язок відносно  $h(t)$  для граничних умов  $h(0)=0$  проводився із використанням  $W$  – функції Ламберта (*LambertW*) [7] вбудованої у систему комп'ютерної алгебри *Maple*. У результаті було отримано рівняння,



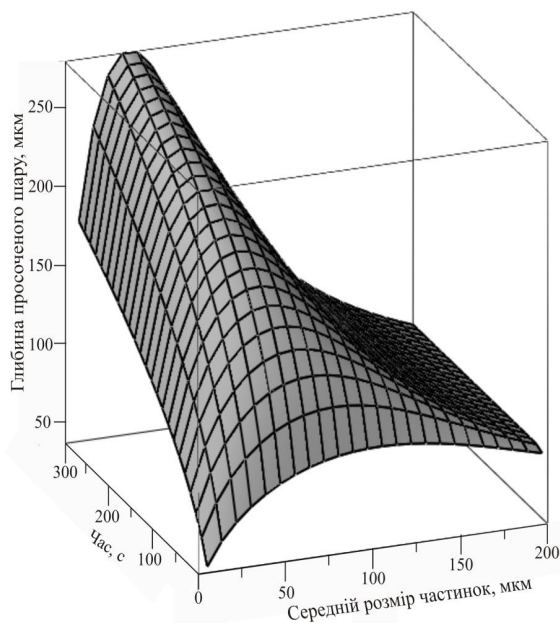
**Рис. 4.** Залежність глибини просоченого шару каркасу  $Cr_3C_2$  сплавом МНМЦ від часу ( $\Pi=40$  об. %) – (а) та від пористості ( $t=60$  с) – (б).

яке описує глибину просоченого шару залежно від часу, характеристик морфології пористого каркасу та властивостей розплаву:

експериментальними даними. Результати (рис. 4, а) показують, що ріст глибини просоченого шару залежно від часу описується кривою (формою

близькою до параболічної), яка з достатньо високою точністю описує експериментальні дані. Однак, при збільшенні тривалості процесу відхилення експериментальних і розрахованих значень зростає. Це, ймовірно, викликано зміною геометрії капілярів у результаті збільшенні тривалості контакту розплаву із карбідною фазою, що призводить до її перекристалізації через рідку фазу. Глибина просоченого шару розрахована за рівнянням (6) залежно від пористості описується залежністю близькою до лінійної, при цьому зі збільшенням пористості відхилення розрахункових даних від розрахованих зменшується. Це пояснюється наявністю у міжзеренному просторі каркаса замкнутих порожнин, кількість яких зі зменшенням об'ємного вмісту карбідної фази також зменшується. Користуючись рівнянням (6) можна проводити раціональний вибір режимів просочування для виготовлення композиційних матеріалів, у яких при терті ковзання відбувається формування захисних антифрикційних поверхневих шарів [8, 9, 10].

Використовуючи рівняння (6) можна також прогнозувати глибину просоченого шару залежно від середнього розміру частинок з яких складається



**Рис. 5.** Залежність кінетики просочування пористого ( $P = 40$  об. %) каркасу  $Cr_3C_2$  сплавом МНМЦ від середнього розміру частинок карбідної фази.

показують, кінетика росту глибини просоченого шару залежно від середнього розміру частинок описується кривою з максимумом, який для системи  $Cr_3C_2$  – МНМц припадає на розмір  $\sim 60$  мкм. Наявність максимуму на кривих зумовлена тим, що у процесі просочування діють два “конкуруючі” фактори, а саме: тиск Лапласа, який при збільшенні розмірів частинок зменшується та коефіцієнт проникності, який при цьому зростає та призводить до посилення дії гравітаційної складової.

Таким чином, для кожних конкретних умов просочування методом “знизу–вгору” існує середній розмір частинок, при якому суперпозиція дії гравітації та тиску Лапласа призводить до наявності максимуму величини глибини просоченого шару при заданій тривалості процесу.

## Висновки

1. Показано, що для системи  $Cr_3C_2$  – марганцевий мельхіор марки МНМц 60-20-20 кінетика просочування із достатньо високою точністю описується рівнянням виведеним на основі закону Дарсі та розв'язаним за допомогою  $W$ -функції Ламберта, яке дозволяє проводити вибір оптимальних режимів отримання виробів із керметів даної системи.
2. Встановлено, що оптимальний розмір частинок пористого ( $P = 40$  об. %) карбідного каркасу із  $Cr_3C_2$ , який необхідний для забезпечення максимальної швидкості росту просоченого сплавом марки МНМц 60-20-20 шару становить  $\sim 60$  мкм.

**Шіхаб Т.А.** – аспірант кафедри зносостійкості та відновлення деталей;

**Криль Я.А.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри зносостійкості та відновлення деталей;

**Парайко Ю.І.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри нафтового обладнання;

**Присяжнюк П.М.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри зносостійкості та відновлення деталей;

**Роп'як Л.Я.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології нафтогазового машинобудування;

**Тирлич В.В.** – старший викладач кафедри вищої математики.

- [1] Л. И. Тучинский, Композиционные материалы, получаемые методом пропитки (Металлургия, Москва, 1986).
- [2] A.M. Lorenz, E.M. Sachs Solid Free Form Fabrication Symposium (The University of Texas at Austin, Austin, 2001).
- [3] E. Scheidegger, The physics of flow through porous media (3rd ed.) (University of Toronto Press, Toronto, 1974).
- [4] П.М. Присяжнюк, Я.А. Криль, Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий (НАН Украины, Большая Ялта, 2010).

- [5] Yu.D. Myshko, A.V. Klibus, M.N. Gapchenko, N.Ya. Ishchuk. Powder Metall. Met. Ceram. 13(9), 731 (1974).
- [6] JMatPro practical software for materials properties [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.sentesoftware.co.uk/jmatpro.aspx> – Назва з титул. екрану. – Мова. анг.
- [7] А.Е. Дубинов, И.Д. Дубинова, С.К.Сайков W-функция Ламберта и ее применение в математических задачах физики (ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, 2006).
- [8] Maple 2015 - Technical Computing Software for Engineers [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.maplesoft.com/products/maple/> – Назва з титул. екрану. – Мова. анг.
- [9] Ю.І. Парайко Фізика і хімія твердого тіла 8(1), 182 (2007).
- [10] Л. Я. Роп'як, І.П. Шацький, М. В. Маковійчук, Оцінка міцності двошарового покриття під локальним навантаженням (Міжвузівський збірник «Наукові нотатки», Луцьк, Вип. 50. 2005.).

T.A. Shihab, Ya. A. Kryl' Yu. I. Paraiko, P. M. Prisyazhnyuk, L. Ya. Ropyak,  
V.V. Turluch

## **Infiltration Kinetics of $Cr_3C_2$ by Manganese Cupronickel in the Process of Obtaining Cermets**

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,  
15 Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine*

A theoretical model of infiltration kinetics based on the Darcy's law which was evaluated by W – Lambert function has been established for Cu-Ni-Mn alloy (grade MNMts 60-20-20) during melt infiltration into  $Cr_3C_2$  porous skeletons with different morphology. It is shown, that theoretical calculations are in good correlation with experimental data obtained by pressureless infiltration of carbide preforms with open porosity 20-40 vol. % at 1200 °C. Calculations shows that infiltration height dependence on the average size of carbide particles is described by curves with a maximum which corresponds to~ 60  $\mu$ m for specified system with carbide skeleton porosity of 40 vol. %.

**Key words:** chromium carbide, manganese cupronickel, cermet, infiltration, Lambert W-function.

С.П. Новосядлий, І.М. Луцький

## Шляхи підвищення швидкодії GaAs-полових транзисторів Шотткі (ПТШ) та селективнолегованих гетеротранзисторів (СЛГТ) для формування сучасних НВЧ-схем

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна

Немає сумніву, що використання технологій польових транзисторів із зотвором Шотткі на GaAs для формування швидкодіючих ВІС має велику перспективу. Не менші перспективи відкриваються перед унікальною за своїми властивостями СЛГТ – технологією для проектування сучасних ВІС/НВІС.

У випадку застосування СЛГТ можна задовільнити 3 головні технологічні критерії: швидкодію, низьку споживану потужність і техноло-гічність процесу виготовлення складних структур ВІС.

**Ключові слова:** Селективно легований гетеротранзистор, польовий транзистор Шотткі, епітаксія.

Стаття поступила до редакції 23.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Очевидно, що застосування даної технології є найбільш ефективним для створення нових високочастотних схем з низьким рівнем шуму, логічних схем, замовних ІС/ВІС з унікальними характеристиками і т. д. Дійсно швидкість і максимальна споживана потужність є основною перевагою даної технології.

Дана стаття дозволяє якісно провести аналіз за швидкодією ПТШ і СЛГТ з метою використання останніх у прогресивних схи-мо технічних задачах.

### I. Арсенід галієві польові транзистори із затвором Шотткі (ПТШ)

Структура ПТШ подана на рис. 1, такий приклад формується на напів-ізолюючій підкладці GaAs, до параметрів якої пред'являється ряд важливих вимог: термостійкість і мінімальна концентрація домішок та густини дефектів. На поверхні підкладки іонним легуванням формується пасивний шар. Так як у відповідності з фізикою функціонування приладу пасивний шар повністю збіднюється при подачі зміщення на затвор, то повинен існувати взаємозв'язок між рівним легуванням пасивного шару n-типу і його товщиною. Деколи між підкладкою і активним шаром вводять високоомний буферний шар товщиною декілька мікроампер, призначення якого полягає в підвищенні якості межі

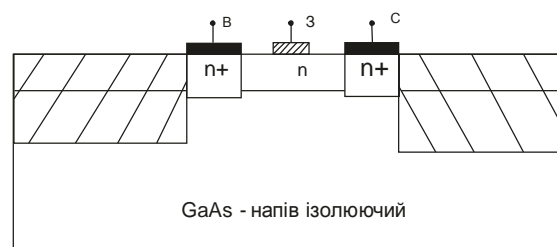


Рис 1. Структура ПТШ на GaAs.

розділу підкладки – пасивний шар і рухливості носіїв заряду. Такий буферний шар формується методами епітаксійного нарощування.

Поверхневий опір активного шару – канала n-типу повинна складати 1550 – 2100 Ом/□. Отримання омичних контактів до шарів з таким опором є практично неможливим, тому в цілому необхідний складний профільроз-поділу донорної домішки: 1) локальні поверхневі області з високим рівнем легування для отримання ретроградних контактів до стік-витоків; 2) шар із пониженою концентрацією домішки. Далі після локального легування контактних областей і відпау радіаційних дефектів формуються ізолюючі області локальною іонною імплантацією бору ( $B^+$ ,  $B^{++}$ ) або водою ( $H^+$ ) або кисню ( $O^{++}$ ). Для омичних контактів і затвора Шотткі можуть бути використані металеві композиції, що використовується для біполярних ІС в тому числі силіцид чи поліцид.

**1.1. Структура ПТШ в інтегральному виконанні на Sita GaAs.**

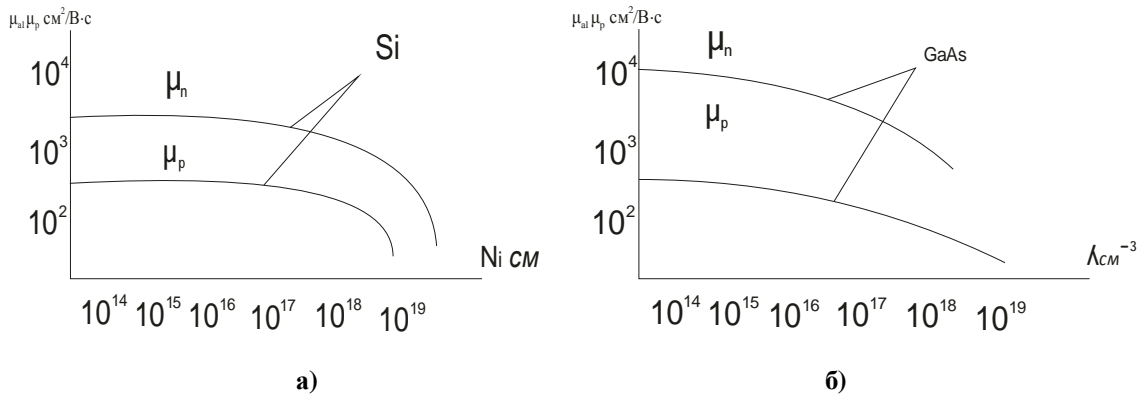


Рис. 1. Залежність рухливості носіїв заряду від концентрації легуючої домішки в підкладці кремнію а) та підкладці арсеніду галію б).

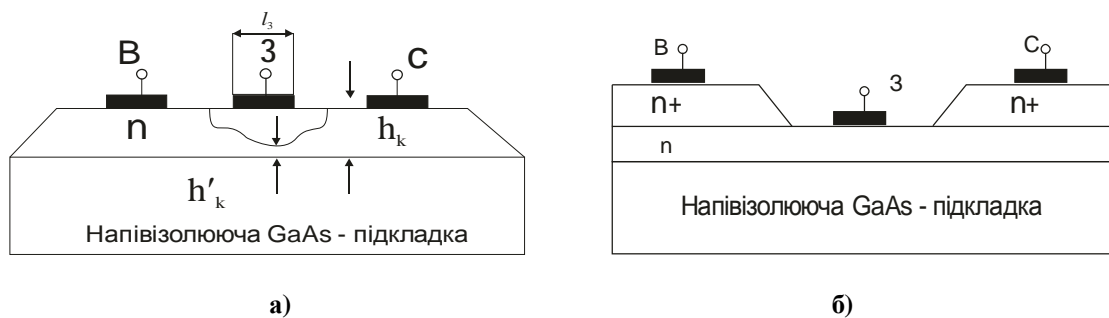


Рис. 2. Транзистор із затвором Шотткі з простою структурою а) і ПТШ із (утопленим затвором) зменшеним опором пасивних областей б).

Важливим моментом в конструкторсько – технологічній розробці ПТШ є зменшення опору витік – канал для підвищення крутизни транзисторів, що збільшує їх швидкодію. Зниження цього опору досягається зменшенням контактного опору метал – напівпровідник, розпоширенням  $n^+$ -областей за межі областей металевих контактів таким чином, щоб відстань між контактом областей  $n$ - типу була рівною приблизно трьом довжинам затвора. Суттєвого зниження опору витік – канал можна досягти, використовуючи технологічний прийом самосуміщення затвора. В цьому випадку контактні  $n^+$ - області витоку і стоку формується вже після виготовлення затвора Шотткі, матеріал якого є маскою при локальному іонному легуванні донорною домішкою, наприклад  $Si^+$ . Очевидно, що для структури із самосуміщенням необхідні такі матеріали для затвора Шотткі, які були б термостійкі при температурах відпалу радіаційних дефектів. Так матеріалами можуть бути Тантал (Ta), силіцид вольфраму  $W_5Si_3$ , нітрид вольфраму  $WN_x$ .

Польові транзистори із затвором Шотткі на GaAs є одним із основних активних елементів надшвидкодійних мікросхем. Їх перевага над

кремнієвими приладами зв'язана з великою рухливістю електронів (рис. 1) і більш високою швидкістю насичення в сильних електричних колах.

### 1.2. Моделювання характеристик і параметрів ПТШ.

Принцип роботи ПТШ пояснимо, виходячи із рис. 2,а. Основою ПТШ є напівізолюючий GaAs ( $\rho=10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) легований, як правило, хромом (Cr). Електроди витоку і стоку утворюють омичні контакти з епітаксійною областю за рахунок плавлення наприклад, сплаву AuGe-12. Структура, яка подана на рис. 2, представляє собою резистор, по якому протікає струм величиною:

$$I = g_n h_k Z V \quad (1)$$

де  $n_i$ ,  $h_i$  – концентрація в епішарі і його товщина;  $Z$  – ширина контакту,  $V = \mu_a E$  – це дрейфова швидкість електронів ( $\mu_a$  – рухливість електронів,  $E$  – напруженість електричного кола в каналі). При збільшенні напруженості електричного поля  $E$  в каналі в такому резисторі спостерігається насичення швидкості дрейфа  $i$ , відповідно, струму  $I$ . Швидкість електронів в каналі є обмежена величиною  $V_{max}$  при досягненні напруженості електричного поля значення  $E_n = V_{max} / \mu_n$ .

Електрод затвора (рис. 2,а) утворює з епітаксійною плівкою n – типу контакт Шотткі. Змінюючи напругу на затворі, змінюється товщина шару просторового заряду контакта Шотткі (на рис. 2а) і, відповідну товщину області каналу і його опір. Величина  $h'_k$  визначає мінімальну товщину каналу. Вихідна вах ПТШ містить як круту, так і пологоу області і має вигляд, що нагадує характеристику МОН – транзистора (рис. 3).

