

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Фізико-хімічний інститут
Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства

Ministry of Education and Science of Ukraine
'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
R&D Centre of Semiconductor Material Science

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 4
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
Факс.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: fcss@pu.if.ua
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

Tel.: +380 (342) 59-60-82
Fax.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: fcss@pu.if.ua
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

Науковий журнал
“Фізика і хімія твердого тіла”

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Прокопів В.В. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

РЕДАКТОРИ

Загороднюк А.В. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

Остафійчук Б.К. (член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ, Україна)

Рувінський М.А. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Ащеулов А.А. (д.т.н., Чернівці), **Бойчук В.І.** (д.ф.-м.н., Дрогобич), **Борисова А.Л.** (д.т.н., Київ), **Будзуляк І.М.** (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Галушак М.О.** (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Гасюк І.М.** (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Гладишевський Р.Е.** (д.х.н., Львів), **Горічок І.В.** (к.х.н., Івано-Франківськ), **Готра З.Ю.** (д.т.н., Львів), **Гуцуляк Б.М.** (д.х.н., Івано-Франківськ), **Дмитрук М.Л.** (д.ф.-м.н., Київ), **Зінченко В.Ф.** (д.х.н., Одеса), **Кіндрачук М.В.** (д.т.н., Київ), **Когут І.Т.** (д.т.н., Івано-Франківськ), **Корбутяк Д.В.** (д.ф.-м.н., Київ), **Крючин А.А.** (член-кор. НАНУ, Київ), **Лакомський В.Й.** (член-кор. НАНУ, Київ), **Миронюк І.Ф.** (д.х.н., Івано-Франківськ), **Неділько С.А.** (д.х.н., Київ), **Никируй Л.І.** (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Новосядлий С.П.** (д.т.н., Івано-Франківськ), **Панчук О.Е.** (д.х.н., Чернівці), **Переш Є.Ю.** (д.х.н., Ужгород), **Проценко І.Ю.** (д.ф.-м.н., Суми), **Ромака В.А.** (д.т.н., к.ф.-м.н., Львів), **Салій Я.П.** (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Сизов Ф.Ф.** (член-кор. НАНУ, Київ), **Сіренко Г.О.** (д.т.н., Івано-Франківськ), **Томашик В.М.** (д.х.н., Київ), **Стасюк З.В.** (д.ф.-м.н., Львів), **Фодчук І.М.** (д.ф.-м.н., Чернівці), **Фочук П.М.** (д.х.н., Чернівці), **Чуйко Г.П.** (д.ф.-м.н., Херсон), **Шийчук О.В.** (д.х.н., Івано-Франківськ), **Штеменко О.В.** (д.х.н., Дніпропетровськ)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Анатичук Л. (Україна), **Ахіска Р.** (Туреччина), **Беляєв О.** (Україна), **Бродин М.** (Україна), **Булавін Л.** (Україна), **Волков С.** (Україна), **Гранде Д.** (Франція), **Грігоніс А.** (Литва), **Гуревич Ю.** (Мексика), **Жуковські П.** (Польща), **Зломанов В.** (Росія), **Калінкін І.** (Росія), **Кікінеші О.** (Угорщина), **Коваленко О.** (Україна), **Литовченко В.Г.** (Україна), **Мазуренко Є.** (Україна), **Малашкевич Г.** (Білорусь), **Матолін В.** (Чехія), **Міттова І.** (Росія), **Мовчан Б.** (Україна), **Находкін М.** (Україна), **Стріха М.** (Україна), **Фістуль В.** (Росія), **Харченко М.** (Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНІ СЕКРЕТАРІ

Кланічка В.М. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ)

Соколов О.Л. (Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

Юрчишин Л.Д. (к.х.н., Івано-Франківськ)

‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
R&D Centre of Semiconductor Material Science

Scientific Journal
“Physics and Chemistry of Solid State”

EDITORIAL BOARD

EDITOR-IN-CHIEF

Prokopiv V. (Cand.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORS

Ostafiychuk B. (Corr.-Member NASU, Ivano-Frankivsk, Ukraine)

Ruvinskiy M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

Zagorodnyuk A. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORIAL BOARD MEMBERS

Ascheulov A. (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), **Boychuk V.** (Dr.Phys.Math.Sci., Drogobych), **Budzulyak I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Borisova A.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Chuyko G.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kherson), **Dmytruk M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), **Fodchuk I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), **Fochuk P.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Galuschak M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gasyuk I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gladyshevskii R.** (Dr.Chem.Sci., Lviv), **Gotra Z.** (Dr.Techn.Sci., Lviv), **Gorichok I.** (Cand.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gutsulyak B.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Kindrachuk M.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Kogut I.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Korbutyak D.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), **Kryuchyn A.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Lakomsky V.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Myronyuk I.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Nedilko S.** (Dr.Chem.Sci., Kyiv), **Novosyadlyy S.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Nykyruy L.** (Cand.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Panchuk O.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Peresh E.** (Dr.Chem.Sci., Uzhgorod), **Protsenko I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Sumy), **Romaka V.** (Dr.Techn.Sci., Cand.Phys.-Math.Sci., Lviv), **Saliy Ya.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Schtemenko O.** (Dr.Chem.Sci., Dnipropetrovsk), **Shyichuk O.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Sirenko G.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Stasyuk Z.** (Dr.Phys.Math.Sci., Lviv), **Syzov F.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Tomashyk V.** (Dr.Chem.Sci., Kyiv), **Zinchenko V.** (Dr.Chem.Sci., Odessa)

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MEMBERS

Akhiska R. (Turkey), **Anatychuk L.** (Ukraine), **Belyaev O.** (Ukraine), **Brodyn M.** (Ukraine), **Bulavin L.** (Ukraine), **Fistulj V.** (Russia), **Grande D.** (France), **Grigonis A.** (Lithuania), **Gurevich Yu.** (Mexico), **Kalinkin I.** (Russia), **Kharchenko M.** (Ukraine), **Kikineshi O.** (Hungary), **Kovalenko O.** (Ukraine), **Litovchenko V.** (Ukraine), **Malashkevich G.** (Belarus), **Matolin V.** (Czech Republic), **Mazurenko E.** (Ukraine), **Mittova I.** (Russia), **Movchan B.** (Ukraine), **Nakhodkin M.** (Ukraine), **Strikha M.** (Ukraine), **Volkov S.** (Ukraine), **Zlomanov V.** (Russia), **Zukowski P.** (Poland)

EXECUTIVE SECRETARIS

Klanichka V. (Cand.Phys.-Math.Sci., Ivano-Frankivsk),

Sokolov O. (Ivano-Frankivsk)

TECHNICAL EDITOR

Yurchyshyn L. (Cand.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk)

Зміст

Фізико-математичні науки

Вплив неоднорідно-деформованої гетеромежі квантова точка – матриця на квантово-розмірні стани зарядів	641
<i>Р.М. Пелещак, Н.Я. Кулик</i>	
Термодинамічні параметри кристалів плумбум сульфід у кубічній фазі	649
<i>Б.П. Волочанська</i>	
Низькочастотні імпедансні дослідження воденьмісних шаруватих кристалів GaSe	654
<i>В.М. Камінський, Т.І. Братаніч, З.Д. Ковалюк, В.Б. Боледзюк, В.І. Іванов, В.В. Нетяга</i>	
Одержання та ідентифікація сполуки Pb₃TeO₆	658
<i>П.М. Милян, Г.В. Кун, Ж.І. Милян, Д.І. Молнар</i>	
Класичні розмірні ефекти в плівках n-PbTe	661
<i>М.А. Рувінський, О.Б. Костюк, Б.С. Дзундза</i>	
Вплив тиску кисню на властивості тонких плівок ZnO:Al, вирощених методом пошарового росту при магнетронному розпиленні	667
<i>А.І. Євтушенко, О.І. Биков, Л.О. Клочков, О.С. Литвин, В.М. Ткач, О.М. Куцай, С.П. Старик, В.А. Батурын, О.Ю. Карпенко, М.Г. Душейко, Г.В. Лашкарьов</i>	
Теоретичні та експериментальні дослідження лазерного відпалу нестехіометричних плівок SiO_x	675
<i>О.О. Гаврилюк, О.Ю. Семчук, Б.В. Литовченко</i>	
Взаємозв'язок між розподілом валентних електронів та електрохімічними властивостями сумішей α-Fe₂O₃/Al₂O₃, α-Fe₂O₃/SiO₂ та γ-Fe₂O₃/SiO₂ до та після механо-активаційного синтезу	679
<i>Я.В. Зауличний, Ю.В. Яворський, В.Я. Ільків, О.І. Дудка, В.М. Гунько, В.І. Зарко, І.М. Гасюк, А.М. Бойчук</i>	
Особливості процесів формування і росту у плівках на основі PbTe на слюді	685
<i>І.С. Биліна</i>	
Синтез нанокристалів CdS у желатинових матрицях з різними значеннями рН і їх оптичні властивості	692
<i>В.І. Бошерніцан, В.А. Смінтина, В.М. Скобеєва, Н.В. Малушін</i>	
Температурна залежність початкової магнітної проникності феритів системи Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄	695
<i>В.С. Бушкова, О.В. Кобаєв, Н.І. Бушков, Б.В. Карпик, О.М. Матківський</i>	

Хімічні науки

Морфологія та струмопровідні властивості композиційного матеріалу SiO₂ – C	700
<i>І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.М. Сачко, Ю.О. Кулик</i>	
Кристалохімія точкових дефектів та механізми утворення твердих розчинів Cd_xZn_{1-x}Te	706
<i>Г.Я. Гургула, Т.П. Вінтоняк, О.В. Яремійчук</i>	
Селективне травлення монокристалів Zn_xCd_{1-x}T	711
<i>Г.М. Окрепка, В.М. Томашик</i>	
Аналіз дефектної підсистеми ZnSe, легованого перехідними металами (Co, Ni)	716
<i>Л.І. Никируй, В.В. Прокопів, М.В. Левкун, А.В. Лисак</i>	
Вплив молекулярної маси гідроксипропілцелюлози на реологічні властивості водостанольних суспензій вугілля	722
<i>Т.М. Димитрюк, Д.П. Савіцький, А.С. Макаров</i>	

Технічні науки

Термомеханічні та діелектричні властивості мезокомполімерів на основі поліепоксиду, оксидів металів та поліаніліну, сформованих у постійних фізичних полях <i>Ю.В. Бардадим, В.О. Віленський</i>	726
Вплив природи та твердості поверхонь металевих контртіл на зношування карбоволокнисту <i>Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк</i>	734
Про використання термоелектричних приладів у кріохірургії <i>І.А. Москалик</i>	742
Вплив електричного поля на характеристики плавлення та горіння парафіну <i>С.Г. Орловська</i>	747

Персоналії

Заслуженому діячу науки і техніки України, академіку НАН України, директору Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України Волкову Сергію Васильовичу – 80 років від дня народження	751
Заслуженому діячу науки і техніки України, академіку Академії технологічних наук України, доктору технічних наук, завідувачу кафедри неорганічної та фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», професору Сіренкові Геннадію Олександровичу – 75 років від дня народження	753

Інформація

Інформація для авторів	757
-------------------------------	-----

Physics and Chemistry of Solid State 2015. – V. 16. – N 4

Content

Physical-Mathematical Sciences

Effect of Inhomogeneously Hetero-Deformed Quantum Limits Dot-Matrix for Quantum-Size States Charge <i>R.M. Peleshak, N.Ya. Kulyk</i>	641
Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase <i>B.P. Volochanska</i>	649
Low-Impedance Investigations of Hydrogenated GaSe Layered Crystals <i>V.M. Kaminskii, T.I. Bratanich, Z.D. Kovalyuk, V.B. Boledzyuk, V.I. Ivanov, V.V. Netyaga</i>	654
Synthesis and Identification of Pb₃TeO₆ Compound <i>P.M. Milyan, G.V. Kun, Zh.I. Milyan, J.I. Molnar</i>	658
Classical Size Effects in Films of n-PbTe <i>M.A. Ruvinskii, O.B. Kostyuk, B.S. Dzundza</i>	661
The Influence of Oxygen Pressure on ZnO:Al Thin Films Properties Grown by Layer by Layer Growth Method at Magnetron Sputtering <i>A.I. Ievtushenko, O.I. Bykov, L.O. Klochkov, O.S. Lytvyn, V.M. Tkach, O.M. Kutsay, S.P. Starik, V.A. Baturin, A.Y. Karpenko, M.G. Dusheyko, G.V. Lashkarev</i>	667
Theoretical and Experimental Investigations of Laser Annealing Non-Stoichiometric SiO_x Films <i>O.O. Gavryliuk, O.Yu. Semchuk, B.V. Lytovchenko</i>	675
The Relationship Between the Distribution of Valence Electrons and Electrochemical Properties of Mixtures α-Fe₂O₃/Al₂O₃, α-Fe₂O₃/SiO₂ and γ-Fe₂O₃/SiO₂ Before and After Mechanical Activation Synthesis <i>Ya.V. Zaulychnyy, Y. V. Yavorskyi, V.Ya. Iktiv, O.I. Dudka, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, I.M. Gasyuk,</i>	679

<i>A.M. Bojchuk</i>	
Features of the Formation and Growth Films Based of PbTe on Mica	685
<i>I.S. Bylina</i>	
Synthesis of CdS Nanocrystals in the Gelatin Matrix with Different pH Values and their Optical Properties	692
<i>V.I. Boshernitsan, V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, N.V. Malushin</i>	
Temperature Dependence of Initial Permeability of Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄ Ferrite System	695
<i>V.S. Bushkova, A.V. Kopayev, N.I. Bushkov, B.V. Karpyk, O.M. Matkivsky</i>	
Chemical Sciences	
The Morphology and Conductive Properties of Composite Material SiO₂ – C	700
<i>I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, Yu.O. Kyluk</i>	
Crystal-Chemistry of Point Defects and Mechanisms Formation of Solid Solutions Cd_xZn_{1-x}Te	706
<i>G.Ya. Gurgula, T.P. Vintonyak, O.V. Yaremychuk</i>	
Selective Etching of Zn_xCd_{1-x}Te Single Crystals	711
<i>G.M. Okrepka, V.M. Tomashik</i>	
Analysis of Defect Subsystem ZnSe, Doped with Transition Metals (Co, Ni)	716
<i>L.I. Nykyruy, V.V. Prokopiv, M.P. Levkun, A.V. Lysak</i>	
The Influence of Molecular Weight Hydroxypropylcellulose on Rheological Properties of Aqua-Ethanol-Coal Suspensions	722
<i>T.M. Dymytriuk, D.P. Savitskyi, A.S. Makarov</i>	
Technical Sciences	
Thermomechanical and Dielectric Properties Mesocomposites Based Polyepoxy, Metal Oxides and Polyaniline Hardened in Constant Physical Fields	726
<i>Y.V. Bardadym, V.O. Vilensky</i>	
The Influence of Nature and Hardness of Surfaces of Metal Counterfaces on Wear of Carbon-Fiber Plastic	734
<i>H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk</i>	
On the Use of Thermoelectric Devices in Cryosurgery	742
<i>I.A. Moskalyk</i>	
The Influence of the Electric Field on the Characteristics of Melting and Burning Wax	747
<i>S.G. Orlovska</i>	
Personnel	
Volkov Sirgiy Vasylyovych – 80	751
Sirenko Gennadiy Oleksandrovych – 75	753
Information	
Information for Authors	757

Р.М. Пелешак, Н.Я. Кулик

Вплив неоднорідно-деформованої гетеромежі квантова точка – матриця на квантово-розмірні стани зарядів

Дрогобицький державний педагогічний університет ім. І. Франка, вул. Стрийська 3, м. Дрогобич, 82100, e-mail: delenkonadia@mail.ru

З врахуванням рівняння механічної рівноваги проведено розвиток теорії збурення форми напруженої гетеромежі "квантова точка-матриця". В рамках моделі деформаційного потенціалу з врахуванням збурення поверхні квантової точки теоретично проаналізовано вплив неоднорідно-деформованої гетеромежі "квантова точка-матриця" на квантові стани зарядів, локалізованих всередині квантової точки.

Ключові слова: деформаційний потенціал, теорія збурення форми квантової точки, рівняння механічної рівноваги, рівняння Шредінгера.

Стаття поступила до редакції 23.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

З сучасним розвитком нанотехнологій і фізики квантових наносистем виникає питання про вплив форми, розмірів квантових точок (КТ), що представляють собою область з трьохвимірним обмеженням об'єму, і якості гетеромежі на квантові стани як вільних, так і зв'язаних носіїв заряду. Відомо, що електронні характеристики напівпровідникових приладів в значній мірі залежать від властивостей інтерфейсів межі поділу між різними матеріалами в гетероструктурах. Наприклад, в гетероструктурах InAs/GaAs (CdTe/ZnTe) з КТ якості гетеромежі (квантова точка – матриця) визначають транспортні (рухливість, час життя нерівноважних носіїв заряду) характеристики носіїв заряду і оптичні властивості оптоелектронних приладів на КТ, оскільки наявність гетеромежі призводить до появи додаткового механізму розсіювання носіїв заряду на шорховатостях поверхні [1, 2].

Розробка методів контролю за станом інтерфейсів стала особливо актуальною після появи багат шарових гетероструктур, які створюються на основі технології молекулярно-променевої епітаксії (МВЕ). Найбільш простий і надійний спосіб оцінки якості гетеромежі – дослідження екситонної фотолюмінесценції (ФЛ), спектральна форма і ширина смуг якої, дуже чутливі до відхилень гетеромеж від планарних [3]. Результати численних робіт, що спираються в основному на технології молекулярно-променевої епітаксії (МВЕ), показали,

що розупорядкування гетеромежі викликає неоднорідне збільшення ширини смуг екситонної ФЛ [3-6]. У найбільш якісних структурах амплітуда флуктуації (dR_0), що виникла в результаті розупорядкування латерального розміру КТ (R_0) не перевищує одного атомного шару. Недоліком оптичного методу є неможливість оцінити поздовжні розміри неоднорідностей на гетеромежі і основний тип розсіювання.

В роботі [7] пропонується новий метод оцінки якості поверхні гетеромежі шляхом аналізу спектрів циклотронного резонансу (ЦР). Він дозволяє оцінити поздовжні розміри неоднорідностей на гетеромежі і тип розсіювання в наногетероструктурі. Зокрема, у випадку короткодючого розсіювання, форма лінії ЦР має характерні особливості у вигляді квантових осциляцій [8].

Теоретичне дослідження впливу розмірів, форми КТ і якості напруженої гетеромежі на електронні властивості наногетеросистеми пов'язане з проблемою знаходження розв'язку задачі про потенційній ямі довільної просторової форми, і задачею про деформацію матеріалу КТ і матриці. Зокрема, в роботі [9] запропоновано функціональний метод теорії збурення форми поверхні наносфери та проаналізовано вплив деформації форми сферичного нанооб'єкта на квантові стани носіїв заряду в ньому. Цей метод, на відміну від відомих [10-14] базується на розкладанні квантових величин в функціональний ряд по варіації форми поверхні нанооб'єктів, а не

енергії. Слід зауважити, що задача [9] була розв'язана для окремо взятого наноб'єкта без врахування матриці і деформації ґратки матеріалу квантової точки з потенційною ямою з нескінченно високими стінками.

У даній роботі на основі функціонального методу теорії збурення форми поверхні з врахуванням рівняння механічної рівноваги досліджено вплив деформованої гетероїми і аксіально-симетричного збурення форми сферичної квантової точки на квантово-механічні стани зарядів, локалізованих всередині неї.

I. Модель напруженої наногетеросистеми InAs/GaAs з неоднорідно-деформованою гетероїми КТ-матриця

Розглядається гетеросистема InAs/GaAs з когерентно-напруженими КТ InAs із збуреною формою у вигляді аксіально-симетричної поверхні. Таке збурення зумовлене як флуктуацією товщини квантової ями, так і анізотропією сталих пружності матеріалів КТ і матриці. Збурення форми сферичного наноб'єкта з врахуванням неоднорідно-деформованої гетероїми описується рівнянням

$$\tilde{R}(q) = R(q) + u_r^{(1)}(R(q), q), \quad (1)$$

де $R(q) = R_0 \sqrt{1 + p^2 \cos^g(kq)}$; g, k, p – параметри, від значень яких залежать величина і вид варіації сферичної форми; q – кут між радіусом-вектором, наведеним з початку координат до точки на поверхні і віссю Z (рис. 1); $u_r^{(1)}(R(q), q)$ – радіальна

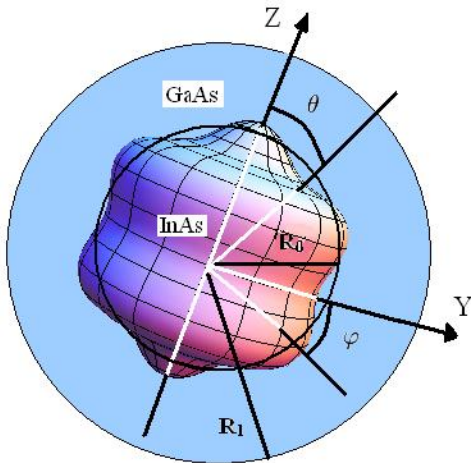


Рис. 1. Деформований сферичний наноб'єкт з рівнянням поверхні

$$\tilde{R}(q) = R_0 \sqrt{1 + p^2 \cos^g(kq)} + u_r^{(1)}(R(q), q),$$

який знаходиться в матриці R_1 з параметрами

$$p^2 = 0.2; g = 2; k = 3.$$

компонента вектора зміщення атомів. Щоб звести задачу з великою кількістю КТ до задачі з одною КТ, зроблено наступне наближення. Енергію попарної пружної взаємодії КТ замінено енергією взаємодії кожної КТ з усередненим полем пружної деформації $S_{ef}(N-1)$ всіх інших КТ $(N-1)$. Оскільки постійна ґратки матеріалу InAs більша, ніж матриці GaAs, то при гетероепітаксії в межах псевдоморфного росту InAs на GaAs матеріал InAs піддається деформації стиску, а GaAs – деформації розтягу. Тому неоднорідно-деформовану сферичну КТ можна представити пружним дилатаційним нановключенням з радіусом $R(q)$, поміщеним в порожнину матриці GaAs радіусом R_1 . Об'єм порожнини менший від об'єму наноб'єкта на ΔV [15].

Для визначення компонент тензора деформації використовували рівняння механічної рівноваги [16]

$$\nabla \text{div} \mathbf{u} = 0, \quad (2)$$

з наступними граничними умовами:

$$\begin{cases} 4pR^2(q) \left(u_r^{(2)}|_{r=R(q)} - u_r^{(1)}|_{r=R(q)} \right) = \Delta V, \\ S_{rr}^{(1)}|_{r=R(q)} = S_{rr}^{(2)}|_{r=R(q)} - P_L, & P_L = \frac{2a}{R(q)}, \\ S_{rr}^{(2)}|_{r=R_1} = -S_{ef}(N-1), \end{cases} \quad (3)$$

де $u_r^{(i)}$ – радіальна компонента зміщення атомів в і-тому напівпровідниковому матеріалі, P_L – лапласівський тиск; α – міжфазна вільна енергія між матеріалом КТ InAs та матриці GaAs, яка згідно роботи [17] визначається:

$$a = \frac{\int_0^{R_1} r^{(i)} c_l^{(i)} e^{(i)2}(r) r^2 dr}{2pR_0 u_r^{(1)}(R_0)}.$$

Різниця об'ємів

пружного дилатаційного мікророзкриття і порожнини в матриці GaAs дорівнює

$$\Delta V = 4pR^3(q) f, \quad \text{де } f = \frac{a^{(1)} - a^{(2)}}{a^{(1)}} \approx 7\% - \text{параметр}$$

невідповідності постійних ґраток матеріалу КТ InAs і матриці GaAs.

Розв'язок рівняння (2) має вигляд:

$$u_r^{(i)}(r, q) = C_1^{(i)}(q) r + \frac{C_2^{(i)}(q)}{r^2}, \quad i = \begin{cases} 1 \equiv \text{InAs} \\ 2 \equiv \text{GaAs} \end{cases} \quad (4)$$

Поле зміщень визначають наступні компоненти тензора деформації:

$$e_{rr}^{(1)}(r, q) = e_{\theta\theta}^{(1)}(r, q) = e_{\phi\phi}^{(1)}(r, q) = C_1^{(1)}(q), \quad (5)$$

$$e_{rr}^{(2)}(r, q) = C_1^{(2)}(q) - \frac{2C_2^{(2)}(q)}{r^3}, \quad (6)$$

$$e_{\theta\theta}^{(2)}(r, q) = e_{\phi\phi}^{(2)}(r, q) = C_1^{(2)}(q) + \frac{C_2^{(2)}(q)}{r^3}, \quad (7)$$

Механічні напруження в матеріалах квантової

точки $s_{rr}^{(1)}$ і матриці $s_{rr}^{(2)}$ дорівнюють:

$$s_{rr}^{(i)} = \frac{E_i}{(1+n_i)(1-2n_i)} \left[(1-n_i) e_{rr}^{(i)}(r, q) + n_i (e_{jj}^{(i)}(r, q) + e_{qq}^{(i)}(r, q)) \right], \quad (8)$$

де n_i – коефіцієнти Пуассона, E_i – модуль Юнга матеріалу КТ та оточуючої матриці. Коефіцієнти $C_1^{(1)}(q)$, $C_1^{(2)}(q)$, $C_2^{(2)}(q)$ знаходяться з розв'язку системи рівнянь (3) з урахуванням (4) – (8).

II. Спектр енергії носіїв заряду в наногетеросистемі з неоднорідно-деформованою гетеромержею квантова точка-матриця

Розглянемо задачу про вплив деформованої геометричної форми квантової точки на енергетичний спектр носіїв заряду всередині цього

нанооб'єкта, який знаходиться в матриці. При цьому скористаємося наближенням ефективної маси і будемо моделювати деформовану КТ скінченною потенціальною ямою з формою поверхні $S(e(r))$. Форму потенціальної ями можна отримати, варіюючи вигляд незбуреної поверхні $S_0(r)$ КТ [9] з врахуванням рівняння механічної рівноваги (2).

Спектр енергії $E(e^{(1)}(R_0, q), e^{(2)}(R_0, q))$ квазічастинки в деформованій потенціальній ямі з аксіально-симетричним збуренням форми сферичної КТ, знаходимо на основі функціонального методу збурення форми поверхні нанооб'єкта [9]

$$E(e^{(1)}(R_0, q), e^{(2)}(R_0, q)) \approx E_{nl}^0(e^{(1)}(R_0), e^{(2)}(R_0)) \left[1 - \frac{d\tilde{R}^2(e^{(1)}(R_0, q))}{R_0^2} \right], \quad (9)$$

де $d\tilde{R}^2(e^{(1)}(R_0, q)) = \tilde{R}^2(q) - R_0^2$;
 $e^{(i)}(R_0, q) = \text{Spe}^{(i)}(R_0, q)$; $E_{nl}^0(e^{(1)}(R_0), e^{(2)}(R_0))$ – спектр енергії квазічастинки в деформованій

квантовій точці з незбуреною поверхнею знаходиться з розв'язку рівняння Шредінгера спільно з рівнянням механічної рівноваги (2)

$$\mathcal{H}_{e,h}^0 Y_{nl}^0(r, q, j) = E_{nl}^0(e^{(1)}(R_0, q), e^{(2)}(R_0, q)) Y_{nl}^0(r, q, j), \quad (10)$$

з гамільтоніаном

$$\mathcal{H}_{e,h}^0 = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\mathbf{r}}{m_{(e,h)}^{(i)}} \frac{1}{\nabla} \frac{\mathbf{r}}{\nabla} + \mathcal{U}_{(e,h)}(r), \quad (11)$$

де $\mathcal{U}_{(e,h)}(r)$ – потенціальна енергія квазічастинки в напруженій наногетеросистемі InAs/GaAs з деформованими сферичними КТ InAs

$$\mathcal{U}_{(e,h)}(r) = \begin{cases} 0, \\ \Delta E_{c,u}(0) - |a_{c,u}^{(1)} e^{(1)}(r)| - |a_{c,u}^{(2)} e^{(2)}(r)|, \\ 0 \leq r \leq R_0, \\ R_0 \leq r \leq R_1, \end{cases} \quad (12)$$

де $m_{(e,h)}^{(i)}$ – ефективні маси електрона і дірки;

$\Delta E_{c,u}(0)$ – глибина потенційної ями для електрона і дірки в ненапруженій квантовій точці; $a_c^{(i)}$, $a_u^{(i)}$ – константи гідростатичного деформаційного потенціалу зони провідності і валентної зони i -того матеріалу, відповідно.

Зокрема, енергія основного E_{10}^0 і збудженого станів E_{11}^0 електрона та дірки в сферичній КТ є коренями наступних трансцендентних рівнянь:

$$\frac{m_{(e,h)}^{(2)}}{m_{(e,h)}^{(1)}} \left[1 - k_{1(e,h)} R_0 \cdot \text{ctg}(k_{1(e,h)} R_0) \right] = \frac{1 + k_{2(e,h)} R_0 + e^{2k_{2(e,h)}(R_0 - R_1)} \cdot (k_{2(e,h)} R_0 - 1)}{1 - e^{2k_{2(e,h)}(R_0 - R_1)}} \cdot \frac{\frac{\text{tg}(k_{1(e,h)} R_0)}{k_{1(e,h)} R_0} - 1}{2 + \left(k_{1(e,h)} R_0 - \frac{2}{k_{1(e,h)} R_0} \right) \text{tg}(k_{1(e,h)} R_0)} =$$

$$= \frac{m_{(e,h)}^{(2)}}{m_{(e,h)}^{(1)}} \cdot \frac{1 + k_{2(e,h)} R_0 - (1 - k_{2(e,h)} R_0) \exp(2k_{2(e,h)}(R_0 - R_1))}{\left(1 + (1 - k_{2(e,h)} R_0)^2 \right)^{1 + k_{2(e,h)} R_1} \exp(2k_{2(e,h)}(R_0 - R_1)) - \left(1 + (1 + k_{2(e,h)} R_0)^2 \right)^2}$$

де $k_{1(e,h)}^2 = \frac{2m_{(e,h)}^{(1)}}{\hbar^2} E_{nl}^0(e^{(1)}(R_0), e^{(2)}(R_0))$, $k_{2(e,h)}^2 = \frac{2m_{(e,h)}^{(2)}}{\hbar^2} (U_{(e,h)}(r) - E_{nl}^0(e^{(1)}(R_0), e^{(2)}(R_0)))$, $n = 1, 3, 5, \dots$

Коли системи координат, в яких описуються рух квазічастинки і форма поверхні квантової точки збігаються, то кут θ ($q \equiv \hat{r}^z$) можна розглядати як кут між вектором моменту кількості руху квазічастинки і виділеним напрямком у просторі. Тоді кут θ у виразах для квантових величин квазічастинки повинен квантуватися

$\cos^2 q_{lm} = \frac{m^2}{l(l+1)}$, де l, m – орбітальне і магнітне квантові числа квазічастинки, відповідно.

З урахуванням останнього виразу, формула (9) набуде вигляду

$$E_{nlm} = E_{nl}^0(e^{(1)}(R_0), e^{(2)}(R_0)) \left\{ 1 - p^2 \left[4 \left(\frac{m^2}{l(l+1)} \right)^{\frac{3}{2}} - 3 \left(\frac{m^2}{l(l+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \right\}, \quad (13)$$

Як видно із співвідношення (13), знімається енергетичне виродження по квантовому числу m . Це пов'язано з пониженням симетрії форми квантової точки, тобто з переходом від сферичної симетрії до

аксіальної. Поправки першого порядку малості до хвильових функцій у квантовій точці і матриці запишуться у вигляді:

$$\Delta \phi_{nlm}^1(r, q, j) + k_1^2 \phi_{nlm}^1(r, q, j) = - \frac{2m^{(1)} \Delta E_{nlm}^1}{\hbar^2} y_{nl}^{0(1)}(r, q, j), \quad 0 \leq r \leq R(q), \quad (14)$$

$$\Delta \phi_{nlm}^2(r, q, j) + k_2^2 \phi_{nlm}^2(r, q, j) = - \frac{2m^{(2)} \Delta E_{nlm}^1}{\hbar^2} y_{nl}^{0(2)}(r, q, j) \quad R(q) \leq r \leq R_1,$$

де $\phi_{nl}^{(i)}(r, q, j) = \begin{cases} R_{nl}^{(1)}(r) Y_{lm}, & 0 \leq r \leq R_0 \\ R_{nl}^{(2)}(r) Y_{lm}, & R_0 \leq r \leq R_1 \end{cases}$,

$\Delta E_{nlm}^1 = E_{nlm} - E_{nl}^0(e^{(1)}(R_0), e^{(2)}(R_0))$ – поправка першого порядку малості для енергії.

Використовуючи метод функції Гріна можна знайти розв'язок задачі (14). Рівняння для функцій Гріна задачі (14) мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta G_1(r, r) + k_1^2 G_1(r, r) &= -d(r - r), & \Delta G_2(r, r) + k_2^2 G_2(r, r) &= -d(r - r), \\ G_1(r, r)|_{r=R(q)} &= G_2(r, r)|_{r=R(q)}. \end{aligned} \quad (15)$$

Функція Гріна з початком в центрі кулі, для областей всередині і зовні нанооб'єкта представляється у вигляді:

$$\begin{aligned} G_1(r, r) &= \frac{1}{4p} \left[\frac{\exp\{-ik_1|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \frac{\exp\left\{-ik_1\left|\mathbf{r}+\mathbf{r}'-2R(q,j)\frac{\mathbf{r}}{r}\right|\right\}}{\left|\mathbf{r}+\mathbf{r}'-2R(q,j)\frac{\mathbf{r}}{r}\right|} \right], & 0 \leq r \leq R(q), \\ G_2(r, r) &= \frac{1}{4p} \left[\frac{\exp\{-ik_2|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \frac{\exp\left\{-ik_2\left|\mathbf{r}+\mathbf{r}'-2R(q,j)\frac{\mathbf{r}}{r}\right|\right\}}{\left|\mathbf{r}+\mathbf{r}'-2R(q,j)\frac{\mathbf{r}}{r}\right|} \right], & R(q) \leq r \leq R_1 \end{aligned} \quad (16)$$

Використаємо наступний розклад [18]

$$\frac{\exp\{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = -k \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \begin{cases} j_l(-k \cdot r) h_l(-k \cdot r) P_l(\cos g), & r < r' \\ j_l(-k \cdot r) h_l(-k \cdot r) P_l(\cos g), & r > r' \end{cases} \quad (17)$$

$$P_l(\cos g) = \frac{4p}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(q, j) Y_{lm}^*(q_1, j_1), \quad g = \mathbf{r} \wedge \mathbf{r}'.$$

З врахуванням виразу (17) функція Гріна в сферичних координатах запишеться:

$$G_i(r, r, q, j, q_1, j_1) = \frac{1}{4p} \left[-k_i \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l 4p \begin{cases} j_l(-k_i \cdot r) h_l(-k_i \cdot r) Y_{lm}(q, j) Y_{lm}^*(q_1, j_1), & r < r' \\ j_l(-k_i \cdot r) h_l(-k_i \cdot r) Y_{lm}(q, j) Y_{lm}^*(q_1, j_1), & r > r' \end{cases} \right] \quad (18)$$

Тоді, хвильова функція квазічастинки у неоднорідно-деформованому сферичному нанооб'єкті, що знаходиться в матриці запишеться в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \phi_{nlm}^1(r, q, j) &= c_1 \int_0^r \int_0^r \left\{ \int_0^r G_1(r, r, q, j, q_1, j_1) + \int_r^{R(q)} G_1(r, r, q, j, q_1, j_1) \right\} \phi_{nl}^{0(1)}(r, q_1, j_1) r^2 \sin q_1 dr dq_1 dj_1 \times \\ &+ c_2 \int_0^r \int_0^{R(q)} \left\{ \int_0^r G_2(r, r, q, j, q_1, j_1) + \int_r^{R_1} G_2(r, r, q, j, q_1, j_1) \right\} \phi_{nl}^{0(2)}(r, q_1, j_1) r^2 \sin q_1 dr dq_1 dj_1, \end{aligned} \quad (19)$$

де $c_i = -\frac{2m^{(i)} \Delta E_{nlm}^1}{\hbar^2}$.

III. Результати розрахунків та їх обговорення

Тут приведено числові результати теоретичних досліджень спектра енергії електрона E_{nlm} у неоднорідно-деформованій скінченній потенціальній ямі і квадратів модулів хвильових функцій квантово-розмірних станів частинки $\phi_{nlm}^0(r, q, j)$, а також поправки першого порядку до цих хвильових функцій $\phi_{n,l,m}^1(r, q, j)$ у неоднорідно-деформованому сферичному нанооб'єкті, що знаходиться в матриці.

Розрахунки проведено для наногетеросистеми InAs/GaAs з напруженими КТ InAs при наступних

значеннях параметрів [16]: $R_0 = 100 \text{ \AA}$, $R_1 = 500 \text{ \AA}$,
 $a_c^{(1)} = -5,08 \text{ eV}$, $a_c^{(2)} = -7,17 \text{ eV}$, $a^{(1)} = 6,8 \text{ \AA}$,
 $a^{(2)} = 5,65 \text{ \AA}$, $m^{(1)} = 0,057 m_0$, $m^{(2)} = 0,065 m_0$,
 $a = 0,657 \text{ H/\AA}$, $\Delta E_c(0) = 0,83 \text{ eV}$. Енергія відраховується від дна потенціальної ями, створеної механічно-напруженою квантовою точкою.

На рис. 2 приведені результати числових розрахунків залежностей енергії електрона в основному і в першому збудженому станах від розміру КТ InAs в деформованій потенціальній ямі: із збуренням сферичної форми КТ (рис. 2, крива 1 - $n=1; l=0; m=0$; крива 1' - $n=1; l=1; m=\pm 1$); без збурення сферичної форми КТ (рис. 2, крива 1'' - $n=1; l=1; m=0$); і в недеформованій потенціальній ямі: із збуренням сферичної форми КТ (рис. 2, крива 2 - $n=1; l=0; m=0$; кривая

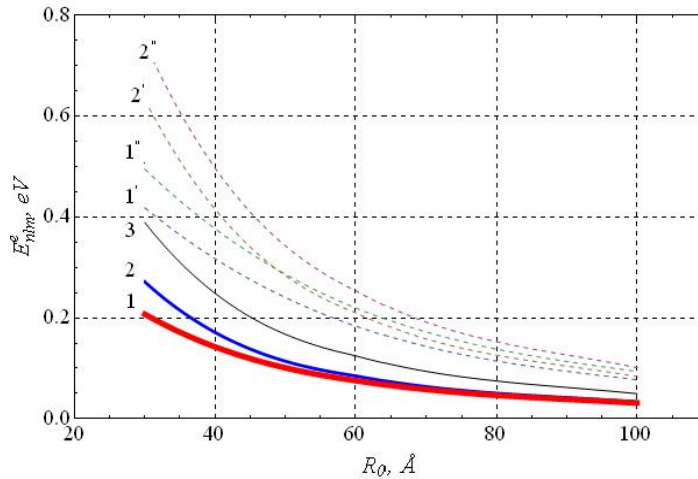


Рис. 2. Спектр енергії електрона в квантовій точці: а) з аксіально-симетричним збуренням її форми: $1, 1'$ – з врахуванням деформації матеріалу КТ в основному E_{100} і в першому збудженому E_{111} станах, відповідно; $2, 2'$ – без врахування деформації матеріалу КТ в основному E_{100} і в першому збудженому E_{111} станах, відповідно; б) без аксіально-симетричного збурення її форми: $1''$ – з врахуванням деформації матеріалу КТ в першому збудженому стані E_{110} ; $3, 2''$ – без врахування деформації матеріалу КТ в основному E_{100} і в першому збудженому E_{110} станах, відповідно.

$2'$ – $n=1; l=1; m=\pm 1$); без збурення сферичної форми КТ (рис. 2, крива 3 – $n=1; l=0; m=0$; крива $2''$ – $n=1; l=1; m=0$).

Як видно (рис. 2) енергія електрона монотонно спадає із збільшенням розміру R_0 КТ, тобто енергетичні рівні зсуваються в довгохвильову область спектра, а енергетична відстань між ними зменшується. Величина енергії зростає із збільшенням квантових чисел l і m відносно основного стану. Слід відмітити, що збурення сферичної форми КТ, що знаходиться в матриці призводить до зменшення енергії електрона в основному стані E_{100} у неоднорідно-деформованій скінченній потенціальній ямі (крива - 1) відносно енергії E_{100} у недеформованій скінченній потенціальній ямі (крива - 2) на 132 меВ при $R_0 = 30 \text{ \AA}$, а при $R_0 = 100 \text{ \AA}$ – 10 меВ. Це пов'язано з тим, що деформаційний потенціал зменшує глибину потенційної ями в КТ. Зокрема, енергія першого збудженого стану електрона в деформованій потенціальній ямі в КТ (крива $1'$) з аксіально-симетричним збуренням її форми є меншою відносно енергії збудженого стану електрона E_{111} у недеформованій скінченній потенціальній ямі (крива

$2'$) на 385 меВ при $R_0 = 30 \text{ \AA}$, а при $R_0 = 100 \text{ \AA}$ – 15 меВ. У випадку відсутності аксіально-симетричного збурення форми КТ характер функціональної залежності енергетичних рівнів першого збудженого стану від R_0 як з деформацією матеріалу КТ, так і без деформації зберігається такий же як і з аксіально-симетричним збуренням форми.

Збурення сферичної форми КТ понижує енергію збудженого стану E_{110} електрона в деформованій потенціальній ямі до енергії збудженого стану E_{111} електрона в сферичній КТ (криві $1', 1''$). Крім цього, рівень енергії електрона E_{110} в деформованій потенціальній ямі з незбуреною сферичною формою КТ при $R_0 = 50 \text{ \AA}$ переміщується з енергетичним рівнем електрона E_{111} у недеформованій потенціальній ямі із збуреною сферичною формою КТ (криві $1''$ і $2'$).