Таким чином, ПТШ є резистор із змінним опором, струм якого управляється напругою на затворі. Товщина каналу  $h_k$  складає доли, а довжина  $L$  – одиниці мікрометрів і менше. Значення  $h_k = 4 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Структура ПТШ нарис. 1,б вже має менший опір пасивних областей.

Величина

$$V_{\max} = \begin{cases} V_{\max 0} = 1.5 \cdot 10^7 \text{ см/спри} L \geq 1 \text{ мкм} \\ V_{\max 0} = 1 + L_{02}/L_2 \text{ при } 0,2 \leq L \leq 1 \text{ мкм} \end{cases} \quad (2)$$

де  $L_0 = 0,27 \text{ мкм}$ .

Управління струмом стоку може здійснюватися як при від'ємних, так і при позитивних напругах на затворі за рахунок зміни об'ємного заряду контакта Шотткі. В залежності від наявності або відсутності каналу при нульовому потенціалі на затворі ПТШ поділяються на нормально відкриті або нормально закриті.

Важливим параметром ПТШ є порогова напруга

$$R_2 = \rho_k L_{c-3} / (Zh_k(1-a)) \cdot \ln 1/a \quad R_3 = \rho_k (L_3 + L_{в.3}) / (Zh_k(1-a)) \ln 1/a \quad (6)$$

Тоді, підставляючи значення опорів  $R_1, R_2, R_3, R_4$  отримаємо вираз для  $U_c$ :

$$U_c = a I_H \rho_k / h_k Z \cdot (2\sqrt{mh_k} + (L_3 + L_{в.3} + L_{с.3}) / (1-a) \cdot \ln 1/a) \quad (7)$$

Напруга на затворі  $U_3$ , що забезпечує заданий струм  $I_c$  та відповідну напругу  $U_c$ , визначається наступним чином:

$$U_3 = U_{3,к} + U_k \quad (8)$$

де  $U_k$  – потенціал каналав точці, де товщина каналу є рівною  $h'_k$  і  $U_{3,к}$  – напруга затвор-канал, що забезпечує максимальну товщину шару просторового заряду. Величина потенціалу  $U_k = I_c (R_3 + R_4)$ . Підставляючи в даний вираз значення опорів  $R_3$  і  $R_4$ , отримаємо значення

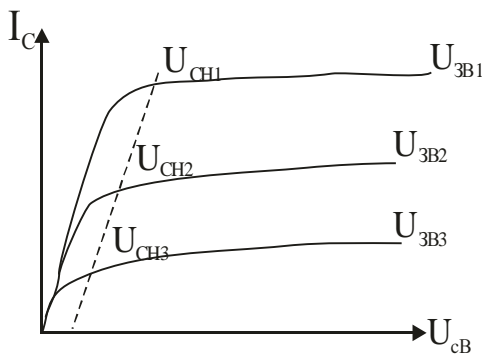


Рис. 3. Вихідна характеристика ПТШ.

$U_c$ , яка представляє собою напругу на затворі, при якому відкривається канал при струмі в 10 мкА. Ця напруга є позитивна для нормально закритих ПТШ-транзисторів і від'ємна для нормально відкритих.

При позитивних напругах на затворі ПТШ об'ємний заряд або затвором зменшується і струм стоку збільшується. При підвищенні напруги на затворі можливе відпирання контакта Шотткі і появи затворних струмів. Це пояснює той факт, що вах транзистора інколи виходять не із початку координат.

Максимальний струм стоку (струм насичення), який може протікати в даній структурі при відсутності шару просторового заряду контакта Шотткі, отримаємо з врахуванням (1):

$$I_H = g n_k h_k Z V_{\max} \quad (3)$$

Як впливає із співвідношень (1) і (3) зміна струму стоку  $I_c$  визначається тільки зміною  $h'_k$ . Це означає, що  $I_c = a I_H$ , де  $a = h'_k / h_k$ . Величина

$$U_c = I_c \cdot (R_1 + R_2 + R_3 + R_4) \quad (4)$$

де  $R_1, R_2, R_3, R_4$  – опір відповідних областей. Опір омичних контактів витік-затвор-канал  $R_4$  і стік-канал  $R_Y$  ( $R = \sqrt{R_s / \rho_n / b}$ ). При однаковій довжині омичних стік-витоківих контактів:

$$R_1 = R_Y = \rho_n \sqrt{h_k m} / (h k) \quad (5)$$

де  $m = \rho_n / \rho_k$ ,  $\rho_k = (g h_k p^*)^{-1}$  – питомий опір каналу.

Опори  $R_2$  і  $R_3$  знаходимо за формулами:

потенціалу:

$$U_k = a I_H \rho_k / h_k Z \cdot (\sqrt{mh_k} + (L_3 + L_{в.3} / 1-a) \cdot \ln 1/a) \quad (9)$$

Але напруга

$$U_{3,к} = \phi_n - h_k^2 (1-a)^2 q n_k / 2 \epsilon_n \epsilon_0 \quad (10)$$

При  $a = 0$  отримаємо із виразу (10) значення порогової напруги

$$U_T = \phi_n - h_k^2 q h_k / 2 \epsilon_n \epsilon_0 \quad (11)$$

Напруга на стоці при  $I_c = 0$  буде визначатись виразом

$$U_{c0} = \begin{cases} 0 & \text{при } U_3^* \leq U_{ш}^* \\ U_3 - U_{ш}^* & \text{при } U_3 > U_{ш}^* \end{cases}$$

Залежність крутизни СПТШ на пологій області вах

$$S = dI_c / dU_{ЗВ} = b (U_{ЗВ} - U_{ЗВТ}) = \sqrt{2b I_c},$$

де  $b = \epsilon_n \epsilon_0 \mu_0 Z / (L h)$  – питома крутизна, а середній опір на крутій області вах:

$$R_i = (U_c - U_{c0}) / I_c$$

Швидкодія ПТШ визначається аналогічно швидкодії МОН-транзистора за двома основними параметрами: часом прольоту носії через канал і постійно заряджених ємності затвора через опір каналу.

## II. Фізико-технологічні особливості формування структур СЛГТ

Як ми знаємо швидкодія транзисторів визначається як часом життя носіїв заряду, та їх рухливістю. Тому для підвищення швидкодії транзисторів використовують як технологічні, так і схемотехнічні рішення, направлені на збільшення даних параметрів. Величина цих параметрів контролюється технологічною САПР з використанням тестових структур.

Тому в даному розділі ми обговоримо матеріалознавчі структурні та схематичні аспекти селективно легованих гетеротранзисторів (СЛГТ), що досягнуті нами в конструкторсько-технологічних розробках.

В основі СЛГТ лежить ефект двомірного електронного газу (ДЕГ), що утворюється на межі широкозонного (AlGaAs) напівпровідника і вузькозонного GaAs-напівпровідника, тобто структури сформованої на основі епісійного вирощування.

### 2.1. Сучасні вимоги до матеріалів для формування структур СЛГТ.

Молекулярно-променева епітаксія – це в своїй основі термічне напилення у високому вакуумі, суттєве покращення завдання більш прецизійному контролю променевого потоку і умов напилення. Саме цей метод в перше забезпечив отримання різних меж розділу AlGaAs–GaAs, строго встановленої товщини шарів і точний контроль роботи легування (на основі технологічної САПР), що була необхідною умовою створення СЛГТ. МПЕ – універсальний метод вирощування тонких плівок напівпровідників, металів та озольотів. МПЕ напівпровідникових сполук А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> вимагає в себе реалізацію потоку атомів або молекул III або V груп з підігрітою до даної температури монокристалічною підкладкою. Коротко опишемо систему МПЕ на базі установки GEN-11 фірми Varian.

Сьогодні всі промислові системи МПЕ включають в себе завантажувальну камеру, аналітичну камеру і камеру росту, кожна із яких має свою незалежну систему відкачень і ізолювана від других вакуумними затворами. Електронна промисловість пішла по шляху збільшення діаметру підкладок GaAs, так що система МПЕ сьогодні забезпечують епіріст на підкладках діаметром  $\geq 76$  мм.

Частота і рівномірність росту плівки GaAs при МПЕ досягається за даною швидкістю росту, яка складає  $\sim 1$  мкм/год. Температура росту для GaAs і AlGaAs знаходиться на рівні 600 і 700 °C відповідно, хоча можна використовувати і більш низькі температури, наприклад НВЧ-енітаксію в реальних електронно-циклотронного резонансу (ЕЦП). Тут співвідношення As/Ga в потоці повинна бути трохи більше одиниці з метою отримання дзеркальної поверхні. Звичайними домішками для легування використовують кремній (n-типу) і берилій (p-типу).

Чистота нелегованого спеціальним чином GaAs може бути дуже високою, з рівним фонової

концентрації носіїв на рівні  $10^{13}$ – $10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Головною

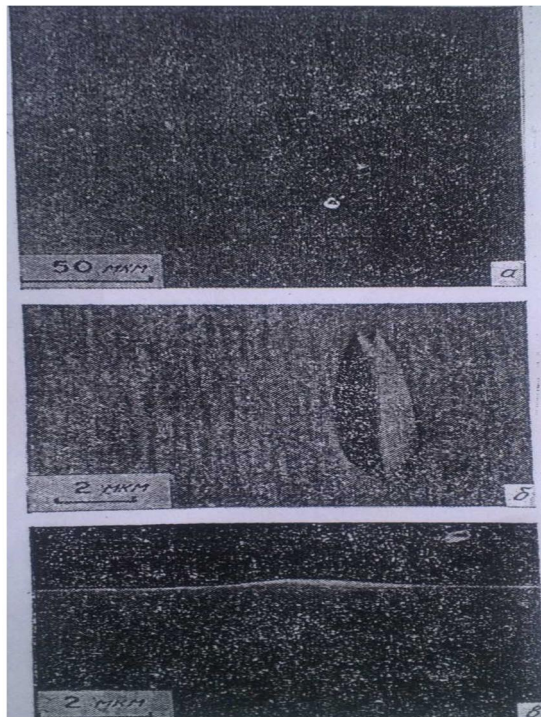


Рис. 4. Дефекти в епішарах: а, б – овальні, в – межі розділу.

забруднюючою домішкою є вуглець. Такі плівки мають напів-ізолюючі властивості з питомим опором  $> 10^6$  Ом\*см. При обертанні взірця в процесі росту рівномірність товщини і рівне легування по поверхні GaAs-підкладки діаметром 50 і 76 мм повинна бути  $\pm 0,5$  та 1 % відповідно. Для шару n-типу Al<sub>0,32</sub>Ga<sub>0,62</sub>As однорідність за товщиною складає  $\leq 1$  % для підкладки Ø56 мм, аоднорідність легування  $\pm 1$  % для підкладок Ø76 мм.

Поверхня плівок, отриманих методом МПЕ, завжди містить макроскопічні дефекти, які називають овальними дефектами (рис. 4). Вони представляють собою бугорки, які орієнтовані в напрямі [100] на підкладках GaAs, орієнтованих по площині (100). Зазвичай їх площа складає від 10 до 100 мкм<sup>2</sup> (для плівок СЛГТ товщиною 1 мкм). Сьогодні типове значення густини таких дефектів на GaAs – підкладках з гетерним шаром складає  $\leq 10$  см<sup>-2</sup>, бо саме гетерна технологія зменшує їх щільність на 1 - 2 порядки.

Причини утворення таких дефектів полягають у сегрегації атомів Ga на домішці (залишковому вуглеці або оксидах) або на дефектах структури (дислокації) на поверхні або в епішарі, присутності Ga<sub>2</sub>O в розплаві або бризгах із комірки випаровування Ga.

### 2.2. Види структур СЛГТ і особливості технології їх формування.

Для формування селективнолегованих гетеротранзисторів високої швидкодії використовують цілий ряд оригінальних структур:

1. Інвертована структура, що подана на рис. 5 – це структура, в якій область нелегованого GaAs



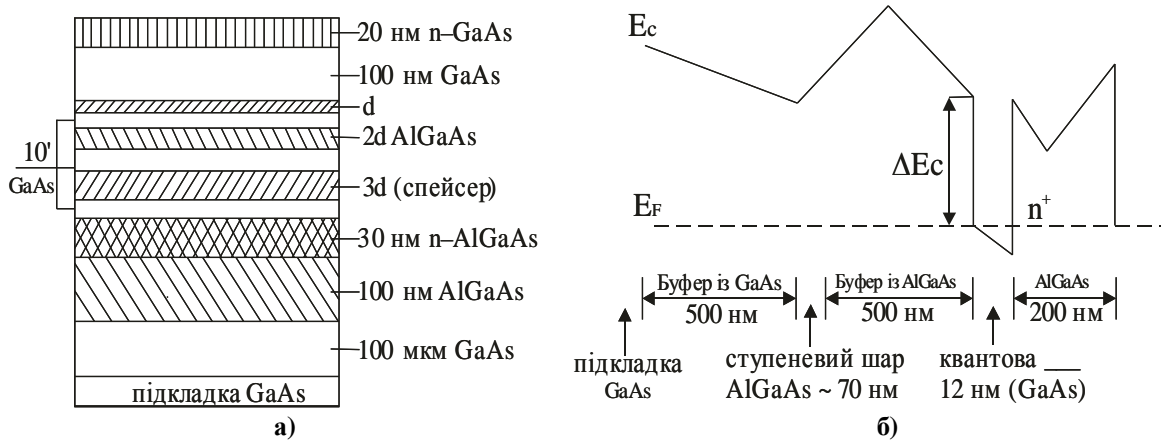


Рис. 5. Поперечні стани інвертованої структури СЛГТ із спейсером у вигляді надгратки а) та діаграма зони провідності структури СЛГТ з одним квантованою ямою б).

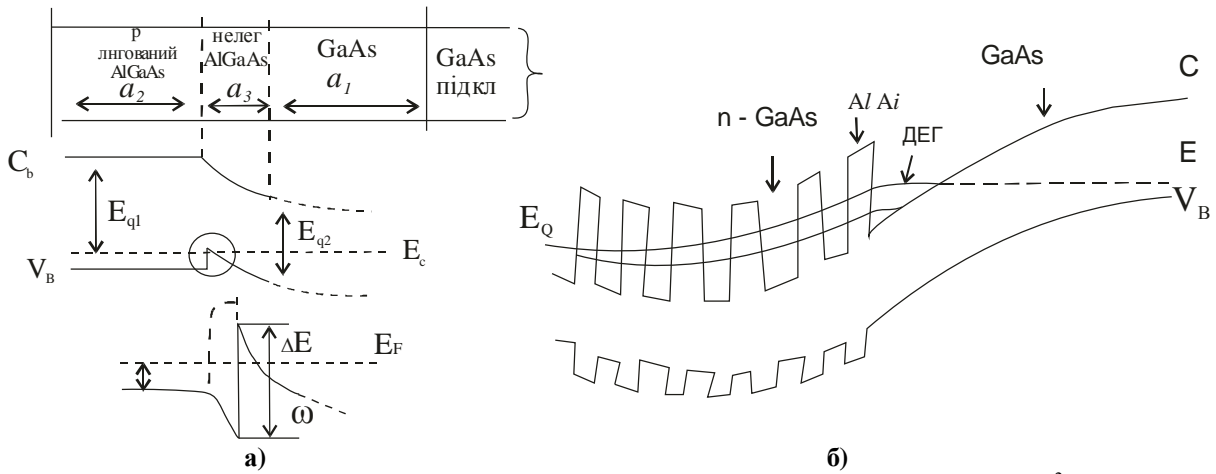


Рис. 6. Зонна діаграма р – каналної структури СЛГТ а) та зонна діаграма структури С<sup>2</sup>ЛГТ б).

вирощена поверх донорного шару AlGaAs. В такій може бути покращений омичний контакт до ДЕГ, а також знижений витоковий опір, бо метал омичного контакту AuGe – Ni не проникає через шар AlGaAs, яка не має місця в звичайній структурі.