На рис. 3 представлені нормовані на максимальне значення квадрати модулів хвильових функцій електрона $\phi_{n,l,m}^0$ в основному ($n=1, l=m=0$) і в першому збудженому ($n=1, l=1, m=0$) станах в сферичній деформованій КТ без збурення її форми

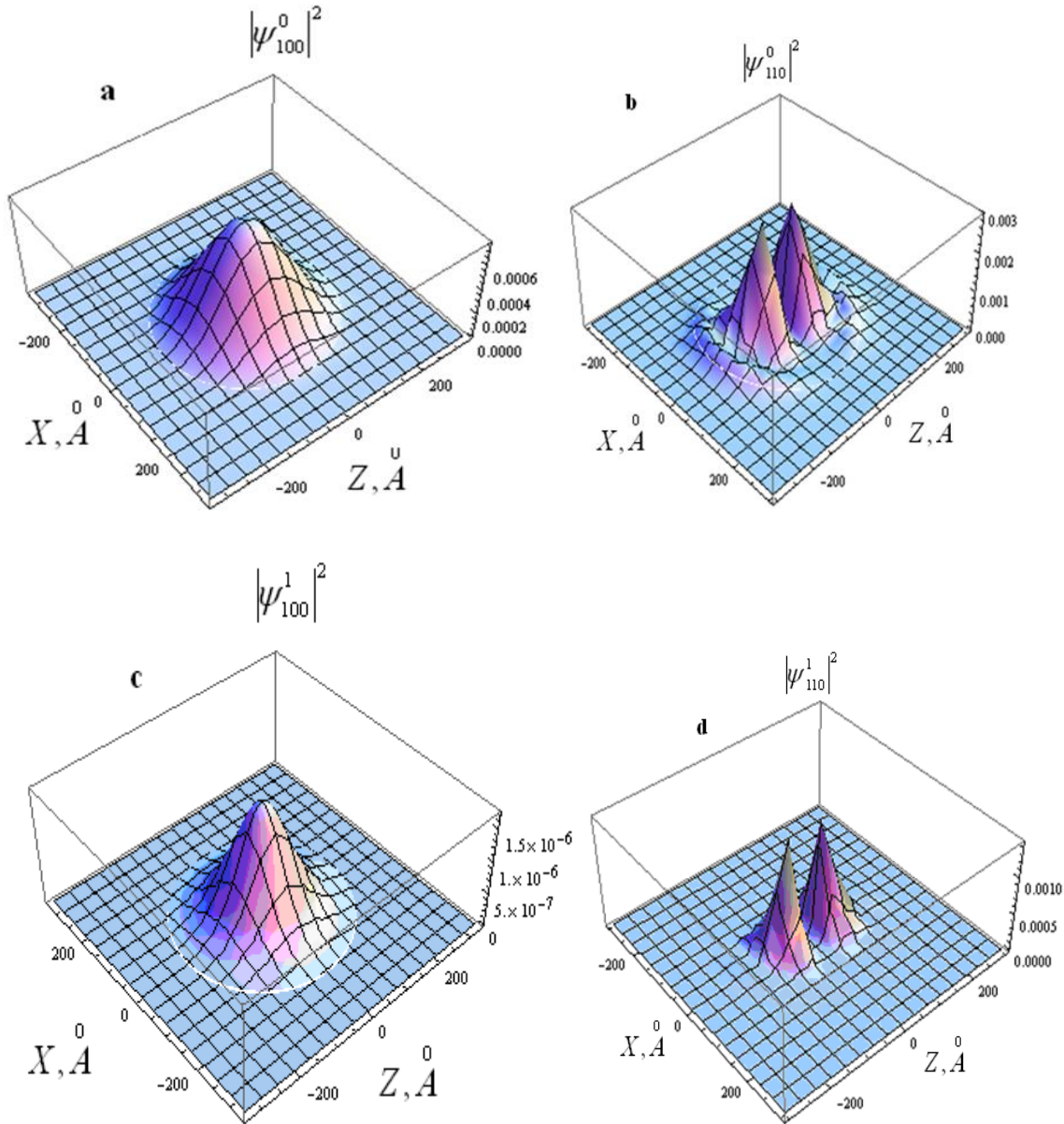


Рис. 3. Нормовані на максимальне значення квадрати модулів хвильових функцій квантово-розмірних станів електрона в КТ: без збурення сферичної форми КТ в основному ψ_{100}^0 (а) і в першому збудженому ψ_{110}^0 станах (б), а також поправки першого порядку ψ_{100}^1 , ψ_{110}^1 до цих хвильових функцій – 3с, 3д, відповідно.

(3а, 3б-відповідно), а також поправки першого порядку до цих хвильових функцій електрона $\psi_{n,l,m}^1$ (3с, 3д) в деформованій КТ із збуреною формою (формула (1)). Відхилення форми від сферичної приводить до перерозподілу густини ймовірності локалізації електрона всередині КТ, а взаємодія КТ з матрицею до зменшення ймовірності локалізації електрона в КТ.

Хвильова функція квазічастинки у неоднорідно-деформованому сферичному наноб'єкті, що знаходиться в матриці, чутлива як до збурення форми поверхні наноб'єкта, так і до деформації його матеріалу. Зміна густини ймовірності локалізації

квазічастинки буде проявлятися на оптичних, фотолюмінісцентних, контактних і поверхневих властивостях наногетероструктур.

Висновки

1. Показано, що енергія електрона в основному і в першому збудженому станах у неоднорідно-деформованій скінченній потенціальній ямі КТ з аксіально-симетричним спотворенням її форми є меншою ніж енергія електрона у недеформованій скінченній потенціальній ямі з таким же спотворенням її форми.

2. Установлено, що енергія електрона в основному і в першому збудженому станах в деформованій скінченній потенціальній ямі КТ з аксіально-симетричним спотворенням її форми є меншою ніж енергія електрона в сферичній КТ.
3. Показано, що перший збуджений рівень енергії електрона E_{110} у деформованій потенціальній ямі з незбуреною сферичною формою КТ при $R_0 = 50 \text{ \AA}$ переміщується з першим збудженим енергетичним рівнем E'_{111} електрона в недеформованій потенціальній ямі з незбуреною сферичною формою КТ.
4. Встановлено, що аксіально-симетричне збурення сферичної форми квантової точки InAs і деформація її матеріалу приводять до перерозподілу густини ймовірності локалізації електрона в КТ, а електрон-деформаційна взаємодія КТ з матрицею InAs/GaAs приводить до суттєвого зменшення густини ймовірності локалізації електрона в КТ.

Пелешак Р.М. - доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри загальної фізики;
Кулик Н.Я. – аспірант.

- [1] Н. Sakaki, T. Noda, K. Hirakawa, M. Tanaka and T. Matsusue, Applied Physics Letters 51, 1934 (1987).
- [2] I. Vurgaftman and J.R. Meyer, Phys.Rev. B60, 14294 (1999).
- [3] П.С. Копьев, И.Н. Уральцев, Д.Р. Яковлев, Ал.Л. Эфрос, А.В. Винокурова ФТП 22, 424 (1988).
- [4] H. Kalt, J. Collet, S.D. Baranovskii, Rosari Saleh, P. Thomas, Le Si Dang, and J. Cibert, Phys. Rev. B 45, 4253 (1992).
- [5] T. Taguchi, Y. Kawakami, Y. Yamada, Physica B: Condensed Matter. 191, 23 (1993).
- [6] Н.Н. Леденцов, С.В. Иванов, В.М.Максимов та ін. ФТП 29, 65 (1995).
- [7] Ю.Б. Васильев, С.Д. Сучалкин, С.В. Иванов та ін. ФТП 31(10), 1246 (1997).
- [8] T. Ando, J.Phys. Soc. Japan. 38, 989 (1975).
- [9] В.П. Дзюба, Ю.Н. Кульчин, В.А. Миличко ФТТ 56(2), 355 (2014).
- [10] Ф.М. Морс, Г. Фешбах, Методы теоретической физики (1958), Том 1.
- [11] А.Б. Шмелев, УФН 106, 450 (1972).
- [12] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Квантовая механика (Физматлит, Москва, 2002).
- [13] Al.L. Efros, A.V. Rodina, Phys. Rev. B 47, 10005 (1993).
- [14] А.Б. Мигдал, Качественные методы в квантовой теории (Наука, Москва, 1975).
- [15] Р.М. Пелешак, Н.Я. Кулик, УФЖ 59(11), 1099 (2014).
- [16] Б.В. Новиков, Г.Г. Зегря, Р.М. Пелешак та ін. ФТП 42(9), 1094 (2008).
- [17] Р.М. Пелешак, О.О. Даньків, О.В. Кузик УФЖ 56(4), 346 (2011).
- [18] А.Мессия, Квантовая механика, Том 1. (1978).

Б.П. Волочанська

Термодинамічні параметри кристалів п्लомбум сульфїду у кубїчній фазї

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: bvolochanska@i.ua*

На основі аналізу кристалїчної та електронної будови у роботі побудовано кластерні моделї кубїчної модифїкації п्लомбум сульфїду. За допомогою комп'ютерних розрахунків в рамках теорїї методу функціоналу густини (DFT) обчислено термодинамічні параметри кристалів та їх температурні залежності: енергію ΔE та ентальпію ΔH , вільну енергію Гїббса ΔG , теплоємності при сталому тиску C_p та об'ємі C_v , ентропію ΔS . Одержано аналітичні вирази температурних залежностей представлених термодинамічних параметрів, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок, а результати порівняно із відомими теоретичними даними.

Ключові слова: DFT, кластерні моделї, квантово-хімічні розрахунки, термодинамічні властивості, напівпровідникові IV-VI матеріали, сульфїд свинцю.

Стаття постуила до редакції 07.05.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Про унікальні властивості п्लомбум сульфїду було відомо вже давно. Яскравим свідченням цього може служити його використання у перших термоелектричних генераторах.

Ефективне використання цієї сполуки зумовлене низькою теплопровідністю при високих температурах [1], багатоеліпсоїдальним характером їх енергетичного спектру ($N=4$), низькими значеннями теплопровідності ґратки ($\sim 2,092$ Дж/м·К) при порівняно високій рухливості носіїв ($\sim 0,1$ м²/В с), великими значеннями діелектричної проникності, невеликими значеннями ширини забороненої зони (0,41 еВ [2]) [3] та позитивною залежністю її зміни від зміни температури [4], що безумовно є факторами, які сприяють ефективному використанню даного матеріалу у термоелектриці. Важливо зазначити, що величина ширини забороненої зони у п्लомбум сульфїді найвища серед сполук халькогенїдів п्लомбуму. Широкому промислому використанню цього матеріалу сприяє його дешевизна і наявність природної сполуки – мінералу геленїту. Вищих показників термоелектричної ефективності досягають при комбінації п्लомбум халькогенїдів у твердих розчинах.

На даний момент ця сполука використовується у термоелектриці, оптоелектронїці і приладах

спїнтронїки, особливо у довгохвильовому діапазонї, для виготовлення інфрачервоних діодних лазерів і термофотovoltaїчних перетворювачів енергїї [3]. Такий широкий спектр застосування матеріалів потребує поглибленого дослідження їх властивостей при різних умовах та виявлення залежності поведінки властивостей даних кристалів із зміною зовнішніх чинників. Інтерес до таких досліджень зумовлений тим, що часто дані є неоднозначними або взагалї відсутні.

Для вирїшення такого роду завдань зручними і доволї точними підходами є моделювання термодинамічних властивостей кристалів з використанням розрахунків із перших принципів. Данї методи користуються популярністю на протязї майже чотирьох десятилїть і зарекомендували себе як такі, що дозволяють за допомогою порівняно незначних затрат машинного часу і мінімального набору вхідних даних отримувати достовірні відомості стосовно властивостей кристалїчних тїл та здійснювати їх теоретичну інтерпретацію.

Використання методів комп'ютерної квантової хїмії для наших розрахунків зумовлене насамперед можливістю дослідження ближнього порядку розташування атомів у реальних кристалах та аналізу зумовлених ним властивостей. Також важливо вказати, що інтенсивні дослідження атомних кластерів як складових частин нових

наноструктурних матеріалів викликані перспективою застосування у нанотехнологіях.

I. Методика розрахунку

У наближенні жорсткої молекули [5] ентальпія утворення H кристалів визначається як:

$$H \approx H_{elec} + H_{vib}^0 + E_{vib}(T) + H_{rot}(T) + H_{trans}(T) + RT, \quad (1)$$

де H_{elec} – електронна складова ентальпії, H_{vib}^0 – коливна складова ентальпії, H_{vib}^0 – ентальпія нульових коливань, H_{rot} – обертальна складова ентальпії, H_{trans} – поступальна складова ентальпії, R – універсальна газова стала, T – температура. Аналогічним чином розраховувалася енергія утворення ΔE .

Ентропія кристалу у загальному випадку визначається сумою складових:

$$\Delta S = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_{elec} - nR[\ln(nN_0) - 1], \quad (2)$$

де N_0 – стала Авогадро, n – число молів молекул, M – маса молекули.

Розрахувавши вклади енергії нульових коливань і окремих ентропійних членів молекул реагентів A (Pb) і B (S), можна обчислити вільну енергію Гіббса кристалу при заданій температурі T .

$$\Delta G = H_A - H_B + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} hv_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} hv_j - T(S_{vibr}^A - S_{vibr}^B + S_{rot}^A - S_{rot}^B + S_{trans}^A - S_{trans}^B). \quad (3)$$

При обчисленні ΔE , ΔH , ΔS , ΔG , C_V та C_p використовувалася наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення ΔE . Спочатку розраховували енергію утворення ΔE_A кластера A (рис. 1, A) згідно [5]:

$$\Delta E_A = E - \sum E_{el} + \sum E_{at}, \quad (4)$$

де E – загальна енергія системи; E_{el} – електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані); E_{at} – енергія атомізації атомів. Загальна та електронна енергії системи бралися з результатів розрахунку, а всі інші величини – із довідникових матеріалів [6]. Аналогічним чином були розраховані енергії утворення ΔE_B , ΔE_C та ΔE_D кластерів B , C та D (рис. 1 B, C, D).

На основі обчислених коливальних спектрів проведено розрахунок термодинамічних характеристик кристалів PbS при різних температурах (рис.2-4).

У результаті квантово-хімічних розрахунків отримали систему рівнянь, яка має наступний вигляд:

$$\begin{cases} 8x_3 + 24x_4 + 24x_6 = A, \\ 24x_3 + 24x_5 + 8x_6 = B, \\ 8x_3 + 12x_4 + 6x_5 + x_6 = C, \\ 8x_3 = D; \end{cases} \quad (5)$$

де x_3 , x_4 , x_5 , x_6 – значення відповідних величин для три-, чотири-, п'яти- та шестикоординованих атомів відповідно.

Розв'язавши дану систему відносно x_6 , отримаємо наступне співвідношення:

$$x_6 = \frac{2A - B}{4} + \frac{5D}{4} - C, \quad (6)$$

де A , B , C , D – значення термодинамічних величин для відповідних кластерів.

Теплоємність при сталому об'ємі C_V (аналогічно для C_p), згідно вказаних наближень, визначається наступною формулою:

$$C_V = C_{V(trans)} + C_{V(rot)} + C_{V(vib)}. \quad (7)$$

Вклади поступальних ступенів вільності обчислені без даних квантово-хімічних розрахунків, так як залежать від зовнішніх впливів (T , P) і маси молекули m .

Вклад коливальної складової у гармонічному наближенні, згідно до якого симетричне, відносно положення рівноваги зміщення ядер, приводить до симетричної зміни потенціальної енергії та визначається виразом:

$$C_{V(vibr)} = R \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \sum_i \frac{g_i v_i^2 e^{-\frac{hcv_i}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{hcv_i}{kT}} \right]^2}. \quad (8)$$

де g_i – ступінь виродження i -го коливання.

Згідно [7] температурна залежність теплоємності кристалічних структур визначається наступною функцією:

$$C = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (9)$$

де a , b , c – сталі коефіцієнти, які залежать від типу кристалічної ґратки і хімічної сполуки.

Для порівняння отриманих нами результатів розглянуто моделі, запропоновані [1], [3] і [8] та експериментальні дані [9]. Теоретичний розрахунок теплоємності у [1] проводився прямим методом постійної сили (direct force-constant method). Розрахунки теплоємностей у [3] здійснювали за допомогою програми WIEN2K розробленої Vlaha. Ця програма використовує метод повного потенціалу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) на основі теорії функціоналу густини. Розрахунки у [8] проводились в рамках теорії функціоналу густини. Вимірювання молярної теплоємності у [9] проводились на зразках PbS масою 0,034 кг у калориметрі з високим вакуумом під ковпаком, температура якого підтримувалась постійною. Калориметром в даному експерименті слугує циліндр 0,03 м довжини і 0,03 м в діаметрі з запаєним куполоподібним дном. Верхня частина закрита сплавом Вуда, до якого прикріплена тонкостінна мідно-нікелева трубка зовнішнім діаметром 0,001 м і довжиною 0,2 м. В якості нагрівачів використаний константановий дріт, а термометра – платиновий дріт. Температурний дрейф записувався до і після встановлення внутрішньої рівноваги. Вимірювання проводились в діапазоні температур від 20 до 260 К. В джерелі [10] вказані значення ізобарної молярної теплоємності, виміряні на тепловій аналізуючій установці (Dupont 1090B, USA), які також добре узгоджуються з отриманими

нами значеннями.

II. Моделі кластерів

Сучасний науково-технічний прогрес значною мірою завдячує своїм результатам розвитку теоретичних методів досліджень. Проте, ці успіхи були б неможливими без досягнень новітніх комп'ютерних технологій. Насамперед, вони сприяють удосконаленню модельних досліджень та є надзвичайно зручними і задовільняють вимоги щодо точності в цілях розширення та поглиблення відомостей про будову та властивості речовини.

Інформативність отримуваних результатів значною мірою зростає при використанні квантово-хімічних методів для побудови структурних моделей кристалів. Кластерне наближення у рамках методу *ab initio*, в цьому плані, виявилось найбільш придатним та зручним методом. Обчислення здійснювались з використанням програмного пакету Firefly (PCGame), в якому розрахунки проводяться в рамках теорії функціоналу густини з використанням гібридного базисного набору B3LYP та SBKJC параметризації. Візуалізацію структур проводили з використанням Chemcraft.

Для модельних досліджень обрано структуру кам'яної солі, оскільки халькогеніди свинцю кристалізуються у кубічній гранецентрованій ґратці типу NaCl (структурний тип B1) із параметром ґратки $a=5,936 \text{ \AA}$ [10] для сполуки PbS, просторова група $Fm\bar{3}m-O_h^5$. Таке положення атомів можна пояснити належністю халькогенідів плумбуму до полярних напівпровідників, що характеризуються іонно-ковалентним типом зв'язку.

Обрана структура дозволяє будувати кластери без залучення додаткових атомів, що вводяться для компенсування обірваних зв'язків. Кристалічні структури плумбум сульфіді були досліджені з використанням чотирьох моделей: на 64, 56, 27 та 8 атомів. При побудові кластерів основну увагу звертали на симетричність та електричний заряд кластерів для усунення спотворення структури за рахунок дії поверхневих сил. Даний підхід з успіхом був використаний при побудові кластерних моделей сполук II-VI [11], [12].

Перша з кластерних моделей (загальна формула $Pb_{32}S_{32}$, рис. 1, A) є базовою для розрахунку просторової та електронної будови, а також термодинамічних величин. Дана модель складається із 64 атомів і містить 4 пари шестикоординованих атомів, 12 – п'ятикоординованих, 12 – чотирикоординованих і 4 трикоординовані пари атомів.

Другий кластер має загальну формулу $Pb_{28}S_{28}$ (рис. 1, B) складається із 56 атомів. Він містить 4 пари шестикоординованих атомів, 12 – п'ятикоординованих, 12 пар трикоординованих атомів.

Модель третього кластера побудована із 27 атомів і має хімічну формулу $Pb_{14}S_{13}$ (рис. 1, C). До

даної структури входять один шестикоординований атом, 6 пар п'ятикоординованих, 12 – чотирикоординованих і 8 пар трикоординованих атомів.

Четвертий кластер із формулою Pb_4S_4 (рис. 1, D)

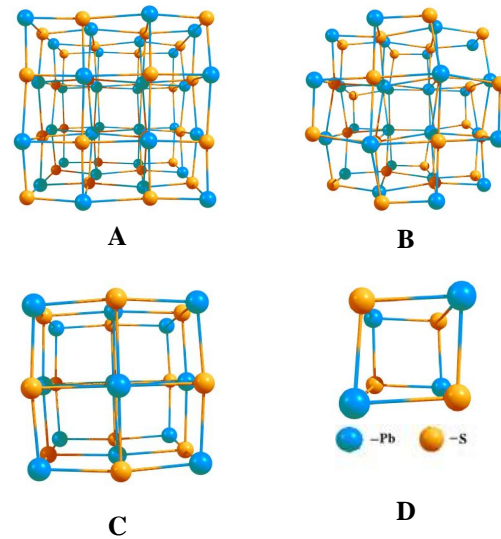


Рис. 1. Модель кластерів A ($Pb_{32}S_{32}$), B ($Pb_{28}S_{28}$), C ($Pb_{14}S_{13}$) і D (Pb_4S_4) для кубічної фази PbS.

складений із 8 трикоординованих атомів.

Першим кроком у нашому розрахунку було визначення таких кристалографічних параметрів утвореного кластера, при яких він мав мінімальну потенціальну енергію і максимально відповідав реальному розміщенню атомів у кристалі. Всі розрахунки починалися із SCF (Self-Consistent Field) процедури самоузгодження поля, оптимізації геометрії та наступного визначення стабільного мінімуму. Далі, із використанням отриманих кристалографічних параметрів, обчислювалися частоти коливань атомів. Розрахунки проводились з використанням теорії функціоналу густини і основ SBKJC параметризації. Обчислення термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGame) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів B3LYP [13]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

Такий підхід дає можливість скласти систему рівнянь для термодинамічних величин обраних кластерів. Розв'язавши її, отримуємо значення цих параметрів для шестикоординованих атомів, з яких саме і складається кубічна структура NaCl.

III. Результати і обговорення

На рис. 2-4 представлено зміну енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , вільної енергії Гіббса ΔG , ентропії ΔS та теплоємностей при сталому об'ємі C_V

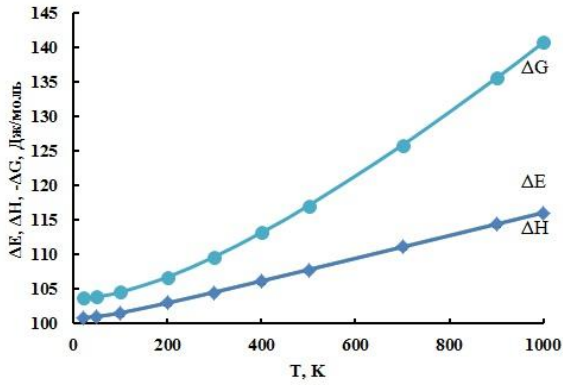


Рис. 2. Температурна залежність енергії ΔE та ентальпії утворення ΔH , енергії Гіббса ΔG для кубічних кристалів PbS.

та сталому тиску C_p для кристалів PbTe при температурі від 20 К до 1000 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

$$\Delta S(T) = 13,001 \cdot \ln T - 10,5 \quad (10)$$

$$\Delta G(T) = 100,17 + 0,0382 \cdot T \quad (11)$$

$$\Delta E(T) = 0,0158 \cdot T + 100,05 \quad (12)$$

$$\Delta H(T) = 0,0158 \cdot T + 100,05 \quad (13)$$

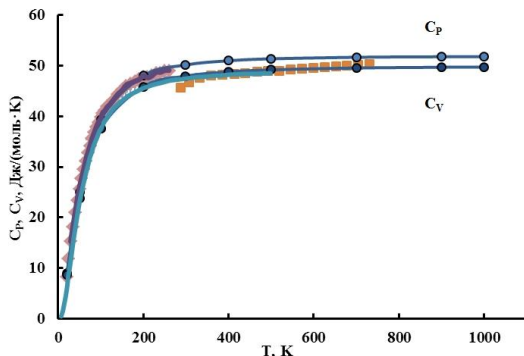


Рис. 3. Температурні залежності ізохорної C_v - \square та ізобарної C_p - \diamond теплоємностей та теоретичні розрахункові дані: --- - [1] ($T=(0-300)$ К) та --- - [3], [8] ($T=(0-500)$ К) і експериментальні значення C_p : \blacklozenge - [9], \blacksquare - [10]; для кубічних кристалів PbS.

Розраховані аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому об'ємі та тиску відповідно, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple 14, описуються наступними рівняннями:

$$C_v = 39,38 + 13,661 \cdot 10^{-3} T - 0,1312 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (14)$$

$$C_v = 41,315 + 13,910 \cdot 10^{-3} T - 0,1382 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (15)$$

Отримані значення теплоємностей при сталому об'ємі C_v та сталому тиску C_p при різних температурах відображено на рис. 3. Хорошим співпадінням із теоретичними даними можна вважати наближення отриманих розрахункових даних до класичного закону Дюлонга і Пті. У низькотемпературному діапазоні отримані значення

пропорційні T^3 , що відповідає теорії Дебая. Також було здійснено порівняння результатів розрахунку із вимірними експериментальними значеннями.

Незначні відхилення від прямокутного взаємного положення граней спостерігалось також при моделюванні структури п्लомбум селеніду авторами [14], що використовували програму розрахунку GAUSSIAN 03 та SBKJC базисний набір. Такі результати не суперечать експериментальним даним, наведеним у [2], а також даним структурної карти у [15], де серед сполук халькогенідів п्लомбуму PbS знаходиться на стороні кубічної структури поблизу границі між кубічною та орторомбічною модифікаціями.

Відхилення теоретично розрахованої рівноважної

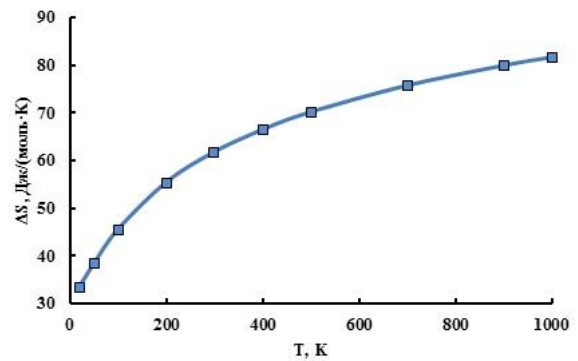


Рис. 4. Температурна залежність ентропії ΔS для кубічних кристалів PbS.

структури від значень, характерних ґратці типу кам'яної солі можна пояснити значним відхиленням ґраткового спектру від Дебайвського [16]. Суттєвим фактором, що стримує фазовий перехід є іонність. Аналогічним впливом характеризується спін-орбітальна взаємодія, оскільки вона порушує конгруентність поверхні Фермі. Значення для халькогенідів свинцю велике, чим пояснюється відсутність переходів для цих сполук [17].

Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічного PbS, а також його фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі і граничні умови для розрахунку термодинамічних параметрів.
2. Визначено температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів PbS: енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG , а також молярних теплоємностей при сталому об'ємі C_v та тиску C_p .
3. Отримано хороше співпадіння отриманих результатів із аналогічними розрахунками та експериментальними даними.

Волочанська Б.П. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P.R.C. Kent, Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles study, *Physical Review B* 80, 024304 (2009).
- [2] Q. Sun, Y. Wang, X. Yuan, J. Han, Q. Ma, F. Li, H. Jin, Z. Liu, *Cryst. Res. Technol.* 48 (9), 627 (2013).
- [3] N. Boukhris, H. Meradji, S. Amara Korba, S. Drablia, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, *Bull. Mater. Sci.*, 37 (5), 1159 (2014).
- [4] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (a)* 58, 311 (1980).
- [5] S. A. Medvedev. *Physics and chemistry of compounds АП BVI*. Moscow, 1970
- [6] W.M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, (CRC Press, Boca Raton, Fla, 2010).
- [7] Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / Под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой (Специальная литература Санкт-Петербурга, 1998).
- [8] Y. Bencherif, A. Boukra, A. Zaoui, M. Ferhat, *Infrared Physics & Technology* 54, 39 (2011).
- [9] D.H. Parkinson, J.E. Quarrington, *Proc. Phys. Soc. A* 67, 569 (1954).
- [10] Y.-L. Pei, Y. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 514, 40 (2012).
- [11] Д.М. Фреїк, Т.О. Парашук, Б.П. Волочанська, *Фізика і хімія твердого тіла* 15 (2), 282 (2014).
- [12] D. Freik, T. Parashchuk, B. Volochanska, *Journal of Crystal Growth*, 402, 90 (2014).
- [13] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, I. Gorichok, *Turkish Journ. of Physics* 38, 125 (2014).
- [14] B. Kiran, Anil K. Kandalam, R. Rallabandi, P. Koirala, X. Li, X. Tang, Y. Wang, H. Fairbrother, G. Gantefer, K. Bowen, *The Journal of Chemical Physics* 136, 024317 (2012).
- [15] P.B. Littlewood, *Physics of Narrow Gap Semiconductors. Proceedings of the 4th International Conference on Physics of Narrow Gap Semiconductors* (Linz, Austria, 1981).
- [16] Л.С. Шелимова, *Неорганические материалы*, 24 (10), 1597 (1988).
- [17] Б.А. Волков, О.А. Панкратов, *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 75 (4), 1362 (1978).

B.P. Volochanska

Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase

SHEE "Vasyl Stefanyk Precarpathian National University"
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: bvolochanska@i.ua

Geometric and thermodynamic parameters of cubic PbS crystals were obtained using the computer calculations of the thermodynamic parameters within density functional theory method DFT. Cluster models for the calculation were based on the analysis of the crystal and electronic structure. Temperature dependence of energy ΔE and ΔH enthalpy, Gibbs free energy ΔG , heat capacity at constant pressure C_p and volume C_v , entropy ΔS were determined on the basis of ab initio calculations of the crystal structure of molecular clusters. Analytical expressions of temperature dependences of thermodynamic parameters which were approximated with quantum-chemical calculation points using mathematical package Maple 14 were presented. Experimental results compared with theoretically calculated data.

Keywords: DFT, cluster models, quantum-chemical calculations, thermodynamic properties, semiconducting IV-VI materials, lead sulfide.

В.М. Камінський¹, Т.І. Братаніч², З.Д. Ковалюк¹, В.Б. Боледзюк¹,
В.І. Іванов¹, В.В. Нетяга¹

Низькочастотні імпедансні дослідження воденьмісних шаруватих кристалів GaSe

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Чернівецьке відділення, вул. І. Вільде 5, м. Чернівці, 58001, Україна, e-mail chimpsp@ukrpost.ua

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна,

Досліджено структура, електричні і діелектричні властивості воденьмісних кристалів селеніду галію. Показано що, механізм АС-провідності вздовж кристалографічної осі С в області 10^3 – 10^5 Гц має стрибковий характер. Розраховані параметри зонної теорії стрибкової провідності. Отримані частотні залежності компонент ϵ' і ϵ'' діелектричної проникності в H_xGaSe .

Ключові слова: селенід галію, стрибкова провідність, діелектрична проникність

Стаття поступила до редакції ; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Підвищений інтерес до досліджень гідридів різних сполук обумовлений не лише їх широким застосуванням в техніці та енергетиці, але і можливістю використання для вирішення фундаментальних фізичних проблем [1-3]. В цьому випадку можна виділити два важливі аспекти. По-перше, водень, виступаючи домішкою, дозволяє плавню змінювати фізичні властивості вихідного кристала. По-друге, атоми водню, утворюючи власну підсистему, сильно взаємодіють між собою, причому ця взаємодія носить далекодіючий характер. Крім того, атомам водню властива досить висока дифузійна рухливість.

Дослідження взаємодії водню з шаруватими сполуками A^3B^6 актуальні з точки зору перспективи створення ефективних акумуляторів водню, робота яких основана на зворотній сорбції водню в кристалічну решітку базового матеріалу [2]. У роботах [4, 5] приведені дослідження процесів впровадження водню в шаруваті напівпровідникові кристали GaSe. Показано, що концентрація впровадженого водню x в H_xGaSe при високих тисках 4,2 - 4,7 МПа складає 0,47 - 2,22 ф. од. Вивчені електричні і оптичні (в області екситонного поглинання) властивості.

З імпедансно-спектроскопічних вимірів можна

отримати відомості про механізми поляризації, чисельні значення дійсної і уявної частин діелектричної проникності, часу релаксації носіїв заряду досліджуваних кристалів. Для інтеркальованих воднем нанокристалічних матеріалів GaSe в роботі [6] вивчені діелектричні і електричні властивості.

В даній роботі приведені результати досліджень діелектричних властивостей вихідних і воденьмісних шаруватих монокристалів GaSe.

I. Методика експерименту

В якості об'єктів дослідження використовували об'ємні нелеговані монокристали GaSe (ϵ -модифікація, просторова група D_{3h}^1), які отримані методом Бріджмена. Впровадження водню в GaSe проводили з газової фази, об'ємно-манометричним методом, на установці Сівертса, на протязі двох годин. Першу групу зразків витримували при $T = 290$ К і тиску водню 4,56 МПа, а другу – при $T = 470$ К і 3,04 МПа. Контроль кристалічної структури початкових і воденьмісних кристалів проводили рентгенографічним методом на установці ДРОН-2.0 (CuK_{α} -випромінювання). Для обробки отриманих дифрактограм використовували програмне забезпечення LATTIK KARTA.

Дослідження діелектричних властивостей

кристалів H_xGaSe виконані методом діелектричної спектроскопії за допомогою спектрометра імпедансу "Solartron 1255 FRA" (діапазон частот 1 – 10 МГц, амплітуда синусоїдального сигналу 100 мВ). Частотна залежність комплексної діелектричної проникності аналізувалася графоаналітичним методом з використанням програмного пакету ZView 2.8 (Scribner Associates). Для досліджень використовувалися монокристалічні зразки розміром $5 \times 5 \times 1$ мм, омічні контакти наносилися за допомогою In-Ga амагальми. Дійсна частина діелектричної проникності ϵ' визначалася як відношення ємності зразка до геометричної ємності, а уявна частина $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan \delta$ – кут діелектричних втрат.

II. Отримані результати та їх обговорення

На рис. 1 наведена дифрактограма воденьмісного монокристала H_xGaSe (перша група зразків), знята від поверхні сколу (001). Результати зйомки аналізували методом Рітвельда. Крім основних $00l$ відбивань ($l = 2, 4, 6 \dots 14$) вихідної ϵ -2H модифікацій GaSe, встановлено появу додаткових ($l = 6, 10, 14, 18$) відбивань нової 4H-фази, що свідчить про наявність фазового переходу 2H- модифікації в 4H у процесі впровадження водню в моноселенід галію.

Кристалічна структура GaSe складається з шарових пакетів $\dots-Se-Ga-Ga-Se\dots$ розташованих за законом щільних упаковок $\dots-A\beta\beta A B\gamma\gamma B\dots$ вздовж кристалографічної осі C . Впровадження

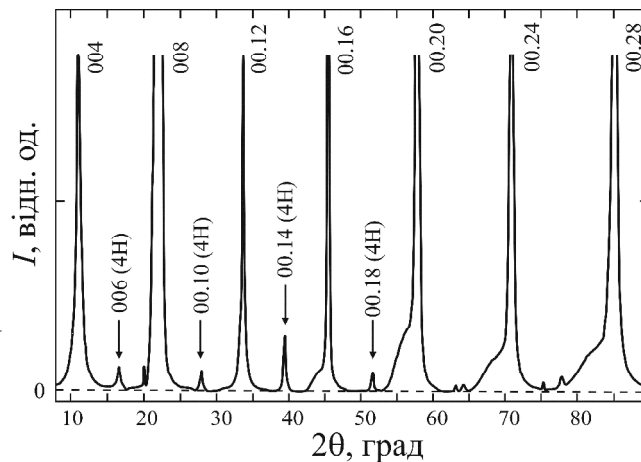


Рис. 1. Дифрактограма воденьмісного монокристала H_xGaSe .

Таблиця 1

Параметри кристалічної решітки вихідних і воденьмісних монокристалів GaSe

Параметр решітки	H_xGaSe (1)		H_xGaSe (2)	
	вихідний	воденьмісний	вихідний	воденьмісний
a , Å	3,7750	3,7833	3,7550	3,7838
c , Å	15,9455	15,9630	15,9468	15,9858

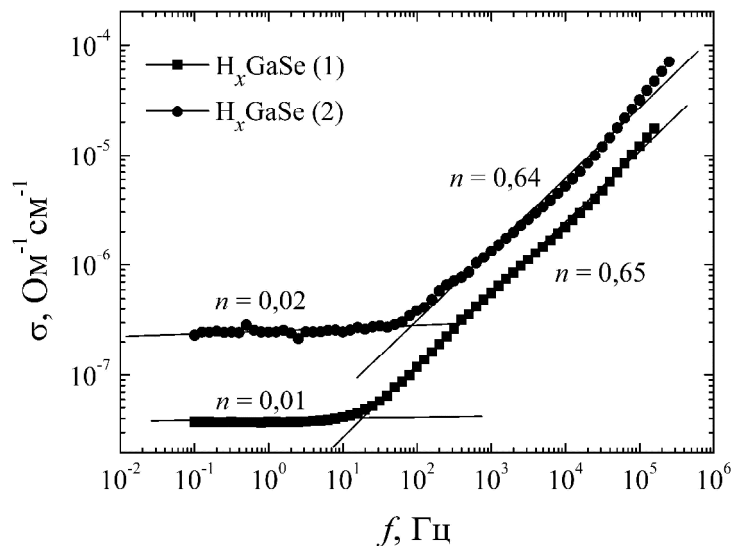


Рис. 2. Частотна залежність електропровідності H_xGaSe .

водню може відбуватися в тетраедричні і октаедричні порожнини міжшарового і внутрішньшарового простору GaSe. Можна припустити, що в процесі гідрування і міжатомної взаємодії водню в GaSe виникають деформації решітки, що сприяє локальному ковзання шарових пакетів в базисній площині (001) та виникненню прошарків 4Н модифікації. Структура можливих 10 політипів 4Н модифікації GaSe, з різною упаковкою шарових пакетів вздовж осі *C*, наведена в роботі [7].

З проведених вимірювань встановлено збільшення параметрів *a* і *c* воденьмісних кристалів у порівнянні з вихідними (таблиця 1), що підтверджує впровадження водню в GaSe.

Досліджено електричні та діелектричні властивості воденьмісних кристалів GaSe. На рис. 2 наведені низькочастотні залежності питомої електропровідності (АС-провідність) H_xGaSe , виміряної вздовж кристалографічної осі *C*. В

частотній залежності питомої електропровідності $\sigma_{||C} \sim \nu^n$ можна виділити дві лінійні ділянки з показниками n_1 і n_2 для діапазонів частот $10^{-1} - 5 \cdot 10^1$ і $5 \cdot 10^1 - 10^5$ Гц відповідно. Одержані значення n для першої групи зразків рівні $n_1 = 0,02$, $n_2 = 0,64$, а для другої $n_1 = 0,01$, $n_2 = 0,65$. В області $10^{-1} - 10^2$ Гц АС-провідність досліджуваних кристалів обумовлена наявністю вільних носіїв заряду. Значення показника $n_2 \approx 0,6$ в частотній залежності електропровідності H_xGaSe є однією з ознак стрибкового механізму переносу носіїв заряду [8] по станах, локалізованих поблизу рівня Фермі. Стрибковий механізм провідності на змінному та постійному струмі в GaSe досліджений в роботах [8, 9]. Використовуючи теоретичні основи стрибкової провідності [10], розраховані параметри енергетичного спектру електронів кристалів H_xGaSe (табл. 2), де N_F – густина локалізованих станів поблизу рівня Фермі; τ – середній час стрибка; R – середня довжина

Таблиця 2

Параметри енергетичного спектру електронів монокристалів H_xGaSe

	f , Гц	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	N_F , eB ⁻¹ см ⁻¹	R , Å	τ , мкс	ΔE , меВ
H_xGaSe (1)	2512	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{20}$	148	398	0,90
H_xGaSe (2)	5012	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{20}$	144	200	0,70

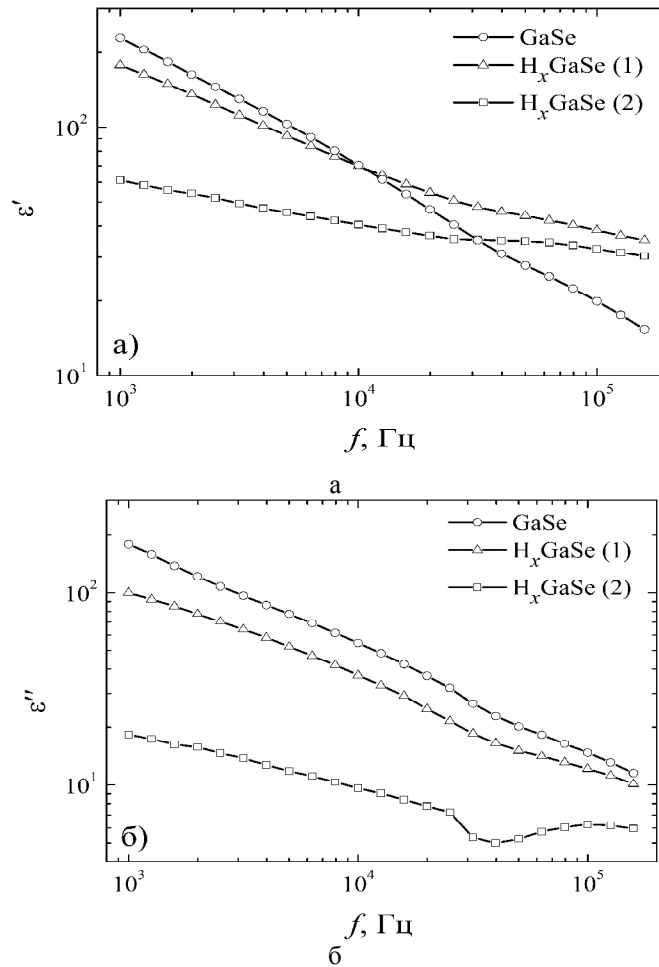


Рис. 3. Частотні залежності ефективних значень компонент діелектричної проникності ϵ' (а) і ϵ'' (б) монокристалів GaSe і H_xGaSe .

стрибка; ΔE – розкид енергії локальних станів; a_0 – радіус локалізації; ν – фононна частота ($a_0 = 14 \text{ \AA}$; $\nu = 4,038 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$). Отримані значення параметрів енергетичного спектра узгоджуються з даними роботи [8]. Високі значення N_F в H_xGaSe пов'язані з наявністю точкових дефектів, утворених внаслідок впровадження водню в кристалічну решітку моноселеніда галію.

У роботах [8, 11] проведені низькочастотні дослідження діелектричних властивостей кристалів GaSe. Зокрема, в роботі [8] показано, що в даній області спектру має місце релаксаційна дисперсія компонент діелектричної проникності ϵ' і ϵ'' для GaSe. Згідно роботі [11], діелектричний спектр низькоомних кристалів GaSe відповідає не дебаєвській моделі, а “універсальному” степеневому закону Йончера $\epsilon'' \sim f^{(n-1)}$ ($0 < n < 1$), що обумовлено колективною взаємодією локалізованих носіїв електричного заряду.

На рис. 3 представлені частотні залежності компонент ϵ' і ϵ'' діелектричної проникності кристалів GaSe, H_xGaSe , з яких видно суттєве зменшення вимірних величин із зростанням частоти. На частотній залежності тангенса діелектричних втрат в області $\sim 10^4 \text{ Гц}$ встановлено наявність

розмитого максимуму для зразків GaSe і H_xGaSe (1). Частотна залежність ϵ' і ϵ'' для GaSe апроксимується однією лінійною ділянкою, що підтверджує наявність одного механізму поляризації в кристалі. Для зразків H_xGaSe (1) і H_xGaSe (2) частотна залежність ϵ' і ϵ'' не апроксимується прямою лінією, що може бути наслідком накладання різних поляризаційних процесів внаслідок впровадження водню.

Висновки

Впровадження водню з газової фази в GaSe приводить до локальних деформацій кристалічної решітки, що підтверджено збільшенням періодів a і c , а також до утворення прошарків 4H-модифікації.

АС-провідність кристалів H_xGaSe в області 10^3 – 10^5 Гц відповідає степеневому закону $\sigma_{||C} \sim f^{0,65}$, що характерно для стрибкового механізму переносу заряду по локалізованим станам поблизу рівня Фермі.

Частотні залежності компонент ϵ' і ϵ'' діелектричної проникності підтверджують наявність різних поляризаційних процесів у кристалах H_xGaSe .

- [1] Г. Алефельд, И. Фелькль, Водород в металлах (Мир, Москва, 1981).
- [2] Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский, Успехи химии 70(2), 149 (2001).
- [3] D. O'Hara, Inorganic intercalation compounds (In: Inorganic Compounds. Wiley, London, 1996).
- [4] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, С.В. Гаврылюк, В.В. Нетяга, Неорг. мат. 41(8), 907 (2005).
- [5] Л.М. Куликов, А.А. Семенов-Кобзарь, Н.Б. Кёниг и др., Доповіді НАН України, Серія Матеріалознавство 1, 102 (2006).
- [6] В.М. Каминський, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга та ін., Фізика і хімія твердого тіла 11(2), 367 (2010).
- [7] J.S. Terhell, Progress in Crystal Growth and Characterization 7(1–4), 55 (1983)
- [8] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Журнал радиоэлектроники 8, 1 (2011).
- [9] С.Н. Мустафаева, Неорг. мат. 30(5), 619 (1994).
- [10] Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
- [11] Й. Стахіра, О. Флюнт, Я Фіяла 2(1), 136 (1998).

V.M. Kaminskii¹, T.I. Bratanich², Z.D. Kovalyuk¹, V.B. Boledzyuk¹,
V.I. Ivanov¹, V.V. Netyaga¹

Low-Impedance Investigations of Hydrogenated GaSe Layered Crystals

¹I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, Iryna Vilde str., 5, 58001 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: chimsp@ukrpost.ua

²I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine Krzhizhanovsky str., 3, 03680, Kyiv, Ukraine,

The structure, electrical and dielectric properties of hydrogenated gallium selenide crystals were investigated. It was shown that AC-conduction mechanism along the crystallographic axis C in the 10^3 – 10^5 Hz have hopping character. The parameters of the band theory of hopping conduction were calculated. The frequency dependence of ϵ' and ϵ'' components of permittivity in H_xGaSe were obtained.

Keywords: gallium selenide, hopping conduction, permittivity.

П.М. Милян¹, Г.В. Кун², Ж.І. Милян¹, Д.І. Молнар³

Одержання та ідентифікація сполуки Pb_3TeO_6

¹НДІ фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46, тел.: (03122) 3-41-57, e-mail: pet-milyan@yandex.ua;

²ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46,

³Мукачівський державний університет, 89600, Мукачево, вул. Ужгородська, 26

В даній роботі проведений фізико-хімічний аналіз процесу взаємодії оксидів $PbO:TeO_2=3:1$. Твердофазним синтезом одержано тернарну сполуку Pb_3TeO_6 . Методами РФА та хімічним аналізом проведена її ідентифікація.

Ключові слова: оксиди, тернарна сполука, аналіз.

Стаття поступила до редакції 25.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Науковою основою одержання складних оксидних матеріалів є результати, які отримані при вивченні характеру фізико-хімічної взаємодії у складних системах. Важливо відзначити, що результати досліджень різних авторів в окремих випадках досить суперечливі. Це пов'язано із залежністю властивостей оксидних керамічних матеріалів від умов їх одержання (вихідні речовини, методи синтезу), їх дисперсного стану та впливу середовища.

Сполуки, що утворюються в системі $Pb-Te-O$, давно викликають інтерес з наукової та практичної точки зору. Наявність у складі телуритів і телуратів плюмбуму високополяризованих іонів Pb^{2+} , Te^{4+} і Te^{6+} дає можливість виявити серед них нові сегнетоелектричні матеріали. Тому розробка методів синтезу керамічних матеріалів, дослідження їх фізико-хімічних та фізичних властивостей є актуальною.

Система $Pb-Te-O$ досліджувалась багатьма авторами [1-13]. В основному, це стосується вивчення фізико-хімічної взаємодії на розрізах $PbO-TeO_2$ [3, 8-13], $PbTeO_4-PbO$ [2, 6, 8], $PbTeO_3-PbO$, $PbTe-PbTeO_3$ [2].

Аналіз літературних даних показує, що в цих системах утворюється цілий ряд проміжкових фаз, деякі з них є перспективними сегнето- і п'єзоелектричними матеріалами [4-8, 10].

На основі результатів дослідження [11, 12] та науковців [13] в інтервалі концентрацій 50-100 мол. % PbO розміщення ліній солідуса-ліквідуса була відкоректована діаграма стану системи $PbO-TeO_2$ (рис.1.).

Окрім цього, автори [3] вказують на відсутність сполуки з молярним співвідношенням $PbO:TeO_2=1:1$, а в [5] - встановлено існування двох модифікацій $PbTeO_3$ (моноклінної α і тетрагональної β), приведені умови їх одержання та деякі кристалохімічні характеристики.

Одержані невеликі монокристали сполук в системі $Pb-Te-O$ ($\alpha-PbTeO_3$, $\beta-PbTeO_3$, Pb_3TeO_6 , $Pb_2Te_3O_8$ та ін.), досліджені їх рентгенографічні, діелектричні, калориметричні і електрофізичні властивості [8].

Встановлено, що сполуки $\beta-PbTeO_3$, Pb_3TeO_6 є сегнетоелектриками з $T_c=530$ К і 490 К, а Pb_3TeO_5 – піроелектриком до ~ 800 К [8].

В той же час, в літературі майже відсутні відомості (результати суперечливі) про одержання керамічних матеріалів складних оксидів на основі Pb і Te .

Метою даної роботи є одержання сполуки Pb_3TeO_6 твердофазним синтезом та її ідентифікація методами рентгенівського фазового (РФА) та хімічного аналізів.

І. Експериментальна частина

Вихідні бінарні оксиди PbO та TeO_2 (марка х.ч.) завантажували в алундовий тигель та нагрівали. Синтез проводили в атмосфері кисню повітря.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в $Cu K_{\alpha}$ -випроміненні з використанням нікелевого фільтру методом порошку [14]. Реєструючим пристроєм був лічильник СРР-4. В якості вимірювально-реєструючої частини використовували

Результати хімічного аналізу сполуки Pb₃TeO₆

Вихідний стехіометричний склад	Pb, ваг. %		Te, ваг. %		O, ваг. %		Знайдена формула
	теор.	експ.	теор.	експ.	теор.	експ.	
Pb ₃ TeO ₆	73,54	73,47	15,10	15,03	11,36	11,50	Pb _{2,98} Te _{0,99} O _{6,04}

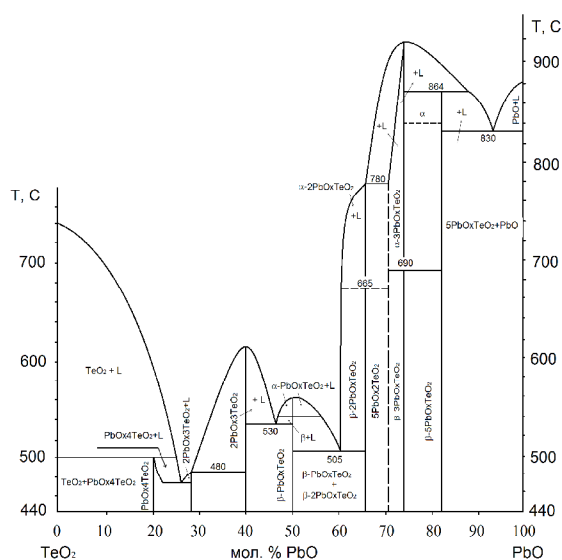


Рис. 1. Фазова діаграма системи PbO-TeO₂.

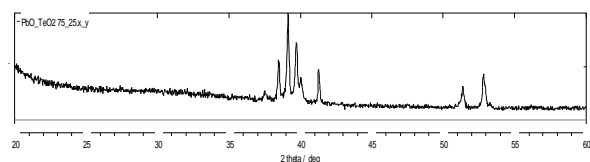


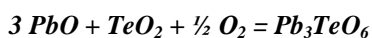
Рис. 2. Дифрактограма сплаву складу 75 мол. % PbO – 25 мол. % TeO₂.

напівпровідникові електронно-обчислювальні пристрої ПР-ММ та самописець КСП-4.

Для встановлення точного складу досліджуваних речовин був проведений кількісний хімічний аналіз на такі елементи як Плюмбум, Телур та Оксиген [15-17].

II. Результати та їх обговорення

Синтез проводили методом твердофазної реакції. Хімізм процесу можна представити рівнянням реакції



В якості вихідних речовин використовували PbO і TeO₂ марки (х.ч). Наважка становила 5 г.

Суміш нагрівали безпосередньо на повітрі і витримували протягом 12 годин при максимальній температурі, після чого вели повільне охолодження в режимі виключеної печі. Температура синтезу

склала 1000 К.

Продукт синтезу представляв собою порошок білого кольору з жовто-помаранчевим відтінком, стійкий на повітрі.

Дослідження тернарної сполуки Pb₃TeO₆ було проведено методами рентгенівського фазового (РФА) та хімічного аналізів.

Результати рентгенофазового аналізу для сплаву складу 75 мол. % PbO – 25 мол. % TeO₂ представлені на рис.2.

Як видно із рис.2 для цього сплаву (PbO:TeO₂=3:1) характерні серії рентгенівських рефлексів, які відповідають проміжковій фазі Pb₃TeO₆.

Для встановлення точного складу досліджуваних речовин кількісний хімічний аналіз на такі елементи як Оксиген та Телур проводили титриметричними методами. Що стосується Плюмбуму, то його визначення проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Похибка результатів титриметричних методів складає 0,1-0,3 %, атомно-абсорбційного – до 3 %.

В процесі хімічного аналізу сплавів в цій системі отримали результати, які представлені в табл.

Як видно із цієї табл., спостерігаються невеликі відхилення від стехіометрії одержаної сполуки. Ці незначні розбіжності можна пояснити сублимацією частини PbO при синтезі, а також взаємодією вихідних речовин з контейнером.

Ідентифікована сполука при кімнатній температурі практично не гідролізується водою, не розчиняється в ацетатній і нітратній кислотах, а також в органічних розчинниках: етиловому спирті, бензені, толуені, тетрахлориді вуглецю.

Милян П.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач науково-дослідною лабораторією НДІ фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ “Ужгородський національний університет”;

Кун Г.В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії хімічного факультету ДВНЗ “Ужгородський національний університет”;

Милян Ж.І. – молодший науковий співробітник НДІ фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ “Ужгородський національний університет”;

Молнар Д.І. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри готельно-ресторанної справи Мукачівського державного університету.

- [1] Р.Н. Князева, Т.А. Ларионова, И.А. Шевченко, ЖНХ. 22(8), 2061 (1977).
- [2] O.I. Tananayeva, Z.K. Latypova, A.V. Novoselova, Inorganic materials. 13(2), 324 (1977).
- [3] I.M. Young, Mater. Science. 14(7), 1579 (1979).
- [4] Л.И. Коссе, Е.Д. Политова, В.В. Чечкин и др., Изв. АН СССР. Неорган. матер. 18(11), 1879 (1982).
- [5] Л.И. Коссе, Е.Д. Политова, А.А. Буш и др., Кристаллография. 28(3), 510 (1983).
- [6] Л.И. Коссе, Е.Д. Политова, А.А. Буш и др., Кристаллография. 28(3), 514 (1983).
- [7] Л.И. Коссе, Е.Д. Политова, А.А. Буш и др., ЖНХ. 28(7), 1689 (1983).
- [8] Л.И. Коссе, Е.Д. Политова, А.В. Астафьев и др., Физика твердого тела. 25(7), 2029 (1983).
- [9] Ph. Sciau, J. Lapasset, J. Moret, Acta Cryst. C42, 1688 (1986).
- [10] M. Vithal, P. Nachimuthu, T. Banu, R. Jagannathan, Appl. Phys. 81(12), 7922 (1997).
- [11] D.S. Robertson, N. Shaw, I.M. Young, Phys. D: Appl. Phys. 9(8) 1257 (1976).
- [12] I.M. Young, Mater. Sci. 14(7) 1579 (1979).
- [13] D. Stavrakieva, Y. Ivanova, J. Rygov, Mater. Science. 23(5), 1871 (1988).
- [14] Л.М. Ковба. Рентгенография в неорганической химии (Изд-во МГУ, Москва, 1991).
- [15] Н.Г. Полянский. Свинец (Наука, Москва, 1986).
- [16] Р. Бок. Методы разложения в аналитической химии (Химия, Москва, 1984).
- [17] А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементов (Химия, Москва, 1978).

P.M. Milyan¹, G.V. Kun², Zh.I. Milyan¹, J.I. Molnar³

Synthesis and Identification of Pb₃TeO₆ Compound

¹Research 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.ua;
²Uzhgorod National University, Department of Chemistry, Narodna, 3, 88000, Uzhgorod, Ukraine;
³Mukachevo State University, Uzhgorodska, 26, 89600, Mukachevo, Ukraine

In present work, the physico-chemical analysis of the interaction process for PbO:TeO₂=3:1 has been carried out. The ternary compound Pb₃TeO₆ was obtained by solid-phase reaction; this compound was identified by X-ray diffraction and chemical analysis.

Keywords: oxides, ternary compound, analysis.

М.А. Рувінський, О.Б. Костюк, Б.С. Дзундза

Класичні розмірні ефекти в плівках n-PbTe

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

За кінетичним рівнянням Больцмана розв'язана крайова задача для розрахунку електропровідності та коефіцієнта Зеебека для плівки з прямокутним перерізом. Розглянуто дзеркально-дифузний механізм відбивання носіїв струму від поверхонь плівки. Розрахунки проведено для різних товщин невідродженого напівпровідника n-PbTe.

Проведено порівняння теоретичних розрахунків з отриманими експериментальними даними для парофазних конденсатів на основі PbTe

Ключові слова: класичні розмірні ефекти, тонкі плівки, плюмбум телурид, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 15.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Плюмбум телурид добре відомий термоелектричний матеріал для напівпровідникової техніки. Інтерес до його дослідження не зменшується впродовж багатьох років завдяки унікальності фізико-хімічних властивостей. Оскільки він є вузькозонним напівпровідником A4B6, тому він підходить для застосування для інфрачервоних лазерів, оптичних детекторів, а також як термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) [1-3]. У тонких плівках, завдяки переходу від 3D до 2D матеріалу, виникають нові розмірні ефекти, які виявляються також у профілях термоелектричних параметрів.

Сьогодні задачі з обчислення провідності тонких плівок є особливо актуальними в зв'язку з бурхливим розвитком мікро- і наноелектроніки. Також потреби сучасного суспільства у нових джерелах енергії супроводжують бурхливий розвиток термоелектричного матеріалознавства.

У даній роботі в квазікласичному наближенні розглянуто вплив механізму поверхневого відбивання електронів на електричну провідність плівки прямокутного перерізу. А також досліджено товщинні залежності коефіцієнта Зеебека плівок на основі PbTe на слюдяних підкладках.

Для більшості напівпровідників при кімнатній температурі довжини вільного пробігу l складають від 10 нм до 1000 нм, при цьому характерна довжина хвилі де Бройля λ при цій температурі порядку 10 нм.

В розглянутому далі випадку реалізуються умови, коли необхідно враховувати класичні розмірні ефекти, при $\lambda \ll D \ll l$ (D – товщина плівки). А квантовими розмірними ефектами в цьому випадку можна нехтувати.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу n-PbTe у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Температура випарника складала $T_v=870$ К, а температура підкладок $T_p=470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (8-36) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІИ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Залежності інтегральних величин електропровідності G і коефіцієнта Зеебека S_x від

товщини для плівок n-PbTe представлені на рис. 2,3,5.

Теоретичний розрахунок для опису характеру залежності $G(d)$ і $S(d)$ проводився з використанням засобів математичного пакета Maple 18.

II. Теоретична модель

Розглядається тонка плівка з прямокутним перерізом. Будемо вважати, що довжина плівки набагато більша за її товщину ($L \gg 2d$). Схематичне зображення моделі плівки наведено на рис. 1. Вважається, що розсіювання носіїв струму відбувається тільки від верхньої та нижньої меж плівки. Розрахунки будемо проводити для невідродженого напівпровідника зі стандартною сферично-симетричною енергетичною зоною. До кінців плівки прикладене електричне поле, напрям якого співпадає з віссю плівки. Виберемо систему координат так, як показано на рисунку 1.

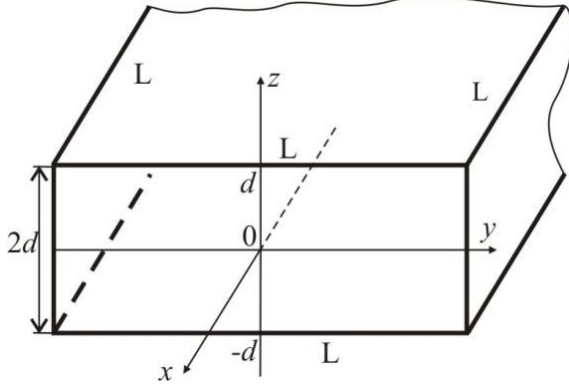


Рис. 1. Схематичне зображення моделі тонкої плівки для дифузно-дзеркального механізму відбивання носіїв заряду від поверхонь плівки.

Коли товщина плівки $D=2d$ порівняна з довжиною вільного пробігу носіїв струму, або менше за неї $D \leq l$, виникає суттєва нелокальність в зв'язку між \mathbf{E} та \mathbf{j} . Для опису цієї нелокальності необхідно знати нерівноважну функцію розподілу носіїв струму[4]:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_0(e) + f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), \quad (1)$$

де f_1 – відхилення функції розподілу f від рівноважної функції розподілу Фермі f_0 [5]

$$f_0(e) = \left(\exp\left[(e - m) / k_B T \right] + 1 \right)^{-1}, \quad (2)$$

де μ – хімічний потенціал, T – температура плівки, k_B – стала Больцмана.

Кінетичне рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації для стаціонарного стану $f_1(\bar{r}, \bar{p})$ [6]:

$$\mathbf{r} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} - e(\mathbf{u} \mathbf{E}) \frac{\partial f_0}{\partial e} = -\frac{f_1}{t}, \quad (3)$$

тут $e > 0$ – абсолютна величина заряду електрона, $t = \frac{1}{n}$ – час релаксації.

Однозначний розв'язок задачі можливий лише за умови правильного вибору крайових умов для нерівноважної функції розподілу для прямокутного

перерізу плівки. В якості таких крайових умов візьмемо умову дзеркально-дифузного відбивання носіїв заряду від поверхні [6,7]:

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = a f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{p}') \text{ при } \begin{cases} |z| = d, \\ zp_z < 0. \end{cases} \quad (4)$$

де \mathbf{r} – радіус-вектор електрона, \mathbf{p} – імпульс електрона, p_z – складова швидкості електрона вздовж вісі симетрії плівки, $p'_z = \left[1 - (2z^2 / d^2) \right] p_z$ – проекція вектора імпульсу. При дзеркальному відбиванні від верхньої і нижньої поверхні плівки при $z = \pm d$, $p'_z = -p_z$. a – коефіцієнт дзеркального відбивання (імовірність дзеркального відбивання), $0 \leq a \leq 1$. При $a=0$ маємо дифузне відбивання, а при $a=1$ – чисто дзеркальне відбивання, $0 < a < 1$ – змішане дзеркально-дифузне відбивання. Випадок масивної плівки реалізується при $d \rightarrow \infty$, а також при $a \rightarrow 1$.

Завдяки крайовій умові (4) можна побачити поведінку функції $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ на границі дзеркального відбивання. В точці відбивання в момент часу t_n маємо стрибок функції розподілу:

$$f_1(t_n + 0) = a f_1(t_n - 0). \quad (5)$$

Знак +/- означає границю функції $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ в точці відбивання t_n справа або зліва по часу про літання електрона.

Розв'язуючи кінетичне рівняння Больцмана методом характеристик [8] остаточно маємо вирази для функцій розподілу.

$$f_{1k} = A \left[1 - \frac{(1-a) \exp(-nt_k)}{1-a \exp(-nt_0)} \right], \quad k=1,2. \quad (6)$$

Коефіцієнт A визначається з виразу:

$$A = \frac{e(\mathbf{v} \mathbf{E})}{n} \frac{\partial f_0}{\partial e}, \quad n = \frac{1}{t}, \quad (7)$$

Параметр t_k у виразі (6) має зміст часу руху електрона вздовж траєкторії від границі, на якій відбувається відбивання до точки \mathbf{r} зі швидкістю u_z . $t_k \geq 0$, $t_0 > 0$, де t_0 – час руху електрона від точки $-d$ до d зі швидкістю u_z

$$t_0 = 2d / |u_z| \quad (8)$$

Час t_k для даної задачі буде визначатися наступними виразами:

$$\begin{cases} t_1 = \frac{z-d}{u_z} n p u \quad 0 \leq z \leq d, p_z < 0, \\ t_2 = \frac{z+d}{u_z} n p u - d \leq z \leq 0, p_z > 0. \end{cases} \quad (9)$$

$u_z = p_z / m_z$, де m_z – ефективна маса електрона в напрямку осі z .

При чисто дифузному розсіянні $a=0$. Тоді маємо наступні вирази для функцій розподілу

$$f_{1k} = A(1 - \exp(-nt_k)). \quad (10)$$

$a=1$ відповідає масивному зразку (як і при $d \rightarrow \infty$)

1. Електропровідність

Зовнішнє електричне поле, діючи на носії

струму, спричиняє появу всередині плівки струму, густиною \mathbf{j}

$$\mathbf{j} = \frac{2e}{(2p\mathbf{h})^3} \int \mathbf{v}f(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{p}, \quad d\mathbf{p} \equiv dp_x dp_y dp_z. \quad (11)$$

Електричне поле прикладається вздовж осі x , тобто $E_x=E, E_y=E_z=0$. Тоді

$$j_x = \frac{2e}{(2p\mathbf{h})^3} \int u_x f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{p} = sE, \quad (12)$$

де σ – провідність плівки.

Розглянемо дифузне відбивання $\alpha=0$. Тоді густина струму вздовж осі x

$$j_x = -\frac{2e^2 E}{m_z^2 (2p\mathbf{h})^3} \sum_{k=1}^2 \int p_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial e} (1 - e^{-v_k}) g(t_k) d\mathbf{p}. \quad (13)$$

Тут $g(t_k) = \begin{cases} 1, & t_k \geq 0, \\ 0, & t_k < 0. \end{cases}$ – функція Хевісайда, а похідна

від функції розподілу f_0

$$\frac{\partial f_0}{\partial e} = -\frac{e^{-m}}{e^{k_B T}} \cdot \frac{1}{\left(e^{\frac{e-m}{k_B T}} + 1 \right)^2} \cdot \frac{1}{k_B T},$$

Для розрахунку інтегралу (13) зручно перейти до циліндричної системи координат

$$e = \frac{1}{2m_z} \left(p_z^2 + \frac{m_z}{m_\perp} p_\perp^2 \right), \quad p_\perp^2 = p_x^2 + p_y^2, \quad p_x = p_\perp \cos j$$

$$d\mathbf{p} = p_\perp dp_\perp dj dp_z$$

Внаслідок крайових умов виявляється нелокальність провідності $\sigma = \sigma(z)$. Введемо поняття інтегральної провідності.

$$G = \int_{-d}^d s(z) dz. \quad (14)$$

Тоді повний струм

$$I = GU, \quad (15)$$

де $U = EL$ – напруга на кінцях плівки, L – довжина плівки.

Якщо визначити розмірність інтегральної провідності, то $[G] = \frac{1}{\text{Ом}} = \frac{A}{B}$.

Від інтегрування по dp_\perp переходимо до інтегрування по de_\perp , яке можна визначити точно.

Остаточний результат після інтегрувань по de_\perp , $d\varphi$, dz і попереднього підсумовування по $k=1,2$ маємо:

$$G = -\frac{e^2 (k_B T)^2}{p^2 \mathbf{h}^3 n^2} \int_{-m^*}^{\infty} dh \left[1 - \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h+m^*}} \right) \right] \ln(1 + e^{-h}), \quad (16)$$

де $m^* = \frac{m}{k_B T}$ – безрозмірний хімічний потенціал,

$q = \frac{d}{l}$ – безрозмірна напівтовщина плівки, l –

середня довжина вільного пробігу електрона,

$$l = \sqrt{\frac{k_B T}{m_z}} t \quad (17)$$

Вважаємо, що час релаксації t не залежить від

енергії (для достатньо тонких плівок це відповідає механізму розсіяння на акустичних фононах). t можна оцінити за експериментальним значенням рухливості μ_d носіїв струму [9],

$$t = \frac{m_d m_z}{e}, \quad (18)$$

Якщо ж електричне поле прикладається вздовж осі z , тобто $E_z = E = \text{const}$, $E_x = E_y = 0$ [10], то густина струму вздовж осі z при дифузному відбиванні визначається за допомогою виразу

$$j_z = -\frac{2e^2 E_z}{m_z^2 (2p\mathbf{h})^3} \sum_{k=1}^2 \int p_z^2 \frac{\partial f_0}{\partial e} (1 - e^{-v_k}) g(t_k) d\mathbf{p}. \quad (19)$$

В даній моделі ширина плівки набагато більша від її товщини і відбиванням від бічних стінок плівки можна нехтувати.

Відповідна інтегральна провідність

$$G_z = \int_{-d}^d s_{zz} dz. \quad (20)$$

Після інтегрування отримаємо

$$G_z = -\frac{2e^2}{p^2 \mathbf{h}^3 n^2} \frac{m_\perp}{m_z} (k_B T)^2 \times \int_{-m^*}^{\infty} \frac{(h+m^*)}{(e^h+1)} \left[1 - \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h+m^*}} \right) \right] dh \quad (21)$$

Сила струму, яка виникає в плівці при напрямку зовнішнього поля вздовж осі z

$$I_{zz} = G_{zz} U, \quad \text{де } U = 2Ed.$$

2. Термоерс

Термоелектричний коефіцієнт

$$b = -\frac{2et}{(2p\mathbf{h})^3 T} \sum_{k=1}^2 \int u_x^2 (e-m) \left(\frac{\partial f_0}{\partial e} \right) (1 - e^{-v_k}) g(t_k) d\mathbf{p}. \quad (22)$$

Часи t_k будуть визначатися за формулами (9).

Внаслідок крайових умов виявляється нелокальність $\beta = \beta(z)$. Тому вводимо інтегральний термоелектричний коефіцієнт

$$B = \int_{-d}^d b(z) dz. \quad (23)$$

Термоелектричний струм визначається через інтегральний коефіцієнт B :

$$I_{th} = B \Delta T = B \frac{\partial T}{\partial x} L,$$

де $\Delta T = \frac{\partial T}{\partial x} L$. Тоді

$$B = \frac{ek_B}{p^2 \mathbf{h}^3 n^2} (k_B T)^2 \int_{-m^*}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h+m^*}} \right) \right] \times \left[\frac{h}{e^h+1} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(1+n)^2} e^{-(n+1)h} \right] dh \quad (24)$$

Термоерс плівки дорівнює відношенню B до G

$$S_x = -\frac{B}{G}. \quad (25)$$

Отже

$$S_x = -\frac{k_B}{e} \frac{\int_{-m^*}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h+m^*}}\right) \right] \left[\frac{h}{e^h+1} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(1+n)^2} e^{-(n+1)h} \right] dh}{\int_{-m^*}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h+m^*}}\right) \right] \ln(1+e^{-h}) dh}$$

Для випадку змішаного дзеркально-дифузного відбивання в отриманих формулах для G , B і S_x потрібно зробити заміну

$$\exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h+m^*}}\right) \rightarrow \left(\frac{1-a}{1-ae^{-\frac{2q}{\sqrt{h+m^*}}}} \right) \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h+m^*}}\right) \quad (26)$$

III. Результати та обговорення

На рис. 2 представлено теоретичну криву для інтегральної провідності плівок різної товщини та експериментальні дані. Видно, що зі збільшенням товщини плівок D провідність суттєво зростає з виходом на насичення при $D \approx 600$ нм. У даному випадку суттєвий вплив мають розмірні ефекти, які зі зростанням товщини стають незначними.

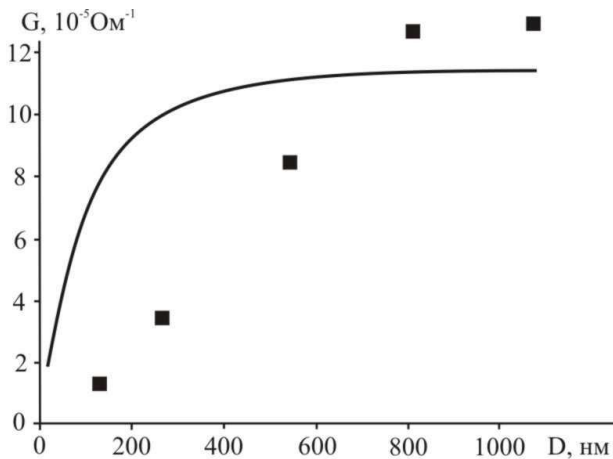


Рис. 2. Залежність інтегральної провідності G від товщини плівок n -PbTe на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі квазікласичного наближення при $\alpha=0$.

В якості вхідних параметрів використовувалися значення ефективних мас носіїв заряду в n -PbTe і рухливість електронів масивного кристала. Для розрахунку використовувалися параметри, наведені в таблиці. Визначене значення безрозмірної енергії Фермі для даних кривих (рис. 2–6) становило $\mu^* = -3,8$. Тобто електронний газ у плівках таких товщин буде невиродженим. Це підтверджує попереднє твердження, що носії струму у плівках будуть підпорядковані статистиці Максвелла-Больцмана.

Теоретично розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати. Неспівпадіння може бути пов'язано з тим, що в даній моделі не враховувалося розсіяння на міжзеренних межах а також акцепторна дія кисню, який суттєво впливає на електричні параметри плівок [11]. Крім

того, не врахована різниця між двома поверхнями плівка-підкладка і плівка-повітря.

Середня довжина вільного пробігу l носіїв струму, розрахована згідно формули (17), для тонких плівок на основі n -PbTe складає ~ 72 нм.

Інтегральна провідність також була розрахована для різних значень коефіцієнта дзеркального відбивання α (рис. 3). Видно що найліпше експеримент описує крива з $\alpha=0$. Тобто для цих плівок реалізується механізм повністю дифузного розсіяння завдяки тому, що поверхня плівки є недосконалою та може мати на поверхні нанорозмірні кристаліти [12].

З аналізу кривих на рис. 3,4 видно, що всі криві збігаються, так як має місце макроскопічна асимптотика. Тобто товсті плівки набувають властивостей масивного зразка.

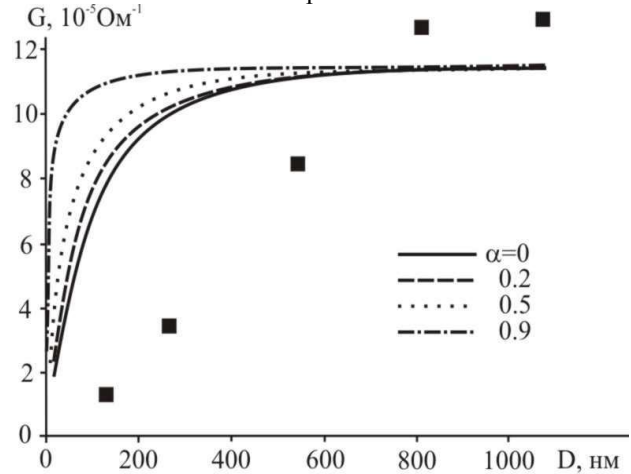


Рис. 3. Залежність інтегральної провідності G від товщини плівок n -PbTe на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт для різних значень α . Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі квазікласичного наближення.

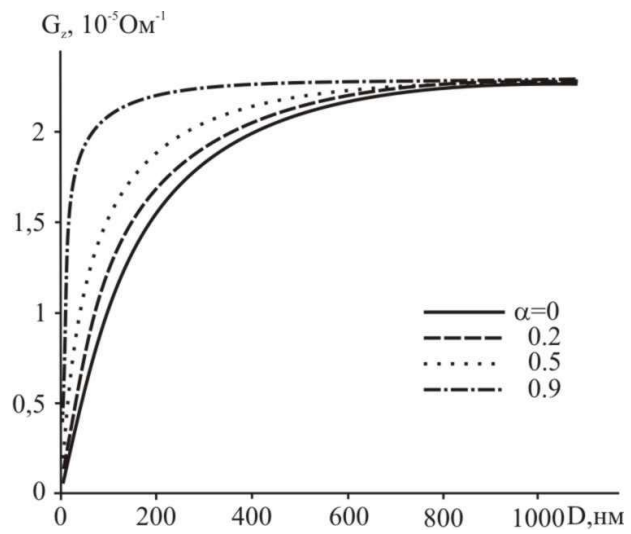


Рис. 4. Розрахунок залежностей інтегральної провідності G_z від товщини плівок n -PbTe згідно моделі квазікласичного наближення для різних значень коефіцієнта дзеркальності α .

Теоретичний розрахунок залежностей інтегральної провідності G_z вздовж осі z від товщини плівок n-PbTe згідно моделі квазікласичного наближення для різних значень коефіцієнта дзеркальності α наведений на рисунку 4. З рисунка видно, що криві для G_z поводять себе аналогічно кривим для G . Для провідності вздовж осі z також присутній розмірний ефект взаємозалежності від товщини плівки. Видно також, що інтегральна провідність G_z на порядок менша, ніж провідність G .

Коефіцієнт Зеебека S_x не значно залежить від товщини плівок і знаходиться в межах (-400) – (-480) мкВ/К (рис. 5). В області малих товщин спостерігається зменшення коефіцієнта Зеебека, що спричинене акцепторним впливом кисню. Це підтверджується тим, що найтонша плівка з експериментальних даних має р-тип провідності. Теоретична крива задовільно описує експеримент в області більших товщин і приведена для значення $\alpha=0$.

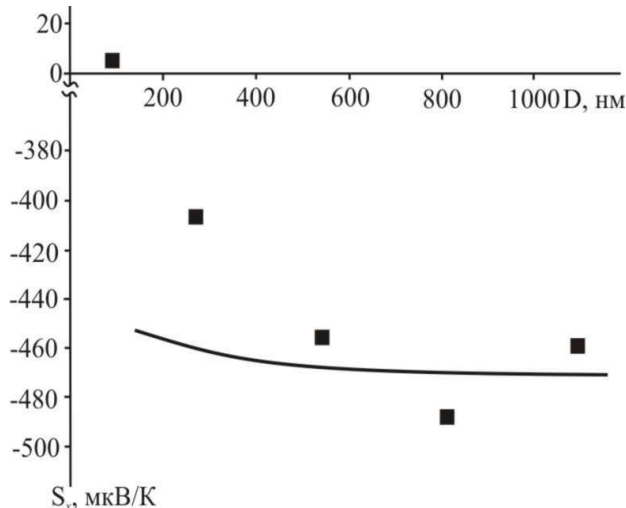


Рис. 5. Залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини плівок n-PbTe на свіжих сколах (1000) слюдамусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі квазікласичного наближення при $\alpha=0$.

Таблиця

Параметри, які використовувались при розрахунку термоелектричних параметрів для плівок n-PbTe [13,14]

μ , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{с}$	T , К	m_x , кг	m_z , кг
2700	300	$0,024m_0$	$0,24m_0$

m_0 – дійсна маса електрона.

На рис. 6 приведені розрахункові залежності коефіцієнта Зеебека S від товщини плівок n-PbTe згідно запропонованої моделі для різних значень коефіцієнта дзеркальності α . Для товстих плівок всі криві збігаються, так як має місце макроскопічна асимптотика.

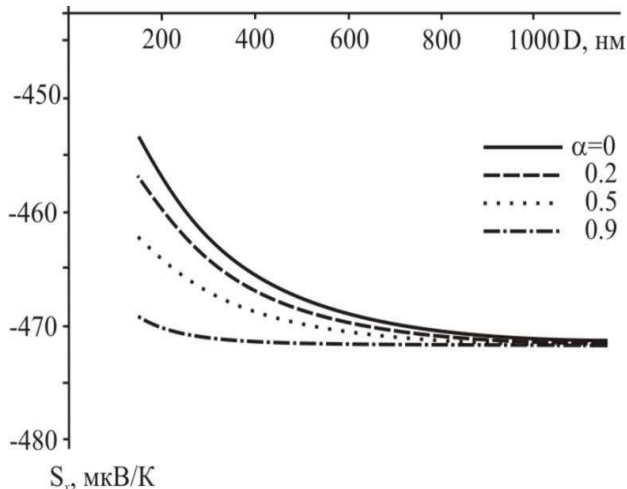


Рис. 6. Розрахунок залежності коефіцієнта Зеебека S від товщини плівок n-PbTe згідно моделі квазікласичного наближення для різних значень коефіцієнта дзеркальності α .

Висновки

1. Наведено теоретичні основи для розгляду класичних розмірних ефектів в напівпровідникових плівках. Використовуючи кінетичне рівняння Больцмана визначено інтегральну провідність та коефіцієнт Зеебека для плівки з прямокутним перерізом в залежності від її товщини.

2. Розглянуто дзеркально-дифузний механізм відбивання носіїв струму від поверхонь плівки. Розрахунки проведено для невиродженого напівпровідника n-PbTe.

3. Проведено порівняння теоретичних розрахунків з експериментом для парофазних конденсатів на основі PbTe. Показано, що теоретичні результати якісно описують експериментальні дані.

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

Костюк О.Б. – аспірант;

Дзундза Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Шперун В.М., Фреїк Д.М., Запухляк Р.І.. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.I. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, P. Gagna. Adv. Mater. 19, 1043 (2007).
- [3] А.Н. Ковалев, В.В. Остробородова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин. Физика и техника полупроводников 11, 2039, (1989).
- [4] А.И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников (Наука, Москва, 1978).

- [5] О.М. Єрмолаєв, Г.І. Рашба, Вступ до статистичної фізики і термодинаміки (ХНУ, Харків, 2004)
- [6] Дж. Займан, Електрони и фононы (ИЛ, Москва, 1962).
- [7] Э.В. Завитаев, А.А. Юшканов, ЖТФ, 77(6),139 (2007).
- [8] Р. Курант, Уравнения с частными производными (Мир, Москва, 1962).
- [9] Е.В. Кучис, Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования (Радио и связь, Москва, 1990)
- [10] N. Trivedi, N.W. Ashcroft, Phys. Rev. B, 38(17), 38 (1988).
- [11] Б. С. Дзундза, Я. С. Яворський, Г. Д. Матеїк, Ю. В. Лисюк, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (1), 85 (2011).
- [12] Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, П.М. Литвин, І.С. Біліна, І.М. Ліщинський, В.Б. Марусяк, Фізика і хімія твердого тіла, 14 (2), 436 (2013).
- [13] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS (Наука, Москва, 1968).
- [14] M. Moldovanova, R. Assenov, L. Parthier, Phys. stat. sol. (a) 108, 699 (1988).

М.А. Ruvinskii, О.В. Kostyuk, В.С. Dzundza

Classical Size Effects in Films of n-PbTe

*Vasyl Stefanyk Prekarpathian University,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua*

Based on kinetic Boltzmann equation the boundary problem of calculating the conductivity and Seebeck coefficient for a film with a rectangular cross section is solved. Mirror- diffuse mechanism of reflection of the charge carriers from the surfaces of the film is considered. Calculations were performed for different thicknesses nondegenerate semiconductor n-PbTe.

A comparison of theoretical calculations with obtained experimental data for vapor-phase condensates based on PbTe is made.

Keywords: classical size effects, thin film, lead telluride, thermoelectric properties.

А.І. Євтушенко¹, О.І. Биков¹, Л.О. Клочков¹, О.С. Литвин², В.М. Ткач³,
О.М. Куцай³, С.П. Старик³, В.А. Батурич⁴, О.Ю. Карпенко⁴, М.Г. Душейко⁵,
Г.В. Лашкаръов¹

Вплив тиску кисню на властивості тонких плівок ZnO:Al, вирощених методом пошарового росту при магнетронному розпиленні

¹Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського, 3,
03680, Київ, Україна, e-mail: a.ievtyushenko@yahoo.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкаръова НАН України, пр. Науки, 45, 03028, Київ, Україна

³Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, Київ, Україна

⁴Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58,40030, Суми, Україна

⁵Національний технічний університет України «КПІ», пр. Перемоги, 37, Київ, 03056 Україна

Вивчено впливу тиску кисню в камері осадження на структуру, морфологію, оптичні та електричні властивості легованих алюмінієм плівок ZnO, осаджених методом пошарового росту в магнетронному розпиленні на скляних підкладках. Проаналізовано вплив застосування традиційного одноетапного підходу та запропонованого нами методу пошарового росту в магнетронному розпиленні на властивості плівок ZnO, легованих алюмінієм. Встановлено, що зі зменшенням тиску кисню в камері осадження покращується структура, збільшується пропускання в видимій області спектру випромінювання та зменшується питомий опір плівок ZnO:Al. Показано, що застосування методу пошарового росту в магнетронному розпиленні дозволяє виростити прозорі провідні плівки ZnO:Al з вищими робочими параметрами, порівняно з плівками, сконденсованими традиційним підходом в магнетронному розпиленні. Методом пошарового росту вирощено плівки ZnO:Al з електричним опором $6,1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см та пропусканням у видимій області спектру випромінювання на рівні 95 %, що є перспективним для використання їх в приладах фотовольтаїки.