2. Структура СЛГТ з однією квантовою ямою. Для отримання такої структури нормальна структура СЛГТ вирощується на товстому буферному шарі AlGaAs з ДЕГ і який займає квантову яму (товщиною 12 нм) в GaAs. Тут вже електрони із ДЕГ можуть тунелювати через тонкі бар'єри AlAs (~ 1,5 – 2 нм) і збиратися в потенціальній ямі на межі розділу між надграткою і нелегованим буферним шаром GaAs (рис. 5,б). Для такої структури для ДЕГ при T = 77 К вдалося отримати рухливість і поверхневу концентрацію відповідно  $10^5 \text{ см}^2/\text{В}^*\text{с}$  і  $< 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

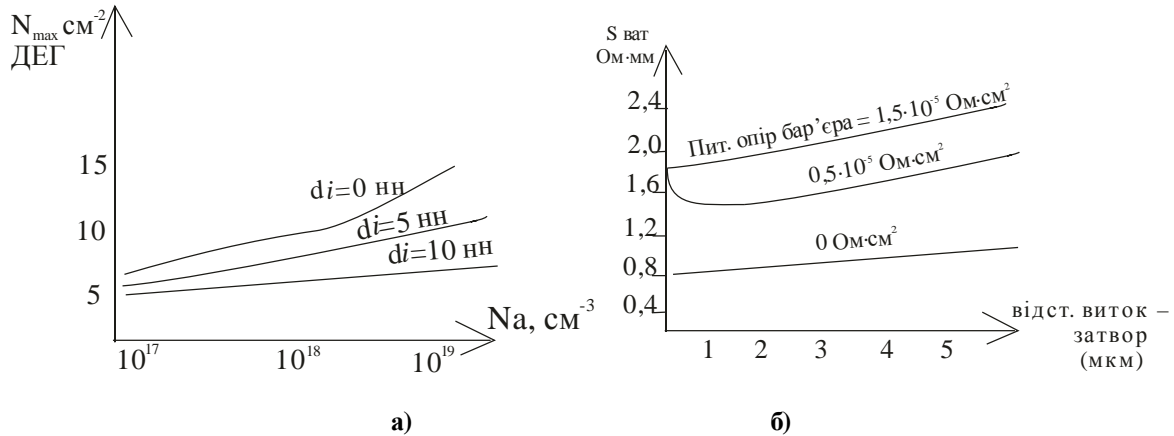
3. р – канална структура СЛГТ. Для комплементарних схем представляє інтерес дослідження р – каналних СЛГТ, що містять вже двомірний дірковий газ (ДДГ). Про ДДГ вже були аналогічні дослідження як і для ДЕГ. Так як розрив зонної структури у валентній зоні складає десь 20 – 25 % розриву зони провідності, то для утримання ДДГ вміст Al в сполуці AlGaAs повинна бути

збільшеною до величини  $x = 0,5 - 0,7$  (рис. 6,а), при поверхневій концентрації дірок  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  вдалося отримати рухливість  $\mu_p = 4 \cdot 10^4$  при T < 10 К.

4. Структура – надгратка – СЛГТ (С<sup>2</sup>ЛГТ). В такій структурі С<sup>2</sup>ЛГТ шар AlGaAs замінюють надграткою AlAs – n – GaAs. Так як ширина квантової ями в GaAs є малою (< 2 нм), основний електронний рівень в надгратці піднімається суттєво вище дна зони провідності об'ємного GaAs. Тоді електрони можуть тунелювати через тонкі бар'єри AlAs (1,5 – 2 нм) і збиратися в потенціальній ямі на межі розділу між надграткою і нелегованим бар'єрним шаром GaAs (рис. 6,б).

**2.3. Особливості технології формування структур селективно легованого гетеро транзисторами основи швидкодіючих схем.**

СЛГТ входить в сімейство ПТ і тому має багато спільного з добре нам відомими кремнієвими МОН – транзисторами і ПТ із затвором Шоттки на GaAs, розглянутому в першому розділі даної статті. Як ми вже знаємо, в СЛГТ струм протікає в тонкому шарі паралельно поверхні і управляється металевим затвором, розміщеним між витоком і стоком. Напруга  $U_z$ , яка прикладана до затвору, модулює



**Рис. 7.** Залежність максимальної поверхневої концентрації ДЕГ від рівня легування донорного шару AlGaAs в СЛГТ при різній товщині спейсера  $d_i$  а) і залежність опору витоку СЛГТ від відстані витік – затвор б).

густину носіїв в каналі ( $n_s$ ) і, відповідно, визначає величину струму. Так як заряд, удалений від каналу, накопичується на затворі, то приведена крутизна  $q_m$  і ємність затвора  $C_3$  зв'язані між собою співвідношенням:

$$\tau_0 = C_3/q_m = \epsilon L_3/v_{ef} \quad (13)$$

де  $\epsilon$  – діелектрична матеріала під затвором,  $L_3$  – довжина затвора,  $v_{ef}$  – середня швидкість носіїв заряду під затвором.

Подібність СЛГТ з МОН – транзисторами на кремнії визначається аналогічними залежностями поверхневої концентрації індукованих носіїв від напруги на затворі  $n_s = f(U_g)$  та квантування енергетичних станів у вертикальному напрямі. Управління зарядом в СЛГТ дуже подібне на управління зарядом в n – МОН – транзисторі. Зазвичай в СЛГТ нелегований шар GaAs має малу діркову провідність, і в області гетеропереходу із сторони GaAs створюється канал з інверсією електронної провідності.

Другою властивістю СЛГТ, що робить його структуру подібною до кремнієвих МОН – транзисторів, є наявність розмірного квантування у вертикальному напрямі. Товщина потенціальної ями складає тільки 10 нм, так що декілька нижніх підзон зазвичай є розділені енергетично на 30 – 50 meV. Тому квантові ефекти не відіграють практичної значності в приладах, які працюють при  $T > 77$  К.

А тепер перейдемо до подібності СЛГТ до ПТ із затвором Шотткі на GaAs. В СЛГТ затвори також виконують на бар'єрі Шотткі, який обмежує перепад прямої напруги. У всіх схемних рішеннях, відомих на сьогоднішній день, алюмінієві затвори наносили на  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ , в результаті чого утворюється бар'єр висотою 1В, що дозволяє збільшити перепад логічних рівнів і заодно завадостійкість. Як і в ПТ із затвором Шотткі, канали в СЛГТ представляє собою напівпровідник з провідністю, яка є близька до власної, і з затвором, що не перекривається з областями омичних контактів витоку – стоку.

#### 2.4. Унікальні властивості СЛГТ: частотна характеристика, гранично частота і швидкодія.

Структури СЛГТ мають ряд унікальних

властивостей, які ж мають ПТ на МОН – транзисторах. Одним із них є наступна залежність порогової напруги:

$$U_T = \phi_B - U_{p2} + (\Delta E_c - \Delta E_f) / e \quad (16)$$

де  $U_{p2} = (eN_a/2\epsilon)d_\alpha^2$ .

Визначальним в цьому виразі є висота бар'єра Шотткі  $\phi_B$ , рівень легування  $N_a$  ізолятора AlGaAs, товщина легованого матеріалу  $d_\alpha$  та величина розриву зони провідності  $\Delta E_c$ . Ні один з цих параметрів не входить в аналогічну формулу для ПТ із затвором Шотткі. Управління зарядом в структурах СЛГТ визначається максимальною поверхневою концентрацією ДЕГ, яка відповідно є обмежена зарядом в донорному шарі  $N_a$ .

Розрахунок цієї максимальної поверхневої концентрації заряду  $n_{s0}$  подано на рис. 7а) для різних товщини спейсерного шару.

Опір витоку в СЛГТ також має свою особливість. В тому випадку, коли в структурі СЛГТ використовується верхній шар GaAs для зменшення поверхневого опору в області витік – затвор, донорний шар з шириною забороненою зоною є бар'єром для вертикального переносу і все падіння потенціалу проходить на ньому (рис. 7,б).

І третьою унікальною властивістю СЛГТ є висока рухливість, яка досягається селективним легуванням.

## Висновки

1. Не підлягає сумніву, що використання технології ПТ із затвором Шотткі на AlGaAs для розробки швидкодіючих ВІС має широкі перспективи. Не менш перспективним відкривається перед унікальною за своїми можливостями СЛГТ – технологією для проектування цифрових швидкодіючих ВІС.

2. Встановлено, що основними технологічними операціями для формування структур СЛГТ є операції, які потребують модернізації під арсенід галієву технологію: низько температурна НВЧ – епітаксія в реакторах ЕЦП; газозафазна епітаксія з використанням металоорганічних сполук; багатозарядна іонна імплантація; субмікронна

проекційна літографія; іонно – плазмова та плазмо–хімічна травлення багаточарових структур; металізація низькоомних контактів; формування компенсуючих покриттів для GaAs, які мінімізують зарядковий стан на міжефозній межі розділу; технологічна САПР.

3. Експериментальними дослідженнями визначено три основних технологічних критеріїв технології СЛГТ: висока швидкодія, в тому числі при низьких температурах; низька споживана потужність ВІС; висока технологічність формування структур складних ВІС (аналогово–цифрових).

- [1] С.П. Новосядлий, Суб-і наномікронна технологія структур ВІС. Монографія (Місто НВ, Івано-Франківськ, 2010).
- [2] С.П. Новосядлий, Matlab в радіофізиці і електроніці. Навчальний посібник з грифом МОН України (Сімик, Івано-Франківськ, 2013).
- [3] С.П. Новосядлий, Р.Б. Атаманюк, Фізика і хімія твердого тіла 10(1), 205 (2009).
- [4] С.П. Новосядлий, В.М. Вівчарук, Технология и конструирование в электронной аппаратуре 3(81), 35 (2009).
- [5] С.П. Новосядлий, В.М. Вівчарук, С.М. Вертепний, Восточно-Европейский журнал передових технологій. 1/7(37), 26 (2009).
- [6] С.П. Новосядлий, В.М. Вівчарук, В.П. Перегінський, Фізика і хімія твердого тіла 10(4), 957 (2009).
- [7] С.П. Новосядлий, С.М. Марчук, Т.Р. Сорохтей, Ю.В. Возняк, Фізика і хімія твердого тіла 13(2), 416 (2012).
- [8] С.П. Новосядлий, Т.П. Кіндрат, Т.Р.Сорохтей, Ю.В. Возняк, Фізика і хімія твердого тіла 13(3), 618 (2012).
- [9] С.П. Новосядлий, Л.В. Мельник, Т.П. Кіндрат, В.М. Варварук, Східно-Європейський журнал новітніх технологій 4/5(64), 1 (2013).

С.П. Новосядлий, А.І. Терлецький, О.Б. Фрик

## Формування КМОН схем на GaAs із самосуміщеними нітридними та силіцидними затворами

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ,

Розглянуто особливості технологічних процесів формування n- та р-канальних польових транзисторів Шотткі на р-GaAs із самосуміщеним затвором на основі нітриду або силіциду вольфраму, які можуть бути використані для створення швидкодіючих комплементарних логічних схем. Описано низькотемпературну технологію реактивного осадження нітриду вольфраму методом ВЧ-магнетронного розпилення вольфрамової мішені в азотно-аргоновій плазмі.

**Ключові слова:** арсенід галію, польові транзистори Шотткі, нітрид вольфраму, силіцид вольфраму.

Стаття постуила до редакції 07.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Схемотехніка сучасних інтегральних логічних схем на GaAs базується, здебільшого, на використанні n-канальних польових транзисторів із затвором Шотткі (ПТШ). У разі переходу до комплементарних інтегральних схем на ПТШ однією з основних проблем є доволі низька висота бар'єру Шотткі (< 0,5 eV) на арсеніді галію р-типу. Одним із способів вирішення цієї проблеми є використання нітридних або силіцидних сполук вольфраму для формування затворів заданої товщини та складу [1-5].

В даній статті висвітлено особливості формування швидкодіючих комплементарних логічних схем на р-GaAs із самосуміщеним затвором на основі нітриду чи силіциду вольфраму, отриманих за допомогою горизонтального реактора пониженого тиску "Ізотрон-4" та устаткування ВЧ-магнетронного розпилення "Ораторія-5". Описана технологія може використовуватись також і для формування контакту Шотткі в n-канальному ПТШ [1].

Оскільки в процесі виготовлення самосуміщених ПТШ тугоплавкий матеріал затвору використовується також і в якості маски під час проведення багатозарядної іонної імплантації, то контакт Шотткі повинен витримувати наступну високотемпературну термообробку, необхідну для активації імплантованої домішки. В зв'язку з цим, також проведено дослідження технологічної дії високотемпературного фотонного та резистивного нагрівання на висоту бар'єру Шотткі, сформованого контактом нітриду (силіциду) вольфраму ( $WN_x$ ,  $WSi_x$ ) до р-GaAs.

### I. Технологія формування арсенідгалієвих комплементарних структур на основі ПТШ із нітридним $WN_x$ -затвором.

Самосуміщені структури р-канальних арсенідгалієвих ПТШ формувались згідно маршруту, поданого на рис. 1.

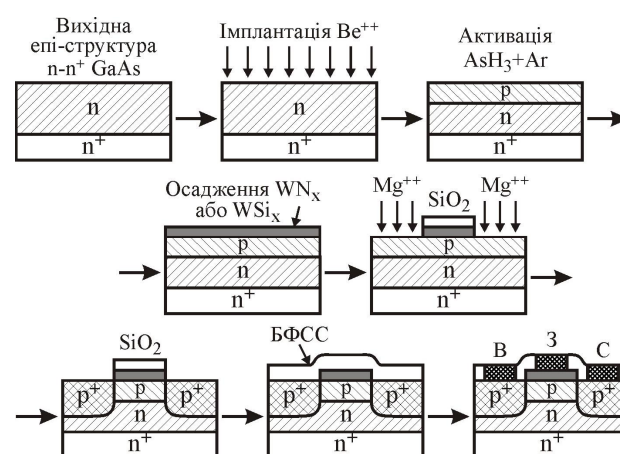


Рис. 1. Технологічний маршрут формування самосуміщених транзисторних структур ПТШ з каналом р-типу і затвором на основі  $WN_x$  або  $WSi_x$ .

Для експериментальних досліджень було вибрано епітаксійні GaAs структури n-n<sup>+</sup>-типу, леговані Si з концентрацією електронів  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  та товщиною епішару  $2,5 \div 3 \text{ мкм}$ . Після хімічної

обробки в суміші Каро ( $H_2SO_4 : H_2O_2 = 1 : 4$ ) проводилась багатозарядна імплантація  $Ve^{++}$  з енергією  $30 \div 50$  кеВ та дозою  $(5 \div 8) \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>, що дозволяла сформувати на поверхні таких епіструктур р-шар основного каналу товщиною  $0,1 \div 0,15$  мкм. Активація домішки берилію проводилась в потоці  $Ar/AsH_3$  без захисної маски впродовж  $10 \div 20$  хв за  $T = 800 \div 830$  °С. Дослідження, проведені із використанням тестових структур показали, що вказаний режим активації забезпечує степінь активації на рівні  $75 \div 85\%$ . Після чергової хімічної обробки в суміші Каро з наступним промиванням в деіонізованій воді і сушінням в азоті проводилось формування плівки нітриду вольфраму ( $WN_x$ ) двома методами: газозазним осадженням  $WN_x$  в реакторі пониженого тиску "Ізотрон-4" за  $T = 620$  °С згідно з реакцією



та високочастотним (13,75 МГц) магнетронним реактивним розпиленням в аргонно-азотній (12%  $N_2$ ) плазмі вольфрамової мішені на установці типу "Ораторія-5" чи "Ораторія-11". Другий метод є більш технологічним, оскільки забезпечує необхідну напівпровідникову чистоту та дозволяє корегувати швидкість осадження шляхом зміни концентрації аргону.

Товщина плівок нітриду чи силіциду вольфраму була вибрана в межах  $10 \div 15$  нм, що визначається необхідною величиною порогової напруги бар'єру Шотткі. Діоди Шотткі були сформовані за допомогою висококонтрастної фотолітографії, яка супроводжувалась сухим травленням в  $CF_4/O_2$  плівок  $WN_x$  та  $WSi_x$ . Для формування стік-витоків областей структур ПТШ проводилась багатозарядна імплантація магнію ( $Mg^{++}$ ) з енергією  $80 \div 120$  кеВ та дозою  $(1 \div 5) \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> (на глибину  $0,25$  мкм) з використанням маски із  $SiO_2$ , нанесеної методом піролізу моносилану  $SiH_4$  в атмосфері  $O_2$  на установці "Ізотрон-3". Для захисту структур на поверхню GaAs-пластин наносилось борофосфоросилікатне скло товщиною  $0,5 \div 0,6$  мкм шляхом динамічного пірогенного осадження в реакторі пониженого тиску за температури  $250 \div 350$  °С упродовж  $15 \div 25$  хв. Відпал з метою активації домішки магнію здійснювався за допомогою імпульсного фотонного устаткування "Імпульс-3" упродовж  $4 \div 6$  с за температури, що перевищує 90% свого пікового значення ( $820$  °С). Напилені контакти  $Au-Zn-Au$  вплавились  $10 \div 12$  хв за температури  $\leq 400$  °С.

Висоти бар'єрів Шотткі  $\phi_B$  і діодного коефіцієнта  $\eta$  визначались на основі ВАХ та рівнянь термоелектронної емісії. Отримана залежність висоти бар'єра  $\phi_B$  діодів Шотткі і коефіцієнта  $\eta$  від температури відпалу, проведеного після формування структур, подана на рис. 2.