Ключові слова: ZnO плівки, легування алюмінієм, магнетронне осадження, оптичне пропускання, електричний опір

Стаття постуила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

В контексті бурхливого входження в побут людей приладів напівпровідникової електроніки та оптоелектроніки актуальною задачею сучасного матеріалознавства є оптимізація технологій синтезу нових матеріалів для вдосконалення значень параметрів вже існуючих приладів чи пристроїв та для заміни матеріалів, для яких вкрай критичним є розповсюдженість в природі вихідних компонентів для їх синтезу [1].

Для виробництва таких приладів чи пристроїв електроніки як рідкокристалічні екрани, світлодіоди, тонкошарові фотоперетворювачі та фотоприймачі в якості прозорих провідних плівок (ППП) широко застосовується ІТО - твердий розчин оксиду індію

(In_2O_3) та оксиду олова (SnO_2) [2-4]. Однак низька розповсюдженість в природі індію є суттєвою перепоною для подальшого використання ППП на основі ІТО [5, 6]. Альтернативою до використання останнього є застосування ППП оксиду цинку, легованих домішками Al, Ga, In, B, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Ag та F [7]. Серед наведених домішок найбільш економічно привабливим є використання алюмінієм для легування оксиду цинку завдяки широкому розповсюдженню у природі [8].

Серед таких технологій осадження плівок ZnO як піроліз [9], магнетронне розпилення [10], молекулярно-променева епітаксія [11], імпульсне лазерне осадження [12], хімічне осадження з парової фази [13] варто виділити метод магнетронного розпилення (MP), який вирізняється наступними перевагами: (i) можливістю осадження плівок на

холодну підкладку, (ii) високою адгезією плівки до підкладки, (iii) однорідністю плівок по товщині при їх вирощуванні на великогабаритних підкладках [14]. Раніше досліджувався вплив на властивості легованих алюмінієм плівок ZnO: (i) технологічних параметрів магнетронного осадження (температура підкладки [15], тиски кисню [16] та аргону [17], потужність магнетрону [18], (ii) технологічних прийомів осадження (подвійне легування [19], вибір катодної системи [20], створення багат шарових плівок [21, 22], підготовки поверхні [23] тощо) та (iii) термічного відпалу щойно вирощених плівок [24, 25]. Для покращення властивостей плівок ZnO, осаджених на різні типи підкладок, нами був запропонований в високочастотному (ВЧ) МР метод пошарового (постадійного) росту [26, 27].

Метою даної роботи є дослідження впливу тиску кисню в камері осадження при застосуванні методу пошарового росту на структуру, морфологію, оптичні та електричні властивості плівок ZnO:Al та проведення порівняльного аналізу між параметрами останніх та властивостями плівок ZnO:Al, осаджених традиційним (Тр) безперервним методом в ВЧ МР.

I. Експеримент

1.1. Виготовлення зразків

Леговані алюмінієм плівки ZnO були вирощені на скляних підкладках методом ВЧ МР. В якості мішені було використано композиційну цинкову мішень (чистотою 99,99 %) з вставками з алюмінію (чистотою 99,99 %). Площа останніх становила 1,4 % від робочої площі мішені. Пошаровий ріст плівок ZnO:Al запропонованим нами методом [26, 27] проводили в 3 етапи, кожний з яких складався зі стадії осадження плівки протягом 2 хвилин та зі стадії технологічної зупинки росту протягом 2 хвилин. Для виявлення впливу методу пошарового росту на властивості легованих алюмінієм плівок ZnO були напилені плівки легованого оксиду традиційним одноетапним безперервним методом в ВЧ МР протягом 6 хвилин. Виростили серію легованих плівок ZnO:Al змінюючи тиск кисню в камері осадження з 0,03 Па до 0,3 Па. Підтримували постійними для всіх експериментів такі наступні технологічні параметри осадження як температуру підкладки (400 °C), потужність ВЧ розряду (200 Вт), тиск робочого газу аргону (1 Па) та відстань мішень-підкладка (7 см). Таким чином, виростили плівки ZnO:Al в залежності від зміни тиску кисню, використовуючи традиційний безперервний спосіб вирощування в МР та метод пошарового росту.

1.2. Методи досліджень

Кристалічна структура легованих алюмінієм плівок ZnO досліджувалась методом рентгенівської дифрактометрії за допомогою комп'ютеризованого дифрактометра ДРОН-4 (Cu-K α випромінювання з довжиною хвилі 0,1542 нм). Спектри оптичного пропускання знімалися на комп'ютеризованому спектрофотометрі Specord M 400 (Германія) в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 200 - 900$ нм.

Морфологію поверхні плівок досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) Nanoscope III (Digital Co. Instruments, USA) в режимі сканування поверхні *Tapping Mode* ("періодичного контакту"). Стандартне програмне забезпечення було використане для розрахунку розмірів зерен (D) та поверхневої шорсткості (R_q) при обробці сканів АСМ з розмірами 1 мкм на 1 мкм. Зазначимо, що під розміром зерна (D) мається на увазі середній діаметр зерна на перетині із базовою лінією поверхні, а під шорсткістю розуміється середньоквадратична шорсткість плівки (R_q), що визначалася як відхилення висоти точок поверхні плівки від базової лінії поверхні [28]. Для розрахунку питомого опору плівок використали чотириох-зондовий метод дослідження питомого опору на приладі ІУС-3. Вміст алюмінію в плівках ZnO:Al був встановлений на мікроскопі ZEISS EVO 50 XVP SEM методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії з застосування пристрою INCA 450 (OXFORD Instruments).

II. Результати та обговорення

На рис. 1 представлено нормалізовані рентгенограми легованих алюмінієм плівок ZnO, осаджених на скляні підкладки методом пошарового росту (МПР) в залежності від тиску кисню в робочій камері. На рис. 1 для порівняння наведена рентгенограма плівки ZnO:Al, вирощеної на скляній підкладці традиційним (Тр) безперервним методом ВЧ МР при тиску кисню 0,03 Па. Всі леговані алюмінієм плівки ZnO є полікристалічними, однофазними і кристалізуються в гексагональній структурі вюрциту з переважною орієнтацією кристалітів в напрямку вісі c (орієнтації першого (002) і другого порядку відбиття (004)), перпендикулярної до площини підкладки [29].

З рис. 1 видно, що відсутність другого порядку відбиття піку (002) та його найбільша напівширина

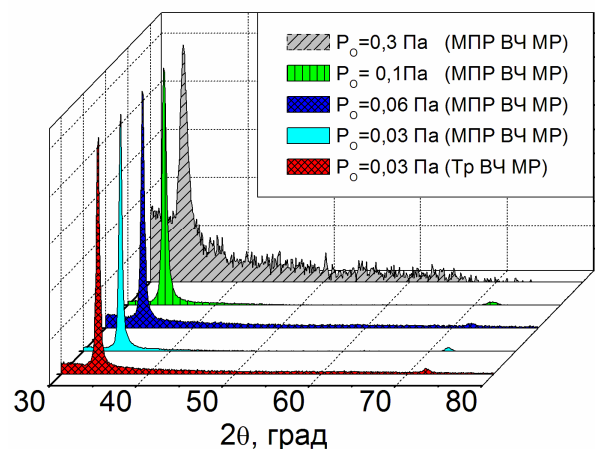


Рис. 1. Нормалізовані рентгенограми легованих алюмінієм плівок ZnO в залежності від тиску кисню в камері осадження, вирощених МПР та традиційним безперервним методом в ВЧ МР (Тр) на скляних підкладках.

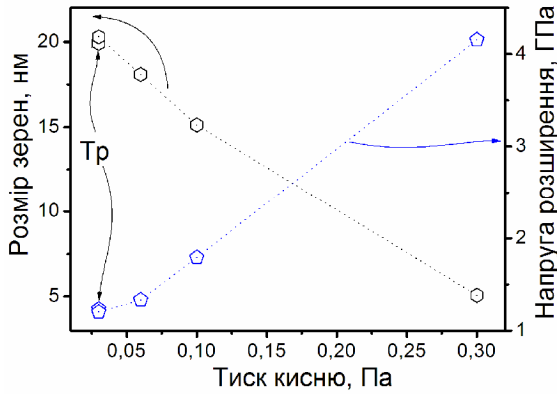


Рис. 2. Залежність розмірів зерен та напруг розширення легованих алюмінієм плівок ZnO, вирощених МПР при ВЧ МР, від тиску кисню в камері осадження. На рисунку: Tr – розраховані значення для плівки ZnO:Al, вирощеної традиційним безперервним методом в ВЧ МР при тиску кисню 0,03 Па.

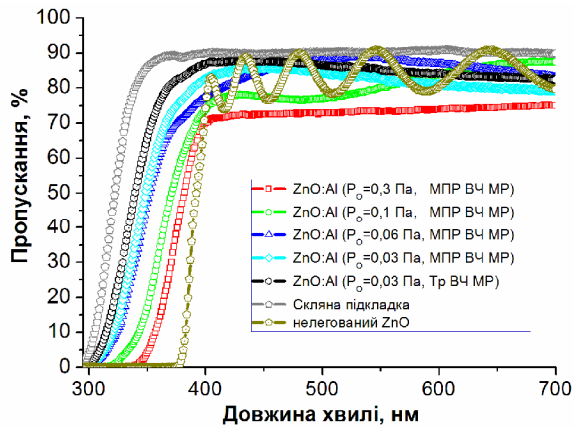


Рис. 3. Оптичне пропускання плівок ZnO:Al, осаджених на скляні підкладки МПР чи традиційним (Tr) підходом в ВЧ МР, в залежності від тиску кисню (в Паскалях) в камері осадження. Для порівняння приведені спектри скляної підкладки та нелегованої плівки ZnO.

серед інших піків (002) дозволяє стверджувати, що вирощена при тиску кисню 0,3 Па плівка ZnO:Al має найгіршу кристалічну структуру. Для більш детального аналізу структури плівок було проведено Гаус-апроксимацію рентгенограм за допомогою математичного пакету обробки та графічного відображення даних Origin 7.0, з якої знайдено точне положення та значення напівширин на половині висоти піків (002). Для розрахунку лінійних розмірів зерен була використана формула Дебая-Шерера [26]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{b \cdot \cos q}, \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, β – розширення дифракційного піку в радіанах, θ – кут відбивання рентгенівських променів (кут Брегга).

Значення міжплощинних напруг в легованих плівках σ були визначені за формулою [30]:

$$s = -233 \cdot 10^9 \frac{c - c_0}{c_0} \quad (2)$$

c – період ґратки плівки ZnO, c_0 ($c_0 = 0,5206$ нм) – період ґратки ненапруженого порошку ZnO [29].

Результати розрахунків розмірів зерен та напруг плівок ZnO:Al, вирощених в залежності від тиску кисню в камері осадження, представлені на рис.2.

Зі зменшенням тиску кисню в камері осадження від 0,3 Па до 0,03 Па лінійний розмір зерен (блоків) збільшується з 6,5 нм до 20,2 нм, а напруги розширення відповідно зменшуються з 4,15 до 1,2 ГПа (рис. 2). Позитивний вплив зниження тиску кисню в камері осадження на кристалічну структуру плівок ZnO:Al (збільшення розмірів кристалітів, й, відповідно, зменшення концентрації дислокацій та точкових дефектів в плівках) зумовлений зменшенням ймовірності окислення алюмінію в процесі росту плівки й утворення домішки Al_2O_3 . Зменшенням ймовірності окислення алюмінію при зменшенні тиску кисню приводить до більш ефективного заміщення іонів Zn^{2+} на іони Al^{3+} в ґратці оксиду цинку, що також виражається і в зменшенні напруг розширення (рис. 2), на які має вплив підкладка та точкові дефекти та дислокації. Отже, кристалічна структура легованих плівок ZnO:Al зі зменшенням тиску кисню в камері осадження покращується, що зумовлено більш ефективним заміщенням іонів Zn^{2+} на іони Al^{3+} , зменшенням концентрації власних дефектів та зниженням ймовірності утворення домішки Al_2O_3 . Варто також відмітити, що плівка ZnO:Al, осаджена при 0,03 Па традиційним ВЧ МР, має гіршу структуру порівняно з плівкою, вирощеною МПР, оскільки її розмір зерен 17,7 нм є нижчим за 20,2 нм, а напруги деформації - більшими (1,23 ГПа), що підтверджує ефективність використання методу пошарового росту для вирощування більш структурно досконалих легованих плівок оксиду цинку [26, 27].

Вміст алюмінію в плівках ZnO:Al, визначений методом рентгенівської енерго-дисперсійної спектроскопії, становив 2,0 атомних % і не залежав від тиску кисню в камері осадження в межах похибки визначення алюмінію на рівні $\pm 0,2$ атомних %.

На рис. 3 наведено спектри пропускання легованих алюмінієм плівок ZnO в залежності від тиску кисню в камері осадження (P_0) та методів росту: пошарового росту (МПР) чи традиційного (Tr) ВЧ МР. Зі зменшенням тиску кисню в камері осадження край оптичного поглинання зсувається в бік коротших довжин хвиль (рис. 3). Цей зсув краю оптичного поглинання зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса (Б-М) [31], який викликаний збільшенням концентрації вільних носіїв струму та енергії Фермі в результаті легування оксиду донорною домішкою алюмінію плівок ZnO:Al та зміни тиску кисню в камері їх росту. За методикою, наведеною в роботі [32], шляхом апроксимації

спектральних характеристик коефіцієнту пропускання плівок ZnO:Al були розраховані значення їх товщин. Отримані значення товщин плівок легованого оксиду, які становили 150 ± 20 нм, були використані для розрахунку їх питомих опорів.

Для розрахунку значення зсуву Бурштейна-Мосса визначимо оптичну ширину забороненої зони (E_g) за формулою [15]:

$$ahv = A(hv - E_g)^n \quad (3)$$

де α – коефіцієнт поглинання, A – сталі значення, h – стала Планка, ν – частота фотона, n для прямозонного напівпровідника складає 0,5.

Згідно формули 3 шляхом перебудови залежності коефіцієнту пропускання (з рис. 3) в залежність $(ahv)^2$ від енергії фотону ($h\nu$) в околі власного поглинання і подальшої екстраполяції її лінійної ділянки на енергетичну вісь ($h\nu$) оцінимо значення оптичної ширини забороненої зони (E_g). На рис. 4 побудовані результати залежності $(ahv)^2$ від енергії фотону ($h\nu$) в околі власного поглинання плівок ZnO:Al в залежності від тиску кисню та методу осадження в ВЧ МР. Зі зменшенням тиску кисню в камері осадження з 0,3 Па до 0,03 Па оптична ширина забороненої зони плівок ZnO:Al ($E_g^{ZnO:Al}$), осаджених МПР, збільшується з 3,5 еВ до 3,9 еВ, відповідно. Для осадженої традиційним одноетапним методом в ВЧ МР плівки ZnO:Al при тиску кисню 0,03 Па оптична ширина забороненої зони склала 3,94 еВ.

Для нелегованої плівки оксиду цинку, спектр оптичного пропускання якої наведений на рис. 3, розраховане значення оптичної ширини забороненої зони E_g^{ZnO} склало 3,26 еВ, що співпадає зі значенням останнього для нелегованої плівки ZnO в роботі [33]. Тож, знаючи значення E_g^{ZnO} можна оцінити величину зсуву Б-М (ΔE_g^{BM}) для легованих алюмінієм плівок ZnO як:

$$\Delta E_g^{BM} = E_g^{ZnO:Al} - E_g^{ZnO} \quad (4)$$

Проведені розрахунки за формулою (4) дозволили встановити, що зі зменшенням тиску кисню в камері осадження з 0,3 до 0,03 Па значення зсуву Б-М ΔE_g^{BM} поступово збільшується з 0,24 до 0,64 еВ, відповідно. Збільшення значення ΔE_g^{BM} зі зменшенням тиску кисню в камері росту викликане збільшенням концентрації вільних носіїв струму [34] і енергії Фермі в плівках ZnO:Al в результаті більш ефективного входження алюмінію в цинкову підґратку ZnO в процесі росту плівки.

Для проведення порівняльного аналізу оптичних параметрів з параметрами структури побудуємо на рис. 5 залежність зсуву Б-М ΔE_g^{BM} та середнього значення коефіцієнту пропускання плівок ZnO:Al в видимому діапазоні спектра випромінювання 400-

700 нм, який був розрахований шляхом нормування спектрів пропускання зразків з рис. 3 на спектр пропускання скляної підкладки, від тиску кисню в камері осадження.

Зі зменшенням тиску кисню оптичне пропускання плівок ZnO:Al в видимому діапазоні спектра (400-700 нм) збільшується з 82 % до 95 % (рис. 5). Зазначимо, що на оптичне пропускання плівки в видимій області спектра випромінювання впливає її товщина та морфологія, розсіювання на вільних носіях струму та домішках [35]. Оскільки зсув Бурштейна-Мосса плівок ZnO:Al збільшується зі зменшенням тиску кисню (рис. 5), то відповідно збільшується концентрація носіїв струму та розсіювання на них. Тому в нашому випадку однакових товщин плівок ZnO:Al (150 ± 20 нм) та їх шорсткості (рис. 7) збільшення оптичного пропускання зі зменшенням тиску кисню в камері осадження зумовлене більш ефективним входженням алюмінію в підґратку цинку ZnO, а, отже, й

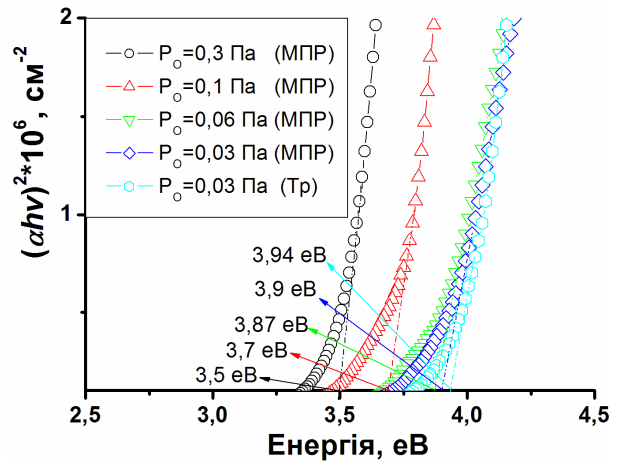


Рис. 4. Залежність $(ahv)^2$ від енергії фотону ($h\nu$) в околі власного поглинання від тиску кисню (в Па) та від методу росту плівки (МПР – метод шарового росту та Тр – традиційний підхід в ВЧ МР).

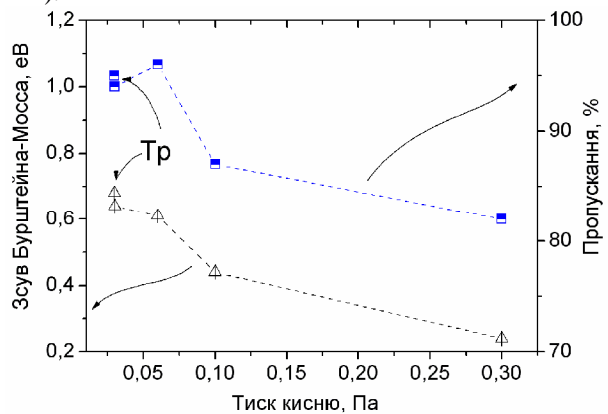


Рис. 5. Залежність зсуву Бурштейна-Мосса ΔE_g^{BM} та пропускання в видимому діапазоні спектра плівок ZnO:Al, осаджених МПР, від тиску кисню в камері осадження. Стрілки вказують на значення параметрів останніх для плівки ZnO:Al вирощеної традиційним (Тр) методом в ВЧ МР.

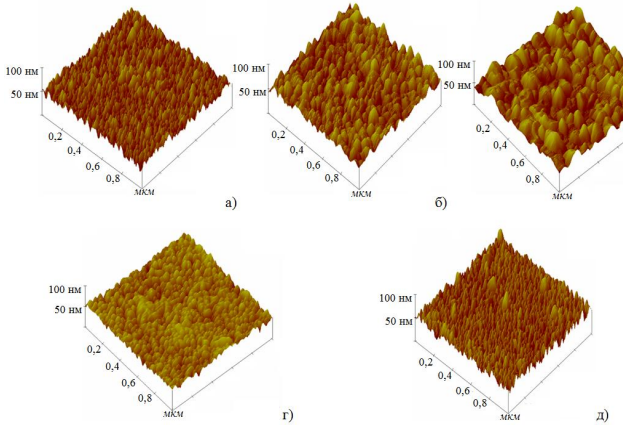


Рис. 6. Зображення морфології поверхні з АСМ для плівок ZnO:Al, осаджених при тиску кисню (метод осадження): а) 0,3 Па (МПР ВЧ МР), б) 0,1 Па (МПР ВЧ МР), в) 0,06 Па (МПР ВЧ МР), г) 0,03 Па (МПР ВЧ МР) та д) 0,03 Па (Тр ВЧ МР) на скляні підкладки.

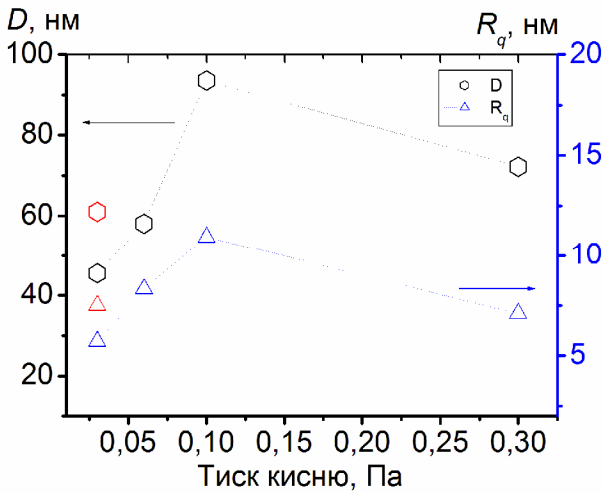


Рис. 7. Залежність розміру зерен (D) та поверхневої шорсткості (R_q) плівок ZnO:Al від тиску кисню в камері осадження. На рисунку: червоні гексагон та трикутник - значення розміру зерен та поверхневої шорсткості плівки ZnO:Al, осадженої при тиску кисню 0,03 Па традиційним одноетапним методом в ВЧ МР.

зменшенням вмісту домішки Al_2O_3 . Ці дані узгоджуються з результатами дослідження впливу тиску кисню на параметри структури плівок ZnO:Al, а саме: зі зменшенням значення напруг та концентрації дефектів, яка обернено пропорційна розміру зерен (рис. 2), тобто з покращенням структури плівок їх оптичне пропускання в видимому діапазоні спектра випромінювання збільшується.

На рис. 6 представлені АСМ зображення морфології поверхонь плівок ZnO:Al в залежності від тиску кисню в камері росту та методу осадження. З рис. 6 видно, що всі плівки ZnO:Al є полікристалічними з розмірами зерен та шорсткістю, що залежать від параметрів осадження.

Результати розрахунків розмірів зерен та поверхневої шорсткості плівок ZnO:Al в залежності

від зміни тиску кисню в камері осадження та методу росту наведені на рис. 7. З рисунку видно, що значення поверхневої шорсткості (R_q) та розмірів зерен (D) залежать від тиску кисню та методу росту (традиційного чи пошарового в ВЧ МР). Зі збільшенням тиску кисню з 0,03 до 0,3 Па розміри зерен та поверхнева шорсткість плівок змінюють з 46 до 94 нм та з 6 до 11 нм, відповідно. Наведена залежність параметрів морфології D та R_q на рис. 7 є пропорційною швидкості росту плівок ZnO:Al (їх товщинам) від тиску кисню та методу осадження. Тож варто відмітити, що спостерігається ефект укрупнення розмірів зерен в плівках зі збільшенням їх товщини. Відомо, що зі збільшенням тиску кисню [36] чи аргону [37] в камері осадження швидкість росту плівок ZnO:Al зменшується. Тож залежність розмірів зерен та поверхневої шорсткості від тиску кисню в камері осадження (рис. 7) знаходить пояснення в зміні співвідношення в камері осадження кисню до аргону. Оптимальним для найбільшої швидкості росту плівок ZnO:Al є співвідношення кисню до аргону в камері осадження як 1 до 10. Плівка ZnO:Al, що вирощена традиційним одноетапним методом при ВЧ МР при тиску кисню в 0,03 Па (див. будь-ласка, рис. 6,д), має менш гладку поверхню ($R_q = 8$ нм) та однорідність розподілу розмірів зерен по поверхні ($D = 61$ нм) порівняно з плівкою ZnO:Al ($D = 46$ нм, $R_q = 6$ нм), яка була вирощена методом пошарового росту (рис. 6.г, 7). Таким чином, застосування методу пошарового росту при осадженні плівок ZnO:Al дозволяє покращити морфологію їх поверхні: зменшити шорсткість поверхні та отримати більш однорідний розподіл зерен.

На рис. 8 представлено залежність питомого опору плівок ZnO:Al від тиску кисню в камері осадження та методу їх росту.

Зі збільшенням тиску кисню з 0,03 Па до 0,1 Па питомий опір легованих плівок ZnO поступово

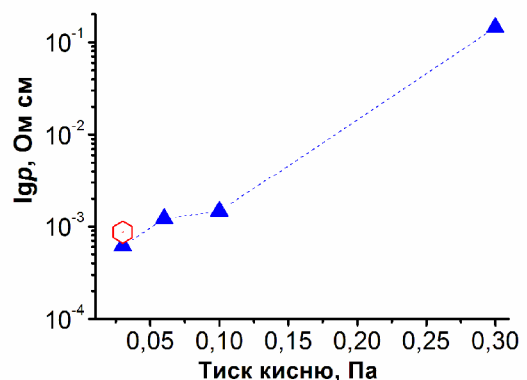


Рис. 8. Залежність питомого опору плівок ZnO:Al, осаджених методом пошарового росту на скляні підкладки, від тиску кисню в камері осадження. На рисунку: червоний гексагон - значення питомого опору плівки ZnO:Al, осадженої при тиску кисню 0,03 Па традиційним одноетапним методом в ВЧ МР.

збільшується з $6,1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см до $1,46 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, відповідно. Далі спостерігається збільшення останнього на два порядки величини з $1,46 \cdot 10^{-3}$ Ом·см до $1,45 \cdot 10^{-1}$ Ом·см відповідно при рості тиску в камері осадження з 0,1 Па до 0,3 Па. Оскільки високолеговані прозорі провідні матеріали поведуть себе як метали, в яких концентрація носіїв не залежить від температури, а енергія легуючих домішок дорівнює нулю, то процеси розсіювання в останніх стають такими як і в металевих плівках [38]. Тож на питомий опір плівок ZnO:Al впливає поверхнєве розсіювання, розсіювання на домішках і дефектах, та розсіювання на границях зерен [39]. Загалом варто відмітити, що, як правило, дуже важко розділи вплив поверхневого розсіювання та розсіювання на границях зерен в тонких полікристалічних плівках [38]. В нашому випадку, коли структурна досконалість плівок ZnO:Al зі зменшенням тиску кисню в камері осадження покращується: збільшується розмір зерен, що відповідає зменшенню питомого опору (збільшенню провідності) за рахунок зниження розсіювання на границях зерен (більші зерна - менше границь зерен), правомірно стверджувати, що при тисках кисню на рівні 0,03 - 0,1 Па визначальним впливом на значення питомого опору плівок ZnO:Al однакової товщини є розсіювання на границях зерен. При збільшенні тиску кисню в камері осадження до 0,3 Па з'являється домішка Al_2O_3 і розсіювання на останній стає домінуючим.

Питомий опір плівки ZnO:Al, осадженої при тиску кисню 0,03 Па традиційним одноетапним підходом в ВЧ МР, склав $8,9 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, що є більшим на 30 % за питомий опір плівки оксиду, вирощеної при тих же умовах запропонованим нами методом пошарового росту в ВЧ МР. Отже, застосування методу пошарового росту в ВЧ МР дозволяє виростити більш структурно досконалі тонкі плівки ZnO:Al зі значно меншим питомим опором, порівняно з плівками, вирощеними традиційним одноетапним підходом в ВЧ МР, що робить застосування запропонованого нами методу перспективним для практичного використання при створенні приладів оптоелектроніки та фотovoltaїки на основі оксиду цинку.

Висновки

Методом рентгенівської дифрактометрії, аналізу спектрів пропускання та електричних вимірювань встановлено, що при вирощуванні тонких легованих алюмінієм плівок ZnO зі зменшенням тиску кисню в

камері осадження знижується ймовірність утворення домішки оксиду алюмінію та збільшується ефективність заміщенням іонів Zn^{2+} на іони Al^{3+} в цинковій підґратці ZnO. Показано, що застосування запропонованого нами методу пошарового росту в магнетронному розпиленні дозволило виростити прозорі провідні плівки ZnO:Al вищої структурної досконалості, збільшити їх провідність, зменшити шорсткість поверхні та отримати більш однорідний розподіл зерен порівняно з плівками ZnO:Al, осадженими традиційним методом в магнетронному розпиленні. Виявлено, що при тисках кисню в робочій камері на рівні 0,03-0,1 Па питомий опір плівок ZnO:Al зумовлений розсіюванням на границях зерен, а при збільшенні тиску кисню до 0,3 Па домінуючим стає розсіювання на домішці Al_2O_3 . Вирощені нами прозорі провідні плівки ZnO:Al з отриманими електричним опором $6,1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см та пропусканням у видимій області на рівні 95 % є перспективним для практичного використання в приладах фотovoltaїки та оптоелектроніки.

Євтушенко А.І. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України;

Биков О.І. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник ППМ ім. І.М. Францевича НАНУ,

Клочков Л.О. – науковий співробітник ППМ ім. І.М. Францевича НАНУ;

Литвин О.С. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ;

Ткач В.М. – д.ф.-м.н., завідувач лабораторії наноструктурних і кристалофізичних досліджень, Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України

Куцай О.М. – к.т.н., старший науковий співробітник ІНМ ім. В.М. Бакуля НАНУ;

Старик С.П. – к.т.н., старший науковий співробітник ІНМ ім. В.М. Бакуля НАНУ;

Батурич В.А. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник, завідувач лабораторії Інституту прикладної фізики НАН України;

Карпенко А.Ю. – науковий співробітник Інституту прикладної фізики НАН України;

Душейко М.Г. – науковий співробітник Національного технічного університету України «КПІ»;

Лашкарьов Г.В. – професор, д.ф.-м.н., керівник відділу фізики та технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів, ППМ ім. І.М. Францевича НАНУ.

- [1] G.V. Lashkarev, I.I. Shteplyuk, A.I. Ievtushenko, O.Y. Khyzhun, et.al, Low temperature physics 41(2), 129 (2015).
- [2] A. Chen, K. Zhu, H. Zhong, Q. Shao, G. Ge, Solar Energy Materials & Solar Cells 120, 157 (2014).
- [3] Ch.-W. Lin, H.-I. Chen, T.-Y. Chen, Ch.-Ch. Huang, C.-S. Hsu, R.-Ch. Liu, W.-Ch. Liu, Sensors and Actuators B 160, 1481 (2011).
- [4] M.H. Ahn, E.S. Cho, S. J. Kwon, Vacuum 101, 221 (2014).

- [5] K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto, S. Shirakata, K. Matsubara, H. Tampo, K. Sakurai, S. Ishizuka, S. Niki, *Thin Solid Films* 480–481, 199 (2005).
- [6] T. Minami, *Thin Solid Films* 516, 5822 (2008).
- [7] В.Д. Храновський, Л.І. Копилова, В.Й. Лазоренко, Г.В. Лашкар'юв, В. Карпина, *Фізика і хімія твердого тіла* 6(3), 406 (2005).
- [8] F. Maldonado, A. Stashans, *J. Physics and Chemistry of Solids* 71(5), 784 (2010).
- [9] E. Arca, K. Fleischer, I. Shvets, *Thin Solid Films* 555, 9 (2014).
- [10] O. Kluth, G. Schöpe, B. Rech, R. Menner, M. Oertel, K. Orgassa, H. W. Schock, *Thin Solid Films* 502(1–2), 311 (2006).
- [11] F.J. Liu, Z.F. Hu, J. Sun, Z.J. Li, H.Q. Huang, J.W. Zhao, X.Q. Zhang, Y.S. Wang, *Solid-State Electronics*, 68, 90 (2012).
- [12] S.J. Henley, M.N.R. Ashfold, D. Cherns, *Surface and Coatings Technology* 177–178, 271 (2004).
- [13] J. Garnier, A. Bouteville, J. Hamilton, M. E. Pemble, I.M. Povey, *Thin Solid Films* 518(4), 1129 (2009).
- [14] K. Ellmer, *J. Phys. D Appl. Phys.* 33(17), 359 (2000).
- [15] H.X. Chen, J.J. Ding, X.G. Zhao, S.Y. Ma, *Physica B* 405, 1339 (2010).
- [16] E.-J. Yun, J. W. Jung, B. Ch. Lee, *J. Alloys and Compounds* 496, 543 (2010).
- [17] Y. Igasaki, H. Kanma, *Applied Surface Science* 169–170, 508 (2001).
- [18] S. Rahmane, M.A. Djouadi, M.S. Aida, N. Barreau, B. Abdallah, N. Hadj Zoubir, *Thin Solid Films* 519, 5 (2010).
- [19] S.D. Kirby, R.B. van Dover, *Thin Solid Films* 517(6), 1958 (2009).
- [20] H. Zhua, E. Bunte, J. Hüpkes, S.M. Huang, *Thin Solid Films* 519, 2366 (2011).
- [21] H.K. Park, J.W. Kang, S.I. Na, D.Y. Kim, H.K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 1994 (2009).
- [22] J. Nomoto, J. Oda, T. Miyata, T. Minami, *Thin Solid Films* 519, 1587 (2010).
- [23] Y. Imanishi, M. Taguchi, K. Onisawa, *Thin Solid Films* 518, 2945 (2010).
- [24] G. Fanga, D. Lia, B.-L. Yao, *Vacuum* 68, 363 (2003).
- [25] H.J. Cho, S. U. Lee, B. Hong, Y. D. Shin, J. Y. Ju, H. D. Kim, M. Park, W.S. Choi, *Thin Solid Films* 518, 2941 (2010).
- [26] A. Ievtushenko, V. Karpyna, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Baturin, A. Karpenko, M. Lunika, A. Dan'ko, *Acta Physica Polonica A*, 114(5), 1131 (2008).
- [27] A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Khranovskyy, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, M.M. Lunika, K.A. Avramenko, V.V. Strelchuk, O.M. Kutsay, *Thin Solid Films* 518(16), 4529 (2010).
- [28] V. Khranovskyy, A. Ulyashin, G. Lashkarev, B.G. Svensson, R. Yakimova, *Thin Solid Films* 516(7), 1396 (2008).
- [29] Powder Diffraction File, Card 36-1451, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD, Newtown Square (PA) 2001.
- [30] R. Hong, J. Huang, H. He, Zh. Fan, J. Shao, *Applied Surface Science* 242(3–4), 346 (2005).
- [31] M. Suche, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, *Thin Solid Films* 515, 6562 (2007).
- [32] S.P. Staryk, O.G. Gontar, O.M. Kutsai, *Journal of Superhard materials* 5, 50 (2009).
- [33] Husam S. Al-Salmana, M.J. Abdullah, *Materials Science and Engineering B* 178, 1048 (2013).
- [34] A. Abdolazadeh Ziabari, S.M. Rozati, *Physica B* 407, 4512 (2012).
- [35] M.V. Dranchuk, A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, O.S. Lytvyn, V.R. Romanyuk, V.M. Tkach, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, V.M. Kuznetsov, V.I. Popovych, M.G. Dusheyko, G.V. Lashkarev, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* 12 (1), 5 (2015).
- [36] D. Horwat, A. Billard, *Thin Solid Films* 515, 5444 (2007).
- [37] Y. Igasaki, H. Kanma, *Applied Surface Science* 169, 508 (2001).
- [38] K. Ellmer, R. Mientus, *Thin Solid Films* 516, 5829 (2008).
- [39] S. Riedel, J. Rober, T. Gebner, *Microelectronic Engineering* 33, 165 (1997).

A.I. Ievtushenko¹, O.I. Bykov¹, L.O. Klochkov¹, O.S. Lytvyn², V.M. Tkach³, O.M. Kutsay³, S.P. Starik², V.A. Baturin⁴, A.Y. Karpenko⁴, M. G. Dusheyko⁵, G.V. Lashkarev¹

The Influence of Oxygen Pressure on ZnO:Al Thin Films Properties Grown by Layer by Layer Growth Method at Magnetron Sputtering

¹*I.M. Frantsevich Institute for Problems of Material Science, NASU, 3 Krzhizhanovskogo str., 03680, Kiev, Ukraine, Phone: +38 044 424 15 24, Fax: +38 044 424 21 31, e-mail: a.ievushenko@yahoo.com*

²*V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physic, NASU, 45 Nauky pr., 03028, Kyiv, Ukraine*

³*V. Bakul Institute for Superhard Materials, NASU, 2 Avtozavodskaya str., 04074, Kyiv, Ukraine*

⁴*Institute of Applied Physics, NASU, 58 Petropavlovskaya str., Sumy, 40030, Ukraine*

⁵*National Technical University of Ukraine "KPI", 37 pr. Peremohy, Kyiv, 03056, Ukraine*

The influence of oxygen pressure in the deposition chamber on the structure, morphology, optical and electrical properties of aluminum doped ZnO films deposited by a layer by layer growth method in magnetron sputtering on glass substrates was studied. The effect of the application of the traditional one-step approach and our proposed layer by layer growth method in magnetron sputtering on the properties of doped by aluminum ZnO films was analyzed. It is found that with decreasing oxygen pressure in the deposition chamber improves the structure, increases transmittance in the visible spectrum of radiation and decreases resistivity of ZnO:Al films. It is shown that the application of layer by layer growth method in magnetron sputtering allows to grow the transparent conductive ZnO:Al films with higher performance parameters, compared with the films which condensed by traditional approach in magnetron sputtering. The layer by layer growth method allows to grown ZnO:Al films with electrical resistance at $6.1 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm and transmission in the visible light of 95%, which is promising for their application in photovoltaic devices.

Keywords: ZnO film, aluminum doping, magnetron deposition, optical transmittance, electrical resistance.

O.O. Gavryliuk, O.Yu. Semchuk, B.V. Lytovchenko

Theoretical and Experimental Investigations of Laser Annealing Non-Stoichiometric SiO_x Films

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, NASU, General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv, Ukraine,
e-mail: gavrylyuk.oleksandr@gmail.com*

In this work, spreading of temperature profiles and influence of a temperature on forming silicon nanoparticles in non-stoichiometric SiO_x films after laser annealing is investigated. Using parabolic thermal conductivity equation, mathematical simulation of temperature profiles is realized in a non-stoichiometric SiO_x film after laser annealing. It is shown that temperature 1800 K on a SiO_x surface is sufficient for separating the film material on silicon dioxide and its nanoparticles. IR-investigations confirm this separating.

Keywords: silicon oxide, nanocrystal, laser annealing, thermal conductivity equation.

Стаття поступила до редакції 09.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Introduction

Last years, a need is aroused appreciably for elaborating physical foundations for creation of composite materials on silicon base [1, 2]. In particular, investigation begins of structures with nanoparticles of silicon brought up inside SiO₂ with attributes that make it possible to use them for creating new generation of opto-, micro-, and nano-electronic equipment facilities (light-emitting diodes, lasers, solar cells, memory elements, and so on).

As a result of a thermal annealing, non-stoichiometric SiO_x film becomes reconstructed into nano-composite film SiO₂(Si) containing Si nanoparticles. It means that a high-temperature annealing is necessary to form silicon nanoparticles inside SiO_x [3-5]. Treatment of SiO_x using thermal annealing appears to be not a local process; it can produce destruction of electronic schemes' components disposed on the same wafer. Some time ago, for creation of Si nanoparticles in the volume of the SiO_x film, laser annealing localized in the space began to use [6, 7]. Realization of this method is connected with difficulties of taking into account non-homogeneities of the temperature distribution in SiO_x film and with estimation of dimensions and density of nanoparticles created on different depths of the specimen. So, all-round investigation is stimulated of non-stoichiometric SiO_x films and processes taking place in them through interaction with a laser beam.

I. Theory

As a specimen studied, SiO_x film with the thickness 138 nm and the stoichiometry index 0.8 is used.

The distribution of temperature field on a solid body surface after the heating with a laser pulse can be described with a differential parabolic equation (Fourier equation) [8]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{\rho c_p} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right), \quad (1)$$

where $\chi = \frac{k}{\rho c_p}$ is the temperature conductivity, T is the

sample temperature, Q is the quantity of heat received by the specimen volume per square unit of the surface, r is the substance density, k is the coefficient of thermal conductivity, c_p is the heat capacity at constant pressure. For the problem analyzed, the equation may be expressed in form [9-11]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla [k(T) \nabla T] = \alpha I_0(t) (1 - R) \exp(-\alpha y), \quad (2)$$

where $a = \frac{2wn}{c} = \frac{4pn_1}{l} = \frac{1}{d}$, $I_0(t)$ is the intensity distribution of a laser beam, T is the absolute temperature of the specimen, $r(T)$ is the density, $c_p(T)$ is the heat

capacity at constant pressure, R is the surface reflectance, a is the absorption factor for surface under laser irradiation, λ is the wave-length of laser radiation, n_l is the extinction coefficient, c is the light velocity, w is the cyclic frequency, d is the depth of penetration of laser radiation into the substance.

To find the temperature distribution in a solid body at any time, it is necessary to know the distribution at initial moment of time (starting condition), the body geometry, and the law of interaction between the environment and the body surface (boundary conditions).

Boundary conditions on the upper and lower facet-edges are expressed by the third-kind condition characterizing convective heat transfer between the body surface and environment at a constant heat flow. Taking Stephan-Boltzmann law into consideration, the condition can be used for analysis of heating or cooling bodies. According to Stephan-Boltzmann law, a heat flow between two media is:

$$-n \cdot q = h \begin{pmatrix} T - T_{amb} \\ amb \end{pmatrix} + s_{SB} \begin{pmatrix} T^4 - T_{amb}^4 \\ SB \\ amb \end{pmatrix}, \quad (3)$$

where s is the coefficient of the surface emission, $s_{SB} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$ is the Stephan-Boltzmann constant, n is the normal vector, h is the heat transfer coefficient, T_{amb} is the environment temperature. To express the energy flow explicitly, it is necessary to assign the pulse character of the laser radiation in Gauss form (inner heat flow in Gauss form [W/m²]):

$$I_0(t) = \frac{I_0}{t} \cdot e^{-\frac{4(t-t_0)^2}{t^2}}, \quad (4)$$

where I_0 is the initial intensity of a single laser pulse, t is the laser pulse duration.