Як можна побачити із рис. 2, висота бар'єру Шотткі суттєвим чином залежить від температури відпалу. Існує діапазон температур  $620 \div 700$  °С, для яких бар'єр Шотткі як для р-GaAs, так і для n-GaAs лежить в межах  $\phi_B = 0,68 \pm 0,02$  еВ при величині  $\eta = 1,4 \pm 0,1$ , що дозволяє формувати комплементарні

пари ПТШ на GaAs. Отримані результати підтверджують правильність вибраної технології, оскільки сума бар'єрів Шотткі для n- і р-канальних транзисторів є приблизно рівною ширині забороненої зони GaAs ( $1,42$  еВ), що особливо важливо для побудови швидкодіючих комплементарних логічних схем.

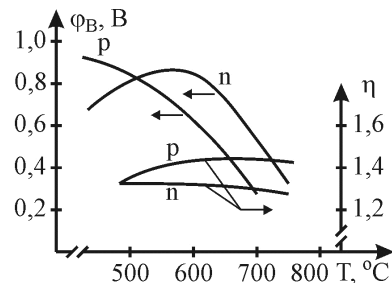


Рис. 2. Залежність висоти бар'єру  $\phi_B$  і діодного коефіцієнта  $\eta$  від температури діодного відпалу.

Вимірювання ВАХ затворів ПТШ за допомогою структур тестового контролю з розміром  $4 \times 24$  мкм показали, що висота бар'єра Шотткі для р-канальних ПТШ становить  $0,685 \pm 0,025$  еВ, а діодний коефіцієнт  $\eta$  знаходиться на рівні  $1,4 \pm 0,1$ . Крім того також вимірювались основні параметри ПТШ, які описуються виразом  $I_{DS} = k \cdot (U_G - U_T)^2$ , де  $I_{DS}$  - струм насичення кола стік-витік;  $U_G$  - напруга, прикладена до затвору,  $U_T$  - порогова напруга. У разі довжини каналу затвору  $1,4$  мкм порогова напруга становила  $-200$  мВ, а для довжини  $0,8$  мкм - сягала значення  $-75$  мВ, що вказує на вплив ефекту короткого субмікронного каналу. Якщо розміри затвору  $L \times W = 2 \times 24$  мкм, то коефіцієнт  $k$  становить  $0,0088 \pm 0,012$  мА/В<sup>2</sup>, що в  $20 \div 25$  раз менше величин  $k$ , отриманих для n-канальних ПТШ. Така різниця зумовлена різною рухливістю електронів і дірок, які визначалась на основі тестових структур-хіллотронів.

На рис. 3 показані ВАХ р-канальних ПТШ з нітридним вольфрамовим затвором  $WN_x$  розміром  $L \times W = 2 \times 24$  мкм. Крутизна характеристики становила  $4,2 \div 4,5$  мСм/мм, порогова напруга  $-U_T = -(200 \pm 50)$  мВ.

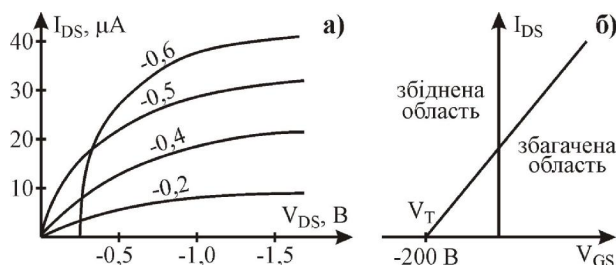
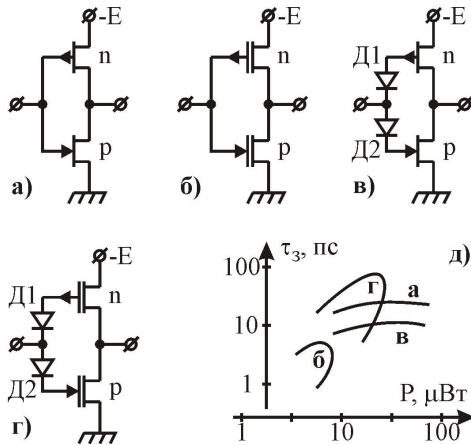


Рис. 3. Вольтамперні характеристики ПТШ: а) вихідні, б) передатна.

За допомогою тестових структур здійснювалось також моделювання роботи логічних елементів з використанням програми Spice, які демонструє рис. 4. Діоди на вході логічного елемента (в, г)

зміщують рівень вхідного сигналу, що дозволяє підвищити напругу живлення від величини -0,75 В до -1,5 В. Вентилі, подані на рис. 4, б, г є квазікомплементарними, оскільки в них р-ПТШ працюють в режимі збіднення. Результати моделювання подані на рис. 4, д, де продемонстрована залежність часу затримки від розсіюваної потужності логічного елементу. Найкращі характеристики за швидкодією займають вентиля варіанту б.



**Рис. 4.** Логічні схеми, сформовані на комплементарних ПТШ з діодами зміщення Д<sub>1</sub> та Д<sub>2</sub>: а, в) збагаченого типу; б, г) збідненого типу; д) моделювання їхніх характеристик.

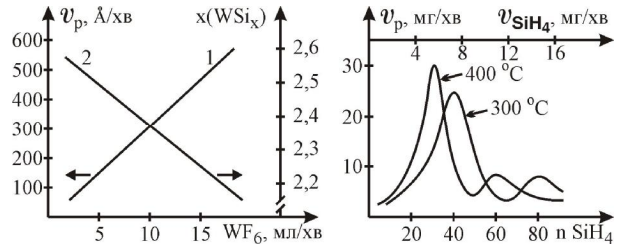
Таким чином, формування комплементарних або квазікомплементарних логічних елементів вимагає узгодження технологічних процесів формування n- та р-канальних ПТШ, що забезпечується технологією багатозарядного легування каналу, стік-витоків областей та активації імплантованих іонів з використанням фотонного відпалу.

## II. Технологія осадження силіцидів вольфраму із газової фази в реакторі пониженого тиску.

Альтернативою нітридного затвору в арсенідгалієвій технології може бути силіцидний затвор [2, 6, 7, 8], що дозволяє зменшити не тільки порогову напругу польових транзисторів, але також майже на порядок опір багаторівневої розводки та вивідних контактів. Публікації стосовно дослідження силіцидів в арсенідгалієвій технології майже відсутні, тому розглянемо ряд власних результатів щодо закономірностей осадження шарів силіциду вольфраму WSi<sub>x</sub>, кінетики їх утворення та впливу високотемпературного відпалу на склад і структуру осаджених шарів.

Для експериментів було вибрано низькотемпературний процес осадження силіциду вольфраму в реакторі пониженого тиску типу "Ізотрон-4". В такому реакторі дисиліцид вольфраму зазвичай

виросшують з швидкістю 100 ÷ 500 Å/хв за температури 350 ÷ 400 °С, тиску 0,2 мм.рт.ст., співвідношенні моносилану SiH<sub>4</sub> до WF<sub>6</sub>, як 70:1. За температури від 300 до 350 °С швидкість росту не залежить від температури і становить 120 Å/хв. Крім того, швидкість росту прямо пропорційна швидкості потоку WF<sub>6</sub> (рис. 5, а).



**Рис. 5.** Залежності: а) швидкості росту силіциду вольфраму WSi<sub>x</sub> (1) і його складу (2) від швидкості потоку WF<sub>6</sub>; 2) швидкості осадження шарів, як функції концентрації моносилану SiH<sub>4</sub>.

Швидкість осадження силіциду вольфраму не залежить від температури за умови, що  $n_{SiH_4} = \frac{V_{SiH_4}}{V_{SiH_4} + V_{WF_6}} < 10$ . Крім того, склад плівок також не залежить від температури, якщо відносна концентрація  $n_{SiH_4} < 40$ . Тому було вибрано значення  $n_{SiH_4}$  рівне  $25 \pm 5$ .

Слід відзначити, що механізм взаємодії WF<sub>6</sub> з SiH<sub>4</sub> є ще не достатньо вивченим. А розуміння механізму цієї взаємодії необхідне для керування процесом осадження під час формування силіциду вольфраму заданого складу. Проведені дослідження показують, що осадження, наприклад плівок дисиліциду вольфраму, може відбуватися за реакцією:



яка передбачає такий механізм розкладу і взаємодії моносилану:  $2SiH_4 = 2Si + 8H$ ,  $WF_6 + 6H = W + 6HF$ ,  $W + 2Si = WSi_2$ .

Елементний і фазовий склад отриманих плівок WSi<sub>x</sub> досліджувались за допомогою зворотного резерфордівського розсіювання і дифракції рентгенівського випромінювання на плівки товщиною 0,25 ÷ 0,5 мкм. Дослідженням встановлено, що вміст кремнію в плівці WSi<sub>x</sub> (x = 2,2 ÷ 2,7) залежить від швидкості потоку моносилану та його концентрації, при чому оптимальною є концентрація 20 ÷ 25%.

Питомий опір у осаджених таким чином плівках WSi<sub>x</sub> з підшаром полі-Si становив 40 ÷ 48 мкОм·см, а з нітридом кремнію – 60 ÷ 65 мкОм·см. Дослідження плівок методом електронної мікроскопії показало, що осаджені за температури 400 °С плівки мають мікрокристалічну структуру з розміром зерна 20 ÷ 30 Å (2 ÷ 3 нм), однак дифракційних піків рентгенівського випромінювання CuKα не було виявлено.

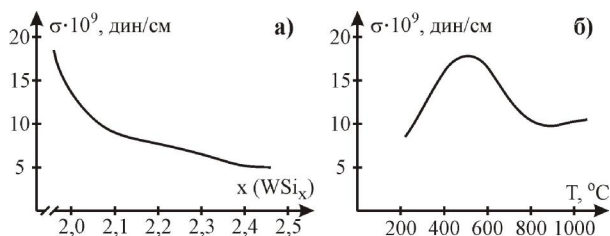
Після фотонного відпалу (5 с) вказаних плівок вже за температури 500 °С вони стають полікристалічними із гексагональною структурою. Підвищення температури відпалу призводить до крупнозернистої структури плівки, а за температури 620 °С (10 с) відбувається фазовий перехід від

гексагональної модифікації в тетрагональну. Слід відзначити, що така технологія забезпечує високу рівномірність осадження ( $\Delta\%$ ) та конформність заповнення канавок ( $> 95\%$ ), що дозволяє ефективно використовувати її для формування планарних структур ІС на GaAs.

Термомеханічні напруження ( $\sigma$ ) в осаджених плівках  $WSi_x$  зменшується від  $7 \cdot 10^9$  до  $3 \cdot 10^9$  дин/см у разі збільшення витрат моносилану від 20 до 120 мл/хв. Співвідношення Si та W при цьому є практично незмінним. Ефект зменшення напружень в осаджених плівках зі збільшенням вмісту в них Si чітко прослідковується у випадку підвищення температури вирощування силіциду, а саме: підвищення температури від 275 до 925 °C призводить до збагачення півки  $WSi_x$  кремнієм (x зростає від 2 до 4) в той час, як напруження зменшується від  $9 \cdot 10^9$  до  $1 \cdot 10^9$  дин/см (майже на порядок).

На рис. 6 показана залежність механічних напружень в півці  $WSi_x$  від стехіометричного складу x та температури відпалу. Власне ці залежності визначають адгезію та величину контактного опору.

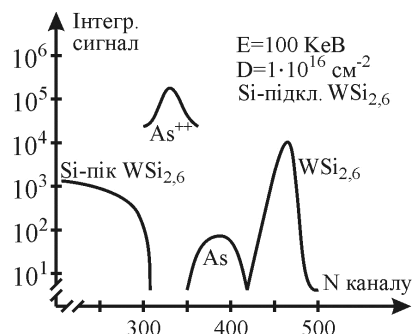
Структури ПТШ із силіцидним затвором формувались за аналогічним технологічним маршрутом, що й ПТШ з нітридним затвором. Силіцид вольфраму травився в плазмі елегазу  $SF_6$ . Величина бар'єру Шоттки для ПТШ та діодний коефіцієнт становили  $\phi_B = 0,71 \pm 0,01$  eВ і  $n = 1,25 \pm 0,1$  для n- і р-канальних ПТШ, відповідно. Перевага силіцидного затвору перед нітридним полягає в одночасному зниженні контактного опору до величини  $(5 \div 6) \cdot 10^{-6}$  Ом·см та порогової напруги р-канальних ПТШ до величини  $(150 \div 160)$  мВ (при довжині затвора  $L = 1,2$  мкм).



**Рис. 6.** Залежність механічних напружень півки  $WSi_x$  від: стехіометричного складу (а) та температури (б).

В цій роботі також досліджувались профілі розподілу арсену, імплантованого в  $WSi_x$  з метою його підлегування з енергіями 40, 80, 100 keВ та дозою  $1 \cdot 10^{15} \div 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Силіцид вольфраму товщиною 80 нм осаджували із моносилану  $SiH_4$  (20%) та гексафториду вольфраму  $WF_6$  за температури 370 °C і тиску в реакторі РПТ 0,2 мм.рт.ст. При цьому швидкості потоків для моносилану і гексафториду вольфраму становили 1500 і 15 мл/хв, відповідно. Після багатозарядної імплантації здійснювався фотонний відпал за температури 850 °C (8 с). Профілі розподілу арсену в силіциді вольфраму, отримані зі спектрів зворотного

резерфордівського розсіювання, подані на рис. 7. Це вказує на те, що у випадку формування стіквитокових областей необхідно додатково формувати маску із фоторезисту чи  $SiO_2$ , а у разі енергії іонів 20 keВ і дозі  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> він може слугувати маскою.



**Рис. 7.** Спектр зворотного резерфордівського (1,5 MeВ  $He^+$ ) розсіювання плівок  $WSi_{2,6}$  після імплантації  $As^{++}$ .

В плівках  $WSi_x$  також присутні  $H_2$  та  $F_2$ . Методом спектроскопії вторинних іонів досліджено залежність розподілу  $H_2$  і  $F_2$  за глибиною від температури фотонного відпалу. Було встановлено, що їхні концентрації змінюються від величини  $1,5 \cdot 10^{20}$  до  $8 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, а оптимальною температурою відпалу слід вважати  $830 \div 860$  °C ( $5 \div 12$  с).

## Висновки.

1. Досліджено технології формування р-контактних ПТШ, які дозволяють реалізувати високо-швидкісні комплементарні структури ІС на арсеніді галію.
2. Для збільшення швидкодії логічних схем на комплементарних ПТШ розроблена низькотемпературна технологія самосуміщення затвору на основі нітриду та силіциду вольфраму.
3. Ретроградні низькоомні контакти до стіквитокових областей арсенідгалієвих комплементарних структур формуються багатозарядною іонною імплантацією кремнію для  $p^+$ -областей та магнію до  $p^+$ -області.
4. Вперше реалізована низькотемпературна технологія реактивного осадження нітриду вольфраму методом ВЧ-магнетронного розпилення вольфрамової мішені в азотно-аргоновій плазмі.
5. Силіцидна технологія формування затворів ПТШ на арсеніді галію дозволяє формувати високоякісні комплементарні структури для ВІС з малою величиною порогових напруг  $U_T = \pm(150 \div 200)$  мВ.

**Новосядлий С.П.** – професор, доктор технічних наук;  
**Терлецький А.І.** – доцент, кандидат фізико-математичних наук;  
**Фрик О.Б.** – інженер кафедри.

- [1] Новосядлий С. П. Фізико-технологічні основи субмікронної технології ВІС [Текст] / С. П. Новосядлий. - Івано-Франківськ : Сімик. - 2003. – 370 с.
- [2] Новосядлий С. П. Суб- і наномікронна технологія структур ВІС [Текст] / С. П. Новосядлий. - Івано-Франківськ : Місто НВ. - 2010. - 455 с.
- [3] Новосядлий С. П. Моделювання субмікронної та нанотехнологій на основі тестових структур [Текст] / С. П. Новосядлий, В. М. Вівчарук, С. М. Вертепний // Східно-Європейський журнал новітніх технологій. - 2009. - № 1(7). - С. 26-39.
- [4] Новосядлий С. П. Сучасні твердофазні технологічні процеси в субмікронній технології ВІС [Текст] / С. П. Новосядлий, А. І. Терлецький, О. Б. Фрик // Східно-Європейський журнал новітніх технологій. - 2010. - 3/7(45). - С. 52-60.
- [5] Новосядлий С. П. Польові транзистори з бар'єром Шотткі (ПТЗШ) на основі напівізолюючих підкладок GaAs, імплантованих ретроградно багатозарядними іонами селену [Текст] / С. П. Новосядлий, Т. Р. Сорохтей // Металофізика і новітні технології. - 2011. - № 2(4). - С. 17-19.
- [6] Новосядлий С. П. Дослідження ефективності гетерних технологій в структурах GaAs [Текст] / С. П. Новосядлий, С. М. Марчук, Т. Р. Сорохтей, Ю. В. Возняк // Фізика і хімія твердого тіла. - 2012. - № 2(13). - С. 416-428.
- [7] Новосядлий С. П. Фізико-технологічні аспекти багатозарядної імплантації арсенід галію в структурах приладів і схем [Текст] / С. П. Новосядлий, Л. В. Мельник, Т. П. Кіндрат // Східно-Європейський журнал новітніх технологій. - 2013. - №5/5(65). - С. 29-36.
- [8] Новосядлий С. П. Технологія епітаксійного формування силіцидів для підвищення швидкодії ВІС [Текст] / С. П. Новосядлий, А. І. Терлецький, О. Б. Фрик // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки". - 24-26 жовтня 2013. - Чернівці. - Україна. - С. 167.