On the specimen's vertical surfaces symmetric conditions of thermal insulation are set

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0, \quad (5)$$

The initial conditions are taken in form

$$T_0 = T_{amb}, \quad (6)$$

The system of equations (2-6) describes a process of a single pulse laser annealing of SiO_x film.

Non-stationary heat transfer equation for the problem investigated is solved numerically using finite element method.

When modelling multi-pulse annealing regime, the equation of heat transfer is solved first of all for a one-pulse regime using equations (2-6). After that, the results obtained are taken as initial equations, and equations (2-6) are solved again, this time with new initial conditions.

II. Experiment

Laser irradiation is used in this work to trace the

process of a phase transformation and changes in the film properties.

On the first stage, the SiO_x ($x < 2$) film enriched by silicon is deposited on the wafer. Later, in time of a high-temperature annealing on the second stage, the SiO_x film is transformed into a nano-composite film SiO₂ (Si) that contains nano-crystals Si inside the dielectric film SiO₂.

The SiO_x films are deposited on n-type silicon wafer ($\rho = 4.5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ (100)) using an ion-plasma sputtering (IPS) method. The silicon target is sputtered by argon ions in the Ar + O₂ environment. The gas ratio during film deposition is Ar/O₂ = 5.25. Other deposition parameters are: pressure during deposition process $P = 8 \times 10^{-4}$ torr, substrate temperature $T = 150$ °C, heating cathode current $I_C = 145$ A, the anode voltage $V_A = 50$ V, the anode current $I_A = 10 - 11$ A, the voltage on the target $V_T = 1.1 - 1.3$ kV, deposition current $I_S = 0.65$ mA. The thickness of the deposited SiO_x films is ≈ 140 nm, and the stoichiometry indexes of the investigated initial SiO_x films are $x = 0.80$.

The laser irradiation is carried out at a room temperature and atmospheric pressure. The samples with the Si/SiO_x structures are irradiated on the SiO_x side using the fundamental ($\lambda = 1064$ nm, $t = 15$ ns) and the second harmonic ($\lambda = 532$ nm, $t = 10$ ns) frequencies of the YAG:Nd³⁺ laser in Q-modulation mode with the intensity in the range from 10 MW/cm² to 52 MW/cm². The SiO_x surface is irradiated by a single-mode focused laser beam with a computer-controlled scanning, with repetition frequency 25 Hz, and the adjustable degree of overlap of the laser spot, which is 0.3. The level of the laser beam intensity is governed by defocusing and/or by the neutral gray optical filters. The pulse laser energy and the duration are measured using conventional pulse energy meter and coaxial photo-element FC-19 with oscilloscope of C8-12, accordingly [11, 12].

IR- spectra of the films are measured in the diapason 800 - 1400 cm⁻¹ using a Perkin – Elmer Fourier-spectrometer Spectrum BX. Separation of a silicon phase is accompanied by renewal of a surrounded oxide matrix stoichiometry that can be successfully tracked using methods IR – spectrometry for fixing vibration frequency changes of atomic connections Si–O.

Minimum intensity of the IR spectrum position for SiO moves steadily from 980 cm⁻¹ to high-frequency region when the content of oxygen in the oxide composition rises. This wave range appears to be typical for Si–O valence bonds. Taking into consideration that in this region of IR – spectra only vibrations of silicon-oxygen phases are revealed, and presence of Si–Si connections is not registered, the method given can be used for determination of an oxide matrix composition in resulting as well as in annealed specimens containing a silicon phase.

III. Results and discussion

The temperature of annealing determines a closing structural condition of Si inclusions. In case of annealing absence, there is a great quantity of atoms with Si–Si connection which in case of rising temperature unite in

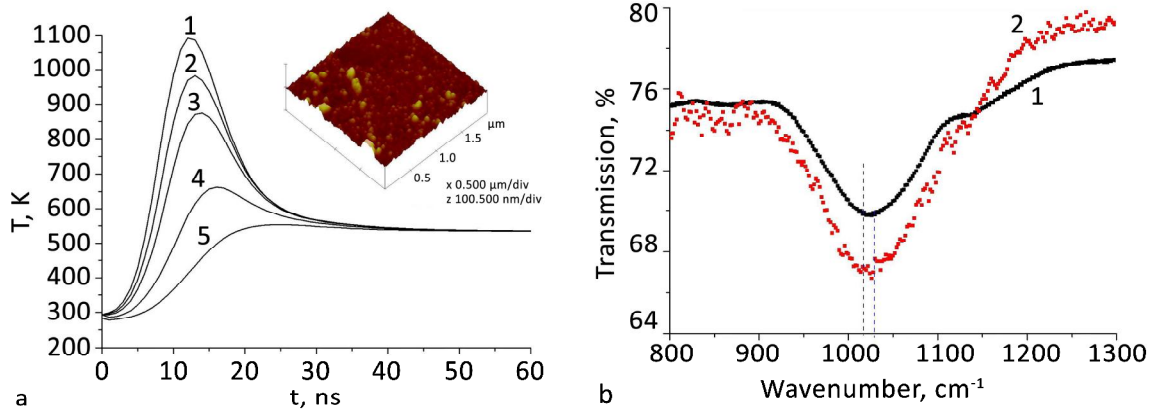


Fig. 1. (a) Distribution of calculated temperature on different depths of a SiO_x film ($x = 0.8$) in the centre of a laser beam activity ($I = 0$ nm; 2 – 18; 3 – 38; 4 – 80; 5 – 138 nm; on the inset, AFM – image is presented of the film surface after laser annealing); (b) IR-spectra before the laser annealing (1) and after laser annealing SiO_x film ($I = 27 \text{ MW/cm}^2$, $\lambda = 532 \text{ nm}$).

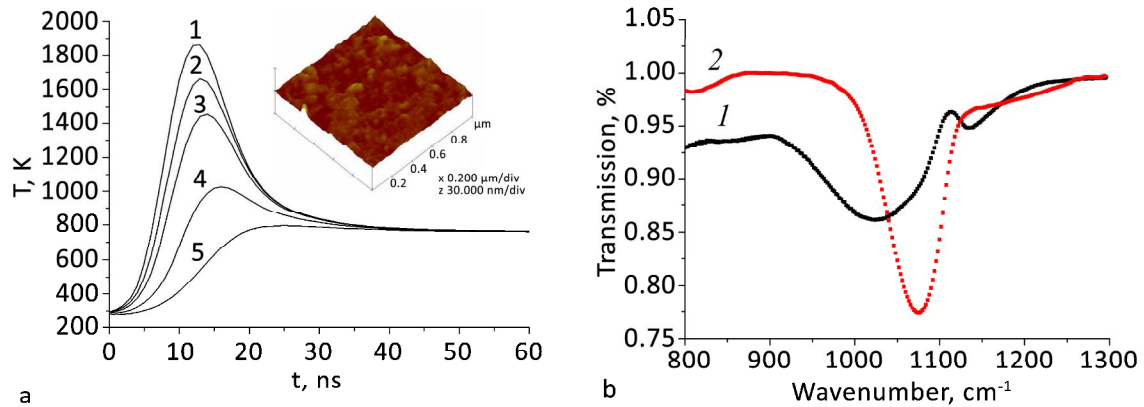


Fig.2. (a) Distribution of calculated temperature on different depths of a SiO_x film ($x=0.8$) in the centre of a laser beam activity ($I = 0$ nm; 2 – 18; 3 – 38; 4 – 80; 5 – 138 nm; on the inset, AFM – image is presented of the film surface after laser annealing); (b) IR-spectra before the laser annealing (1) and after laser annealing SiO_x film ($I = 52 \text{ MW/cm}^2$, $\lambda = 532 \text{ nm}$).

chains, rings composed from Si atoms, and in scattered fractal-like compositions. Such inclusions are called “non-phase” ones, because the clear border of dividing phases is absent. Compact phase inclusions-clusters of amorphous Si are formed at temperatures over 900 K and are crystallized at temperatures over 1300 K.

Dependence of temperature distribution from time in the centre of laser beam on different depths is shown in Fig. 1, a, 2, a. This dependence keeps its resemblance on different depths, but the temperature maximum diminishes with the remoteness from the surface.

In IR –spectra with stoichiometry index $x = 0.8$ after laser annealing SiO_x films with laser beam intensity 27 MW/cm^2 it is not observed a displacement of the minimum position ($n_{MI} = 1026 \text{ cm}^{-1}$) into high-frequency region, but intensity of absorption band decreases (Fig. 1, b). Such a nature of IR-spectrum changes points on insufficient transformation of the oxide matrix. It corresponds well with theoretic calculations (fig. 1, a) of a temperature distribution through the SiO_x film depth being evidence that the temperature on a depth more than 80 nm at such intensity of laser irradiation is insufficient for transformation SiO_x film into a nano-composite film with silicon nanoparticles.

To transform a SiO_x film into nano-composite

$\text{SiO}_2(\text{Si})$ film, it is necessary to use a laser irradiation with a greater intensity. After annealing the film with using a laser of higher intensity, minimum of IR-spectrum makes higher, and it moves to the higher frequency region (Fig. 2, b).

Location of the minimum in diapason $1050\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ is typical for stoichiometric films SiO_2 . Such a shift of an intensity minimum in direction of high-frequency region shows on a phase separation and transformation of the SiO_x film substance into a SiO_2 film with silicon nano-crystals. The results adjust satisfactorily with the theoretic calculations (Fig. 2, a), that appears to be an evidence that at intensity 52 MW/cm^2 the temperature of SiO_x film rised through all its depth for transforming a SiO_2 film into nano-composite film $\text{SiO}_2(\text{Si})$. As a result of the transformation, the structure and properties of the film were changed appreciably.

Using this result, assumption can be done that at big intensities of laser annealing crystallized particles will be created on the depth up to $50\text{--}80 \text{ nm}$ where the temperature is sufficient for creation of silicon crystallized nanoparticles, but on greater depths $80\text{--}100 \text{ nm}$ amorphous nanoparticles of silicon can be created. The temperature 800 K [10] is sufficient to produce them.

Conclusion

Laser annealing can be used for settling the Si nanocrystals in non-stoichiometric SiO_x film, which makes it possible to realize the localized processing of a specimen without destroying other elements deposited on the same wafer with the annealed film.

At the low intensity of laser annealing (10–25 MW/cm^2) non-stoichiometric SiO_x film, displacement of the minimum position of IR –spectrum into the high-frequency region is not fixed, but the value or its depth rises. Such a character of changing IR-spectrum shows on insufficient transformation of an oxide matrix. It corresponds well to theoretic analysis of temperature distribution through the SiO_x film depth which shows that a temperature in the volume at the given laser

irradiation intensity is insufficient for transformation of SiO_x film into a nano-composite film with silicon particles. To reach a full transformation of SiO_x film with the thickness 138 nm into nano-composite film $\text{SiO}_2(\text{Si})$ with silicon nanoparticles, it is necessary to radiate it with laser beam of higher intensity.

Гаврилюк О.О. - кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;

Семчук О.Ю. - доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник;

Литовченко Б.В. – аспірант відділу теорії наноструктурних систем.

- [1] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, S. Hasegawa, J. Appl. Phys. 83, 2228 (1998).
- [2] K. Sato, T. Izumi, M. Iwase, Y. Show, H. Morisaki, T. Yaguchi, T. Kamino, J. Appl. Surf. Sci. 216, 376 (2003).
- [3] T. van Buuren, L. N. Dinh, L. L. Chase, W. J. Siekhaus, L. J. Terminello, J. Phys. Rev. Lett. 80, 3803 (1998).
- [4] M. Zacharias, J. Bläsing, P. Veit, L. Tsybeskov, K. Hirschman, P. M. Fauchet, J. Appl. Phys. Lett. 74, 2614 (1999).
- [5] O.L. Bratus', A.A. Evtukh, O.S. Lytvyn, M.V. Voitovych, V.O. Yukhymchuk, Semiconductor Physics, J. Semiconductor Phys., Quantum Electronics & Optoelectronics, 14, 247 (2011).
- [6] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio, J. Appl. Phys. 87, 3829 (2000).
- [7] T. Díaz-Becerril, G. García-Salgado, A. Coyopol, E. Rosendo-Andrés, H. Juárez, J. Mater. Sci. Forum. 636-637, 444 (2010).
- [8] A.V. Lykov, The theory of thermoconductivity (Vyscha shkola, Moscow, 1967).
- [9] O.O. Gavrylyuk, O.Yu. Semchuk, O.L. Bratus, A.A. Evtukh, O.V. Steblova, L.L., J. Appl. Surf. Sci. 302, 213 (2014).
- [10] O.O. Gavrylyuk, O.Yu. Semchuk, O.V. Steblova, A.A. Evtukh, L.L. Fedorenko, J. Ukrainian journal of phys. 59, 712 (2014).
- [11] O.O. Gavrylyuk, O.Yu. Semchuk, O.V. Steblova, A.A. Evtukh, L.L. Fedorenko, O.L. Bratus, S.O. Zlobin, M. Karlsteen, J. Appl. Surf. Sci. 336, 217 (2015).
- [12] O.V. Steblova, A.A. Evtukh, O.L. Bratus', L.L. Fedorenko, M.V. Voitovych, O.S. Lytvyn, O.O. Gavrylyuk, O.Yu. Semchuk, J. Semiconductor Phys., Quantum Electronics & Optoelectronics 17, 295 (2014).

О.О. Гаврилюк, О.Ю. Семчук, Б.В. Литовченко

Теоретичні та експериментальні дослідження лазерного відпалу нестехіометричних плівок SiO_x

*Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ, Україна,
e-mail: gavrylyuk.oleksandr@gmail.com*

В даній роботі було досліджено розповсюдження температурних профілів та вплив температури на формування наночастинок кремнію в нестехіометричних плівках SiO_x після лазерного відпалу. З залученням параболічного рівняння теплопровідності було проведено математичне моделювання формування температурних профілів в нестехіометричній плівці SiO_x після лазерного відпалу. Показано, що температура 1800 К на поверхні SiO_x достатня для розділення речовини плівки на діоксид кремнію і його наночастинок. ІЧ-дослідження підтвердили таке розмежування.

Я. В. Зауличний¹, Ю. В. Яворський¹, В.Я.І льків¹, О.І. Дудка¹, В.М. Гунько², В.І. Зарко²,
І.М. Гасюк³, А. М. Бойчук³

Взаємозв'язок між розподілом валентних електронів та електрохімічними властивостями сумішей α -Fe₂O₃/Al₂O₃, α -Fe₂O₃/SiO₂ та γ -Fe₂O₃/SiO₂ до та після механо-активаційного синтезу

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», інженерно-фізичний факультет, вул. Політехнічна 35, Київ, 03056, Україна, yar-yra@ukr.net.

²Національна Академія Наук України. Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка, вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, vzarko@ukr.net.

³Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, bojchukam@rambler.ru

Використовуючи метод електрохімічного аналізу було досліджено зарядові ємності електрохімічних комірок з катодним матеріалом на основі простих та механоактивованих сумішей 0,2 α -Fe₂O₃+0,8Al₂O₃, 0,2 α -Fe₂O₃+0,8SiO₂ та 0,2 γ -Fe₂O₃+0,8SiO₂. За допомогою методу ультра м'якої рентгенівської спектроскопії досліджено вплив механо-активаційного методу на розподіл валентних електронів цих сумішей. У даній роботі вивчена залежність між зміною заселеності електронних станів у валентній зоні та інтеркаляційними властивостями досліджуваних сумішей.

Ключові слова: γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, механоактивація, енергетичний перерозподіл, ультра м'яка рентгенівська емісійна спектроскопія (УМРЕС), електрохімічний аналіз, фазовий склад, область когерентного розсіювання.

Стаття постуила до редакції 25.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Серед широкого спектру дослідження властивостей наноксидів перехідних металів, до яких відносяться γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, та композитів на їхній основі чільне місце займає вивчення процесів інтеркаляції та деінтеркаляції іонів літію в структурних каналах, які використовуються для виготовлення літієвих джерел струму [1]-[5]. Ці процеси можуть істотно залежати від взаємодії іонів літію з атомами кристалоструктурних каналів та поверхневих шарів наночастинок, яка визначається зарядовим станом та електронною структурою цих атомів. Тому необхідне вивчення енергетичного та зарядового розподілу валентних електронів в залежності від складу сумішей та механоактиваційного синтезу композитів на їх основі.

I. Матеріали та методи дослідження

Дослідження електронної структури методами ультра м'якої рентгенівської спектроскопії (УМРЕС) оксидів Al, Si, Ti та Fe [5],7-[10]] і їх сумішей виявили істотний енергетичний перерозподіл валентних електронів внаслідок їх механоактивації. В той же час дослідження зарядових ємностей та інших електрохімічних характеристик ЛДС з катодами на основі цих оксидів та їх сумішей показало істотну залежність цих характеристик від хімічного стану поверхні та досконалості структури наночастинок. Тому виявлені зміни електронної структури сумішей γ -Fe₂O₃/SiO₂ [8], α -Fe₂O₃/SiO₂ [9] та α -Fe₂O₃/Al₂O₃ [10] внаслідок механоактивації повинні істотно впливати на електрохімічні властивості цих систем, а отже необхідно з'ясувати вплив зміни електронної структури на зарядову ємність ЛДС з катодами на основі сумішей з різним хімічним складом, а саме: 0,2 α -Fe₂O₃+0,8Al₂O₃ (aFA0,2), 0,2 α -Fe₂O₃+0,8SiO₂ (aFS0,2) та 0,2 γ -Fe₂O₃+0,8SiO₂ (gFS0,2).

У якості вихідних прекурсорів служили:

Таблиця 1

Структурні властивості простих та механоактивованих сумішей aFS0,2; gFS0,2; aFA0,2: масовий склад, атомний склад, фазовий склад, ОКР та Δ ОКР.

	aFS0,2		gFS0,2		aFA0,2	
	сум.	мех. сум.	сум.	мех. сум.	сум.	мех. сум.
Мас. склад, %	20%Fe ₂ O ₃ +80% SiO ₂		20% Fe ₂ O ₃ +80% SiO ₂		20% Fe ₂ O ₃ +80% Al ₂ O ₃	
Ат. склад, %	Fe 0.034390		Fe 0.034390		Fe 0.055059	
	Si 0.304675		Si 0.304675		Al 0.344940	
	O 0.660935		O 0.660935		O 0.600000	
Фаз. склад, %	α-Fe ₂ O ₃ ~20 SiO ₂ ~80		γ-Fe ₂ O ₃ ~20 SiO ₂ ~80		α -Fe ₂ O ₃ 17.4	19.6
					θ-Al ₂ O ₃ 65.1	61.5
					δ-Al ₂ O ₃ 17.5	18.9
ОКР, нм	α-Fe ₂ O ₃ 82	α-Fe ₂ O ₃ 60	γ-Fe ₂ O ₃ 10	γ-Fe ₂ O ₃ 12	α-Fe ₂ O ₃ 57	70
					θ-Al ₂ O ₃ 30	41
					δ-Al ₂ O ₃ 42	53
Δ ОКР, нм	α-Fe ₂ O ₃ -22		γ-Fe ₂ O ₃ +2		α-Fe ₂ O ₃ +13	
					θ-Al ₂ O ₃ +11	
					δ-Al ₂ O ₃ +11	

Таблиця 2

Зміна зарядових ємностей комірок з катодом на основі aFS0,2, gFS0,2 та aFA0,2 в результаті механоактивації

	aFS0,2		gFS0,2		aFA0,2	
	сум.	мех. сум.	сум.	мех. сум.	сум.	мех. сум.
Нижня різниця потенціалів, В	1		1,5		0	
Питома ємність, А*год/кг	228,3	530,1	348,9	766,9	6,3	70,1
Потужність, Вт	390,7	1113,9	710,3	1458,6	10,3	118,7

- кристалічний α-Fe₂O₃ з питомою поверхнею 7 м²/г і областю когерентного розсіювання (ОКР) 92нм, синтезований методом термічного розкладу гідратованого оксалату заліза (III).
- кристалічний мезопористий γ-Fe₂O₃ з областю когерентного розсіювання (ОКР) 11 нм отриманий [11] модифікованим золь-гель методом.
- пірогенний, високодисперсний чистий, аморфний кремнезем з питомою поверхнею 300 м²/г (ПК300) та середнім розміром частинок на питому поверхню 9нм.
- чистий, кристалічний, високодисперсний оксид алюмінію (Al₂O₃) з питомою поверхнею 89 м²/г отримано методом пірогенного синтезу.

Синтез механоактивованих сумішей виконували у механічному вібраторі Ardenne з частотою 50 Гц в металевому реакторі діаметром 25 мм з використанням однієї металевої кулі діаметром 10 мм. Час синтезу всіх механоактивованих зразків 5 хвилин.

Синтез механічних (простих) сумішей проводили шляхом звичайного перемішування протягом 5 хвилин з наступним перемішуванням у механічному вібраторі Ardenne з тими ж режимами, як і для механоактивованої суміші, тільки протягом 3 секунд.

Проведено розрахунки атомного складу

досліджуваних сумішей та апробація зразків проводилась за допомогою рентгеноструктурного аналізу (РФА) [8]-[10], який проводився в монохроматичному Cu K_α - випромінюванні на дифрактометрі ДРОН - УМ1.

Макети електрохімічних комірок досліджуваних сумішей виготовлялися за принциповою схемою виготовлення літєвих джерел струму (ЛДС), яка складається із анода (металічний літій або матеріал, який містить іони літію), катода (матеріал, у канали кристалічної структури якого здійснюється інтеркаляція іонів Li⁺), електроліт (літійвмісний рідкий, твердотільний чи гелеподібний матеріал з іонним типом провідності) [12]. В нашому випадку використовувався електроліт LiPF₆ в γ-бутиролактоні. Катодний матеріал складається із досліджуваної суміші, струмопровідної добавки та зв'язуючого агента (ПВА, розчинений в n-метилі). Розряд макетів ЛДС здійснювався в гальваностатичних режимах у діапазоні напруг 4,0-1,5 В при густині струму 0,1 С. Результати зарядових ємностей записані в Табл. 1.

II. Результати досліджень

В результатах дослідження енергетичного перерозподілу валентних електронів внаслідок механоактивації суміші aFS0,2 [9] було показано, що зарядовий стан аніонів кисню зростає за рахунок

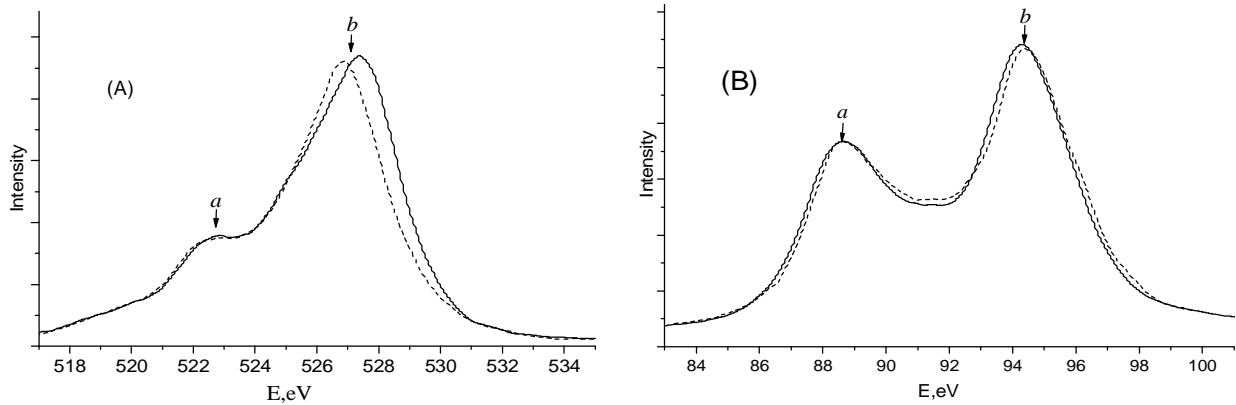


Рис. 1. Зміщення контурів ОК α - (A) та SiLa-смуги (B) суміші aFS0,2 внаслідок механоактивації. Пунктирна-проста суміш, суцільна-механоактивована.

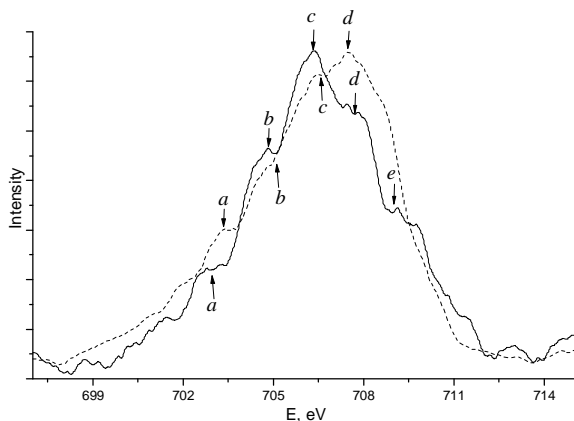


Рис. 2. Зміщення контуру FeLa-смуги суміші aFS0,2 в результаті механоактивації. Пунктирна-проста суміш, суцільна-механоактивована.

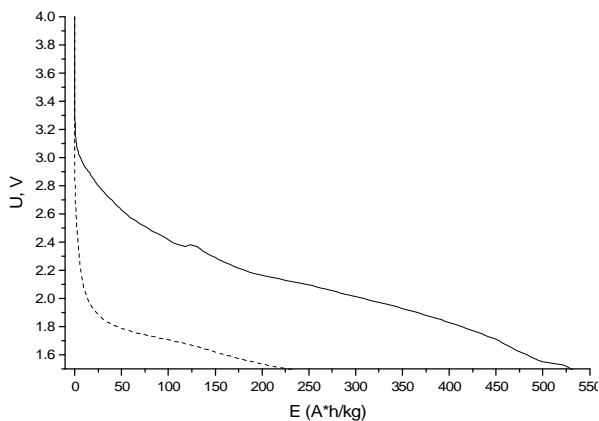


Рис. 3. Розрядні криві комірок з катодним матеріалом на основі простої (пунктирна лінія) та механоактивованої (чорна лінія) суміші aFS0,2.

заселення високоенергетичних не зв'язуючих станів (Рис. 1 (A)). При цьому зміна зарядового стану кремнію практично не спостерігається (Рис. 1(B)). Для з'ясування причин зміни зарядового стану кисню проведено додаткове дослідження впливу механоактиваційного методу на розподіл Fesd-електронів, що найкраще відображається FeLa-смугою.

Як видно із (Рис. 2) в результаті механоактивації особливості «a, b, c» виявилися більше розділеними за рахунок більшої локалізації

електронних станів, які вони відображають (Рис. 2). В той же час у високоенергетичній вітці, яка відповідає особливостям «d» спостерігається розщеплення контуру на елементи тонкої структури «d» та «e». Це відбувається внаслідок різкого спаду інтенсивності, яка відображає заселеність в цій області енергій Fed+Op-електронів, в якій, очевидно, зменшився вклад Fed-електронів. Це зв'язано з тим, що при розриві Fe-O зв'язків електрони, які були задіяні в Fed+Op-гібридних зв'язках, поблизу стелі валентної зони, залишилися в не зв'язуючих станах аніонів кисню. Розрив зв'язків підтверджується зменшенням ОКР (Табл. 1). Завдяки цьому виросла заселеність Op-електронних станів, що відобразилася на збільшенні інтенсивності ОК α -спектру в високоенергетичній області.

Збільшення заселеності гібридизованих Op-станів, в результаті механоактивації, в області поблизу стелі валентної зони приводить до збільшення заряду аніонів кисню в механоактивованій суміші. Це повинно сприяти збільшенню ступеня інтеркаляції іонів літію в структурні канали катодного матеріалу, оскільки повинна зрости притягуюча кулонівська взаємодія між катіонами літію і аніонами кисню. Відповідно це повинно привести до зміни зарядової ємності електрохімічної комірки ЛДС з катодом на основі цієї суміші. Вимірювання зарядової ємності електрохімічної комірки (Рис. 3), показало, що питома ємність комірки з катодним матеріалом на основі механоактивованої суміші більша на 301,8 А·год/кг, а потужність виросла у 2,85 рази. Цей результат узгоджується з результатами, які були отримані при використанні електроду LiBF₄ [9].

В результатах дослідження [8] впливу механоактиваційного методу на розподіл валентних електронів в сумішах γ -Fe₂O₃ та SiO₂ з різним масовим співвідношенням компонент було показано, що ОК α -смуга, в суміші gFS02, розширюється в низькоенергетичній області (Рис. 4 (A)). В роботі [8] це було зв'язано з додатковим розщепленням рівнів Fe3d- та Op-станів внаслідок підвищення ступеня гібридизації при розмоли з високими локальними температурами та тисками. Незмінність при цьому

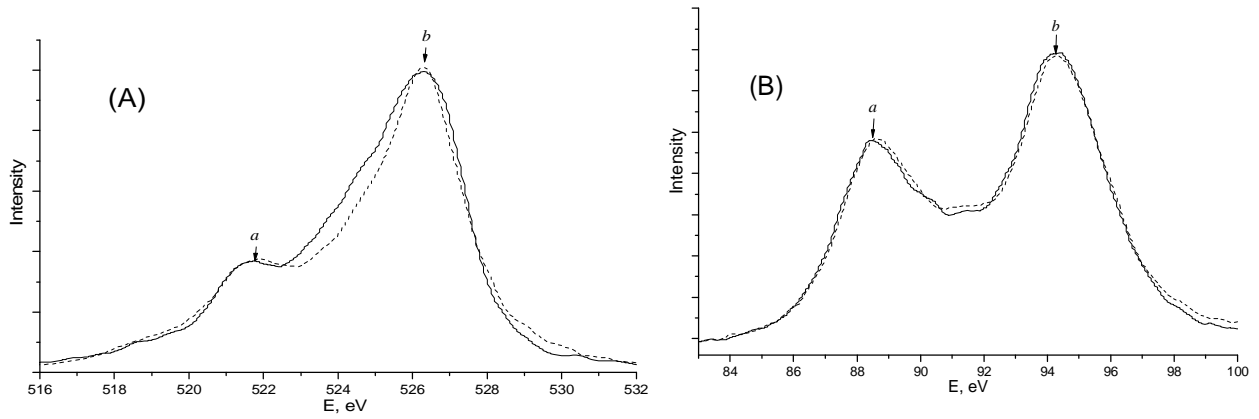


Рис. 4. Зміщення контурів ОК α - (A) та SiLa-смуги (B) суміші gFS0,2 внаслідок механоактивації. Пунктирна-проста суміш, суцільна-механоактивована.

SiLa (Рис. 4 (B)) спектрів вказує на те, що діоксид кремнію при механоактивації може грати лише роль катализатора міжатомної взаємодії між наночастинками γ -Fe₂O₃. Дані зміни заселеності валентної зони можна використати для пояснення впливу механоактивації на зарядові ємності електрохімічних комірок з катодом на основі суміші gFS0,2.

При аналізі результатів електрохімічного аналізу (Рис. 5) видно, що ємність комірки з катодом на основі механоактивованої суміші становить 766,9 А·год/кг, що у 2,2 рази вища ніж ємність комірки з катодом на основі простої суміші ємність якої становить 348 А·год/кг. Разом з цим потужність комірки в результаті механоактивації основи катодного матеріалу зростає у 2,1 рази. З даних результатів можна зробити висновок, що збільшення зарядового стану кисню суміші gFS0,2 в результаті механоактивації сприяє інтеркаляції іонів літію в структурні канали катоду, теж завдяки зростанню заряду кисню. Однак заселеність зв'язуючих Ор-рівнів перешкоджає рекомбінації іонів літію тому, що він не може відірвати електрон із зв'язуючих станів. Завдяки цьому в структурні канали інтеркалюється більша кількість іонів Li⁺. В результаті цього ми

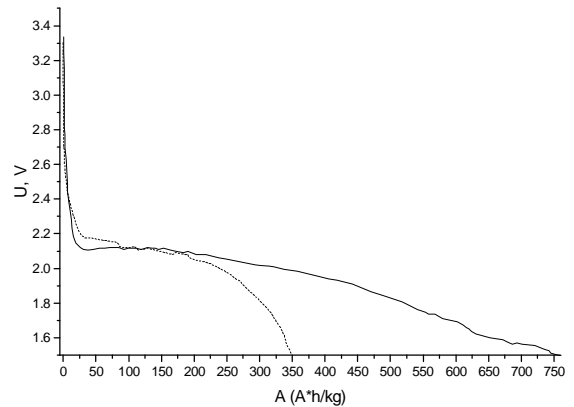


Рис. 5. Розрядні криві простої (штрихова лінія) та механоактивованої (суцільна лінія) суміші aFS0,2.

бачимо різке зростання зарядової ємності і потужності ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші.

В результатах дослідження енергетичного перерозподілу валентних електронів внаслідок механоактивації суміші aFA0,2 [10] було показано, що в результаті механоактивації відбувається незначне (0,2-0,3 eV) зниження заселеності Ор- та Alsd-електронних станів (Рис. 6), в межах близьких

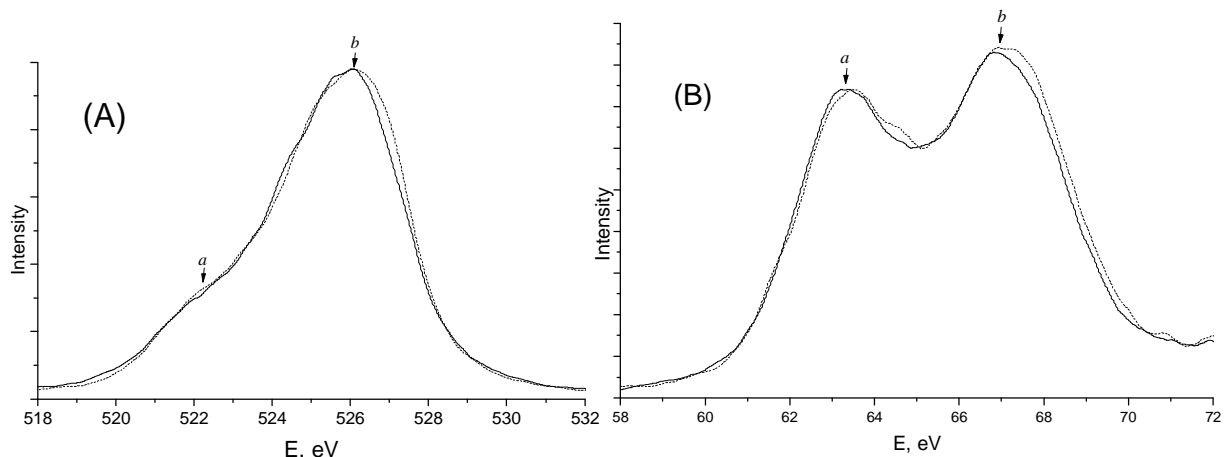


Рис. 6. Зміщення контурів ОК α - (A) та AlLa-смуги (B) суміші aFA0,2 внаслідок механоактивації. Пунктирна-проста суміш, суцільна-механоактивована.

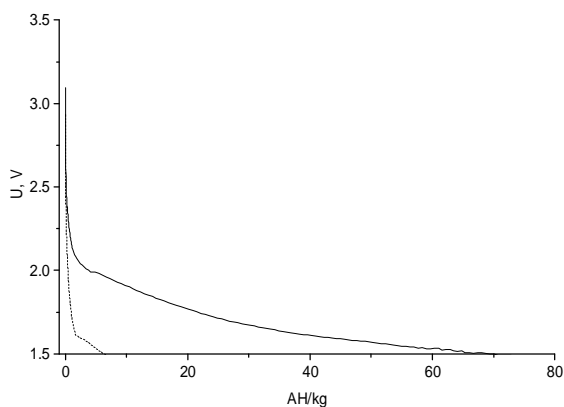


Рис. 7. Розрядні криві комірок з катодним матеріалом на основі простої (пунктирна лінія) та механоактивованої (чорна лінія) суміші aFA0,2.

до похибки вимірювання. Хоча це може бути наслідком незначного переносу електронів від Al_2O_3 в гібридні електронні стани Fe_2O_3 . Зокрема ці електрони можуть переселятися на слабо зв'язані $\text{Fe}3d$ -стани поблизу стелі валентної зони, густина яких значно нижча ніж заселеність Op -станів в Fe_2O_3 . Вимірювання зарядової ємності ЛДС з катодами на основі простої та механоактивованої суміші, виявили дуже малі значення. Однак при цьому ємність ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші зростає на 64,8 А·год/кг (Рис. 7).

Однак загально відомо, що електрохімічні властивості залежать не тільки від розподілу електронів, але і від структурних та морфологічних характеристик особливо поверхні наночастинок матеріалу. В роботі [10], було вказано, що

агломерації частинок в результаті механоактивації в основному відбулася завдяки вколюванні високо твердих частинок Al_2O_3 в більш м'які частинки Fe_2O_3 . Така зміна морфології очевидно і привела до збільшення зарядової ємності ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші aFA0,2, оскільки це привело до утворення агломератів (Табл. 1) та зростання кількості структурних каналів та пор в, які легше проникають іони літію.

Висновки

1. Порівняльний аналіз зміни енергетичного розподілу валентних електронів та зарядової ємності ЛДС з катодами на основі звичайно змішаних оксидів Fe_2O_3 , SiO_2 та Al_2O_3 і механоактивованих показав, що зарядова ємність таких ЛДС зростає внаслідок збільшення заряду аніонів кисню в результаті механоактивації завдяки збільшення кількості інтеркальованих іонів літію в матеріали з більшим зарядом кисню.
2. Зростання заряду аніонів кисню за рахунок заселення зв'язуючих рівнів сприяє більшому впровадженню Li^+ , а ніж при заселенні не зв'язуючих станів, тому, що в першому випадку значно менша кількість іонів літію може рекомбінувати забираючи електрон від кисню в порівнянні з можливістю отримати електрон з не зв'язуючих станів.

- [1] В.О. Коцюбинський, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія, В. XIV. С. 4–28 (2012).
- [2] О.В.Морушко, Л.С. Яблонь, І.М. Будзуляк, В.О. Коцюбинський, М.М. Кузишин, Б.К. Остафійчук, Б.І. Рачій, О.М. Хемій, Б.І. Яворський, Фізика і хімія твердого тіла. Т.14, №3 С.15-21 (2013).
- [3] Б. К. Остафійчук, І. М. Гасюк, Л. С. Кайкан, Б. Я. Депугат, О. В. Морушко, Фізика і хімія твердого тіла, № 1/4 (2006).
- [4] Kotsyubynsky V., Abdul Halek Zamil, Al-Saedi; Moklyak, V. ; Lisovsky, R. Lviv, Ukraine, P.100 – 101 (2014).
- [5] 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 p.136–144 (2014).
- [6] Синтез та фізико-хімічні властивості катодних матеріалів літійових джерел струму на основі складних залізовмісних оксидів : автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук : 01.04.24 / Гасюк Іван Михайлович ; ДВНЗ "Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника". - Івано-Франківськ, 36 с (2011).
- [7] 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).
- [8] Я.В. Зауличний, Ю.В. Яворський, В.М. Гунько, В.І. Зарко, В.Я. Ільків, М.В. Карпець, В.О. Коцюбинський. Фізика і хімія твердого тіла. Т.16, №1, С. 55-61 (2015).
- [9] Ya. V. Zaulychnyy, V. M. Gun'ko, Yu. V. Yavorskyi, V. I. Zarko, S. S. Piotrowska, and V. M. Mishchenko, Metallofiz. Noveishie Tekhnol, т. 37, № 8, pp.1063—1075 (2015).
- [10] Ya.V. Zaulychnyy, Y.V. Yavorskyi, V.I. Zarko, V.M. Gun'k,I.M. Gasuk, V.V. Ugorchuk, M. M. Vidluvanuy, M. B. Harlan. Journal of Nanostructured materials, Буде опублікована в №2, (2015).
- [11] В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин1, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, І.В. Урубков., Фізика і хімія твердого тіла, Т. 10, № 3, 565 (2009).
- [12] І.М. Гасюк, В.М. Пилипів, А.М. Бойчук, П.О. Сулим,С.В. Войтків, Т.Я. Бойчук. Фізика і хімія твердого тіла, т. 15, № 3 С. 530-535 (2014).

Ya.V. Zaulychnyy¹, Y. V. Yavorskyi¹, V.Ya. Іkiv¹, O.I. Dudka¹, V.M. Gun'ko²,
V.I. Zarko², I.M. Gasyuk³, A. M. Bojchuk³

The Relationship Between the Distribution of Valence Electrons and Electrochemical Properties of Mixtures α -Fe₂O₃/Al₂O₃, α -Fe₂O₃/SiO₂ and γ -Fe₂O₃/SiO₂ Before and After Mechanical Activation Synthesis

¹Physical Engineering Faculty, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnical Institute", 35 Politekhnichna Str., Kyiv 03056, Ukraine, yar-vra@ukr.net

²Chuiiko Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, vzarko@ukr.net

³Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, bojchukam@rambler.ru

Using the method of electrochemical analysis the charge capacity of electrochemical cells with cathode material on the bases of simple and mechanically activated mixtures $0,2\alpha$ -Fe₂O₃+ $0,8$ Al₂O₃, $0,2\alpha$ -Fe₂O₃+ $0,8$ SiO₂ та $0,2\gamma$ -Fe₂O₃+ $0,8$ SiO₂ has been researched. With the help of method of ultra soft X-ray spectroscopy the influence of mechanical activation method on the distribution of valence electrons of these mixtures has been researched. In this research, the relationship between changes in populations of electronic states in the valence band and intercalation properties of studied mixtures has been studied.

Keywords: γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, mechanical activation, the energy redistribution, ultra-soft X-ray emission spectroscopy (UMRES), electrochemical analysis, phase composition, coherent scattering region.

І.С. Биліна

Особливості процесів формування і росту у плівках на основі PbTe на слюді

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: vanjabylina@gmail.com

Наведено результати комплексного дослідження парофазних конденсатів на основі PbTe, осаджених на підкладках із слюди методом відкритого випаровування у вакуумі. В результаті обробки та аналізу АСМ-зображень побудовано гістограми розподілу наноструктур на поверхні плівки за нормальними (h) та латеральними (D) розмірами. Визначено залежності середніх розмірів нанокристалів у нормальному (h_m) та латеральному (D_m) напрямках до поверхні підкладки від часу осадження t . Підтверджено кореневу залежність середніх розмірів від тривалості осадження. Проаналізовано характер зміни фактора форми об'єктів на поверхні від технологічних параметрів.

Ключові слова: пльомбум телурид, наноструктури, кінетика росту, парофазний конденсат, фактор форми.

Стаття постуила до редакції xx.xx.2015 ; прийнята до друку xx.xx.2015.

Вступ

На даний момент зусилля багатьох науковців спрямовані на розробку нових матеріалів та пристроїв із застосуванням нанотехнологій [1, 2]. Останнє пред'являє вимоги до розвитку та вдосконалення методів дослідження наноструктур і наноб'єктів, які повинні дозволити отримувати достовірні кількісні їх характеристики. Атомно-силова мікроскопія (АСМ), електронна мікроскопія високої роздільної здатності відкривають нові можливості спостереження та аналізу стадій росту наноб'єктів різного рівня.

Тонкі плівки і низькорозмірні конденсати пльомбум халькогенідів – перспективні напівпровідникові структури для створення на їх основі активних елементів мікро- і наноелектроніки [3]. Пльомбум телурид і сполуки на його основі, зарекомендували себе ефективними промисловими матеріалами для застосування в термоелектриці [4, 5]. Зокрема PbTe – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К, що пояснюється значною величиною відношення його електропровідності до граткової теплопровідності [6, 7].

Робочі характеристики цих приладових структур визначаються морфологічними особливостями та топологією конденсатів [2, 8]. Легування PbTe гетеровалентними домішками п'ятої групи (Sb, Bi) зумовлює модифікацію електронної і фононної

підсистем кристала, що веде до покращення термоелектричних властивостей [9]. Те саме стосується і твердих розчинів на основі PbTe і телуридів елементів V групи Періодичної системи.

Важливим етапом у розвитку технології отримання наноструктур із заданими властивостями є вивчення особливостей механізмів зародкоутворення та кінетики росту. Даній тематиці присвячена досить велика кількість робіт, от деякі з них (10-15). Незважаючи на значний прогрес у технології отримання цих матеріалів та їх успішне застосування залишається чимало невирішених питань, які стосуються їх структурних характеристик. Ці проблеми зумовлені складністю процесів випаровування і перенесення речовини у паровій фазі, конденсації пари на підкладку тощо. Тому важливим є вивчення особливостей формування зокрема і у тонких плівках на основі PbTe. То ж в роботі представляються результати дослідження процесу формування наноструктур на поверхні парофазних конденсатів на основі PbTe, що є продовженням попередніх досліджень [16, 17].

I. Методика експерименту

Плівки та наноструктури на основі PbTe отримували за допомогою методу відкритого випаровування у вакуумі на підкладках із свіжих сколів (0001) слюди- мусковіту. Зокрема отримували

Таблиця

Технологічні фактори отримання та структурні характеристики тонкоплівкових конденсатів на основі PbTe, осаджених на підкладки із (0001) слюди-мусковіту.

Технологічні параметри				Структурні характеристики		
Матеріал	Сталі параметри	Значення змінного параметра τ , с	№ зразків	h_m , нм	D_m , нм	k
PbTe:Bi	$T_V=970$ К, $T_S=470$ К	240	1	7	31	$0,23\pm 0,002$
		300	2	12	37	$0,32\pm 0,003$
		480	3	10	43	$0,24\pm 0,003$
		900	4	24	51	$0,47\pm 0,005$
		1200	5	40	63	$0,61\pm 0,010$
PbTe:Sb	$T_V=970$ К, $T_S=470$ К	15	26	8	27	$0,27\pm 0,007$
		30	27	12	38	$0,32\pm 0,003$
		40	28	10	34	$0,29\pm 0,002$
		50	29	7	31	$0,23\pm 0,002$
		60	30	4	24	$0,20\pm 0,001$
		90	31	21	54	$0,31\pm 0,006$
		120	32	23	47	$0,49\pm 0,006$
		180	33	36	64	$0,56\pm 0,008$
		240	34	50	83	$0,59\pm 0,013$
PbTe– Bi ₂ Te ₃	$T_V=970$ К, $T_S=470$ К	15	12	4	20	$0,18\pm 0,001$
		30	11	8	32	$0,26\pm 0,002$
		60	10	15	43	$0,35\pm 0,004$
		75	9	18	46	$0,40\pm 0,004$

наступні матеріали: PbTe:Bi (1 ат.% Bi), PbTe:Sb (0,25 ат.% Bi), PbTe–Bi₂Te₃ (3 мол.% Bi). Температура випаровування наважки в процесі осадження становила $T_V = 970$ К, а температура підкладки $T_S = 470$ К. Тривалість осадження змінювали в межах $\tau = (240-1200)$ с для PbTe:Bi, $\tau = (15-300)$ с для PbTe:Sb та $\tau = (15-75)$ с для PbTe–Bi₂Te₃ відповідно.

Морфологічні особливості поверхні зразків досліджували за допомогою методу атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 у режимі періодичного контакту. Квадратне поле зображення поверхні конденсату розміром 1 мкм² представлено масивом 512² точок. Отримані АСМ-зображення проаналізовано у середовищі програми Gwyddion, де за допомогою методу водорозділу визначено розміри окремих об'єктів у нормальному h та латеральному D відносно поверхні підкладки напрямках. Використовуючи програму OriginPro 8.5.1, побудовано залежності середніх значень h_m і D_m та фактора форми $k = h/D$ від технологічних факторів.

II. Результати дослідження та їх обговорення

Топологія поверхні конденсатів. Процес формування тонкої плівки має досить складний характер при якому мають місце наступні етапи структуроутворення: адсорбція, десорбція, виникнення критичних зародків, ріст і коалесценція двовимірних острівців [18]. Розрізняють три механізми зародження тонких плівок. Перший,

зародковий механізм росту Волмера-Вебера, реалізується на атомно-гладких щільно упакованих гранях ідеального кристала. Такими гранями являються грані із малими індексами Міллера. Ріст плівок в цьому випадку відбувається через початкове формування двовимірних чи тривимірних зародків, які в подальшому розростаються в суцільну плівку на поверхні підкладки. Другий, пошаровий механізм зародження (механізм Франка-ван-дер-Мерве), реалізується при наявності на поверхні підкладки нерівностей, джерелом яких є природна шорсткість граней з великими індексами Міллера. При даному механізмі відсутня необхідність в утворенні зародків. Проміжним, між відзначеними вище двома, є механізм зародження Странскі-Крастанова, який передбачає на початкових етапах осадження утворення так званого змочувального шару з подальшим ростом тривимірних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій [2].

Для випадку росту тривимірних наноструктур, важливим є їх розподіл за розмірами як у латеральному, так і у нормальному напрямках по відношенню до поверхні підкладки, на якій осаджується конденсат, а також їх поверхнева щільність та однорідність. Згадані параметри утворень можна задавати родом підкладки, кількістю осадженого на поверхню матеріалу та швидкістю його осадження. У зв'язку із цим визначення механізмів зародження і росту наноструктур, а також залежності розподілу їх за розмірами від умов осадження є важливою задачею як теорії, так і практики.

Так у таблиці наведено технологічні параметри отримання тонких плівок, а також структурні характеристики поверхневих об'єктів після обробки

Особливості процесів формування і росту у плівках на основі РbTe на слюді

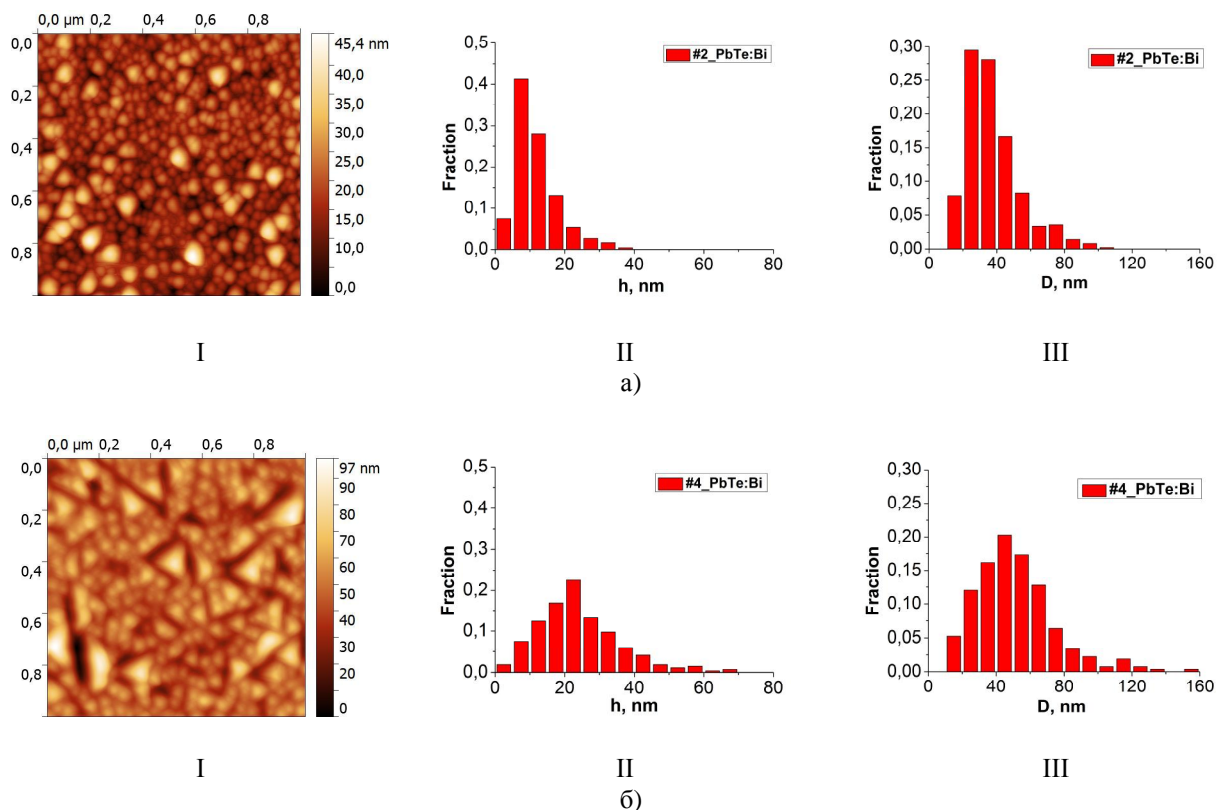


Рис. 1. 2D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалів парофазних конденсатів РbTe:Ві, отриманих на підкладках із слюди для часу осадження τ , с: 300 (№2)-а, 900 (№4)-б (таблиця).

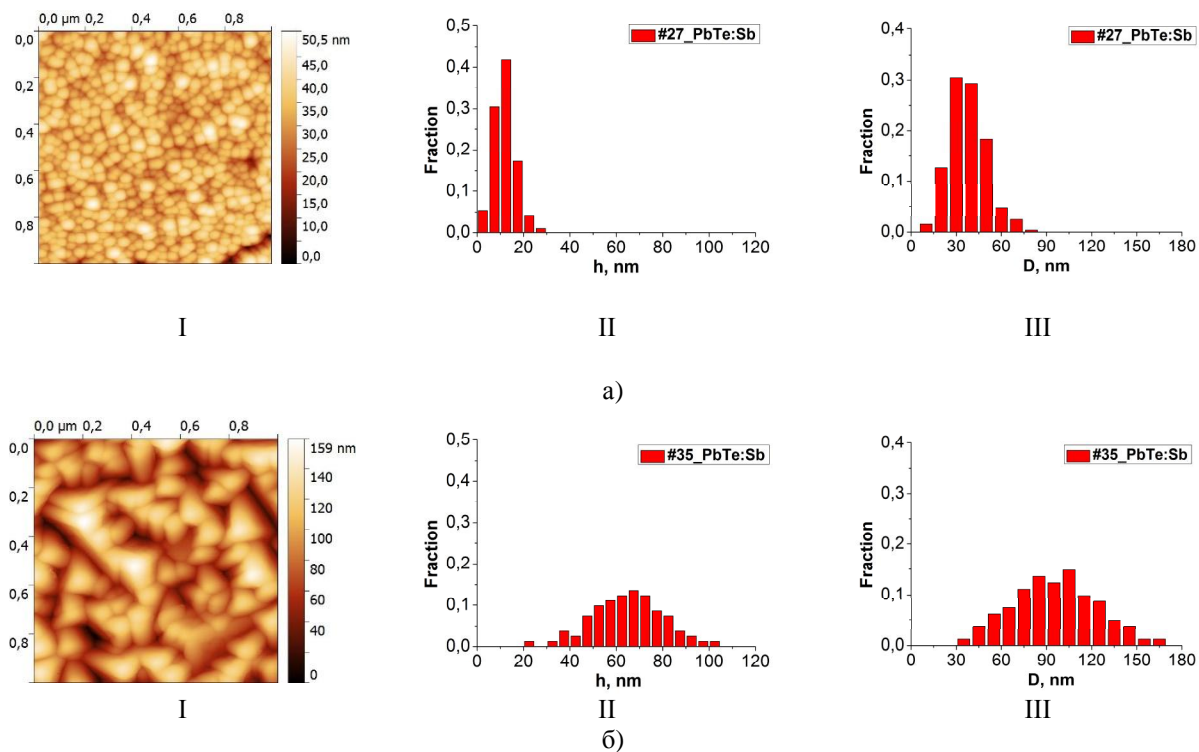


Рис. 2. 2D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалів парофазних конденсатів РbTe:Сb, отриманих на підкладках із слюди для часу осадження τ , с: 30 (№27)-а, 300 (№35)-б (таблиця).

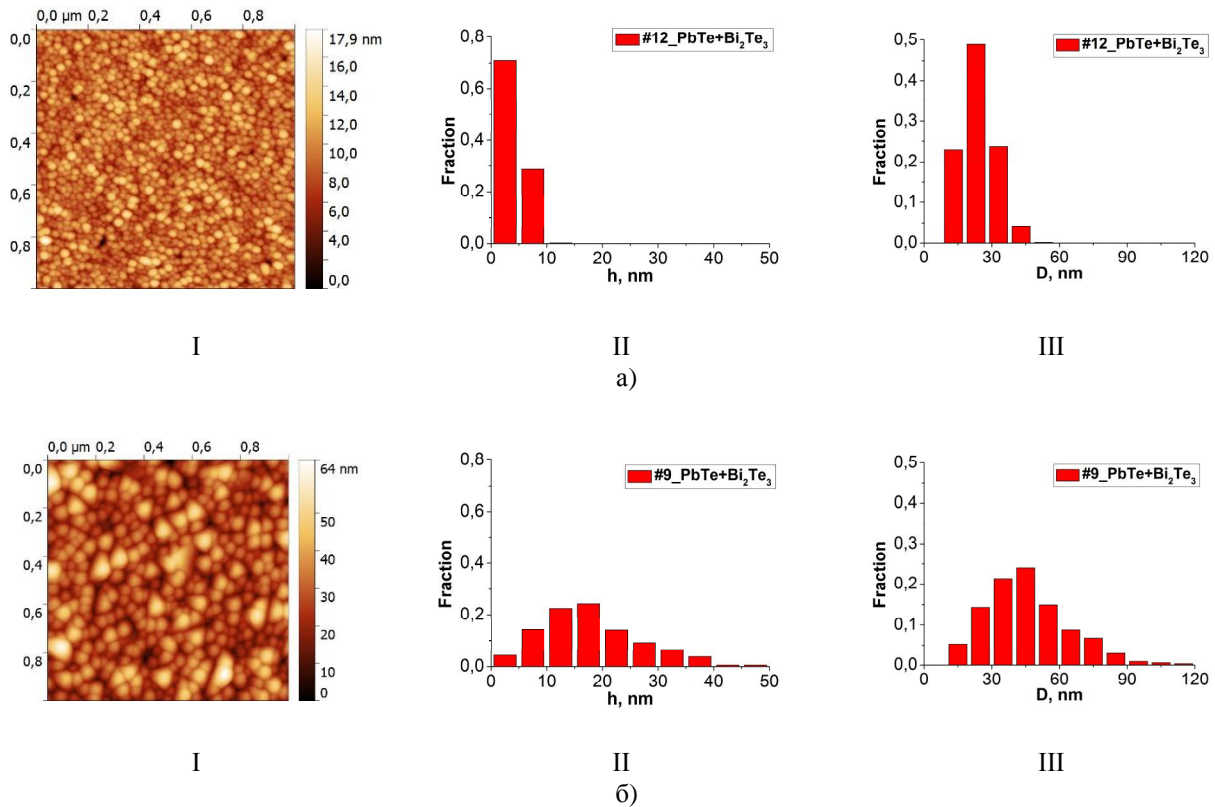


Рис. 3. 2D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалів парофазних конденсатів PbTe–3%Bi₂Te₃, отриманих на підкладках із слюди для часу осадження τ , с: 15 (№12)-а, 75 (№9)-б (таблиця).

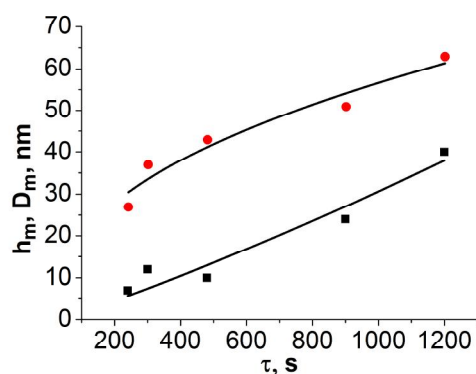
АСМ-зображення. На рис.1 представлено 2D АСМ-зображення (I) і гістограми розподілу нормальних (II) та латеральних (III) розмірів поверхневих об'єктів конденсатів PbTe:Bi, отриманих на підкладках із слюди при різному часі осадження. Гістограми розподілу висот побудовано із кроком 5 нм, а діаметрів – 10 нм. Як бачимо при $\tau = 300$ с максимум розподілу висот знаходиться в інтервалі 5-10 нм (рис.1, II-а)), а латеральних розмірів – 20-40 нм (рис.1, III-а)). При збільшенні тривалості осадження максимумами розподілу наноструктур за розмірами на поверхні конденсату зміщуються в область більших значень (рис.1, II - б), III - б)).

Аналогічні тенденції зміни розмірів наноструктур на поверхні плівок від тривалості осадження мають також конденсати PbTe:Sb (рис.2) та PbTe–Bi₂Te₃ (рис.3), які також отримані на підкладках із слюди. Так, при тривалості осадження $\tau = 30$ с для матеріалу PbTe:Sb, максимум розподілу висот знаходиться в інтервалі 10-15 нм (рис.2, II-а)), а латеральних розмірів – 20-30 нм (рис.2, III-а)). Збільшення часу осадження до $\tau = 300$ с призводить до того, що розподіли за висотами і діаметрами робляться більш широкими, а максимум припадає на значення $h=60-75$ нм (рис.2, II-б)) і $D = 80-110$ нм (рис.2, III-б)) відповідно.

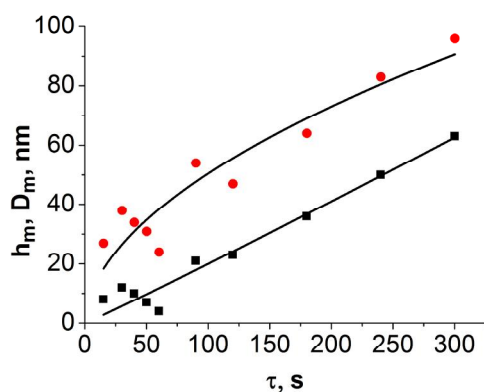
Оскільки дані розподіли за розмірами не є симетричними, то середні значення розмірів об'єктів на поверхні будуть відрізнятися від їхнього найбільш ймовірного значення (максимум розподілу). Тому цілком доцільно розглянути також середні розміри

наноструктур на поверхні плівок (таблиця), а точніше залежність цих середніх розмірів від тривалості осадження для вищезгаданих матеріалів.

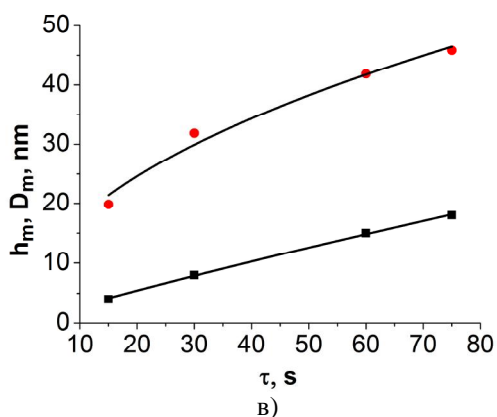
Кінетика росту нанокристалів. Отримання тонкопліткових структур з потрібними властивостями можна реалізувати за допомогою їх контрольованого вирощування, керуючи процесами росту. Опис реальної кінетики формування зародків нової фази і подальше заповнення ними осаджуваної поверхні – одна із основних задач теорії поверхневих фазових переходів першого роду [13]. Важливим моментом будь-якої теорії є нелінійний зворотній зв'язок між перенасиченням і функцією розподілу острівців нової фази за розмірами, адже кластери, що ростуть, поглинають інші адатоми, тим самим зменшуючи перенасичення, від якого залежить швидкість їх формування і росту [19]. В роботі [11] досліджується кінетична модель росту тонкої плівки на твердій підкладці за умови двовимірного утворення зародків. В умовах великих перенасичень газоподібної фази отримані розв'язки для функції розподілу острівців за розмірами на початковому етапі росту, ступеня заповнення підкладки на етапі коалесценції, швидкості вертикального росту плівки та шорсткості її поверхні. Дані розв'язки виражають структурні характеристики плівки через фізичні константи системи та параметри росту, зокрема, температуру випарування і підкладки, а також тривалості осадження. В роботі [11] отримано результат, згідно якого має місце закон, за яким середній розмір острівців росте пропорційно $(\tau - \tau^*)^{1/2}$, де τ^* – час затримки нуклеації острівців.



а)



б)



в)

Рис.4. Залежності середніх нормальних (квадрати) та латеральних (круги) розмірів нанокристалітів у парофазних конденсатах PbTe:Bi (а), PbTe:Sb (б) та PbTe-3%B_{i2}Te₃ (в), отриманих на підкладках зі слюди від часу осадження τ (таблиця).

У результаті апроксимації залежності середніх латеральних розмірів від часу осадження степеневую функцією $D_m = a(\tau - \tau^*)^b$, із врахуванням $\tau^*=0$ для зразків PbTe:Bi отримали значення $b = 0,43 \pm 0,06$ (рис.4 – а, круги). Здійснюючи апроксимацію залежності середніх латеральних розмірів від часу осадження для парофазних конденсатів PbTe:Sb отримано значення $b = 0,53 \pm 0,07$ (рис.4 – б, круги). І для матеріалу PbTe-Bi₂Te₃ отримано величину $b = 0,48 \pm 0,05$ (рис.4 – в, круги). Як бачимо, для всіх трьох видів матеріалу апроксимація залежності

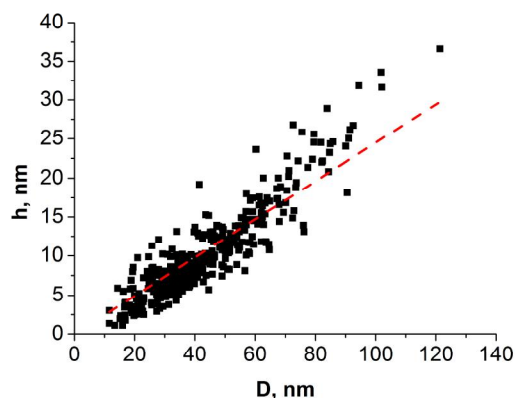


Рис. 5. Розкид нормального і латерального розмірів кристалітів у парофазному конденсаті PbTe:Bi_слюда (зразок №3, табл.), отриманого на підкладці із слюди.

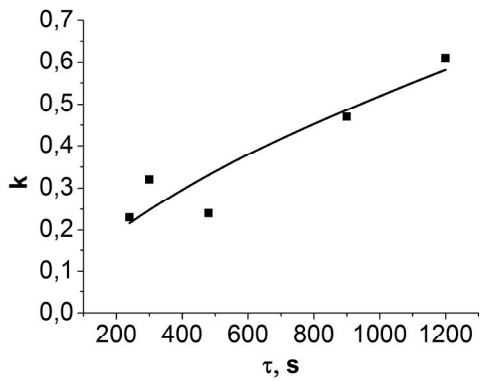
латеральних розмірів D_m від часу осадження при заданих інших технологічних параметрах (таблиця) дає результат $b \approx 1/2$. Отже, ріст середніх діаметрів D_m наноструктур на слюді для PbTe:Bi, PbTe:Sb та PbTe-Bi₂Te₃ пропорційний $(\tau - \tau^*)^{1/2}$, що узгоджується з теоретичною залежністю [11].

Проводячи апроксимацію залежності середніх нормальних h_m розмірів від тривалості осадження для парофазних конденсатів PbTe:Bi отримано значення $b = 1,17 \pm 0,22$ (рис.4 – а, квадрати). Для матеріалу PbTe:Sb отримано значення $b = 1,04 \pm 0,10$ (рис.4 – б, квадрати), а для висот об'єктів на поверхні плівок PbTe-Bi₂Te₃ отримано величину $b = 0,91 \pm 0,03$ (рис.4 – в, квадрати). Отже для даних матеріалів залежність середніх нормальних розмірів h_m поверхневих об'єктів від тривалості осадження не має кореневого характеру, а є практично лінійною.

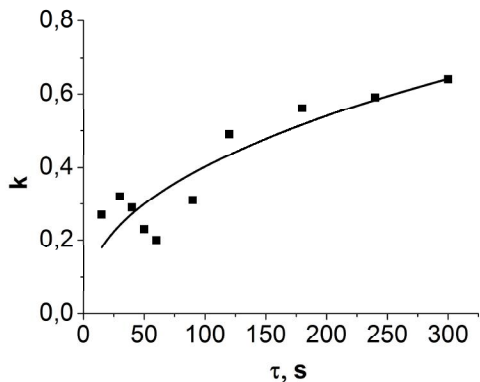
При цьому слід відмітити, що для матеріалу PbTe:Sb було отримано більше експериментальних точок, і аналізуючи їх залежність від тривалості осадження, можна припустити, що в нашому випадку плівка росте згідно механізму Вольмера-Вебера. Такі висновки слідують із того, що до тривалості осадження 60 с (рис.4 – б), залежність середніх розмірів об'єктів на поверхні плівки має спадний характер. Це пов'язано із тим, що спочатку на підкладці утворилися тривимірні зародки (острівці), які в подальшому почали розростатися, і в певний момент відбувся процес поступового злиття. Свіжі адатоми, які осідали на підкладку, почали активніше заповнювати порожнини між острівцями, тим самим збільшуючи товщину плівки, але зменшуючи середні розміри структур на поверхні. В момент часу $\tau = 60$ с практично завершилося формування суцільного шару плівки, і після цього при подальшому збільшенні тривалості осадження ми знову спостерігаємо поступове збільшення середніх розмірів поверхневих об'єктів (рис.4. – б).

При великих часах осадження (рис.1-3, б, Г) маємо можливість спостерігати на поверхні плівки утворення структур пірамідальної форми із чітко виокремленими гранями.

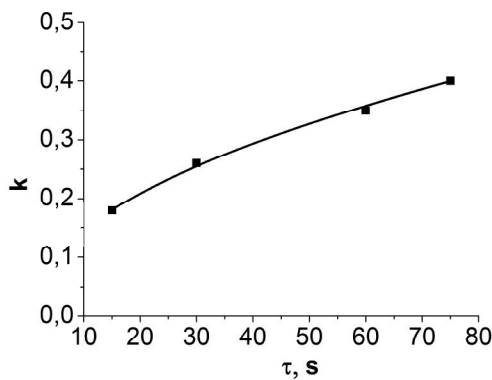
Фактор форми. Для детальнішого аналізу зміни форми наноструктур на поверхні конденсатів в



а)



б)



в)

Рис. 6. Залежність фактора форми нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe:Bi (а), PbTe:Sb (б) та PbTe-3%Bi₂Te₃ (в), отриманих на підкладках зі слюди від часу осадження – залежності від часу осадження скористаємося фактором форми. Побудовано точки на площині у координатах латеральний, нормальний розмір кристаліта. Так, на рис. 5 наведено (характерний для всіх зразків) двовимірний розкид нормальних і латеральних розмірів кристалітів парофазного конденсату PbTe:Bi (зразок №3, таблиця). Спостерігаємо кореляцію нормального і латерального розмірів. Отримані точки апроксимовані прямою, кутовий коефіцієнт k якої визначає середню величину фактора форми і становить $k=0,24\pm 0,003$, тобто в середньому

відношення нормального до латерального розміру об'єктів на поверхні h/D складає 0,24. Аналогічні розподіли побудовано і для всіх інших зразків, на основі чого представлено залежності фактора форми від тривалості осадження для матеріалу PbTe:Bi (рис.6 – а), PbTe:Sb (рис.6 – б) та PbTe-3%Bi₂Te₃ (рис.6 – в).

Аналізуючи рис.6 бачимо, що при збільшенні тривалості осадження має місце збільшення фактора форми для поверхневих об'єктів на поверхні всіх трьох видів матеріалу. Такі зміни фактора форми означають, що на початкових етапах осадження перевагу має латеральний ріст об'єктів, а при подальшій конденсації перевага переходить до нормального росту. Таку тенденцію можна пояснити наступним чином.

Так, згідно теорії, закладеної у роботах Оствальда [20], Ліфшица і Сльозова [21], Вагнера (ЛСВ) [22], Венгреневича [15] стосовно поверхневих дискретних систем і, зокрема, острівцевих плівок і напівпровідникових гетероструктур з квантовими точками, розрізняють дифузійний процес росту наноструктур і процес, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні (вагнерівський). Обидва процеси можуть реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активації обох процесів – електронного і дифузійного – порівняні між собою.

Тож бачимо, що на початкових етапах конденсації перевагу має дифузійний ріст, і острівці інтенсивніше розростаються в латеральному напрямку, зливаючись при цьому один з одним, тим самим ще більше збільшуючи середні латеральні значення. У подальшому, коли в латеральному напрямку плівка розвинулася вже достатньо, відбувається перехід до інтенсивнішого нормального росту, і в даному випадку вже має перевагу вагнерівський процес росту.

Висновки

1. Наведено дослідження особливостей структуроутворення у парофазних конденсатах на основі PbTe, вирощених на підкладках із слюди.
2. Виявлено, що гістограми розподілу за розмірами мають асиметричну форму а збільшення тривалості осадження веде до зміщення максимуму розподілу в сторону більших значень.
3. Встановлено що найбільш-ймовірним механізмом росту є механізм росту Вольмера-Вебера.
4. Підтверджено, що значення середніх латеральних розмірів D_m наноструктур в типовому для молекулярно-променевої епітаксії режимі повної конденсації, переважну частину часу ростуть пропорційно $(\tau - \tau^*)^{1/2}$.
5. Встановлено, що при збільшенні тривалості осадження має місце збільшення фактора

форми наноструктур для всіх зразків на основі РbТе.

6. Показано, що на початкових етапах конденсації перевагу має дифузійний ріст, а при більшій тривалості осадження відбувається перехід до вагнерівського процесу росту.

Дане дослідження частково фінансується Відділом Громадської Дипломатії НАТО у рамках програми "Наука заради миру" (NATO.NUKR.SFPP984536)

- [1] Н. Кобаяси. Введение в нанотехнологию. (Пер. с японск.- 2-е изд.-М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008).
- [2] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, Наноструктурированные халькогениды свинца (ЯрГУ, Ярославль, 2011).
- [3] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская, Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа, Львів, 1988).
- [4] Л.П. Булат, Е.К. Иорданишвили, А.А. Пустовалов, М.И. Федоров. Термоэлектричество. №4, 7 (2009).
- [5] З.М. Дашевский. Термоэлектричество в халькогенидах свинца. Под ред. Д.Хохлова (Гордон & Брич, 2002).
- [6] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [7] G.P. Agrawal, N.K. Dutta. Semiconductor Lasers. (Van Nostrand Reinhold, New York, 1993).
- [8] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, G. Bauer, Science, 282, 734 (1998).
- [9] Н.Х. Абрикосов, Л.Е Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6 (Наука, Москва, 1975).
- [10] М. Фольмер. Кинетика образования новой фазы (Пер. с нем./ Под ред. Горбуновой К.М. и Чернова А.А., Москва, Наука, 1986).
- [11] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, ФТП 39(11), 1312 (2005).
- [12] М.А. Казанский, М.В. Назаренко, В.Г. Дубровский, *Письма в ЖТФ*, 37(6), 78 (2011).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, УФН. 168(10), 1083 (1998).
- [14] О.В. Коропов, Ж. нано-та електрон. Фіз., 4(3), 03013-1 (2012).
- [15] Р.Д. Венгреневич, Б.В. Иванський, А.В. Москалюк. ФХТТ. 10(1), 19 (2009).
- [16] Д.М. Фреїк, І.С. Биліна, Л.Й. Межиловська, Р.В. Уманців, В.В. Михайлюк, ФІП, 12(4), 522 (2014).
- [17] Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, І.С. Биліна, М.О. Галушак, Ж. нано-та електрон. Фіз., 7(2), 02020-1 (2015).
- [18] С.В. Волков, Є.П. Ковальчук, В.М. Огенко, О.В. Решетняк. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. (Київ: Наукова думка, 2008).
- [19] A. V. Osipov, Thin Solid Films, 227(2), 111 (1993).
- [20] W. Ostwald, Js. Physics Chemistry 34, 495 (1900).
- [21] И.М. Лифшиц, В.В. Слѣзов, ЖЭТФ 35(2), 479 (1958).
- [22] C. Wagner. Zs.Electrochem. B.65, M.7/8, 581 (1961).

I.S. Bylina

Features of the Formation and Growth Films Based of PbTe on Mica

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,
e-mail: vanylabylina@gmail.com

The results of comprehensive research vapor-phase condensate on based of PbTe, deposited on mica substrates method of the open evaporation in a vacuum. The analysis of AFM-images constructed histogram distribution of nanostructures on the surface of the film at normal (h) and lateral (D) size. The dependence of the average sizes of nanocrystals in normal (h_m) and lateral (D_m) to the substrate surface direction of deposition time τ . Confirmed root dependence medium size of the duration deposition. The analysed feature changes of the form factor of objects on the surface from technological parameters.

Keywords: Lead telluride, nanostructures, growth kinetics, vapor-phase condensation, form factor.

V.I. Boshernitsan, V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, N.V. Malushin

Synthesis of CdS Nanocrystals in the Gelatin Matrix with Different pH Values and their Optical Properties

I.I. Mechnikov National University of Odessa, Dvoryanskaya St. 2, Odessa 65026, Ukraine, e-mail: vallerchic@mail.ru

We have investigated the influence of solution pH on the formation of nanocrystals and their size in the process of synthesis. We have analyzed the optical absorption spectra and luminescence of colloidal solutions of NC CdS. Nanocrystals of cadmium sulphide were obtained by sol-gel technology in gelatin solution which has different pH values (6 ÷ 10). A decrease was observed in the average size of the nanocrystals from 8 till 3.5 nm while reducing pH from 10 to 6. There has been established the dependence of the contour of luminescence spectra from pH values.

Keywords: cadmium sulphide; colloidal solution; luminescence; nanocrystals; optical absorption.

Стаття поступила до редакції 18.04.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Introduction

The unique properties of nanoparticles of wide-gap semiconducting compounds of A_2B_6 are making prospective their use in the analytical chemistry, in optoelectronic and photovoltaic devices, optical amplification media for telecommunications, in photocatalysis. Semiconductor nanocrystals have a high level of sensitivity and photostability. This causes considerable interest in many fields of research. Semiconductor nanocrystals (NCs) are used for the development of information technology, physics of solar cells, nanoelectronics, optics, molecular and cellular biology, in medical diagnosis [1, 2]. One feature of isolated nanocrystals in the polymer matrix is a high chemical activity of the surface and the consequent need to consider interfacial electronic and physicochemical processes at the interface of nanocrystal-matrix. They develop and affect on the optical and luminescent properties of quantum dots under the influence of various external factors (temperature, type of stabilizer, the concentration of the initial components and ratios, pH, etc.) [3].

The purpose of this work is to obtain CdS nanocrystals in gelatin matrix for different values of the solution pH and to investigate the influence of this value on the optical absorption and luminescence.

I. Experimental

The object of research were nanocrystals of

cadmium sulfide that were obtained by the sol-gel technology [4] from solutions of salts cadmium (cadmium nitrate) and sulfur (sulphide sulfur) in the colloidal solution of gelatin. The formation of CdS particles as a result of exchange reactions: $Cd(NO_3)_2 + Na_2S = CdS + 2 NaNO_3$. The pH of the solutions was varied by adding of alkaline solution or hydrochloric acid and measured by ionomer. Solutions had color from light yellow (for pH = 6) to dark yellow (for pH = 10). After completion the synthesis process, the solution which contained suspended in the gelatin nanoparticles of CdS, was sprayed on glass substrates and dried to hardening gelatin gel - the process of polymerization of gelatin.

Average radiuses of cadmium sulfide nanocrystals r were evaluated from the optical absorption spectra by using expressions for the threshold energy of interband absorption. According to the theory of interband absorption [5], in the absorption spectrum should be observed series of discrete lines. Absorption threshold (the energy of the first optical transition, called the effective band gap of the nanocrystal) is the magnitude of:

$$hw_{01} = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2mr^2} \quad (1),$$

where E_g - the optical band gap of bulk crystal;

$m = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}$ - the reduced mass of electron and hole; r -

average radius of the nanoparticle. From here can be seen the law under which the effective width of the band gap

increases with the decrease of the radius of nanoparticle.

The optical absorption spectra were measured on an SF-26 spectrophotometer in the wavelength area from 320 nm to 600 nm. For reduce the errors associated with the influence of light scattering in the short-wave area (320 - 360 nm) there was used filter USF-2 for cutting the visible area of the spectrum. Measurement error did not exceed $\pm 1\%$. Luminescence was excited by pulse laser LCS-DTL-374QT with a wavelength 355 nm excitation of light. The maximum laser power was 35 mW.

II. Results and Discussion

We have received CdS nanocrystals in gelatin solution which has different pH values (6 ÷ 10) and investigated spectra of optical absorption and luminescence of colloidal solutions of CdS nanocrystals, synthesized in the given conditions. Also have been explored these characteristics depending on the time storage of samples in air.

The absorption spectra of CdS nanocrystals with different values of pH: 6 (1) 8 (2) 10 (3) shown in Figure 1. In all cases been a shift of the absorption edge towards higher energy than the band gap of bulk single crystal of cadmium sulfide ($E_g = 2,5$ eV). When changing the pH value from 10 to 6 average size of synthesized nanocrystals decreases from 8 to 3.5 nm.

The observed behaviors of the absorption spectra NC CdS can be explained as follows. Used in the synthesis of aqueous solutions of the reactants of the reaction. This hydrolysis cadmium salts and sulfur, wherein the distribution of the products of hydrolysis depends on the pH [6]. Thus, at pH < 6 present in the solution in a large amount of cadmium Cd^{2+} ions and small quantity of ions HS^- . The size of nanocrystals in this case, will limit the amount of hydrogen sulphide ions. In the pH range 7 ÷ 8 of cadmium ions and ions of hydrogen sulfide are equalized, thereby increasing the size of the nanocrystals.

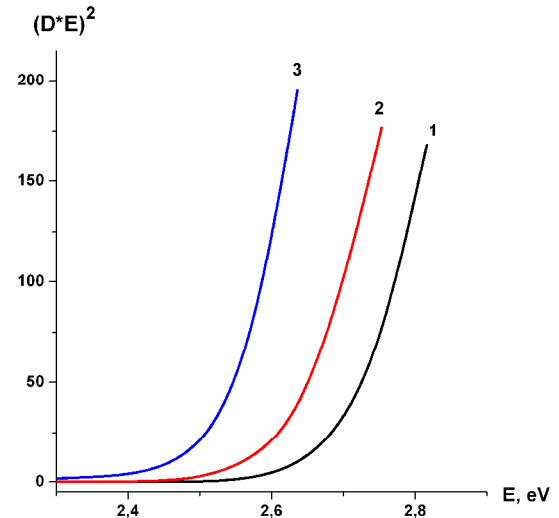


Fig. 1. The optical absorption spectra of nanocrystals CdS, obtained at pH values: 6 (1), 8 (2), 10 (3).

At pH > 8 cadmium ions decreases, but increases the concentration of hydroxide cadmium ions $CdOH^-$ and ions HS^- , which leads to further growth of the nanocrystals. This is observed in the absorption spectra (Figure 1).

In this paper we studied the effect of the molar composition of the solution on the emission spectrum of the NC. From the literature it is known that in nanocrystals of cadmium sulfide luminescence in the visible spectrum has a short wavelength band, the nature of which is associated with band-to-band or the exciton recombination [7]. The nature of luminescence wavelength bands associated with the defects, which may be located in the bulk and on the surface. These are the intrinsic defects (vacancies of cadmium and sulfur), and the association of these defects and their possible impurities [8]. Changing the content of sulfur and cadmium ions in solution, the surface of NC may contain in excess of one or another ion.

Figure 2 shows the luminescence spectra of the

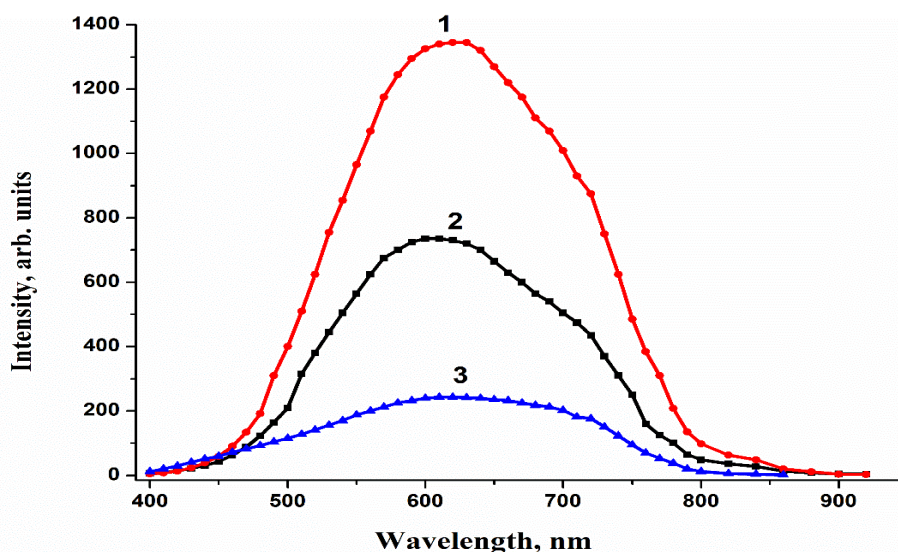


Fig. 2. The luminescence spectra of nanocrystals CdS, obtained at a pH values: 6 (1), 8 (2), 10 (3).

investigated colloidal solutions of nanocrystals obtained at different pH values (6, 8, 10). In all samples in the emission spectrum prevails wide-wavelength luminescence band with a maximum localized around 600 nm. Notably, that this band is a complicated and contour of luminescence spectra varies according to pH values. With the increase of the pH value in the contour of the luminescence band appears a long-wavelength band. This fact indicates a change in the concentration of defects responsible for radiative (emitting) recombination [9]. Furthermore, it is seen that increasing the pH value of 6 (curve 1), 10 (curve 3) integrated intensity of luminescence decreases.