S.P. Novosjadly, A.I. Terletsky, O.B. Fryk

## **Formation CMOS Schemes on GaAs with Self-Aligned Nitride and Silicide Gates.**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, Ukraine*

Advanced integrated logic circuits on GaAs are mainly based on the using of n-channel field-effect transistors with gate Schottky (MESFET). To create the complementary MESFET integrated circuits the main problem is quite small Schottky barrier height ( $< 0,5$  eV) on p-type gallium arsenide. One way to solve this problem is to use a nitride or silicide tungsten compounds to form gates given the thickness and composition.

This paper highlights the features of the formation of complementary high-speed logic circuits on the p-GaAs with self-aligned gate based on nitride or silicide of tungsten obtained by reduced pressure horizontal reactor "Izotron 4" and of RF magnetron sputtering equipment "Oratorio-5." This technology can also be used to form a Schottky contact to n-channel MESFET.

Since the manufacturing process of MESFET self-aligned gate provides using refractory gate material as a mask for the multiply ion implantation, the Schottky contact must withstand subsequent high-temperature heat treatment required to activate implanted impurities. In this connection, the action of high-temperature photonic and resistive heating on the barrier height of Schottky contact formed by nitride (silicide) tungsten (W<sub>N</sub>x, W<sub>S</sub>x) GaAs was also studied.



Я.В. Зауличний<sup>1</sup>, В.Я. Ільків<sup>1</sup>, Ю.В. Яворський<sup>1</sup>, В.М. Гунько<sup>2</sup>,  
В.І. Зарко<sup>2</sup>, М.В. Карпець<sup>3</sup>

## Зміна енергетичного розподілу валентних електронів при формуванні нанорозмірних сумішей $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ пірогенним синтезом

<sup>1</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», інженерно-фізичний факультет,  
вул. Політехнічна 35, Київ, 03056, Україна, [born1987@ukr.net](mailto:born1987@ukr.net)

<sup>2</sup>Національна Академія Наук України. Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка,  
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, [vzarko@ukr.net](mailto:vzarko@ukr.net)

<sup>3</sup>Національна Академія Наук України. Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича,  
вул. Крижанівського, 3, Київ, 03680, Україна, [mkarpets@ukr.net](mailto:mkarpets@ukr.net)

Порівняльний аналіз рентгенівських емісійних  $\text{AlL}\alpha$ -,  $\text{SiL}\alpha$ - та  $\text{OK}\alpha$ -спектрів, отриманих від звичайних сумішей  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  та синтезованих пірогенним способом композитів аналогічних складів, виявив у останніх низько енергетичне розширення розподілу  $\text{O}p$ - станів, заселених електронами, додатково перенесеними від іонів Si та Al. Показано, що цей енергетичний перерозподіл електронів, є наслідком розщеплення  $\text{O}p$ - рівнів, при утворенні  $\text{O}p_\pi$ - зв'язків між поверхневими атомами наночастинок в процесі пірогенного синтезу. Встановлено, що у пірогенних нанокompозитах наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  знаходяться в середині шару  $\text{SiO}_2$ .

**Ключові слова:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , ультрам'яка рентгенівська спектроскопія, пірогенний синтез, рентгеноструктурний аналіз.

Стаття постуила до редакції 30.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Енергетичний розподіл валентних електронів та зарядовий стан іонів наноксидних систем характеризують основні параметри міжатомної взаємодії, яка визначає формування та зміну властивостей цих систем. Зважаючи на те, що наноксиди, зокрема  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  володіють цілим комплексом унікальних сорбційних, фотокаталітичних, фото-деструктивних, електрохімічних, пігментних та інших властивостей [1-7], важливо вивчити, як вони пов'язані із змінами електронної структури в залежності від методу отримання їх сумішей з різним співвідношенням компонентів.

Дослідження залежності енергетичних розподілів валентних електронів кремнезему [8] та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9] від розмірів наночастинок, показали, що при диспергуванні цих матеріалів до нанорозмірів відбувається звуження розподілу  $\text{O}2p$ -електронів в незв'язуючих станах внаслідок їх переселення в слабозв'язуючі стани при релаксації після розриву зв'язків аморфних аеросилів. В той же час в кристалічних  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при зменшенні наночастинок, спостерігається лише повернення електронів на іони

алюмінію, а заповнення  $\text{O}p_\pi$ - станів відсутнє, через строгу орієнтованість  $\text{O}p$ - орбіталей в кристалітах. Крім того в [9] показано, що механічний розмол в планетарному млинку нанопорошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з розмірами ОКР 17 нм до розмірів 13 нм, не спричинив виникнення будь яких зв'язуючих станів, про що свідчить лише звуження розподілу  $\text{O}p$ -незв'язуючих та зростання заселеності високоенергетичних  $\text{Al}sd$ - станів. Це зв'язано з однаковим хімічним складом і однаковими потенціалами іонів, що не сприяє утворенню зв'язків між поверхневими атомами наночастинок. Однак дослідження механоактивованих сумішей  $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-SiO}_2$  з різними співвідношеннями компонент [10] показало, що в отриманих нанокompозитах зростає заселеність  $\text{O}p_\pi$ - станів кисню за рахунок переносу електронів від катіонів кремнію та алюмінію.

Тому метою даної роботи є з'ясування впливу на енергетичний розподіл валентних електронів методу пірогенного синтезу нанокompозитів  $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-SiO}_2$  в залежності від співвідношення компонент в порівнянні із звичайною сумішшю.

## I. Матеріали та методи дослідження

Досліджувані зразки оксидів металів синтезовано на дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Сировиною для їх одержання були  $\text{SiCl}_4$  і  $\text{AlCl}_3$ , які подавали у  $\text{O}_2/\text{H}_2$  полум'я для гідролізу/окислення і утворення наночастинок індивідуальних оксидів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , які пізніше використовувалися для отримання звичайних сумішей, а також пірогенний синтез складних композитів із різним вмістом компонентів. Для приготування звичайних сумішей були вибрані аморфний  $\text{SiO}_2$  з питомою поверхнею  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , аморфний  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з питомою поверхнею  $125 \text{ м}^2/\text{г}$  та  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  з питомою поверхнею  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ . Суміші  $x\text{-Al}_2\text{O}_3 + y\text{-SiO}_2$  ( $x=0.2, 0.3, 0.75$ ;  $y=0.8, 0.7, 0.25$  де  $x$  і  $y$  - вагові частки компонент) були приготовлені звичайним змішуванням порошоків в чашці Петрі протягом 2 годин.

Для проведення порівняльного аналізу енергетичних розподілів валентних електронів звичайних сумішей та пірогенних композитів, рентгенівські спектри досліджувалися від обох їх видів. При цьому умови дослідження ультрам'яких рентгенівських спектрів усіх зразків були однаковими з тими, при яких досліджувалися окремі компоненти.

Рентгенографічне дослідження проведене в монохроматичному  $\text{Cu K}_\alpha$  - випромінюванні на дифрактометрі ДРОН - УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta$   $10\text{-}90^\circ$ . Крок сканування становив  $0.05^\circ$ , 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<sup>1</sup>. 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.

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  $M_{hkl}$ :

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

де  $\tau$  – уточнюваний коефіцієнт текстури,  $m$  – кристалографічний множник повторюваності даного сімейства еквівалентних площин  $\{hkl\}$ ,  $\varphi$  - 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) з енергією електронного пучка  $E=5 \text{ кеВ}$  та інтенсивністю  $I = 6 \times 10^{17} \text{ ел.см}^{-2}$ . Для порівняльного аналізу змін в електронній структурі валентної зони сумішей композитів, емісійні  $\text{SiLa}$ -,  $\text{AlLa}$ - і  $\text{OK}\alpha$ -смуги (які відповідно відображають розподіл валентних електронів Si, Al і O атомів) були проаналізовані з використанням методу УМРЕС. Функції розподілу енергії фотонів в  $\text{OK}\alpha$ -смугах емісії відповідають переходу валентних  $\text{O}2p$ -електронів на вакантні  $\text{O}1s$ -рівні з енергією випроміненого фотона  $hm = E_{\text{O}_{2p}} - E_{\text{O}_{1s}}$  відповідно. Згідно з правилами відбору  $\text{AlLa}$  ( $\text{AlL}_{23}$ ) смуга емісії відповідає енергії фотона  $hm = E_{\text{Al}_{3s3d}} - E_{\text{Al}_{2p1s}}$  внаслідок переходу валентних електронів  $\text{Al}3s$  (і  $\text{Al}3d$ ) на вакантний рівень  $\text{Al}2p$ .

Вакансії на остовних рівнях утворюються в результаті взаємодії атомів з електронним пучком.

Режим збудження, що використовувався, не призводить до утворення радіаційних дефектів в матеріалах, тому що вони з'являються тільки при  $I > 5 \times 10^{20} \text{ ел.см}^{-2}$ . Залишковий тиск в рентгенівській трубці та об'ємі спектрометра складав  $2,67 \times 10^{-4} \text{ Н.м}^{-2}$ . Для запобігання розриву алюмінієвих зв'язків і термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок сумішей 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  $\text{OK}\alpha$ -смугу даних зразків  $\text{OK}\alpha$ -спектру від  $\text{CuO}$ , таким же способом очищали сусідню із зразком грань і на ній вимірювали інтенсивність рентгенівських квантів в області енергії  $h\nu=510\div535 \text{ еВ}$ , яка відповідає  $\text{OK}\alpha$ -смугі. Ці вимірювання до і після дослідження зразків показали, що інтенсивність квантів, генерованих мідним анодом, в зазначеному інтервалі енергії не перевищувала рівень інтенсивності фону.

Для запобігання накладання на  $\text{OK}\alpha$ -смуги досліджуваних зразків  $\text{OK}\alpha$ -смуг сорбованого кисню при різній інтенсивності променів бомбардуючих електронів ( $1,5 \times 10^{17}$ ,  $3 \times 10^{17}$ ,  $4,5 \times 10^{17}$  і  $6,0 \times 10^{17} \text{ ел.см}^{-2}$ ) досліджувалась інтенсивність схилу низькоенергетичної частини  $\text{OK}\alpha$ -смуг, яка зменшувалась із кожним наступним з перших трьох

<sup>1</sup> See [ftp://ftp.bam.de/Powder\\_Cell/pcw23.exe](ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe)

Таблиця 1

Хімічний, фазовий склад, метод отримання та питома поверхня композитів				
Склад зразків, (масові частка компонент)	Синтез	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г		Фазовий склад
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0,77SiO <sub>2</sub> +0,23Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Суміш (sa 23z)	300	124	Am.
	Пірогенний (sa 23f)	347		Am.
0,3SiO <sub>2</sub> +0,7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Суміш (sa 30z)	300	124	Am.
	Пірогенний (sa 30f)	238		Am.
0,25SiO <sub>2</sub> +0,75Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Суміш (sa 75z)	300	140	δ +25% Am.
	Пірогенний (sa 75f)	118		δ

Таблиця 2

Координація атомами кисню атомів кремнію(Q<sub>Si</sub>) та алюмінію (Q<sub>Al</sub>) для пірогенних композитів sa23f та sa30f

Зразок	Q <sub>Si</sub> <sup>4</sup>	Q <sub>Si</sub> <sup>3</sup>	Q <sub>Si</sub> <sup>2</sup>	Q <sub>Al(VI)</sub>	Q <sub>Al(V)</sub>	Q <sub>Al(IV)</sub>
sa23f	45,5	33,4	21,1	55,9	3,5	40,6
sa30f	28,8	50,7	20,5	51,0	4,2	44,8

записів спектру при збереженні їх пікової інтенсивності.

Після чотирьох записів при інтенсивності променя  $1,5 \times 10^{17}$  ел.см<sup>-2</sup> форма і півширина ОК $\alpha$ -смуги стабілізувались і далі не змінювались, а із зростанням інтенсивності променя стабілізація форми енергетичного спектру наступала при меншому часі опромінення дослідного зразка. Стабілізовані ОК $\alpha$ -смуги, збудженні при різних інтенсивностях електронного потоку, були однакові. Стабілізація форми ОК $\alpha$ -смуги пов'язана із видаленням із поверхні частинок зразка адсорбованого кисню та H<sub>2</sub>O. Характерно, що при подальшому зростанні інтенсивності електронного потоку від  $6 \times 10^{17}$  до  $15 \times 10^{17}$  ел.см<sup>-2</sup> форма ОК $\alpha$ -смуг і відношення  $I_{\max}(\text{OK}\alpha)/I_{\text{фон}}$  також не змінювались. При збільшенні інтенсивності потоку до  $22 \times 10^{17}$  ел.см<sup>-2</sup> у фокусі бомбардування досліджувані зразки випромінювали біле світло і їх температура перевищувала 1573 К. За таких умов відношення  $I_{\max}(\text{OK}\alpha)/I_{\text{фон}}$  зменшувалось внаслідок втрати кисню із поверхневого шару зразка. Зміна кисневого оточення для окремих атомів алюмінію та кремнію в дослідних зразках у результаті вилучення атомів кисню приводила також до зміни форми SiL $\alpha$  та AlL $\alpha$ -смуг за рахунок зміни співвідношення низькоенергетичної і високоенергетичної парціальної

складової енергетичного спектру.

Підготовчі досліді дозволили вибрати для подальших досліджень оптимальну інтенсивність потоку опромінення  $6 \times 10^{17}$  ел.см<sup>-2</sup>, при якій зберігалася стехіометричність досліджуваних сумішей оксидів і відбувалося швидке звільнення

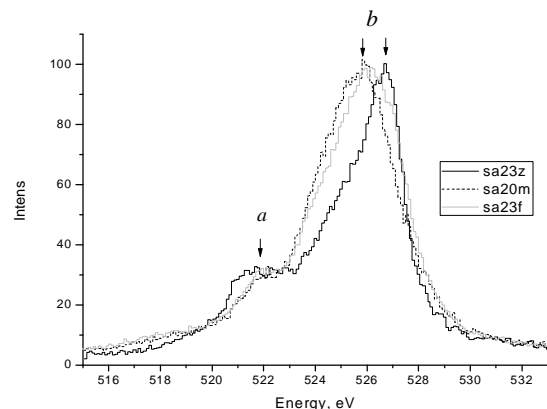


Рис. 1. Суміщення ОК $\alpha$  – смуг емісії, зведених до однакової пікової інтенсивності, звичайної суміші (sa23z), механоактивованої (sa20m)[10] та пірогенного композиту (sa23f).

дослідних зразків від молекул адсорбованої води та

кисню. Для отримання стабільних спектрів, були проаналізовані четвертий-дев'ятий записи.

Використовувалася дифракційна решітка з періодом  $600 \text{ nm}^{-1}$  і радіусом кривизни  $6 \text{ m}$  ( $OK\alpha$ ), або  $2 \text{ m}$  ( $AlLa$  та  $SiLa$ ). У першому випадку застосовували фільтруюче дзеркало із золотом, а в другому випадку - з полістиролом. Апаратурні спотворення були меншими, ніж  $0,2$  і  $0,3 \text{ eV}$  для  $SiLa$ ,  $AlLa$  і  $OK\alpha$ , а точність запису спектрів становила  $0,1 \text{ eV}$ . Рентгенівські фотони були зареєстровані з використанням вторинного електронного помножувача KBL-1505.

## II. Результати досліджень

Дослідження енергетичного розподілу валентних електронів до і після механоактивації [10], виявило енергетичний перерозподіл і зміну зарядових станів кисню, кремнію та алюмінію, завдяки розщепленню  $Or$ -рівнів при утворенні додаткових  $Or_{\pi}$ - зв'язків. В зв'язку з цим, порівнюючи рентгенівські емісійні спектри звичайних сумішей, механоактивованих і пірогенних композитів, важливо з'ясувати, яким чином змінюється енергетичний перерозподіл валентних електронів і зарядовий стан іонів композитів такого ж хімічного складу отриманих методом пірогенного синтезу. Із табл.1. видно, що при найменшому вмісті  $Al_2O_3$  питома поверхня пірогенного композиту sa23f більша у порівнянні з питомими поверхнями вихідних компонент. При зростанні вмісту  $Al_2O_3$  питома поверхня пірогенних нанокompозитів зменшується, що свідчить про збільшення розміру частинок. При цьому  $Al_2O_3$  переходить від аморфного стану до  $\delta$ -фази, питома поверхня якого становить  $118 \text{ m}^2/\text{г}$ .

Із порівняння  $OK\alpha$ -емісійних смуг звичайних сумішей (sa20z), механоактивованих (sa20m)[10] і пірогенних (sa23f) композитів (рис.1) видно, що в низько енергетичній області контур максимуму «b» зміщується в довгохвильовий бік на  $(0,2-1,0) \text{ eV}$ , що дещо менше ніж у sa20m. При цьому високоенергетичні контури звичайної суміші та пірогенного композиту в припіковій області співпадають, а при інтенсивностях менших ніж  $2/3I_{\text{max}}$  цей контур зміщений в короткохвильову сторону на  $(0,2-0,4) \text{ eV}$  і співпадає з механоактивованою сумішшю. На перший погляд, це свідчить про те, що  $Or_{\pi}$ - розщеплення в пірогенному композиті менше ніж в механоактивованому.

Для того, щоб зрозуміти причину відмінностей в розширеннях  $OK\alpha$ -смуг, проаналізуємо порівняння суміщених  $SiLa$ - та  $AlLa$ - смуг отриманих в процесі одночасного вимірювання. З нього видно, що  $SiLa$ -смуги звичайної суміші та пірогенного композиту повністю співпадають, тоді як інтенсивність  $AlLa$ -смуг в двічі менша ніж у звичайній і механоактивованій суміші, хоч згідно дослідженням їх хімічного складу [12], співвідношення іонів кремнію і алюмінію в пірогенному відповідає  $0,23Al_2O_3+0,77SiO_2$ . До того ж інтенсивність

низькоенергетичного максимуму «a»  $AlLa$ -пірогенного композиту значно нижча по відношенню до максимуму «b». Оскільки вміст алюмінію в sa23f такий же як в sa23z та навіть дещо більший, ніж sa20m, то різке зниження інтенсивності може бути лише наслідком того, що інтенсивність  $AlLa$  - смуги пірогенного композиту, енергія фотонів яких менша ніж в  $SiLa$ - смуги, ослаблюється проходячи через кремнезем. Це можливо тоді, коли частинки  $Al_2O_3$  є закапсульовані в середині наночастинок  $SiO_2$ . В цьому випадку стає зрозуміла відмінність змін  $OK\alpha$ -смуги емісії отриманої від пірогенного композиту у порівнянні із змінами цієї ж смуги отриманої від механоактивованого композиту, оскільки вклад в інтенсивність цієї смуги від іонів кисню  $SiO_2$ , який знаходиться на поверхні, є більший ніж від іонів кисню  $Al_2O_3$ . Значно менша відмінність між

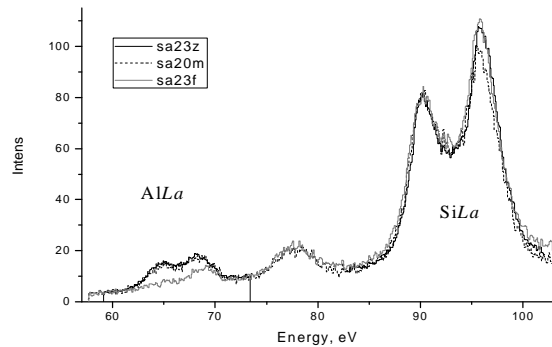


Рис. 2. Порівняння  $AlLa$  –  $SiLa$  – смуг емісії отриманих при одночасному вимірюванні та однакових режимах зйомки звичайної суміші (sa23z), механоактивованої (sa20m)[10] та пірогенного композиту (sa23f).

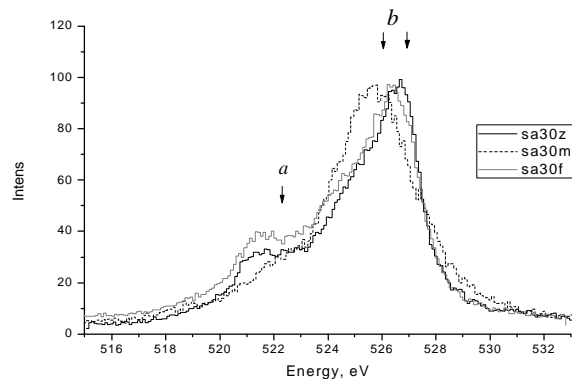


Рис. 3. Суміщення  $OK\alpha$  – смуг емісії, зведених до однакової пікової інтенсивності, звичайної суміші (sa30z), механоактивованої (sa30m)[10] та пірогенного композиту (sa30f).

інтенсивностями  $OK\alpha$ - смугами пірогенного і механоактивованого композитів ніж відмінність інтенсивностей  $AlLa$ - смуг емісії є наслідком того, що енергія рентгенівських фотонів, емітованих киснем ( $h\nu=520-530\text{eV}$ ) є на порядок більша ніж

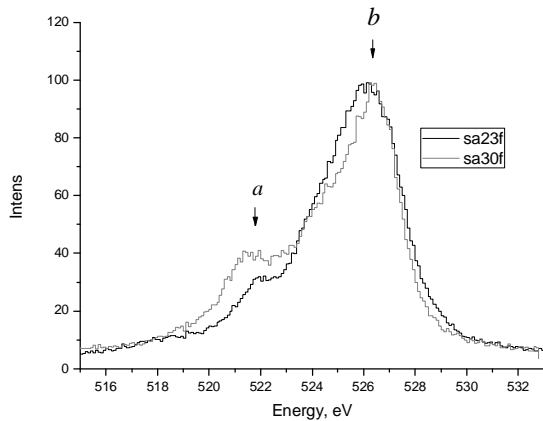


Рис. 4. Суміщення  $OKa$  – смуг емісії, зведених до однакової пікової інтенсивності, пірогенних композитів sa23f та sa30f.

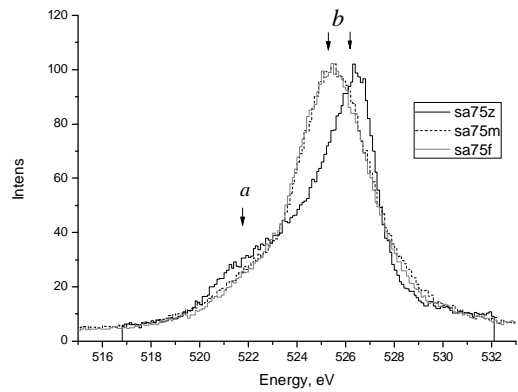


Рис. 6. Суміщення  $OKa$  – смуг емісії, зведених до однакової пікової інтенсивності, звичайної суміші (sa75z), механоактивованої (sa75m)[10] та пірогенного композиту (sa75f).

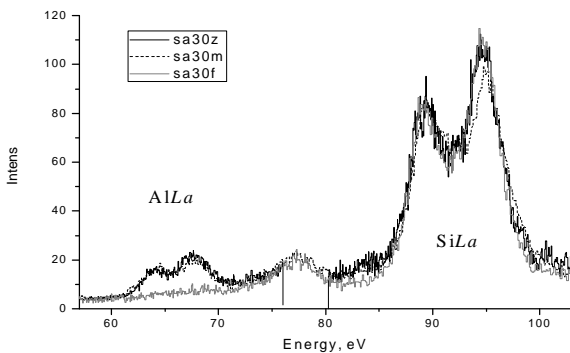


Рис. 5. Порівняння  $AlLa$  – ,  $SiLa$  – смуг емісії отриманих при одночасному вимірюванні та однакових режимах зйомки звичайної суміші (sa30z), механоактивованої (sa30m)[10] та пірогенного композиту (sa30f).

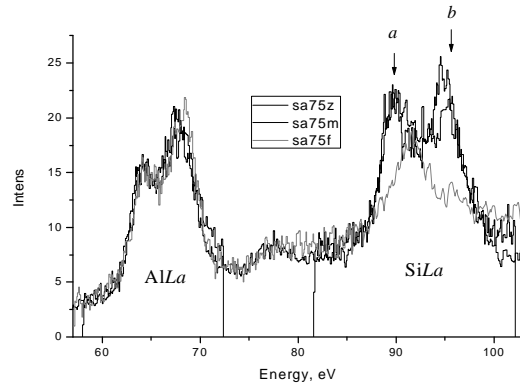


Рис. 7. Порівняння  $AlLa$  – ,  $SiLa$  – смуг емісії отриманих при одночасному вимірюванні та однакових режимах зйомки звичайної суміші (sa75z), механоактивованої (sa75m)[10] та пірогенного композиту (sa75f).

фотонів емітованих іонами алюмінію ( $h\nu=60-70\text{eV}$ ).

Порівняльний аналіз описаних спектрів, вказує на те, що  $Or_{\pi}$ - зв'язки між аніонами кисню в пірогенному sa23f утворюються при синтезі так само, як і після механоактивації [10].

Із порівняння  $OKa$ - смуг емісії від отриманих різними методами композитів sa30 (рис. 3), видно, що високоенергетичний контур  $OKa$ - смуги пірогенного композиту, практично співпадає із контуром звичайної суміші, а низько енергетичний зміщений лише на (0,2-0,4) eV в довгохвильову сторону. Це розширення відбувається внаслідок утворення при пірогенному синтезі sa30f, значно меншої кількості  $Or_{\pi}$  – зв'язків у порівнянні з механоактиваційним синтезом sa30m[10]. При цьому слід відмітити більшу інтенсивність в  $OKa$ - спектрі sa30f максимуму «a», який відображає ковалентно-зв'язуючі  $Or$ -стани. В цьому спектрі інтенсивність максимуму «a» в 1,2 рази більший ніж в  $OKa$ - смугі звичайної суміші sa30z та в 1,3 рази в спектрі sa30m. Вказане зростання максимуму «a», може бути спричиненим двома факторами: 1) зростанням вкладу у відповідному діапазоні енергій кількості

гібридизованих  $Mesp+Or$  - станів ( $Me=Si,Al$ ); 2) більшою заселеністю згаданих гібридних станів електронами. В першому випадку, повинні би спостерігатися зменшення  $Si-O$  чи  $Al-O$  відстаней, або зростання координаційного числа кремнію та алюмінію. Однак в [12] показано, що в sa30f у порівнянні з sa23f, різко знижується (табл.2.) вклад  $Q_{Si}^4$  у 1,52 рази і в 1,58 рази зростає вклад трьохкоординатного киснем кремнію ( $Q_{Si}^3$ ), тоді як вклад двокоординатного кремнію ( $Q_{Si}^2$ ) практично не змінний. До того ж, 5% зменшення вкладу шести координатного алюмінію  $Q_{Al(V)}$  супроводжується збільшенням на 0,7% п'ятикоординатного ( $Q_{Al(V)}$ ) і на 4,2% чотири координатного ( $Q_{Al(IV)}$ ). Тобто при переході від sa23f до sa30f знижується координація атомами кисню як кремнію, так і алюмінію. Тому зростання інтенсивності максимуму «a» можливе лише в наслідок збільшення заселеності електронами ковалентно-зв'язуючих станів. Це зв'язано з тим, що при зменшенні координаційного числа атомів металу атомами кисню, від катіонів на аніони в незв'язуючі  $Or$ -стани кисню переноситься менше електронів, що забезпечує більшу заселеність ковалентно

зв'язуючих  $Mespd+Op$  - гібридизованих станів. Це особливо добре видно із порівняння при однаковій піковій інтенсивності  $Oka$ -смуг емісії пірогенних композитів  $sa23f$  та  $sa30f$  (рис. 4).

Із порівняння  $SiLa$ - та  $AlLa$ - смуг емісії звичайної, механоактивованої та пірогенної сумішей (рис.5) отриманих в процесі одночасного вимірювання при однакових умовах видно, що  $SiLa$ -смуга емісії від пірогенного ( $sa30f$ ) повністю співпадає із смугою від звичайної суміші ( $sa30z$ ), тоді як  $AlLa$ - пірогенного композиту майже не проявилася. Це підтверджує, те що частинки оксиду алюмінію закапсульовані в середині шару аморфного кремнезему, а його товщина відповідно збільшилась, оскільки питома поверхня пірогенного композиту  $sa30f$  менша ніж у  $sa23f$ (табл.1.).

Порівняння  $Oka$ -смуг отриманих від пірогенного нанокompозиту  $sa75f$  та звичайної суміші  $sa75z$ (рис.6) показало, що максимум «а», який відображає ковалентнозв'язуючі гібридні  $Me-O$  – зв'язки, дещо знижує свою інтенсивність, тоді як під смуга «b» значно розширюється, а її центр ваги зміщується в низько енергетичний бік на 1 еВ. При цьому  $Oka$ - смуги пірогенного композиту та механоактивованої суміші  $sa75m$ [10] повністю співпадають. Це свідчить про те, що між наночастинками пірогенного композиту виникають такі ж самі  $Op$ -зв'язки, як і внаслідок механоактивації.

В той же час, порівняння  $AlLa$ - та  $SiLa$ - смуг пірогенного  $sa75f$  та звичайної суміші, отриманих при однакових умовах при неперервному записі, показало (рис. 7), що при близьких за формою  $AlLa$ -смугах,  $SiLa$ - смуга кардинально змінює свою форму, за рахунок різкого зниження інтенсивності особливо її високоенергетичного максимуму «b», та зміщення в високоенергетичний бік максимуму «a» на 1,9 еВ. Оскільки хімічний склад звичайної суміші та пірогенного композиту однакові, то таке різке зниження інтенсивності та зміна форми  $SiLa$ - смуги, може бути зв'язана, лише з значно більшим переносом електронів від кремнію до кисню. Це узгоджується із значним розширенням та низько

енергетичним зміщенням  $Oka$ - смуги в пірогенного композиту  $sa75f$ , в порівнянні із звичайною сумішшю. Такий процес можливий, коли при розщепленні  $Op$ - рівнів, відбувається їх заселення за рахунок електронів кремнезему. Слід відмітити, що доля переносу електронів від кремнію до кисню також спостерігалась більша ніж від алюмінію при механоактивації суміші нанокompозитів[10].

## Висновки

1. В процесі пірогенного синтезу  $x-Al_2O_3+y-SiO_2$  композитів, внаслідок  $\pi$  - перекриття  $Op$ - орбіталей поверхневих атомів наночастинки компонент, виникає розщеплення  $Op$ - рівнів, яке проводить до розширення енергетичного розподілу валентних  $Op$ - електронів в низько енергетичний бік у порівнянні з таким розподілом в звичайних сумішах компонент.
2. Заселення розщеплених  $Op$ - зв'язуючих рівнів додатково перенесеними, в основному електронами від іонів кремнію, приводить до зростання заряду кисню завдяки електронам, що сильніше зв'язані з аніонами.
3. У пірогенних нанокompозитах при більшому вмісті  $SiO_2$  ніж  $Al_2O_3$  ( $sa23f$  і  $sa30f$ ) наночастинки  $Al_2O_3$  закапсульовані в середині шару  $SiO_2$ .

**Зауличний Я.В.** – д. ф-м. н., проф., завідувач кафедри Матеріалознавства та термічної обробки;  
**Ільків В.Я.** – м. н. с., асистент кафедри Матеріалознавства та термічної обробки;  
**Яворський Ю.В.** – м. н. с., аспірант кафедри Матеріалознавства та термічної обробки;  
**Гунько В.М.** – д. х. н., проф., завідувач відділу аморфних та структурно впорядкованих оксидів;  
**Зарко В.І.** – к. х.н., старший науковий співробітник;  
**Карпець М.В.** – д. ф-м. н., професор, провідний науковий співробітник.