This fact agrees with the results of luminescent nanostructure CdS with shell ZnS, given in [7]. Authors of this paper noted that in whereas the spectrum of luminescence of samples, obtained with low pH values, is characterized by longwave band and does not change, the samples prepared at $\text{pH} > 8$, have a broad spectrum of luminescence, extending into the short range. So change in the acid-alkaline balance causes a formation of nanocrystals of different size and stoichiometry of atoms on their surface. In acidic environments will be formed nanocrystals with an excess of cadmium on the surface, and alkali - with an excess of sulfur [9]. Furthermore, at $\text{pH} > 8$ in the solution is formed the hydrolysis product - cadmium hydroxide. Its concentration will increase with increasing pH. With increasing pH value increases sulfur in the solution and on the surface of NC. While the luminescence intensity decreases. This fact indicates that the sulfur in NC suppresses the luminescence of cadmium sulfide and for the long-wavelength luminescence can be responsible sulfur vacancies [7].

For the identification of the components of the long-wavelength luminescence, we carried out the analysis using Gaussian curves. The position of the maxima of the luminescence bands components are shown in Table 1. At $\text{pH} = 6$ and $\text{pH} = 8$ the luminescence spectra of the colloidal solutions is observed two and in samples with $\text{pH} = 10$ - three luminescence bands. Here appears an additional short-wavelength band with $\lambda = 470$ nm, which is localized at

Table 1
Dependence of the position of calculated maximum of luminescence of NCCdS on the pH values of solution

pH	$\lambda_{1, \text{nm}}$	$\lambda_{2, \text{nm}}$	$\lambda_{3, \text{nm}}$	$I_{\lambda_2}/I_{\lambda_3}$
6	-	593	701	1,7
8	-	590	700	1,83
10	470	608	711	2,74

the edge of the absorption spectrum.

The edge luminescence in CdS nanocrystals is usually recorded in the samples with modified surface. Moreover, as known from the literature, such surface modification can be carried out under suitable conditions of synthesis due to the shell of cadmium hydroxide [2]. Increased alkalinity of the solution at $\text{pH} > 8$ hydroxide promotes the formation of the shell and there is a possibility of precipitation of the compound on the surface of nanocrystals, which ensures the passivation of surface states. Intensity ratio of components bands $I_{\lambda_2}/I_{\lambda_3}$ (see Table 1) with increase the alkalinity decreases, which supports the hypothesis on the nature of the long component.

Conclusion

By the method of colloidal chemistry with the use of gelatin as a stabilizer were obtained nanocrystals CdS that had bright luminescence in the long wavelength area. There were observed the influence of the solution pH on the nanocrystal size, namely a decrease in average size NC from 8 to 3.5 nm with decreasing pH from 10 to 6. The forming nanocrystals of different size is connected with changes in acid-base balance as a result of hydrolysis of salts components. The luminescence in the long wavelength region of the spectrum is associated with defects on the surface of the nanocrystals CdS, namely with sulfur vacancies.

- [1] O. Salata, P. Dobson, S. Sabesan and J. Hutchison, *Thin Solid Films* 288, 235 (2000).
- [2] Y. Wang and L. Chen, *Biology, and Medicine* 7, 385 (2011).
- [3] *Structure and Photophysics of Semiconductor Nanocrystals*. *J. Phys. Chem.* 104, 6514 (2000).
- [4] V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva and M.V. Malushyn, A method of producing nanoparticles of cadmium sulfide. Ukraine. Pat. Appl 29893 (Jan 25 2008).
- [5] V.P. Kunets, M.R. Kulish, M.P. Lysytsya and M.I. Malish, *Reports of NAS of Ukraine* 9, 86 (2000).
- [6] V.A. Nazarenko, V.P. Antonovich and V.M. Nevskaya, *Atomizdat* 46 (1979).
- [7] V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva and M.V. Malushyn, *Physics and Chemistry of Solids* (2), 12 (2011).
- [8] Y.A. Gruzdkov, E.N. Savinov, V.N. Kolomyichuk and V.N. Parman, *Chemical Physics* 7, 1222 (1998).
- [9] K. Zhang, R. Zhang, Y. Yu and S. Sun, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4(12), 3011 (2012).

В.С. Бушкова, О.В. Копаєв, Н.І. Бушков, Б.В. Карпик, О.М. Матківський

Температурна залежність початкової магнітної проникності феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: bushkovavira@rambler.ru

В даній роботі порошки нікель-кобальтових феритів було синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння. Отримано залежність початкової магнітної проникності від ступеня заміщення катіонів кобальту катіонами нікелю. Виявлено, що розмір кристалітів має суттєвий вплив на магнітні властивості досліджуваних зразків. Зі зменшенням розміру кристалітів нікель-кобальтових феритів знижується температура Кюрі. Показано, що чим менші частинки за розмірами, тим більшою є товщина поверхневого шару зі значними порушеннями магнітної структури.

Ключові слова: золь-гель технологія, нікель-кобальтовий ферит, початкова магнітна проникність, температура Кюрі.

Стаття поступила до редакції 12.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Завдяки своїм властивостям, що пов'язані з процесами намагнічування, на сьогодні ферити охоплюють широкий спектр застосування [1]. Наприклад, феритові осердя використовують як високочастотні котушки індуктивності, трансформатори, антени, які, як правило, застосовуються в слабких високочастотних полях. Також слід відмітити феритові осердя для запам'ятовуючих пристроїв з прямокутною петлею гістерезису, які працюють в режимі імпульсного перемагнічування [2,3].

В даному випадку, зазвичай, використовують полікристалічні ферити. З точки зору практичного застосування, такі важливі параметри, як коерцитивна сила та магнітна проникність, не є властивостями самого фериту, а залежать, окрім хімічного складу, також від різних дефектів і полікристалічної структури, тобто від форми та розмірів зерен і пор [4-6].

Отримання феритів, які б одночасно володіли усіма оптимальними параметрами, не вдається реалізувати. Неможливо, наприклад, синтезувати ферит, який мав би високе значення магнітної проникності та одночасно його можна було б застосувати на високих частотах. Однак, все ж таки можна виділити спільну вимогу, виконання якої є необхідним для отримання більшості феритових матеріалів. Цією вимогою є однорідність хімічного та фазового складу.

Оскільки ферити, в переважній більшості,

використовують в області слабких магнітних полів, то важливим параметром є величина їх початкової магнітної проникності [7]. При намагнічуванні в слабких полях можуть вносити вклад в початкову магнітну проникність три механізми: оборотне зміщення доменних границь, вигин границь і обертання вектора намагніченості. Проте, незалежно від того, у відповідності з яким механізмом проходить намагнічування, для отримання високих значень проникності необхідне не тільки достатньо високе значення намагніченості M_s , а й мале значення констант кристаллографічної анізотропії K_1 і магнітострикції I_s .

Відомо [8], що в нанорозмірному твердому тілі проявляються фізичні властивості і явища, які неможливо передбачити, виходячи з будови і властивостей масивних зразків. Так, перехід магнітних матеріалів в нанорозмірний стан супроводжується значними змінами його магнітних властивостей, перш за все величини намагніченості, поля магнітної кристаллографічної анізотропії, температури Кюрі T_c . Відмінність в температурах самовільного встановлення паралельної і антипаралельної орієнтації спінів наночастинок і відповідних макроскопічних фаз може досягати сотень градусів [9].

Метою даної роботи є визначення закономірності впливу розмірних ефектів на температурну залежність початкової магнітної проникності нанорозмірних нікель-кобальтових феритів зі структурою шпінелі.

I. 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 [10]. Фазовий склад порошоків феритів контролювався за допомогою Х-променевого аналізу, який проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням $Cu(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Х-променеві дифрактограми порошоків нікель-кобальтових феритів після проходження процесу автогоріння вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd\bar{3}m$ [11].

Феритові осердя у формі тороїда були отримані шляхом пресування під тиском $3,3 \cdot 10^8$ Па синтезованих порошоків із зовнішнім 2,3 см і внутрішнім 1,4 см діаметрами та висотою близько 0,2 см. Дані зразки піддавалися спіканню при температурі $1300^\circ C$ протягом 5 годин в атмосфері повітря з повільним охолодженням.

Для визначення початкової магнітної проникності створювались котушки шляхом нанесення на феритові кільця обмотки з тонкого мідного дроту. Для аналізу температурної залежності початкової магнітної проникності феритів складу $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ проводили вимірювання індуктивності котушок з феритовим осердям на частоті 1 кГц за допомогою цифрового вимірювача LCR типу E7-8 в слабкому магнітному полі ($H \rightarrow 0$).

II. Результати досліджень та їх обговорення

Експериментальні дослідження показали, що всі речовини в більшій чи меншій мірі мають магнітні властивості. Якщо два витки із струмами помістити в будь-яке середовище, то сила магнітної взаємодії між струмами зміниться. Цей досвід показує, що індукція магнітного поля, що створюється електричними струмами в речовині, відрізняється від індукції магнітного поля, що створюється тими ж струмами у вакуумі. Фізична величина, що показує, у скільки разів індукція магнітного поля у однорідному середовищі відрізняється за модулем від індукції магнітного поля у вакуумі, називається магнітною проникністю.

Магнітні властивості речовин визначаються магнітними властивостями атомів або елементарних часток (електронів, протонів і нейтронів), що входять до складу атомів. В даний час встановлено, що магнітні властивості протонів і нейтронів майже в 1000 разів слабші за магнітні властивості електронів. Тому магнітні властивості речовин в основному визначаються електронами, що входять до складу атомів.

Однією з найважливіших властивостей електрона є наявність у нього не лише електричного, але і власного магнітного поля. Власне магнітне поле електрона називають спіном. Електрон створює

магнітне поле також і за рахунок орбітального руху навколо ядра, яке можна уподібнити круговому мікроструму. Поля спінів електронів і магнітні поля, обумовлені їх орбітальними рухами, і визначають широкий спектр магнітних властивостей речовин.

Речовини вкрай різноманітні за своїми магнітними властивостями. У більшості речовин ці властивості виражені слабо. Слабо-магнітні речовини діляться на дві великі групи парамагнетика і діамагнетика. Вони відрізняються тим, що при внесенні до зовнішнього магнітного поля парамагнітні зразки намагнічуються так, що їх власне магнітне поле є направленим за зовнішнім полем, а діамагнітні зразки намагнічуються проти зовнішнього поля. Тому у парамагнетиків початкова магнітна проникність $m_i > 1$, а у діамагнетиків – $m_i < 1$.

Магнітна проникність феромагнетиків не є постійною величиною, вона сильно залежить від індукції зовнішнього поля. Непостійність магнітної проникності приводить до складної нелінійної залежності індукції магнітного поля у феромагнетику від індукції зовнішнього магнітного поля. Характерною особливістю процесу намагнічування феромагнетиків є так званий гістерезис.

Зазвичай основну увагу приділяють польовим залежностям магнітних властивостей матеріалів. У той же час експерименти показують, що параметр m_i знаходиться в складній функціональній залежності від багатьох зовнішніх умов, зокрема від температури.

Залежність магнітної проникності феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ від температури приведена на рис. 1. Як випливає з рис. 1 при певній температурі магнітна проникність досягає свого максимального значення. Відомо [12], що для початкової магнітної проникності спостерігається максимум при температурі дещо нижчій за точку Кюрі. Тому для визначення істинної температури Кюрі феритів було проведено лінійну екстраполяцію найбільш різкої ділянки залежності $m_i(T)$ до перетину з віссю абсцис T .

Такий характер температурної залежності початкової магнітної проникності пояснюється підвищенням рухливості доменних стінок із зростанням температури, що сприяє росту намагніченості. Проте процес інтенсифікації руху меж доменів не може протікати безмежно. Дійсно, після досягнення температури Кюрі тепловий рух стає настільки інтенсивним, що його енергії досить для руйнації доменів. Це означає, що речовина втрачає свої феромагнітні властивості і переходить у парамагнітний стан. Таким чином, температурний інтервал функціонування феромагнітних матеріалів у приладах електронної техніки обмежується температурою Кюрі.

З іншого боку, збільшення m_i при підвищенні температури пояснюється зменшенням констант магніострикції і магнітної кристалографічної анізотропії, тобто при нагріванні феромагнетика

Температурна залежність початкової магнітної проникності...

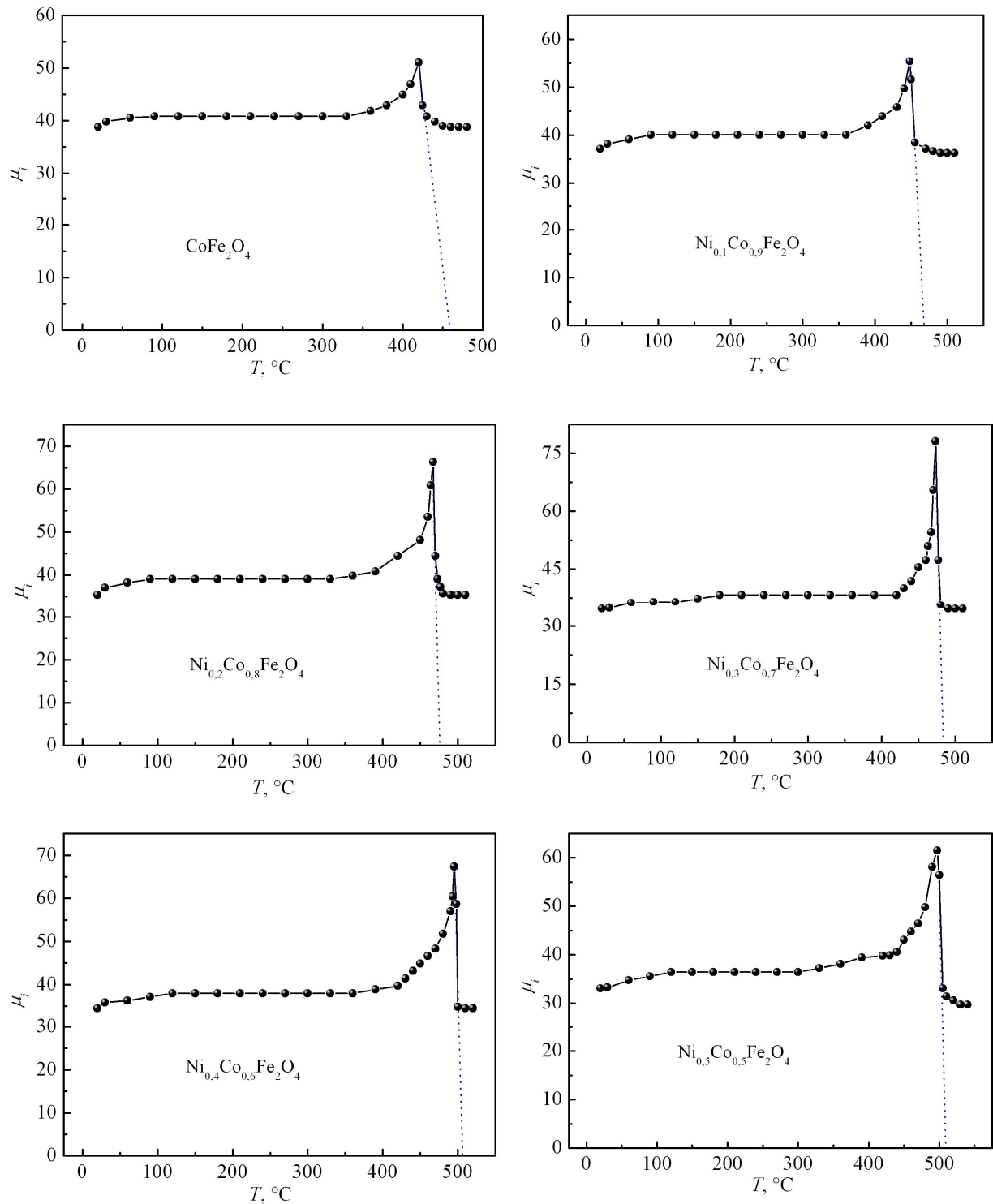


Рис. 1. Температурна залежність магнітної проникності нікель-кобальтових феритів.

послаблюються сили, що протидіють зміцненню доменних границь і повороту магнітних моментів доменів. Високотемпературний спад магнітної проникності за $T > T_{\max}$ пов'язаний з різким зменшенням намагніченості доменів.

Оскільки m_i є похідною другого порядку від термодинамічних потенціалів, то за класифікацією Ландау перехід із феромагнітного в парамагнітний стан є фазовим переходом II роду. Варто зауважити, що, як правило, при переході через точку Кюрі різко зростає електричний опір.

Характер залежності $m_i(T)$ є неоднаковим для початкової магнітної проникності, виміряної в слабких і сильних магнітних полях. Для m_i в слабких полях спостерігається максимум при температурі дещо нижчій за точку Кюрі в той час, коли температурна залежність магнітної проникності, що відповідає сильним магнітним полям, якісно повторює температурні зміни намагніченості насичення.

З рис. 2 видно, що зі збільшенням параметра x збільшується значення T_c . Температура Кюрі визначається найбільш сильною обмінною взаємодією, тобто суперобмінною $A-B$ взаємодією. Раніше в роботі [13] було встановлено, що заміщення в системі $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ катіонів Co^{2+} на катіони Ni^{2+} призводить до посилення суперобмінної $A-B$ взаємодії, що виражається в монотонному зростанні температури Кюрі.

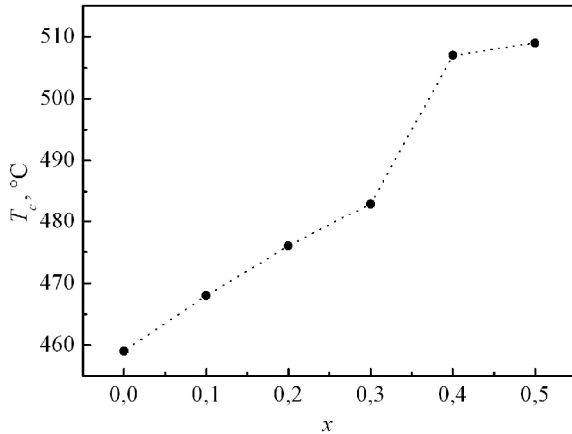


Рис. 2. Залежність температури Кюрі від складу феритів.

Посилення обмінної взаємодії між катіонами A та B підграток шпінелі при збільшенні параметра x призводить до збільшення констант кристаллографічної анізотропії і магнітострикції. Завдяки цьому в слабких полях, як правило, спадає початкова магнітна проникність. Очевидно, що ферити з високою початковою магнітною проникністю повинні мати невисоку температуру Кюрі.

Разом з цим, значення початкової магнітної проникності, а також і коерцитивної сили, визначаються не тільки хімічним складом матеріалу, але і його структурою. Перешкодами, що заважають вільному переміщенню доменних границь при впливі на ферит слабого магнітного поля, є мікроскопічні пори, включення побічних фаз та ділянки з дефектною кристалічною ґраткою. Усунення цих структурних бар'єрів, що значно ускладнюють процес намагнічування, дозволяє істотно підвищити магнітну проникність матеріалу.

Великий вплив на значення початкової магнітної проникності феритів надає розмір кристалічних зерен. Чим менший розмір частинок, тим більш помітним є вплив різних факторів на стан поверхневих шарів, а відповідно, і на властивості частинки в цілому. При дослідженні нанорозмірних часток, одним з найбільш важливих можна вважати завдання встановлення взаємозв'язку будови поверхневих шарів і макроскопічними характеристиками частинки як цілого.

Очевидно, чим більша частина атомів в складі частинки відноситься до поверхневого шару, тим більше обмінних зв'язків між атомами виявляться обірваними. Тому за даними точки Кюрі існує можливість отримання кількісної інформації про

особливості будови поверхневого шару наночастинки. Якщо вважати частинки сферичними з однаковим радіусом r , то можна припустити, що у поверхневих магнітно-активних атомів буде обірваною половина обмінних зв'язків, завдяки яким й існує магнітне впорядкування всередині частинки нижче її точки Кюрі. У випадку крупнокристалічної частинки число обмінних зв'язків на одиницю об'єму дорівнює n , тоді для поверхневих магнітно-активних атомів наночастинки це число становитиме $n/2$.

Вважаючи, що температура Кюрі для наночастинки пропорційна середньому для неї числу обмінних зв'язків, то відношення температур Кюрі нано- та крупнокристалічної частинки можна виразити формулою:

$$\frac{T_c'}{T_c} = 1 - \frac{3\Delta r}{2r}, \quad (1)$$

де Δr – товщина шару з наполовину обірваними обмінними зв'язками. В даному випадку Δr – усереднений параметр, що характеризує особливості дефектної структури наночастинок. З виразу (1) випливає, що при $T_c' \rightarrow T_c$ параметр $\Delta r \rightarrow 0$.

Якщо параметр Δr не залежав би від радіуса частинки, тобто $\Delta r = \text{const}$, то згідно виразу (1) відносна поправка до температури Кюрі зі зменшенням r змінювалася б за гіперболічним законом:

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = \frac{3\Delta r}{2r}, \quad (2)$$

де $\Delta T_c = T_c - T_c'$.

Однак, автори роботи [14], досліджуючи залежність температури Кюрі для наночастинок магнетиту Fe_3O_4 , вияснили, що Δr – параметр, що характеризує вплив поверхневого шару на температуру Кюрі, а не просто товщина шару з обірваними зв'язками. Більше того, чим менші частинки за розмірами, тим на більшу ефективну товщину Δr поширюються порушення їх магнітної структури.

Так, наприклад для частинок Fe_3O_4 з розміром 35 нм температура Кюрі становила 575 °C в той час, як для частинок з розміром 5 нм – $T_c = 347$ °C. Варто зауважити, що для магнетиту, отриманого керамічною технологією, $T_c = 585$ °C.

Якщо з рівняння (2) виразити Δr , то отримаємо формулу:

$$\Delta r = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta T_c}{T_c} r, \quad (3)$$

звідки:

$$\Delta r = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta T_c}{T_c} d, \quad (4)$$

де d – діаметр частинки. Враховуючи наведене вище, для систем наночастинок магнетиту різної дисперсності, відношення $\Delta r_{5\text{нм}} / \Delta r_{35\text{нм}} = 3,45$.

При дослідженні нікель-кобальтових феритів, синтезованих з використанням механохімічного процесу, автори роботи [15] отримали для зразка

CoFe_2O_4 з розміром кристалітів близько 200 нм значення температури Кюрі, що дорівнює 516°C в той час як для фериту того ж хімічного складу, одержаного за допомогою керамічної технології, $T_c = 520^\circ\text{C}$ [16]. Провівши нескладні розрахунки за формулою (4), встановлено параметр дефектності для фериту CoFe_2O_4 з $d = 200$ нм, який становить $\Delta r = 0,51$ нм. Виходячи з аналогічних міркувань, для досліджуваного нами зразка при $x = 0.0$ ($d = 42$ нм) отримано $\Delta r = 1,64$ нм. Очевидно, що отримані значення температури Кюрі для феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ можна пояснити проявом розмірних ефектів.

Підтвердженням цього є робота [17], де для частинок $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$ розміром 60 нм $T_c = 77^\circ\text{C}$ в той час, коли для частинок з $d \approx 200$ нм

– 97°C . Таким чином, можна зробити висновок, що вже при розмірах кристалітів 60 – 70 нм проявляється розмірний ефект.

Висновки

Отже, методом ЗГА вдалося синтезувати однофазні нанопорошки нікель-кобальтових феритів. Для кожного складу досліджуваної системи встановлено початкову магнітну проникність та температуру Кюрі. При збільшенні кількості катіонів нікелю в складі системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ відбувається збільшення величини T_c .

Отримані значення температури Кюрі, у порівнянні з її величинами для масивних зразків, вказують на суттєвий вплив товщини поверхневого шару з порушеннями магнітної структури на властивості феритів, що пов'язано з розмірними ефектами.

- [1]
- [2] Y. Li, J.P. Zhao, J.C. Han, Bulletin of Materials Science, 25, 263 (2002).
- [3] B.D. Cullity, C.D. Graham. Introduction to Magnetic Materials (John Wiley and Sons, Hoboken, 2009).
- [4] E. Olsen, J. Thonstad, Journal of Applied Electrochemistry, 29, 293 (1999).
- [5] M.M. Barakat, M.A. Henaish, S.A. Olofa and A.Tawfik, J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 37, 241 (1991).
- [6] O.F. Caltun, L. Spinu, Al Staneu, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 4, 337 (2002).
- [7] A.M. Kumar, M.C. Verma, C.L. Dube, K.H. Rao, S.C. Kashyap, J. of Magn. and Magn. Mater., 320, 1995 (2008).
- [8] R. Lebourgeois, C. Le Fur, M. Labyre, M. Pate, J.-P. Ganne, J. of Magn. and Magn. Mater., 160, 329 (1996).
- [9] S.A. Jadhav, J. of Mat. Sci. Lett., 224, 167 (2001).
- [10] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков, Успехи химии, 74, 539 (2005).
- [11] A. Kopayev, V. Bushkova, B. Ostafiychuk. Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).
- [12] B.K. Ostafiychuk, V.S. Bushkova, I.P. Yaremij, Materials of the XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Play, Ivano-Frankivsk, 2015), p. 197.
- [13] F. Nesa1, A.K.M. Zakaria, M.A. Saeed Khan1, S.M. Yunus, A.K. Das, S.-G. Eriksson, M.N.I. Khan, D.K. Saha, M.A. Hakim, World Journal of Condensed Matter Physics, 2, 27 (2012).
- [14] В.С. Бушкова, Фізика і хімія твердого тіла, 16, 506 (2015).
- [15] B. Sadeh, M. Doi, T. Shimuzi, M. Matsui. Magn. Soc. Jap., 24, 511 (2000).
- [16] B. Liu, J. Ding, J. Yi, J. Yin, J. of the Korean Physical Society, 52, 1483 (2008).
- [17] С. Крупичка, Фізика ферритов и родственных им материалов (Мир, Москва, 1976).
- [18] В.Т. Довгий, А.И. Линник, С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко, А.А. Новохацкая, Т.А. Линник, Н.В. Давыдейко, В.Н. Спиридонов, Фізика и техника высоких давлений, 21, 62 (2011).

V.S. Bushkova, A.V. Kopayev, N.I. Bushkov, B.V. Karpyk, O.M. Matkivsky

Temperature Dependence of Initial Permeability of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrite System

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. Dependence of the initial permeability from the degree of substitution of cobalt cations on nickel cations is obtained. It is revealed that the crystallite size has a significant influence on the magnetic properties of the samples. With decreasing of crystallite size of nickel-cobalt ferrite Curie temperature decreases. It is shown that the smaller the particle size, the greater the thickness of the surface layer with significant violations of magnetic structure.

Keywords: sol-gel technology, nickel-cobalt ferrite, initial permeability, Curie temperature.

І.Ф. Миронюк¹, В.І. Мандзюк¹, В.М. Сачко¹, Ю.О. Кулик²

Морфологія та струмопровідні властивості композиційного матеріалу SiO₂ – C

¹ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, mandzyuk_vova@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 7, Львів, 79005, Україна

У роботі з використанням методів X-променевої дифрактометрії, малокутового розсіяння X-променів, адсорбції / десорбції азоту та імпедансної спектроскопії досліджено структуру, морфологію та електропровідні властивості композиційного матеріалу SiO₂ – C. Встановлено, що композит SiO₂ – C, одержаний термолітичним розкладом D-лактози, попередньо хемосорбованої на поверхні наночастинок пірогенного кремнезему, має відкриту пористу структуру, в якій домінують мезопори розміром 6-12 нм. При масовому співвідношенні SiO₂/C = 5/1 нанокристаліти вуглецевої фази у вигляді пластівчастих листків розміром 0,4 × 0,4 × 5,0 нм³ контактують із усією поверхнею кремнезему і забезпечують композиційному матеріалу електропровідність 49 Ом⁻¹·м⁻¹.

Ключові слова: композитний матеріал SiO₂ – C, турбостратна структура, питома поверхня, розподіл пор за розмірами, питома електропровідність.

Стаття постулила до редакції 08.05.2015; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Сучасні вимоги до електрохімічних джерел електричної енергії не завжди задовольняються наявною базою електродних матеріалів через їх не достатньо високу енергетичну ємність, дороговизну і негативний вплив на навколишнє середовище. Одним із перспективних напрямків пошуку дешевих та екологічно безпечних електродних матеріалів з високою енергетичною спроможністю є створення композиційних матеріалів на основі наночастинок аморфних або кристалічних фаз [1, 2]. Специфічний морфологічний стан матеріалів зумовлює їх нові фізико-хімічні властивості [3]. До класу таких сполук, насамперед, належать вуглецеві матеріали [4, 5], мікро- і нанорозмірні частинки кремнію [6-8], оксиди металів [9-11] та ін. В останні роки автори даної роботи ведуть дослідження щодо створення ефективних катодних матеріалів на основі дисперсних та нанодисперсних форм діоксиду кремнію SiO₂ [12-16]. Однак низька електронна провідність таких матеріалів, навіть при додаванні струмопровідних добавок, обмежує перебіг струмоутворюючих реакцій, в результаті чого питомі енергетичні параметри джерел струму є невисокими. Для подолання вказаних недоліків винайдений оригінальний спосіб щодо формування структури композиційного матеріалу SiO₂ – C. Вуглецевий

компонент у вигляді пластівчастих графенових листків (0,5 × 3,0 нм) нашарували на поверхню наночастинок кремнезему. Нашарування вуглецевих нанокристалітів здійснювали термолітичним розкладом молекул D-лактози, попередньо хемосорбованих на поверхні оксидного матеріалу [17, 18]. За даними гальваностатичних досліджень питома розрядна ємність даного катодного матеріалу при густині струму 40 мкА/см² є достатньо високою і становить 3272 мА·год/г. Проте, не з'ясованою залишилася його морфологічна будова. Саме на дослідженні морфологічних характеристик матеріалу, а також на вивченні його струмопровідних властивостей зосереджена увага в даній роботі.

I. Одержання композиційного матеріалу та методи його дослідження

Для одержання композиту SiO₂ – C використовували пірогенний кремнезем марки ПК-300 (ТУ У 24.1-055-40-209-003:2010). Розмір первинних частинок в ньому становив ~ 9 нм. Вуглецеву компоненту у композиційному матеріалі отримували термолітичним розкладом D-лактози C₁₂H₂₂O₁₁·H₂O (ТУ 6-09-2293-77). Спочатку D-лактозу розчиняли в дистильованій воді, а після цього в приготовлений

розчин замішували аеродисперсний кремнезем. Масове співвідношення між водою та кремнеземом у суспензії становило 5,7:1. Для руйнування агрегованих частинок кремнезему суспензію з розчиною D-лактозою опромінювали впродовж 15-20 хвилин ультразвуком із частотою $20 \div 24$ кГц і густиною звукової енергії 50 Вт/дм^3 .

Після видалення води шляхом упарювання отриману суміш D-лактози і кремнезему прожарювали за температури карамелізації дисахариду (220°C) впродовж 0,5 год. Цим досягалося хімічне прищеплення молекул D-лактози до гідроксильних груп поверхні кремнезему. Утворення кремнезем-вуглецевого матеріалу здійснювалось за температури 350°C . Відносний вихід вуглецю в результаті термолітичного розкладу D-лактози становив 40 %. Для збільшення об'єму пор і структурного впорядкування вуглецевої складової композиційний матеріал прожарювали в герметичному керамічному контейнері за температури 900°C впродовж 0,5 год. Масове співвідношення фаз кремнезем : вуглець у композиційному матеріалі становило 5 : 1. Керамічні контейнери у вигляді стаканів із кришками виготовлялися гончарним методом із білої алюмосилікатної глини (м. Слов'янськ, Україна). Герметичність між кришкою і циліндричним контейнером досягалася набивкою азбестової нитки в проміжок між внутрішньою поверхнею бортика кришки і зовнішньою кільцевою смужкою стінки контейнера.

Дифрактограму композиційного матеріалу записували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в Cu K α -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Спектр малокутового розсіяння X-променів досліджували зразком теж записували на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-K α -випромінюванні, монохроматизованому від площини (200) монокристалу LiF. Для обмеження паразитного розсіяння від монокристала-монохроматора та вхідних щілин, а також зменшення інтенсивності фонового розсіяння, використовували коліматори для первинного та розсіяного променів. Система коліматорів дозволяла проводити вимірювання спектру малокутового розсіяння, починаючи з $s = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$ ($s = \frac{4p}{\lambda} \sin q$ – хвильовий вектор, θ – кут розсіювання). Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, яка забезпечувала йому просторове розділення $\Delta(2q)_d = 0,02^\circ$. Реєстрація розсіяного випромінювання здійснювалась в режимі сканування з кроком $0,05^\circ$ і часом експозиції 125 с. В області найменших кутів на розсіяне випромінювання накладається первинний пучок, послаблений поглинанням в зразку. Для виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяного випромінювання використовували наступне співвідношення:

$$I^*(2q) = I_{\text{exp}}(2q) - T \cdot I_0(2q),$$

де $I^*(2\theta)$ – істинна інтенсивність розсіяння, $I_{\text{exp}}(2\theta)$ – експериментальна інтенсивність розсіяння, $I_0(2\theta)$ –

кутовий розподіл інтенсивності первинного пучка, $T = I_{\text{exp}}(0)/I_0(0)$ – коефіцієнт трансмісії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при $2q = 0$).

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваного матеріалу (питомої поверхні, поверхні мікропор, загального об'єму пор, об'єму мікропор та розподілу пор за розмірами) проводили методом адсорбції / десорбції азоту (низькотемпературної порометрії) за температури кипіння азоту ($T = 77 \text{ K}$) на автоматичному сорбометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при температурі 180°C впродовж 24 годин.

При дослідженні струмопровідних характеристик композиційного матеріалу використовували конденсаторну систему, яка складається із двох мідних електродів, між якими розміщували досліджуваний зразок. Імпедансну залежність $Z'' = f(Z')$, де Z' та Z'' – дійсна та уявна частини комплексного опору системи ($Z = Z' - jZ''$, j – уявна одиниця), записували на амплітудно-частотному аналізаторі Autolab/FRA-2 (Голландія) у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 10 мВ.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Пірогенний кремнезем є аморфним матеріалом, тому його частинки при взаємодії з монохроматичним X-променем залучаються тільки до дифузного розсіювання, яке реєструється на дифрактограмі композиційного матеріалу в інтервалі 2θ від 0 до 15° (рис. 1).

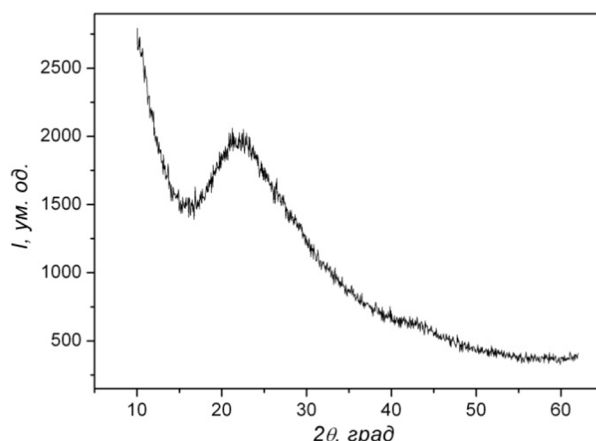


Рис. 1. X-променева дифрактограма композиційного матеріалу SiO $_2$ – C.

Інтенсивний рефлекс із максимумом при $2\theta = 22,5^\circ$ та слабкий – при $2\theta = 43,0^\circ$ належать вуглецевій фазі. Розмитий вигляд рефлексів указує на малий розмір областей когерентного розсіювання та їх орієнтаційний безпорядок. Якщо ототожнювати атомну будову нанокристалітів із будовою

гексагонального графіту (просторова група симетрії $R\bar{6}_3/mmc$), то зазначеним рефлексам можна приписати кристалографічні індекси (200) і (100). Розраховані за цими індексами міжплощинні відстані вуглецевої фази відповідно рівні 0,42 і 0,19 нм. Відстані між площинами з цими індексами в гексагональному графіті – 0,338 і 0,202 нм. Результати досліджень засвідчують, що нанокристаліти вуглецевої фази володіють турбостратною структурою. У них графенові листки дещо зміщені і розвернуті один відносно одного по осі, перпендикулярній площинам.

Метод малокутового розсіювання X-променів є цінним для з'ясування морфологічного стану композиційного матеріалу. На графічній залежності інтенсивності розсіювання від хвильового вектора $I = f(s)$ спостерігається монотонний спад інтенсивності розсіювання у всьому кутовому інтервалі (рис. 2). При значеннях $s > 0,045 \text{ \AA}^{-1}$ можна виявити лінійну ділянку з кутовим коефіцієнтом нахилу $n = 4,70$, яка не відповідає закономірності Порода (асимптота $I(s) \sim s^{-4}$ при $s \rightarrow \infty$). Коли параметр n набуває значень $4 < n < 6$, даний результат вказує на дифузний (розмитий) стан мікрооб'ємів пористого матеріалу.

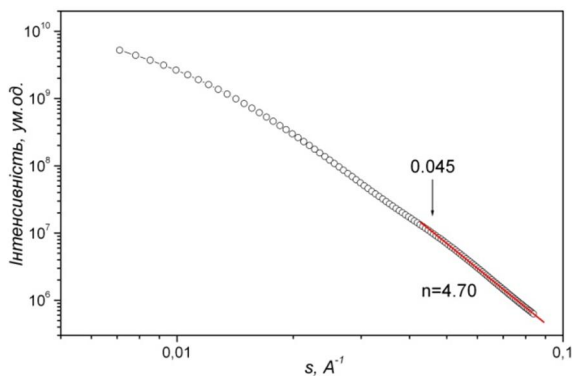


Рис. 2. Залежність $I = f(s)$ для композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$.

Аналіз функції розподілу пор (рис. 3), розрахованої в наближенні полідисперсних сфер, вказує на мезопористу структуру зразка.

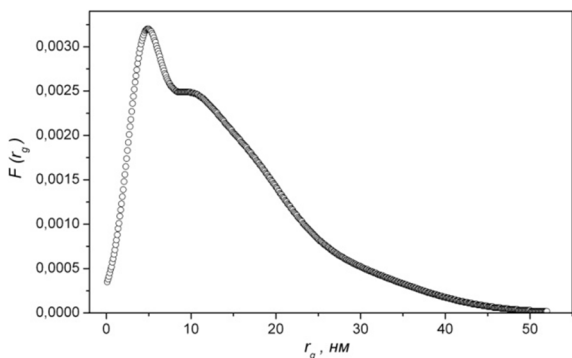


Рис. 3. Функція розподілу пор за розмірами.

Для визначення питомої площі поверхні пористої структури використовували співвідношення:

$$S_n = \frac{4w(1-w)}{r_m R_p},$$

де w – об'ємна частка пор, ρ_m – реальна густина матеріалу, R_p – радіус Порода, який визначається з рівняння:

$$R_p = \frac{4Q}{p K_p}$$

і його величина є ефективним радіусом пор.

В останньому виразі параметр Q являє собою інтегральний інваріант Порода, а K_p – константу Порода. Для визначення останньої використано співвідношення:

$$\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [s^4 I(s) - K_p] ds = 0,$$

де (s_{\min}, s_{\max}) – діапазон значень хвильового вектора.

Інтегральний інваріант Порода обчислювали за формулою:

$$Q = \int_0^{s_{\min}} I(0) s^2 \exp\left(-\frac{1}{3}s^2 R_g^2\right) ds + \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_{\max}}.$$

Відомо, що між поруватістю w та густиною зразка ρ_m існує взаємозв'язок у вигляді:

$$w = 1 - \frac{r_m}{r_x},$$

де ρ_x – структурна густина матеріалу.

Результати розрахунків параметрів пористої структури композиційного матеріалу за даними малокутового розсіювання X-променів приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри пористої структури композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$

w	$\rho_m, \text{ г/см}^3$	$\rho_x, \text{ г/см}^3$	$r_g, \text{ нм}$	$R_g, \text{ нм}$	$R_p, \text{ нм}$	$S_n, \text{ м}^2/\text{г}$
0,85	0,36	2,30	4,3	24,0	9,2	159

* мінімальний та ** максимальний радіус інерції пор.

Результати, одержані зазначеним методом, підтверджуються також результатами низькотемпературної порометрії. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту (рис. 4) за класифікацією ІУРАС можна віднести до типу II [19]. Цей тип ізотерм є характерним для порошкових та зернистих адсорбентів. Наявність гістерезису на ізотермах адсорбції / десорбції засвідчує присутність в матеріалі мезо- та макропор. Форма петлі є близькою до типу НЗ за класифікацією ІУРАС, що вказує на домінування у досліджуваному матеріалі пор щілиноподібної форми.

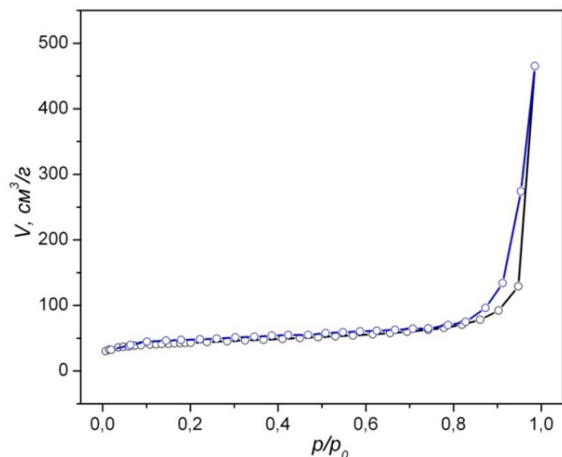


Рис. 4. Ізотерми адсорбції / десорбції азоту композиційним матеріалом SiO₂-C.