- [1] Mohammad Arshadi, Mehran Ghiaci, and Antonio Gil, Ind. Eng. Chem. Res., 50 (24), 13628–13635, (2011).
- [2] A.M. Youssef, A.I. Ahmed, S.E., Mater. Lett., Volume 10, 175-180, (1990).
- [3] Y. Matsumoto, K. Mita, K. hashimoto, T. Tokoroyama, Appl. Catal. A-general, Volume 131, L1-L6, (1995).
- [4] F. Garcia-Ochoa, A. Santos, AICHE J., Volume 41, 286-300,( 1995).
- [5] Jack M Miller, L. Jhansi Lakshmi, Applied Catalysis A: General, Volume 190, Issues 1–2, 197–206, (2000).
- [6] Carolina Leyva, Mohan S. Rana, Jorge Ancheyta, Catalysis Today, Volume 130, Issues 2–4, 345-353, (2008).
- [7] Lifeng Zhang, Wei Li, Jie Liu, Cuili Guo, Yiping Wang, Jinli Zhang Fuel, Volume 88, Issue 3, 511-518, (2009).
- [8] О.О. Фоя, В.М. Гунько, В.І. Зарко, І.Ф. Миронюк, Т.В. Гергель, В.Л. Челядин. Фізика і хімія твердого тіла, Т. 9, 767, (2008)
- [9] Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya Ilkiv, V.I. Zarko, M.V. Karpetz, M.V. Pereginiak, S.S. Petrovska, V.M. Gun'ko, Chem. Phys. Technol. Surf., 5, 136 (2014).
- [10] V.M. Gun'ko, V.Ya. Ilkiv, Ya.V. Zaulychnyy, V.I.Zarko, E.M.Pakhlov, M.V. Karpetz, Journal of Non-Crystalline Solids, 403, 30 (2014).
- [11] Dollase W.A., J. Appl. Cryst., Volume 19, 267, (1986).

- [12] V.M. Gun'ko, Y.M. Nychiporuk, V.I. Zarko, E.V. Goncharuk, O.A. Mishchuk, R. Lebeda, and other, Surface Science Volume 253, 3215–3230, (2007).

Ya.V. Zaulychnyy<sup>1</sup>, V.Ya. Iktiv<sup>1</sup>, Y. V. Yavorskyi<sup>1</sup>, V.M. Gun'ko<sup>2</sup>,  
V.I. Zarko<sup>2</sup>, M.V. Karpetz<sup>3</sup>

## Formation of Interatomic Bonds of the Fumed Synthesis of Composites SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<sup>1</sup>Physical Engineering Faculty, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnical Institute", 35 Politekhnichna Str.,  
Kyiv 03056, Ukraine, [born1987@ukr.net](mailto:born1987@ukr.net)

<sup>2</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, [vzarko@ukr.net](mailto:vzarko@ukr.net)

<sup>3</sup>Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, 3 Krzhizhanivsky Str., Kyiv 03680, Ukraine.

Crystalline and electronic structures of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures have been analyzed using X-ray diffraction (XRD) and ultra-soft X-ray emission spectroscopy (USXES). Comparison of ultrasoft X-ray emission AlL $\alpha$ -, SiL $\alpha$ - and OK $\alpha$ -bands redistribution Alsp-, Sisp- and Op-valence electrons when changing the mass ratio (0,23Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0,77 SiO<sub>2</sub>; 0,30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0,70SiO<sub>2</sub>; 0,75Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+25 SiO<sub>2</sub>) and depending on the method of obtaining them. Expansion OK $\alpha$ -emission bands showed an increase in population of Op $\pi$ -levels of oxygen in the formation of pyrogenic composites with different contents of aluminum oxide and silicon dioxide. Analysis AlL $\alpha$ -, SiL $\alpha$ -emission bands allowed to explain the increase of population Op $\pi$ -levels of oxygen and present the morphology formation of particles different of pyrogenic composites during synthesis.

В.Г. Козирський, О.М. Рокіцький, В.А. Шендеровський  
**Сповнене праці життя**  
**(до 170-річчя від дня народження Івана Пулюя)**

*Інститут теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова Національної академії наук України, Метрологічна вул., 14Б, м. Київ,  
Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, вул. Руська, 56, Тернопіль,  
Інститут фізики Національної академії наук України, пр. Науки, 46, м. Київ*

2 лютого 2015 року виповнилося 170 років від дня народження відомого вченого і патріота України – Івана Пулюя. Це ім'я повертається до нас із забуття, як і багато інших постатей, яскравих і непересічних, які не з власної волі змушені були працювати за межами України. Фундаментальні праці з фізики та електротехніки, науково-популярні, публіцистичні праці, спогади Івана Пулюя, талановитого фізика, вдумливого філософа, щирого українського патріота, є актуальні й сьогодні, коли Українська Держава утверджує свою незалежність.

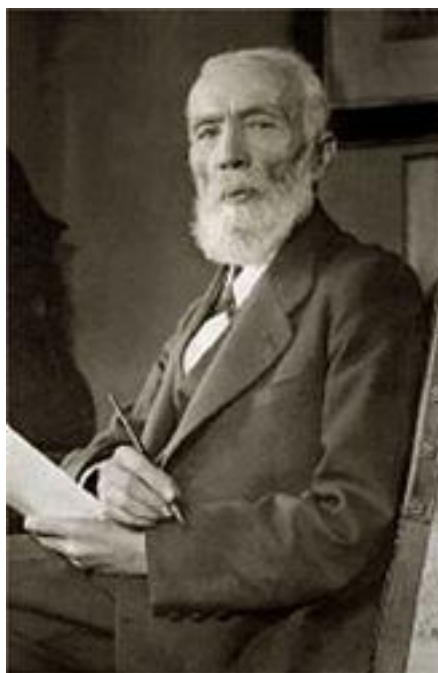
**Ключові слова:** біографія, Іван Пулюй, історія науки.

*Стаття постуила до редакції 07.02.2015; прийнята до друку 20.03.2015.*

Національні підвалини суспільства - в його генетичній пам'яті. І сьогодні характерною рисою є переосмислення минулого. Перед дослідниками відкрилася справжня terra incognita, де діяли видатні вчені, справжні фахівці, яскраві особистості, доля яких перепліталася з бурхливими подіями у житті країни. Чималою виявилася їхня наукова спадщина. Інша річ - якою мірою вона стала нашим надбанням. Багато праць ще за життя авторів були вилучені з наукового обігу, а якщо лишалися, то заплямовані глумом. Марно було шукати посилення на них в науковій літературі впродовж десятиліть. Тільки останніми роками вони повертаються до нас, їх авторів називають видатними, великими. До когорти таких Великих Синів України, поза всяким сумнівом, належить Іван Пулюй.

Сьогодні вже добре відомо, що Іванові Пулюєві для світової слави було б досить того, що він збудував першу в Австро-Угорській імперії електростанцію, керував запровадженням трамваю у Празі, удосконалював телефон, підійшов близько до пояснення природи електрона, спричинився до відкриття й пояснення природи X-променів та довів важливість застосування їх у медицині, провадив роботи з ураном, написав понад 50 наукових праць, разом з Пантелеймоном Кулішем, Іваном Нечуєм-Левицьким переклав вперше українською мовою Біблію, був технічним радником цесаря Франца-Йосифа...

Сягнути вершин світової науки, стати відомим громадським діячем, політиком, патріотом зумовила його велика любов до своєї України. Вихований



Іван Пулюй (1845-1918).

батьками на українській землі, на підвалинах щирого українського світогляду в умовах бездержавності своєї батьківщини Іван Пулюй увібрив у себе вже змалку довічну велику любов до рідної мови, історії, культури.

Але сперше дещо із життєпису. Народився Іван Пулюй 2 лютого 1845 року в містечку Гримайлові Скалатського повіту на Тернопільщині. В



шестирічному віці батьки віддали його до школи. Він швидко опанував абетку, а згодом латинський і готичний шрифти. В 1856 році батьки віддали його до класичної гімназії в Тернополі. Закінчив гімназію у 1864 році з відзнакою. Виконуючи волю своїх батьків, він поступив та теологічний факультет Віденського університету. Водночас як вільний слухач відвідував філософський факультет, де слухав лекції з фізики, математики та астрономії. Теологічний факультет закінчив з відзнакою у 1869 році, але на священника не висвятився.

Потяг до науки переміг. У 1869 році І. Пулюй записався на філософський факультет, на фізико-математичну кафедру. В 1873 році закінчив університет і почав працювати у ньому асистентом кафедри експериментальної фізики.

Іван Пулюй мав намір стати викладачем у Львові або в Києві. Однак йому як неблагонадійному царська поліція не дала згоди на роботу в Києві. З 1873 по 1875 рік Іван Пулюй працює асистентом-викладачем кафедри фізики, механіки та математики Військово-морської академії у місті Фіюме (нині Рієка в Хорватії).

Восени 1875 року він виїздить до Страсбурга, де вступає на філософський факультет університету за спеціальністю фізика (електромеханіка). Через два роки Іван Пулюй захистив з відзнакою дисертацію і в 1877 році одержав ступінь доктора філософії Страсбурзького університету за спеціальністю фізика. Того ж року він повертається до Відня, де працює приват-доцентом фізико-математичної кафедри. Окрім того, він - асистент у лабораторії австрійського фізика Лянге.

У 1884 році ректорат Німецької Політехніки у Празі запросив Івана Пулюя очолити кафедру фізики. Тут він працював до виходу на пенсію. В 1889-1890 роках вчений був ректором цієї школи, а в 1902 році став першим деканом першого в Європі електротехнічного факультету.

Будучи професором Німецької політехніки у Празі, вже 1884 року Іван Пулюй організовує товариство «Українська громада». Головним у діяльності цих організацій завжди була справа національного відродження, консолідації українців, хоч би де вони перебували, в єдиний загальнодержавний народ, єдину політичну націю.

Іван Пулюй закликав українську інтелігенцію до культурної праці передовсім. Так він писав у праці «О руський університет у Львові», Львів, 1909: «Організуйте народні кадри, щоб в тих кадрах високо стояв стяг непорочної національної честі і щоб під тим стягом була між людьми єдність і вірність для свого народу, пам'ятаючи, що згода буде, а незгода руйнує (підкр. - автор.). Оружє ваше нехай буде просвіта і наука...». Інтелігенція у кожного народу то «сіль землі», а коли вона «звітріє, то чим же солити» ... «За котрим народом висша культура і освіта, за тим і побіда» - так Іван Пулюй відреагував на царський маніфест на Україні (Емський указ, 18 травня 1876 року).

Коли вибухнула перша світова війна, Іван Пулюй ще виразніше виявив себе як визначний

політик і політолог. Він пише дві праці німецькою мовою саме з тих міркувань, щоби більше показати німецькій публіці роллю української держави у світовому товаристві. Це - «Україна та її міжнародне політичне значення» та «Польські русофіли і масові арешти вірних державі українців в Галичині» (1915р.). Обидві статті з огляду на події, пов'язані зі становленням незалежної Української Держави, є вельми цікаві, насамперед для сучасного розуміння перспективи творення держави. Ще раніше у своїй статті «Українська державна ідея» (1915) Іван Пулюй, розвиваючи міркування Пантелеймона Куліша про майбутнє України, писав, що «на арену світової історії виходить українська державна ідея». Пулюй формулює своє політичне бачення такими словами: «Найбільше і найважливіше наше бажання, ідея і головна мета наших національних прагнень - це визволення з-під Росії вільна Україна, де не повинно бути жодного пригнобленого і жодного гнобителя, де український нарід після довголітнього рабства вестиме нарешті вільне у всіх напрямках національне життя, розвиватиме вільно свої великі духові здібності і братиме участь у примноженні скарбів культури усього людства. Ми бажаємо і очікуємо з упевненістю здійснення цього національного ідеалу».

Значного доробку досягнув Іван Пулюй і в науці. Увійшов він у науку в період розвитку теорії газів, яка була першим кроком до пізнання мікроструктури речовини. Саме ці розділи фізики вчений викладав у Віденському університеті і в цій галузі фізики досяг блискучих результатів.

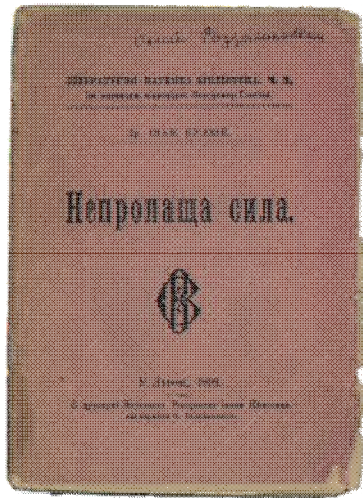
В галузі електротехніки Іван Пулюй удосконалив виготовлення розжарювальних ниток для освітлювальних ламп і одержав патент. Він першим систематично досліджував холодне світло, яке сьогодні має назву неонового. На Всесвітній виставці в 1884 році в м. Штатері це відзначалося як велике досягнення. Важливе практичне значення мала запропонована вченим конструкція телефонних станцій та абонентських апаратів, захищених від сильних електричних струмів. Ще один винахід Івана Пулюя - переносна охоронна лампа, яка була запатентована в 1881 році і тривалий час використовувалася у шахтах.

Велика заслуга Івана Пулюя полягає у створенні вперше в Європі електростанції, що працювала на змінному струмі (в Празі), і запуску кількох електростанцій на сталому струмі в Австро-Угорщині.

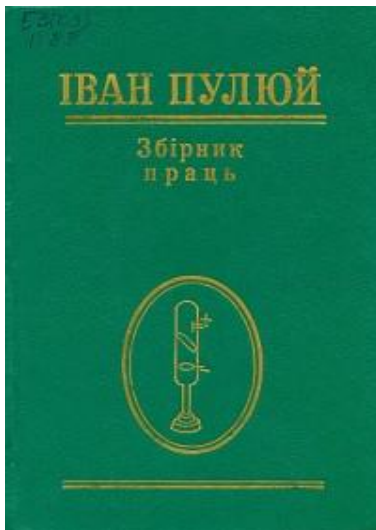
У 70-х роках Іван Пулюй пише підручники з геометрії, з електрики, популярну книгу «Непропаша сила», наукову працю «Про тертя повітря й електричне сіяння матерії». Остання була настільки цікавою, що Англійське Фізичне Товариство надрукувало її в англійському науковому журналі Physical Memoris.

Дуже важливою дослідницькою працею Івана Пулюя стало «Проникнення швидких променів «X» з трубок назовні». Для своїх досліджень він виготовив лампу власної конструкції, а, починаючи з 1881 року, виробляв такі лампи вже серійно. Саме Пулюй, а не Рентген, усупереч твердженням А. Иоффе, розробив

ще 1882 року рурку, яка мала основні риси сучасних рурок, а саме окремих від аноду антикатод, розміщений похило по відношенню до пучка променів, що падає на нього.



Пулюй І. Непропаща сила / Іван Пулюй. – Львів: Наукове товариство ім. Шевченка, 1901. - 54 с.



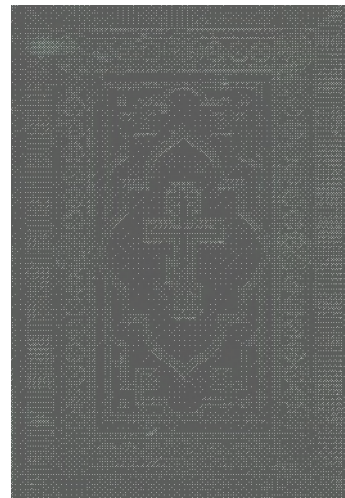
Іван Пулюй. Збірник праць / За заг. ред. проф. В.Шендеровського. – К.: Рада, 1996. – 712 с.

Він встановив, що за високої напруги з катода вириваються матеріальні частинки і поширюються перпендикулярно до катода. Ці частинки, негативно заряджені статичною електрикою, підтримують протікання струму між двома електродами й складними стінками. Коли ці частинки стикаються зі стінками чи іншими твердими тілами, то відбувається збудження етерної оболонки молекул. Кожне уражене місце скляної стінки чи екрану стає вихідним для етерних хвиль. Зокрема, під впливом цих хвиль, що поширюються у просторі, вкритий сіркокальцієм екран починає світитися. Крім видимих променів фосфоресценції, утворюються і невидимі промені з іншим періодом коливання. Пояснення природи цих невидимих променів Пулюєм є точним і глибоким.

Пулюй зробив вперше знімок цілого людського скелету. У другій статті він наводив близько десяти досконалих знімків, присвячених Х-променям, а в першій - детально з'ясував механізм їх виникнення. Саме Пулюй виявив, що Х-промені викликають провідність газів, тобто їх йонізацію. Пулюй дослідив за допомогою своєї рурки також просторовий розподіл інтенсивності Х-променів.

Активна громадська і наукова діяльність Івана Пулюя не відгороджувала його від реального життя, від духовних потреб українського народу. Так, під час першої світової війни вчений закликає користуватися українським «Псалтирем» полоненим воякам, а ще раніше після закінчення теологічного факультету 1869 року, пише вперше українською мовою «Молитовник», накінець пристає на пропозицію Пантелеймона Куліша до роботи над перекладом на українську мову Святого Письма. І ось в 1903 році перший канонічний переклад Святого Письма українською мовою біло звершено подвижниками українського народу Пантелеймоном Кулішем, Іваном Пулюєм та Іваном Нечуєм-Левицьким після довголітньої трудної праці. Перший примірник перекладу Пулюй надіслав старенькій удові Куліша - Ганні Барвінок.

Життя Івана Пулюя засвідчує, що він був великим достойником українства, в якому найбільшою силою була зосереджена національна свідомість. Його знали і цінували великі державні діячі (імператори Австрії, Японії), вчені світової слави (Айнштайн, Тесла, Ленард, Кундт, Рентген, Горбачевський, Кржижик), славетні діячі української культури (Франко, Куліш, Нечуй-Левицький, Ганна Барвінок, Олександр Барвинський, Микола Лисенко). Віддавали йому належне й чужинці. Його називали одним із творців науки і культури кінця ХІХ - початку ХХ століття. В жалобному слові над могилою ректор Празької політехніки, в якій Іван Пулюй пропрацював з 1884 року до виходу на пенсію в 1916 році, так сказав про вірного сина України.



Біблія. Святе Письмо Старого і Нового Завіту / Передмова В. Козирський, В. Шендеровський. – К.: Простір, 2007. – 1076 с.



Погруддя Іванові Пулюю у м. Івано-Франківськ  
(відкрито 21 вересня 2015 р.).

«... Доля дозволила тобі побачити ранішню зорю  
свободи, до якої піднявся з темних хмар твій нарід,  
який ти любив до останнього подиху, та її перші  
сонячні промені побажали озолотити кінець твого

сповненого праці життя». Помер Іван Пулюй через  
дев'ять днів після проголошення незалежності  
України, 31 січня 1918 року.

Зауважимо, що перед порогом у світ небуття  
вчений заповідав перевезти його останки до рідної  
землі. Принаймні по смерті хотів бути поруч з  
батьками, на своїй рідній Україні.

21 вересня 2015 року, у день Різдва Пресвятої  
Богородиці у місті Івано-Франківську на території  
Івано-Франківського національного університету  
нафти і газу (на розі вулиць І. Пулюя і Берегової)  
встановлено погруддя видатному вченому,  
винахіднику Іванові Павловичу Пулюю. Погруддя  
споруджено на кошти міської громади та  
жертводавців (автор погруддя – заслужений  
художник України, скульптор Микола Обезюк,  
архітектор – Володимир Гайдар).

*Козирський В.Г.* – к.ф.-м.н., с.н.с.;  
*Рокіцький О.М.* – к.іст.н., доцент;  
*Шендеровський В.А.* – д.ф.-м.н., професор.

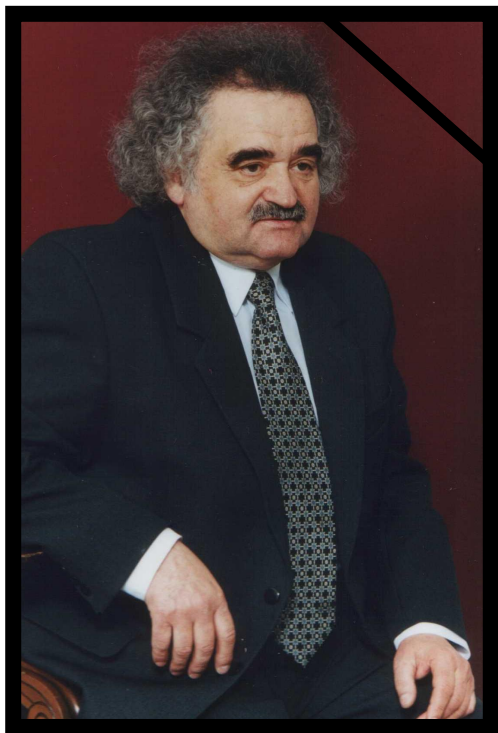
V.G.Kozyrsky, O.M.Rokitsky, V.A.Schenderovsky

## **Life in Labour (to the 170<sup>th</sup> anniversary of Ivan Pulyuy's birth)**

*M.M. Boholyubov Institute of Theoretical Physics, NAS of Ukraine, Metrologichna Str., 14B, Kyiv,  
Ivan Pulyuy Ternopilj National Technical University, Rusjka Str., 56, Ternopilj,  
Institute of Physics NAS of Ukraine, Naiky Av., 46, Kyiv*

February 2, 2015 marked 170 years since the birth of the renowned scientist and patriot of Ukraine - Ivan Pulyuy. This name comes back to us from oblivion, like many other bright and outstanding figures that were forced to work outside of Ukraine against their will. Fundamental research in physics and electrical engineering, popular scientific and journalistic works, memories of Ivan Pulyuy, a talented physicist, thoughtful philosopher, sincere Ukrainian patriot, are very topical today, when Ukraine establishes its independence.

## Пам'яті Фреїка Дмитра Михайловича



**(05.04.1943-05.06.2015)**

Українська наука й вища освіта зазнали тяжкої втрати. 5 червня після тяжкої тривалої хвороби пішов з життя Заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, академік Міжнародної термоелектричної академії, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла, головний редактор всеукраїнського наукового журналу «Фізика і хімія твердого тіла», доктор хімічних наук, професор **Фреїк Дмитро Михайлович**.

Народився Дмитро Михайлович 5 квітня 1943 року у селі Кінашів Галицького району Івано-Франківської області. Вищу освіту здобув у Івано-Франківському державному педагогічному інституті, спеціальність – «Фізика і загально-технічні дисципліни». Упродовж 1964-1968 рр. проходив навчання в

аспірантурі Львівського університету зі спеціальності «Фізика твердого тіла», яку завершив захистом кандидатської дисертації (1968 р.). У 1968 р. Дмитро Михайлович повернувся до Івано-Франківського педагогічного інституту (нині ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника») на посаду викладача кафедри фізики. У 1984 р. він успішно захистив докторську дисертацію, а вже 1986 р. зайняв посаду професора кафедри фізики. Протягом періоду з 1978 р. до 1991 р. Дмитро Михайлович Фреїк плідно працював завідувачем кафедри методики фізики; у 1991-1994 рр. – кафедри фізики. 1994 р., його призначено на посаду завідувача кафедри фізики твердого тіла (нині кафедра фізики і хімії твердого тіла). У 1999 р. Дмитро Михайлович був призначений директором новоствореного Фізико-хімічного інституту при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника.

Професор Д.М. Фреїк у 70-ті роки одним із перших в Україні розпочав систематичні дослідження методів вирощування і вивчення структури та фізичних властивостей тонких плівок халькогенідів металів другої та четвертої груп Періодичної системи хімічних елементів. Інший важливий напрям досліджень професора – фізичне матеріалознавство кристалічних

термоелектричних матеріалів для середньої області температур на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$ .

Нагороджений медаллю РАН «Академік Курнаков Микола Семенович» (1978 р.); відзнаками «За вклад у науку» ДФФД МОН України (2008 р.), «За наукові досягнення» МОН України (2008 р.), Державного департаменту інтелектуальної власності України «Творець» (2009 р.); дипломами «Відомий науковець року» (2011 р., 2013 р.); грамотою Академії наук вищої школи за вагомий внесок у розвиток науки (2013 р.), Почесною грамотою Івано-Франківської обласної державної адміністрації (2013 р.), Почесною грамотою Міністерства освіти і науки України (2015 р.). Удостоєний Міжнародного гранту Дж. Сороса (1995 р.), присвоєно звання «Соросівський професор» (1997 р.). Д.М. Фреїк був дійсним членом Нью-Йоркської Академії наук (1996 р.), академіком Міжнародної термоелектричної академії наук (2002 р.), членом Американського товариства з вирощування кристалів (2003 р.), «Людина-2001» (Кароліна, США), лауреатом премії «Галицькі кмітливіці-2001 і 2007», Визначним вченим року (2005 р.), академіком Академії наук вищої школи України (2007 р.), визнаний видатним вченим ХХ століття Міжнародним біографічним центром (Кембридж, Англія, 1999 р.) та лідером нової епохи центром *Barons Who's Who* (Каліфорнія, США, 2000 р.); лауреатом щорічної премії імені Г. Терсенова Івано-Франківської обласної державної адміністрації і обласної ради та ТВР і СНІО України» (2012 р.).

Загалом, перелік наукових здобутків та відкриттів Д.М. Фреїка невичерпний. Дмитро Михайлович співавтор понад 700 монографій, наукових статей, авторських свідоцтв на винаходи та патентів України. Був ініціатором та організатором проведення відомих міжнародних і всеукраїнських конференцій, фундатором багатьох громадських організацій.

Українська наукова спільнота збереже світлу пам'ять про прекрасного науковця і колегу.

Земля йому пухом!

**Редакційна колегія**

## Інформація для авторів

В журналі “Фізика і хімія твердого тіла” друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

- кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
- фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
- фізика і хімія поверхні;
- наноструктури і нанотехнології;
- фазові діаграми рівноваги;
- гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
- композитні та конструкційні матеріали;
- інформаційні та електронні технології;
- фізика і техніка НВЧ.

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Рішенням ВАК України фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук.

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” видається один раз на квартал зі статтями українською або англійською мовами.

Рукопис подається автором українською чи англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом і малюнками. Електронна копія матеріалу може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор.

### ***Електронна копія статті повинна задовольняти наступним вимогам:***

1. Електронна копія матеріалу надсилається одночасно з твердою копією тексту та малюнків.
2. Текст статті приймається у форматі MS Word (\*.rtf, \*.doc)
3. Малюнки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (\*.orj). Малюнки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати.

### **Статті надсилаються за адресою:**

*Редакція журналу “Фізика і хімія твердого тіла”*

*Фізико-хімічний інститут*

*Прикарпатський національний*

*університет ім. Василя Стефаника*

*вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

*E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua), [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

*Факс: (03422)3-15-74 тел.:(0342)59-60-82, 50-37-52*

### **Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:**

#### ***На першій сторінці слід вказати:***

1. Коди PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

***Анотація:*** об'єм – до 200 слів; пишеться українською і англійською мовами. Перед текстом резюме відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

#### ***Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей***

*Анотації повинні бути:*

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).

*Домашня сторінка в мережі Інтернет: [http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcss](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss)*

4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

**Ключові слова:** їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

**Текст:** набирати шрифтом Times New Roman 12 кеглем через два інтервали на папері формату А4 (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ). Текст набирати в одну колонку.

**Рівняння:** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше.

**Таблиці:** повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

**Рисунки:** шириною до 8 см або до 16 см кожен подаються на окремому аркуші. На зворотній стороні вказати номер рисунка, прізвище першого автора та підпис до рисунка (скорочено). Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

**Підписи до малюнків і таблиць:** друкуються у рукописі після літературних посилань на окремому аркуші через два інтервали 10 кеглем.

**Ілюстрації:** приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи, слайди.

**Фотографії:** повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

**Посилання на літературу:** повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті.

**Для посилань використовуються наступні формати:**

**Книги:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

*Приклад:*

- [1]. И.М. Цидилковский, Электроны и дырки в полупроводниках (Наука, Москва, 1972).

**Журнали:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

*Приклад:*

- [2]. N. Blutzer, A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

**Матеріали конференцій:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

*Приклад:*

- [3]. O. Sokolov, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

**Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом!!!**

**До рукопису додаються:**

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. **Експертний висновок:** висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн СНД). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
4. **Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати адрес для листування.

### Information for authors

---

**The articles are published in this journal over the following fields:**

- Crystallochemistry and thermodynamics of Solid State;
- Physics, chemistry and technology of crystals and thin films;
- Physics and chemistry of surface;
- Nanostructures and nanotechnologies;
- The phase diagrams of equilibrium;
- Heterogenous systems and line-to-line interplays;
- Composite and structural materials;
- Information and electronic technologies;
- Physics and technics of Super High Frequency.

Journal "Physics and Chemistry of Solid State" is include to the list of High Attestation Commission of Ukraine at the physics-mathematics, chemical, and technical branches of science.

Articles would be published in Ukrainian or English and supplemented with a text file and figures on a diskette. An electronic copy may be submitted by E-mail.

All articles do not exceed 8 pages, including figures. The review articles should be no more 25 page, which form to these requests.

***The rules for submission of electronic copies are as follows:***

1. An electronic copy should be submitted on a diskette or by email simultaneously with sending a hard copy of the manuscript.
2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).
3. Acceptable graphic formats for figures: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (\*.opj). Figures created using software for mathematical and statistical calculations would be converted into one of these formats.

**Address of Edition:**

*Journal "Physics and Chemistry of Solid State"*

*Physics-Chemical Institute*

*at the Vasyl Stefanyk National Precarpathian University,*

*57, Shevchenko Str.,*

*Ivano-Frankivsk, 76000,*

*Ukraine*

*Email: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua), [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

*Fax: +38 (03422) 3-15-74*

*Tel.: (0342) 59-60-82, 50-37-52*

Authors may be receive necessary number of journal at the indicated address.

**Articles should be supplemented with:*****At the first page must be write:***

1. PACS or Universal Decimal Classification code. Several comma separated codes are allowed.
2. Title of the paper and name(s) of the author(s).
3. Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available).

**Abstract:** up to 200 words in English and Ukrainian. Before the beginning of the abstract text, one should indicate the paper title, surnames and initials of the all authors in the same language.

**Keywords:** their amount must not exceed ten word units. In the specific cases it is acceptable to



use two or three word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

**Text** should be printed double spaced on white paper (A4 format; margin: top, bottom, left, and right– 20 mm) with a 12 point font (Times New Roman). Titles of the paper (16 pt) and chapters (11 pt) should be typed with bold capitals. It is impossible to make cuttings at the title. All unit of measure may be write at the System International of Units. Text may be write on one column.

**Equations** should be entered using MS Equation Editor. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when first appearing in the text.

**Tables** should be submitted on separate pages in the format of appropriate table processors (see above). Use of pseudographic characters is not allowed.

**Figures:** each figure should be printed on a separate page of the manuscript. Measurement units should be indicated after a comma (not in parentheses). On the back side, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the top side with an arrow. The axis lines thick may be 0,5 pt on figures, lines thick – 1,0 pt. Figures may be very quality, size of letters – 10 pt at the indicated of beginning sizes of figures.

**Captions for figures and tables** should be printed doublespaced on the separate page.

**Illustrations:** start for printing only high-quality. The signatures and figures should be printed. The negative images, and slides do not start.

**Photographs** should be submitted as original prints.

**References** numbered in order of their appearance in the text.

#### **The format for references is as follows:**

**Books:** Author(s) (initials, then last names), Book title. (Publishers, city and year of publishing at the brackets).

*Example:*

[1]. I.M. Tsydilkovskiy, Electorns and halls at the semiconductors. (Nauka, Moskow, 1972).

**Journals:** Author(s) (initials, then last names). Journal name (use abbreviated names only for wellknown journals), volume (and issue numbers at the brackets), page numbers (year of publishing at the brackets).

*Example:*

[2]. N. Blutzer and A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

**References must be submitted in the original language and transliteration in Roman script!!!**

#### **On the paper added:**

1. **Authors Agreement.**
2. **The recommendation** for printing of one of the members of Editorial Board or list of possible reviewers with their address.
3. **Experts report:** a deduction of a commission of experts about an opportunity of the unclosed publication of the given paper (for authors from post-SU countries). At absence of an experts' report the responsibility carry of the authors.
4. **Information about authors:** first and second name of every authors, scientific degree and scientific rank of each of the authors, post address and E-mail. Please, specify the address for correspondence.

**Subscription index:** 22938

***Subscription on the journal is available at any postal-telegraph office in Ukraine or at the Editorial Board of PCSS.***

# Замовляйте наш журнал на 2015 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

**АБОНЕМЕНТ** На \_\_\_\_\_ журнал 22938  
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 рік по місяцях											Кількість комплектів	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Куди: _____												
(поштовий індекс)						(адреса)						
Кому: _____												
(прізвище, ініціали)												

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

## ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На \_\_\_\_\_ журнал 22938  
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 рік по місяцях											Кількість комплектів	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Куди: _____												
поштовий індекс _____ місто/село _____ код вулиці _____ область _____ буд. _____ корп. _____ кв. _____ район _____ вулиця _____												
прізвище, ініціали												

### **Перевірте правильність оформлення передплати!**

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата. При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

---

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завіреним печаткою)/

Всеукраїнський науковий журнал  
**ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

Ukrainian Scientific Journal  
**PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE**

**Том 16, № 2**  
**Volume 16, № 2**

**Відповідальні за випуск:**

фізико-математичні науки:

доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**

хімічні науки:

доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**

технічні науки:

доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Редактор  
Комп'ютерна верстка

**Соколов О.Л., Юрчишин Л.Д.**  
**Юрчишин Л.Д., Соколов О.Л.**

Формат 60×84/8.  
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 24,4.  
Тираж 100 екземплярів.

Друк: Підприємець Голіней О.М.  
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76018  
Тел. +38(0342) 58-04-32