Кількісний аналіз ізотерм адсорбції / десорбції BET- [20] і t- [21] методами дав можливість розрахувати параметри пористої структури композиційного матеріалу: питому поверхню (S_n), поверхню мікропор ($S_{мікро}$), зовнішню поверхню пор ($S_{зовн}$), загальний об'єм пор (V), об'єм мікропор ($V_{мікро}$), зовнішній об'єм ($V_{зовн}$) (табл. 2). Під зовнішньою поверхнею (об'ємом) пор слід розуміти сумарну поверхню (об'єм) мезо- і макропор.

Таблиця 2

Параметри пористої структури композиційного матеріалу SiO₂ – C

S_n , м ² /г	$S_{мікро}$, м ² /г	$S_{зовн}$, м ² /г	V , см ³ /г	$V_{мікро}$, см ³ /г	$V_{зовн}$, см ³ /г
157	92	65	0,720	0,038	0,682

Аналіз отриманих даних свідчить про домінування у даному матеріалі мезо- і макропор, частка яких становить 95 %. Незважаючи на малу кількість мікропор, їх поверхня є достатньо розвиненою (92 м²/г) і складає приблизно 60 % всієї питомої поверхні матеріалу. Порівняння даних малокутового розсіяння і низькотемпературної порометрії свідчить про відсутність у композиті замкнутої пористості (питома поверхня рівна 159 і 157 м²/г відповідно), що вказує на можливість його практичного використання як електродного матеріалу джерел струму.

Розрахунок розподілу пор за розмірами методом NLDFT (nonlocal density functional theory) [22] в наближенні щілоподібних пор (рис. 5), як і розподіл пор за розмірами згідно моделі полідисперсних сфер (метод малокутового розсіяння) (рис. 3), підтверджує домінування у композиційному матеріалі мезопор розміром 6-12 нм. Мезопори в матеріалі співрозмірні з розмірами первинних частинок кремнезему.

Щоб з'ясувати, яким чином морфологічний стан композиційного матеріалу впливає на струмопровідність отриманого композиту, нами були проведені дослідження з використанням методу імпедансної спектроскопії. За даними діаграми Найквіста (рис. 6), у високочастотній ділянці спектру

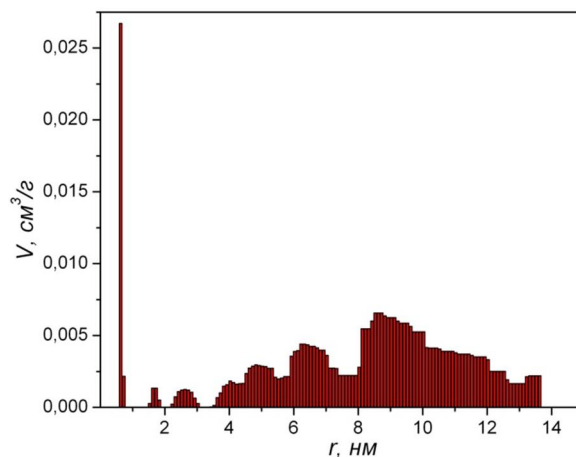


Рис. 5. Розподіл пор за розмірами композиційного матеріалу, розрахований згідно NLDFT-методу.

спостерігається індуктивна складова, поява якої обумовлена формуванням, в процесі високотемпературного прожарювання матеріалу, струмопровідної вуглецевої фази, яка при високих частотах є аналогом індуктивності. При зменшенні частоти значення уявного опору зменшується, а потім залишається незмінним; змін зазнає тільки дійсна складова опору.

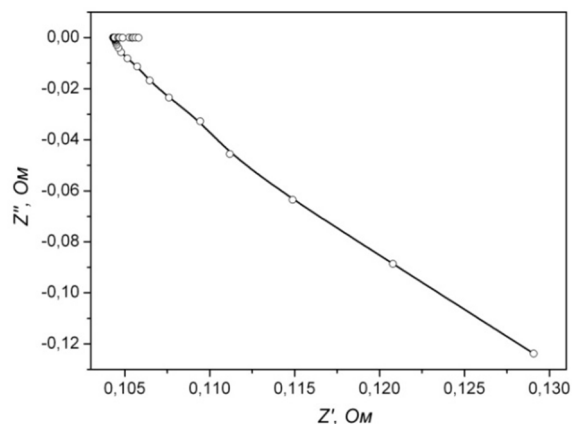


Рис. 6. Діаграма Найквіста композиційного матеріалу SiO₂ – C.

Із врахуванням геометричних параметрів досліджуваного зразка та значень дійсного Z' і уявного Z'' опорів розраховувались питомі значення опорів, електропровідності та частотні залежності електричних параметрів згідно рівнянь

$$r^* = r' - jr''$$

де $r' = Z'A/d$ і $r'' = Z''A/d$, A і d – площа поверхні електроду і товщина зразка відповідно. Комплексна питома провідність визначалася із співвідношень $s^* = 1/r^* = s' + js''$, де $s' = r'/M$, $s'' = r''/M$, $M = |Z^*|^2 (A/d)^2$, а повна провідність за формулою $s^* = \sqrt{(s')^2 + (s'')^2}$ [23].

Оскільки значення дійсної частини електричної провідності при частотах, менших 10³ Гц, приблизно

на 2-3 порядки є більшими за значення уявної, то вкладом останньої у повну провідність композиційного матеріалу можна знехтувати. При цьому частотна поведінка повного опору також визначатиметься, в основному, частотною залежністю дійсної частини електропровідності. Подання частотних залежностей електричної провідності в напівлогарифмічних координатах дає можливість визначити значення питомої електропровідності композиційного матеріалу шляхом екстраполяції експериментальної кривої до її перетину з віссю σ^* (при $f \rightarrow 0$ маємо вихід на постійний струм) (рис. 7). Проведені вказаним способом розрахунки виявили, що питома провідність композииту становить $49 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, що суттєво перевищує питому провідність пірогенного кремнезему ($0,14 \text{ мкОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

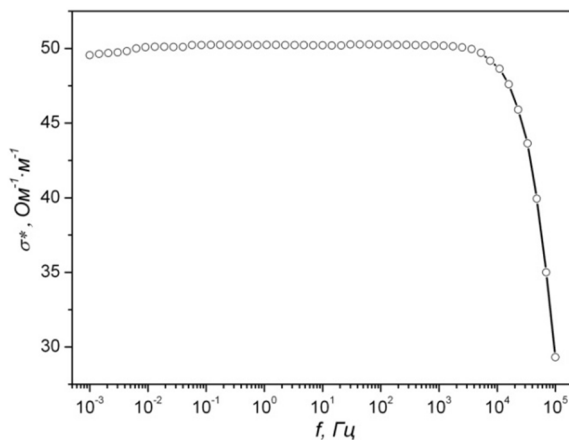


Рис. 8. Частотна залежність повної провідності композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$.

Висновки

1. Результати дослідження атомної будови композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$ методом X-променевої дифрактометрії дозволили з'ясувати, що нанокристаліти вуглецевої фази мають турбостратну структуру.

2. Розрахунок розподілу пор за розмірами, згідно моделі полідисперсних сфер (метод малокутового розсіяння) та методом NLDFT в наближенні щілоподібних пор (низькотемпературна порометрія), свідчить про домінування в композиційному матеріалі мезопор розміром 6-12 нм.

3. При масовому співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{C} = 5 : 1$ нанокристаліти вуглецевої фази у вигляді пластівчастих листків розміром $0,4 \times 0,4 \times 5,0 \text{ нм}^3$ контактують із усією поверхнею наночастинок кремнезему і забезпечують композиційному матеріалу електропровідність $49 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії;

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Сачко В.М. – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії.

Кулик Ю.О. – кандидат фізико-математичних наук, провідний спеціаліст кафедри фізики металів фізичного факультету.

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель, Нанокристаллические материалы (Физматлит, Москва, 2001).
- [2] А.И. Гусев, Успехи физ. наук 168(1), 55 (1998).
- [3] Ю.И. Петров, Физика малых частиц (Наука, Москва, 1982).
- [4] Z. Ogumi, M. Inaba, Carbon anodes, ed., (by W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Kluwer Academic. Plenum publishers, 2002). P. 79.
- [5] P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems (CRC Press Taylor & Francis Group, 263, 2010).
- [6] U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, J. Power Sources. 163(2), 1003 (2007).
- [7] Cho, J. Mater. Chem. 20, 4009 (2010).
- [8] H. K. Liu, Z. P. Guo, J. Z. Wang, K. Konstantinov, J. Mater. Chem. 20, 10055 (2010).
- [9] S.-M. Paek, E. J. Yoo, I. Honma, Nano Lett. 9(1), 72 (2009).
- [10] C. Jianga, M. Weib, Z. Qib, T. Kudoa, I. Honmaa, H. Zhou, J. Power Sources 166(1), 239 (2007).
- [11] P.C. Wanga, H.P. Dinga, T. Barkb, C. H. Chen, Electrochim. Acta. 52(24), 6650 (2007).
- [12] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак, Фізика і хімія твердого тіла 2(4), 661 (2001).
- [13] Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.І. Мандзюк, Ю.В. Гавенчук, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 4(3), 585 (2006).
- [14] В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, В.А. Тьортих, І.С. Березовська, В.В. Янишпольський, Фізика і хімія твердого тіла 5(2), 679 (2010).
- [15] В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Фізика і хімія твердого тіла 5(4), 767 (2004).
- [16] І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, Р.Й. Ріпецький, Фізика і хімія твердого тіла 6(2), 212 (2005).

- [17] В.В. Букатюк, В.И. Мандзюк, И.Ф. Миронюк, III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества” (ИМЕТ РАН РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2012), с. 95.
- [18] V.V. Gumenyuk, I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, XIV міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (Видавництво Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2013), с. 217.
- [19] С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость (Мир, Москва, 1984).
- [20] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60(2), 309 (1938).
- [21] D. Lozano-Castelló, F. Suárez-Garsía, D. Cazorla-Amorós, Á. Linares-Solano, Porous texture of carbons in Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems. F. Béguin and E. Frackowiak, Eds. (CRC Press - Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York, 2002).
- [22] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch. Micropor. Mesopor. Mater. 44/45, 697 (2001).
- [23] M.H. Abdullah, A.N. Yusoff. J. Alloy Compounds 233, 129 (1996).

I.F. Myronyuk¹, V.I. Mandzyuk¹, V.M. Sachko¹, Yu.O. Kyluk²

The Morphology and Conductive Properties of Composite Material SiO₂ – C

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²Ivan Franko National University, 8 Kyrylo and Mefodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine

The article explores the structure, morphology and conductive properties of composite material SiO₂ – C using XRD, SAXS, low-temperature nitrogen adsorption, and impedance spectroscopy methods. It is set that SiO₂ – C composite obtained by thermolytic decomposition of D-lactose, previously chemisorbed on fumed silica nanoparticles surface, has an open porous structure, in which mesopores of 6-12 nm in size are dominate. At weight ratio SiO₂/C = 5/1 nanocrystallites of carbon phase in form of lamellar sheets of 0,4 × 0,4 × 5,0 nm³ in size contact with entire silica surface that results in composite material conductivity is 49 Ohm⁻¹·m⁻¹.

Keywords: composite material SiO₂ – C, turbostratic structure, specific surface, pore size distribution, specific conductivity.

Г.Я. Гургула, Т.П. Вінтоняк, О.В. Яремійчук

Кристалохімія точкових дефектів та механізми утворення твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$

Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, e-mail: babushchak.h@gmail.com

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, визначено домінуючі точкові дефекти твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ для n- та p-типу провідності вихідних бінарних сполук CdTe і ZnTe. Розраховано залежність концентрації дефектів, вільних носіїв струму та холлівської концентрації від складу твердих розчинів.

Ключові слова: тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 07.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Інтерес науковців до твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ обумовлений двома основними причинами. По-перше, твердий розчин є найбільш перспективним матеріалом для підкладок для отримання епітаксійних гетероструктур $Cd_{1-x}Hg_xTe/CdTe$, і по-друге він має ряд переваг перед іншими напівпровідниками при використанні його в якості матеріалу для створення детекторів ядерного випромінювання [1]. Останнє обумовлене великим значенням ширини забороненої зони телуриду цинку, а також можливістю одержання матеріалу з питомим опором 10^{10} Ом·см [2].

Точкові дефекти, які визначають основні фізико-хімічні властивості матеріалу, залежить від їх термодинамічних параметрів, величини відхилення від стехіометрії, порогової енергії зміщення атомів і подальших процесів анігіляції дефектів при їх відпалі, а також від інших зовнішніх впливів [3, 4]. Природа точкових дефектів у кристалах $Cd_xZn_{1-x}Te$ носить спірний характер, зокрема, до цього часу немає єдиної думки про вид і заряд власних і домішкових точкових дефектів та їх компенсацію.

У роботі запропоновано новий кристалохімічний підхід, що стосується аналізу механізмів утворення домінуючих точкових дефектів у зазначених твердих розчинах. Помічено, що за виключенням CdTe, провідність інших сполук $A^{II}B^{VI}$ є або тільки електронного, або тільки діркового типу. Інтерес до твердих розчинів обумовлений прагненням отримувати кристали визначеного типу провідності. Можна сподіватися, що тверді розчини дозволять

отримати матеріал з точно заданими властивостями. Цинк телурид, як правило, має p-тип провідності, кадмій телурид можна отримувати як p-, так і n-типу. Контролюючи склад твердих розчинів на основі даних сполук, їх, очевидно, можна отримувати обох типів провідності одночасно.

Метою даної роботи є дослідження точкових дефектів у твердих розчинах на основі цинк та кадмій телуридів за допомогою кристалоквазіхімічних формул і розрахунок концентрації переважаючих дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму від відхилення від стехіометрії та складу твердих розчинів.

I. Точкові дефекти у твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$

У результатах роботи [5] показано, що при 899 К в системі ZnTe-CdTe утворюється неперервний ряд TP структури сфалериту. Область існування твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Te$ (x) лежить в області від 0 до 1. У роботі [6] показано, що кристали $Cd_xZn_{1-x}Te$ одержують із різним типом провідності: при малому вмісті Zn – з провідністю n-типу, а при великому – p-типу. Основними параметрами кристалів $Cd_xZn_{1-x}Te$ є параметр ґратки, який змінюється за законом $a_0 = 6,481 \cdot 10^{10} - 3,773 \cdot 10^{-11} \cdot x$ (м) [7, 8], а також ширина забороненої зони, яка має наступний характер: $E_g = 1,635 - (4,128 + 1,284 \cdot x + 0,1835 \cdot x^2) \cdot 10^{-4} T + 0,6889 \cdot x + 0,09841 \cdot x^2$ (eV) [9].

В спектрі фотолюмінесценції (ФЛ) CdTe і $Cd_{1-x}Zn_xTe$ зазвичай присутня смуга з максимумом

близько 1 еВ. Глибокий центр (або центри), пов'язаний з цією смугою, вносить вклад в самокомпенсацію кристалів [10, 11] і впливає на час життя носіїв у них [12, 13]. Цим пояснюється інтерес до нього. Цей центр проявляється також у поглинанні [14] і фотопровідності [12, 14]. Його природа остаточно не встановлена. У ряді робіт його пов'язують з двократно негативно зарядженою вакансією кадмію V_{Cd}^{2-} [15] або комплексом з її участю [10, 13, 16]. В роботі [17] виявлено, що в спектрі ФЛ $Cd_{1-x}Zn_xTe$ поблизу 1 еВ спостерігаються три смуги з енергіями в максимумі 1,145, 1,135 і 1,05 еВ. Із збільшенням x смуги 1,145 і 1,135 еВ зсуваються в короткохвильову область відповідно до збільшення ширини забороненої зони, смуга 1 еВ зсувається в область менших енергій. У роботі [18] на підставі відпалу зразків $Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te$ при різних тисках пари кадмію зроблено висновок про те, що у формуванні властивостей кристалів (ступінь самокомпенсації, фотолюмінесценція, час життя носіїв) відіграють роль вакансії цинку V_{Zn} . При обговоренні ФЛ припускалося, що положення рівнів V_{Cd} і V_{Zn} щодо валентної зони в $Cd_{1-x}Zn_xTe$ приблизно однакові і не залежать від x [17].

Типові спектри ФЛ зразків $CdTe$ і $Cd_{1-x}Zn_xTe$ до відпалу показані на рис. 1. Хоча частина смуги 1 еВ в інтегральній по спектру ФЛ була дещо різною для різних зразків однакового складу, спостерігалася тенденція до її збільшення із зростанням вмісту цинку.

Відпал при надлишкових тисках Cd зменшує концентрацію комплексів V_{Cd} – донор, відповідальних за основну смугу 1,45 еВ, але не змінює концентрацію V_{Zn} , що дають внесок у смугу 1 еВ, в результаті чого ця смуга стає переважаючою в $Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te$ при великих тисках Cd . Можна припустити, що в кристалах з меншою концентрацією Zn , менша і концентрація V_{Cd} . Тому роль їх у зразках $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при $x \leq 0,01$ незначна. Оскільки смуга 1 еВ не зміщується в короткохвильову область із збільшенням вмісту цинку в зразках (рис. 1 і робота [17]), слід зробити висновок, що вона викликається захопленням вільних дірок на рівень домішкового центру. Так як ширина забороненої зони $Cd_{1-x}Zn_xTe$ у випадку $x \leq 0,05$ при 77 К приблизно дорівнює 1,6 еВ [19, 20], рівень домішкового центру повинен бути близько $E_c - 0,6$ еВ (тобто $E_v + 1$ еВ). Таким домішковим

центром може бути як V_{Cd} , так і V_{Zn} , рівні яких важко розрізнити, так як вони близькі один до одного [17]. Зіставлення смуги ФЛ 1 еВ з V_{Cd}^{2-} (V_{Zn}^{2-}) відповідає усталеним поглядам, але суперечить роботі [17], в якій автори стверджують, що відстань рівня $V_{Cd(Zn)}^{2-}$ від валентної зони не може бути більше $\sim 0,4$ еВ. Це питання залишається остаточно не вирішеним.

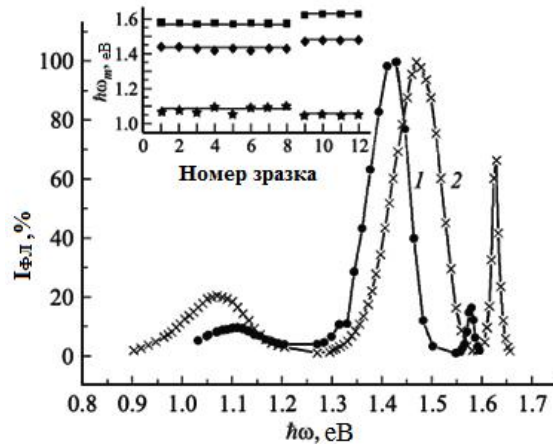


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції зразків $CdTe$ (1) і $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (2) при 77 К. На вставці — положення максимумів смуг фотолюмінесценції для двох серій зразків $CdTe$ (1-8) і $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (9-12) [18].

II. Кристалоквазіхімічний метод аналізу механізмів утворення твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$

Оскільки кристали $CdTe$ можуть бути отримані як n-, так і p-типу провідності, а $ZnTe$ тільки p-типу, можна виділити можливі два варіанти утворення твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$: n- $CdTe$ -p- $ZnTe$ (I) та p- $CdTe$ -p- $ZnTe$ (II).

Метод кристалоквазіхімії детально описаний у роботі [21]. У роботах [22], [23] запропоновано кристалоквазіхімічні формули для нестехіометричних кристалів цинк та кадмій телуридів відповідно. Згідно цього у випадку Варіанту I кристалоквазіхімічна формула утворення твердого розчину n- $CdTe$ -p- $ZnTe$ буде мати вигляд:

$$\left[Cd_{x(1-\alpha_2+\gamma_2\alpha_2)}^{x} Zn_{(1-x)(1-\beta_1)}^{x} V_{\alpha_2x(1-\gamma_2)+\beta_1(1-x)}^{//} \right]_{Me} \left[Te_{x(1-\alpha_2)+(1-\beta_1+\beta_1\gamma)(1-x)}^{x} V_{x\alpha_2(1-\xi)+\beta_1(1-\gamma)}^{**} V_{x\alpha_2\xi}^{\bullet} \right]_{Te} \\ (Cd_{\alpha_2x(1-\gamma_2)}^{**} Te_{\beta_1(1-x)(1-\gamma)}^{//})_i + \alpha_2x(2-\xi)e^j + 2\beta_1(1-x)h^{\bullet} \quad (1)$$

Тут $\alpha_2 = (0,0 - 0,15 \cdot 10^{-5})$ атомна частка Cd , визначена з області гомогенності сполуки $CdTe$ при температурі $T=1350$ К [2], $\beta_1 = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-3})$ атомна

частка телуру, визначена із області гомогенності сполуки $ZnTe$ при температурі $T = 1380$ К [2]; $\gamma_2 -$

частина атомів кадмію у власних вузлах CdTe ($\text{Cd}_{\text{Cd}}^{\times}$) ($0 \leq \gamma_2 \leq 1$), χ – частка атомів телуру у власних вузлах ZnTe ($0 \leq \chi \leq 1$); ξ – диспропорціонування зарядового стану вакансій телуру у CdTe ($0 \leq \xi \leq 1$); x – склад твердого розчину, e' – електрони, h^{\bullet} – дірки.

Концентрації дефектів виражаються залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{\text{Me}}^{2-}] &= A(\alpha_2 x(1-\gamma_2) + \beta_1(1-x)), \\ [V_{\text{Te}}^{2+}] &= A(\alpha_2 x(1-\xi) + \beta_1(1-\chi)), [V_{\text{Te}}^+] = A\alpha_2 \xi x, \\ [\text{Cd}_i^{2+}] &= A\alpha_2 x(1-\gamma_2), [\text{Te}_i^{2-}] = A\beta_1(1-x)(1-\chi), \\ n &= A\alpha_2 x(2-\xi), p = 2A\beta_1(1-x). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[V_{\text{Me}}^{2-}] + 2[\text{Te}_i^{2-}] + n = 2[V_{\text{Te}}^{2+}] + [V_{\text{Te}}^+] + 2[\text{Cd}_i^{2+}] + p,$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = [2[V_{\text{Te}}^{2+}] + [V_{\text{Te}}^+] + 2[\text{Cd}_i^{2+}] - 2[V_{\text{Me}}^{2-}] - 2[\text{Te}_i^{2-}]].$$

Результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів (N), вільних носіїв (n , p) та холлівської концентрації (n_H) на основі кристалоквазіхімічних формул (1) – (2) наведено на рис. 2 – 3. У твердих розчинах $n\text{-CdTe-p-ZnTe}$ переважаючими дефектами, в залежності від складу, є одно- та двозарядні вакансії телуру (V_{Te}^+), (V_{Te}^{2+}), двозарядні міжвузлові атоми телуру (Te_i^{2-}) і двозарядні вакансії у підгратці металу (V_{Me}^{2-}). Для складів $0 < x < 0,2$ домінують такі ж дефекти як у ZnTe, а для складів $0,7 < x < 1$ переважають дефекти, притаманні CdTe. Для кристалів $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ в області складів $0,3 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові як для CdTe, так і для ZnTe. Як видно з рис. 2, при малих значеннях x ($0 - 0,2$) є значною концентрація дірок (рис. 2, крива 11), тобто кристали володіють p -типом провідності. Із збільшенням (x)

відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з p - на n -тип ($x = 0,99$) і подальше зростання електронів (рис. 2, крива 10), відповідальними за які є одно- та двозарядні вакансії телуру (V_{Te}^+), (V_{Te}^{2+}) (рис. 2, криві 3, 4).

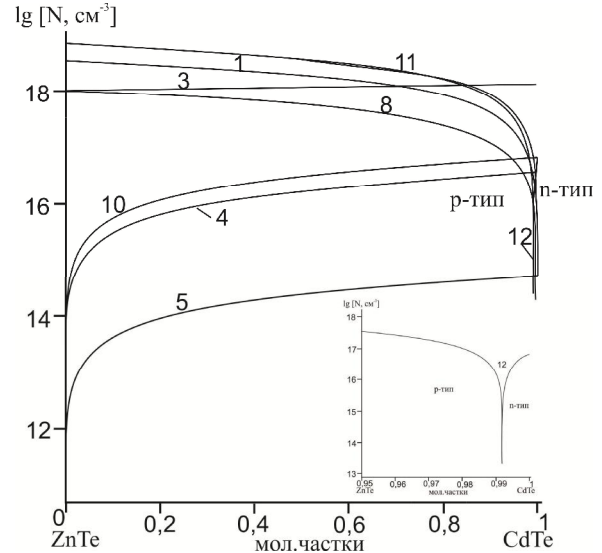
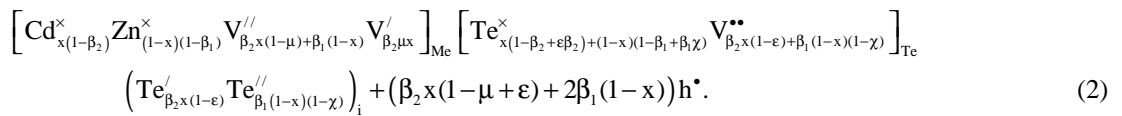


Рис. 2. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів (N): 1 – $[V_{\text{Me}}^{2-}]$, 3 – $[V_{\text{Te}}^{2+}]$, 4 – $[V_{\text{Te}}^+]$, 5 – $[Cd_i^{2+}]$, 8 – $[Te_i^{2-}]$, основних носіїв n (10), p (11) та холлівської концентрації n_H (12) від складу твердого розчину (x) $n\text{-CdTe-p-ZnTe}$ ($\alpha_2 = 0,15 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\xi = 0,7$, $\gamma_2 = 0,99$, $\beta_1 = 0,12 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\chi = 0,7$).

Кристалоквазіхімічна формула для Варіанту II ($p\text{-CdTe-p-ZnTe}$) буде мати вигляд:



Тут $\beta_2 = (0,0 - 0,85 \cdot 10^{-5})$ атомна частка телуру, визначена із області гомогенності сполуки CdTe при температурі $T = 1350$ К [25]; ϵ – частка атомів телуру у власних вузлах $\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}$ ($0 \leq \epsilon \leq 1$), μ – диспропорціонування зарядового стану вакансій кадмію ($0 \leq \mu \leq 1$).

Концентрації переважаючих дефектів:

$$\begin{aligned} [V_{\text{Me}}^{2-}] &= A(\beta_2 x(1-\mu) + \beta_1(1-x)), [V_{\text{Me}}^-] = A\beta_2 \mu x, \\ [V_{\text{Te}}^{2+}] &= A(\beta_2 x(1-\epsilon) + \beta_1(1-x)(1-\chi)), \\ [\text{Te}_i^-] &= A\beta_2 x(1-\epsilon), [\text{Te}_i^{2-}] = A\beta_1(1-x)(1-\chi), \\ p &= A(\beta_2 x(1-\mu + \epsilon) + 2\beta_1(1-x)). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{\text{Me}}^{2-}] + [V_{\text{Me}}^-] + [\text{Te}_i^-] + 2[\text{Te}_i^{2-}] = 2[V_{\text{Te}}^{2+}] + p,$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = [2[V_{\text{Te}}^{2+}] - 2[V_{\text{Me}}^{2-}] - [V_{\text{Me}}^-] - [\text{Te}_i^-] - 2[\text{Te}_i^{2-}]].$$

Для твердого розчину $p\text{-CdTe-p-ZnTe}$ переважаючими є одно- та двозарядні вакансії металу (V_{Me}^-), (V_{Me}^{2-}), а також міжвузлові атоми телуру (Te_i^{2-}) (рис. 3, криві 2, 1, 8). При значеннях $x \leq 0,2$ концентрація основних дефектів відповідає їх концентрації у ZnTe, при значеннях $x > 0,7$ концентрація дефектів прямує до їх концентрації у CdTe.

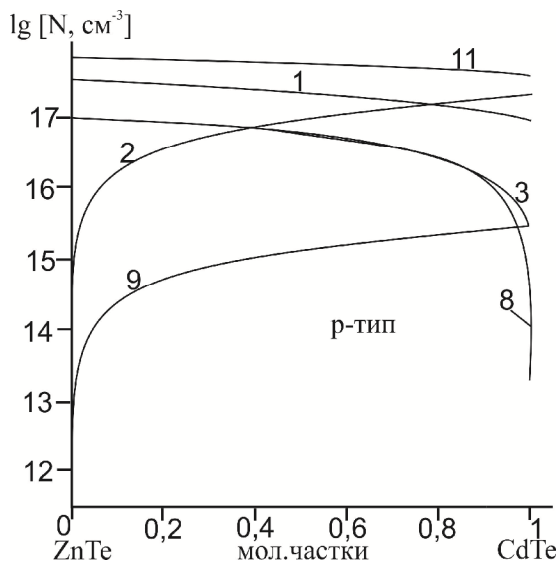


Рис. 3. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів (N): 1 – $[V_{Me}^{2-}]$, 2 – $[V_{Me}^-]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 8 – $[Te_i^{2-}]$, 9 – $[Te_i^-]$, основного носія р (11) від складу твердого розчину (x) p-CdTe–p-ZnTe ($\beta_2 = 0,85 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\mu = 0,7$, $\epsilon = 0,99$, $\beta_1 = 0,12 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\chi = 0,7$).

Порівнюючи результати експериментальних досліджень (рис. 2), а також кристалохімічних розрахунків (рис. 2 – 3) можна стверджувати, що склади твердих розчинів серединних складів і дещо зміщених до кадмію телуриду (0,5 – 0,8) володіють найбільшим спектром точкових дефектів, які є причиною особливої поведінки спектрів пропускання та росту концентрації дефектів упаковки.

Висновки

Проаналізовано дефектну підсистему твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$, визначено концентрації точкових дефектів від хімічного складу, встановлено умови формування матеріалів із наперед заданим типом провідності та концентрацією носіїв струму.

На основі результатів експериментальних досліджень вперше розроблені кристалоквазіхімічні формули та рівняння повної електронейтральності твердих розчинів n-CdTe–p-ZnTe та p-CdTe–p-ZnTe із різним початковим відхиленням від стехіометричного складу у базових сполуках (n- і р-типу провідності). Показано, що переважаючими дефектами у твердих розчинах n-CdTe–p-ZnTe є одно- та двозарядні вакансії телуру (V_{Te}^+), (V_{Te}^{2+}), двозарядні міжвузлові атоми телуру (Te_i^{2-}) і двозарядні вакансії у підґратці металу (V_{Me}^{2-}). У p-CdTe–p-ZnTe домінують одно- та двозарядні вакансії металу (V_{Me}^-), (V_{Me}^{2-}), а також міжвузлові атоми телуру (Te_i^{2-}).

Побудовано двовимірні технологічні діаграми, що визначають хімічні склади твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ із наперед заданим типом провідності та холлівською концентрацією носіїв струму.

Гургула Г.Я. – кандидат хімічних наук, фахівець 1 категорії НДЦ НМ;
Вінтоняк Т.П. – аспірант;
Яремійчук О.В. – студент.

- [1] А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, А.Г. Белов, В.М. Лакеенков, Н.А. Смирнова. К вопросу о поглощении инфракрасного излучения свободными носителями заряда в n-Cd_{1-x}Zn_xTe // *Физика и техника полупроводников*, **33**(5), сс. 549 – 542 (1999).
- [2] Н. Н. Берченко, В. Е. Кревс, В. Г. Средин. *Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы*, М., Воениздат, 208 с. (1982).
- [3] J. Smith. A high temperature study of native defects in ZnTe. // *J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press*, **32**, pp. 2201–2209 (1971).
- [4] Д. В. Корбутяк, С. В. Мельничук, П. М. Ткачук. Домішково-дефектна структура CdTe:Cl – матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання (огляд) // *УФЖ*, **44**(6), сс. 730–737 (1999).
- [5] A. Marbeuf, R. Druilhe, R. Tribolet. Thermodynamic Analysis of Zn-Cd-Te. Zn-Hg-Te: Phase Separation in Zn_xCd_{1-x}Te and in Zn_xHg_{1-x}Te [Tex] // *J. Cryst. Growth*, **117**(1), pp. 10–15 (1992).
- [6] Г. Я. Пикус, Ю. В. Калиниченко, Н. И. Рудченко. Динамика испарения в вакууме твердых растворов Cd_xZn_{1-x}Te [Текст] // *Неорганические материалы*, **29**(4), сс. 752–758 (1992).
- [7] Н.Н. Берченко., В.Е. Кревс, В.Г. Средин. *Полупроводниковые твердые растворы и их применение*, Москва, 207 с (1982).
- [8] M. Aven, and J.S. Prener (eds.). *Physics and Chemistry of II–VI Compounds*, Amsterdam: North Holland (1967).
- [9] S.I. Radautsan, A.E. Tsurkan and O.G. Maksimova. *Compound Semiconductors and its Properties*, Kishinev, Shtiinitsa, 12 p. (1971).
- [10] G. Mandel // *Phys. Rev. A.*, **134**, pp. 1073 (1964).
- [11] G. Mandel, F.F. Morehead, P.R. Wagner // *Phys. Rev. A*, **136**, pp. 826 (1964).
- [12] Н.В. Агринская, Е.Н. Аркадьева, В.П. Карпенко, О.А. Матвеев, А.И. Терентьев // *Физика и техника полупроводников*, **18**, сс. 951 (1984).

- [13] O.A. Matveev, A.I. Terent'ev, V.P. Karpenko, N.K. Zelenina, A. Fauler, M. Fiederle, K.W. Benz // *Phys. Status. Solidi B*, **229**, pp. 1073 (2002).
- [14] M.R. Lorenz, B. Segall // *Phys. Lett.*, **7**, pp. 18 (1963).
- [15] D. Nobel. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride // *Phil. Res. Repts.*, **14**, pp. 361–492 (1959).
- [16] M.R. Lorenz, B. Segall, H.H. Woodbury // *Phys. Rev. A*, **134**, pp. 751 (1964).
- [17] W. Stadler, D.M. Hofman, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weigel, G. Miller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz // *Phys. Rev. B*, **51**(10) pp. 619 p (1995).
- [18] В.Е. Седов, О.А. Матвеев, А.И. Терентьев, Н.К. Зеленина. К вопросу о происхождении полосы 1 эВ в фотогололюминесценции $Cd_{1-x}Zn_xTe$ // *Физика и техника полупроводников*, **41**(9), сс. 1051-1052 (2007).
- [19] Е.Ф. Гросс, Г.М. Григорович, Е.В. Поздняков, В.Г. Середин, Л.Г. Суслина // *Физика и техника полупроводников*, **12**, сс. 2913 (1970).
- [20] J.L. Reno, E.D. Jones // *Phys. Rev. B*, **45**, p. 1440 (1992).
- [21] С. С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **32**(2), сс. 1913–1917 (1992).
- [22] Д.М. Фреїк, Г.Я. Гургула. Нестехіометричні точкові дефекти у кристалах цинк телуриду // *Вісник Прикарпатського національного університету. Серія Хімія*, **10**, сс. 33-37 (2010).
- [23] Г.Я. Гургула, Т.П. Вінтоняк, Н.Д. Фреїк Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у нестехіометричних кристалах кадмій телуриду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **15**(2), сс. 763-767 (2014).

G.Ya. Gurgula, T.P. Vintonyak, O.V. Yaremiychuk

Crystal-Chemistry of Point Defects and Mechanisms Formation of Solid Solutions $Cd_xZn_{1-x}Te$

*R&D Centre of Semiconductor Material Science 'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

A Crystal-formulas defined dominant point defects in solid solutions $Cd_xZn_{1-x}Te$ for n-and p-type conductivity output binary compounds ZnS and ZnTe. Dependence of the concentration of defects, free carriers and Hall concentration on the composition of the solid solutions.

Г.М. Окрепка, В.М. Томашик

Селективне травлення монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ, пр. Науки 41;
e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua*

Селективне травлення – метод експрес-контролю дефектів структури в монокристалах напівпровідників. У статті наведено огляд літературних відомостей про селективне травлення монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$. Інформацію систематизовано у вигляді таблиці, в якій наведено кількісний і якісний склад селективних травників і інформацію про дефекти, яку можна одержати після обробки ними.

Ключові слова: хімічне травлення, тверді розчини, селективне травлення, травник, ямки травлення.

Стаття постуила до редакції 23.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Створення високоякісних електронних приладів можливе лише при наявності відповідних матеріалів, що володіють необхідними фізичними властивостями, які залежать від їх хімічного складу, чистоти, структурної досконалості, а також від технології їх вирощування та обробки. Перспективними напівпровідниками для застосування в сучасній науці і техніці є сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$ і тверді розчини на їх основі. Зокрема, тверді розчини $Zn_xCd_{1-x}Te$ використовуються для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання, а також як підкладки для епітаксійних плівок $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Дефекти кристалічної структури є причиною виникнення струмів втрат, електричних пробоїв та зниження терміну служби приладу. Деякі з них, зокрема, границі зерен, двійники і включення/преципітати, можна ідентифікувати під мікроскопом, або навіть неозброєним оком завдяки оптичному контрасту відбитого світла. Інфрачервоною мікроскопією виявляються включення телуру діаметром понад 2 мкм. Інші відомі дефекти, такі як субграниці, мікродвійники і дислокації, неможливо так легко виявити, проте вони також можуть зумовлювати деградацію приладів. Для їхньої ідентифікації використовують хімічне травлення, рентгенівську дифракційну топографію і трансмісійну електронну мікроскопію. Середня густина дислокацій у твердих розчинах $Zn_xCd_{1-x}Te$ детекторної якості становить 10^4 – 10^5 см⁻², проте можна одержати і більш якісні кристали з густиною

дислокацій $3 \cdot 10^3$ см⁻² [1].

Селективне травлення відіграє важливу роль в експрес-контролі дефектів структури монокристалів на виробництві та в наукових лабораторіях. Воно призводить до формування видимих контрастних ямок травлення і дозволяє виявити не тільки дислокації, їх густину та розподіл, але і дефекти упаковки, двійники, включення другої фази [2]. Багаторазове проведення хімічного травлення і зняття матеріалу шар за шаром дає можливість встановити дефектну структуру в об'ємі кристалу.

Дослідження дислокаційної структури в напівпровідниках типу $A^{IV}B^{VI}$ методом хімічного травлення почали вивчати ще з 60-х років ХХ століття: в 1962 році для виявлення дислокацій на поверхнях кристалів CdTe було запропоновано розчини EAg-1 та EAg-2 [3], які як інгібітор містять іони Ag^+ . В основі таких травників є поліруючий розчин Іну або травник Е, який готується змішуванням 4 г $K_2Cr_2O_7$ + 10 мл HNO_3 + 20 мл H_2O (розчин А). Селективні травники EAg-1 та EAg-2 містять відповідно 10 мл розчину А + 0,5 мг $AgNO_3$ та 10 мл розчину А + 10 мг $AgNO_3$. Обробку попередньо полірованих поверхонь в травниках EAg проводять протягом 10 - 60 сек при кімнатній температурі.

В роботі [4] проведено детальні дослідження з ідентифікації фігур травлення після дії цих травників на поверхні монокристалів CdTe. Зроблено висновок, що регулюючи вміст іонів Ag^+ , можна не лише визначити густину дислокацій на досліджуваній поверхні, а й встановити їх природу.

Застосування травників типу EAg для визначення

дефектів структури кристалів твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ описано в роботах [1, 5, 6-8]. Авторами [8] встановлено, що вже при малому вмісті іонів Ag^+ можна виявити включення телуру в кристалі $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, а при більшому – і виходи гвинтових дислокацій. На стороні (111)A густина дислокацій становить $5,3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ і $1,1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ на стороні (111)B.

Для визначення густини дислокацій в детекторному матеріалі $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ можна використовувати травники складу: 10 мл 87 %-ної HNO_3 + 4 г $K_2Cr_2O_7$ + 25 мл H_2O (розчин № 1) і 10 мл розчину № 1 + 2 мл 87 %-ної HNO_3 + 15 мг $AgNO_3$ [1]. Спочатку проводять поліровку в розчині № 1 протягом 30 - 45 сек при $35^\circ C$ і далі зразки травлять в розчині № 2 впродовж 1 - 2 хв. при $60^\circ C$. Середня густина виявлених дислокацій становила $1,02 \cdot 10^4 - 3,20 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Такий же травник застосовували для визначення густини дислокацій на поверхні сколу твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$), вирощених методом Бріджмена під високим тиском [5]. Показано, що густина ямок травлення збільшується із зростанням вмісту цинку в складі твердого розчину.

Оскільки було встановлено [9, 10], що травники EAg не виявляють новоутворених дислокацій, які формуються при кімнатній температурі в $CdTe$, в 1979 році було розроблено ще один селективний травник для встановлення густини дислокацій в напівпровідниках $A^{IV}B^{VI}$ [11, 12]. Травник Накагави має наступний склад: 30 мл HF + 20 мл H_2O_2 + 20 мл H_2O . Протягом довгого часу цей травник використовувався як стандартний для визначення густини дислокацій в $CdTe$ і $Zn_xCd_{1-x}Te$, проте є

обмеження у його застосуванні, оскільки цей травник виявляє дислокації лише на поверхнях (111)A.

У роботі [13] наведено розподіл дефектів в $Zn_xCd_{1-x}Te$, одержаний в результаті пошарового хімічного селективного травлення травником Накагави. Ідентифіковано ямки травлення, які відповідають включенням телуру і зв'язані з ним границі зерен та лінії дислокацій. Для цього всі зразки детекторного $Zn_xCd_{1-x}Te$ механічно полірували Al_2O_3 з розміром зерна 5 мкм, хімічно полірували в 2 %-ному розчині бром у метанолі протягом 5 хв., а далі проводили обробку (2 - 3 хв.) в розчині Накагави з безпосереднім наступним зануренням в бром-метанольний розчин для зняття чорного шару.

Багаторазове повторення такої обробки дало можливість встановити дислокаційну структуру $Zn_xCd_{1-x}Te$ наведену на рис. 1. Наявність таких стінок дислокацій в кристалі пояснено незадовільні характеристики детектора.

Для виявлення дефектів на поверхні (111)Te було запропоновано використовувати травник Багаї складу $4HF : 0,5H_2O_2 : 2H_2O$ [9] і проводити травлення при кімнатній температурі протягом 4 хв. Слід зазначити, що якісний склад цього травника аналогічний травнику Накагави, але співвідношення компонентів відрізняється. Оскільки процес травлення полягає у окисненні поверхні матеріалу з наступним розчиненням продуктів, що утворюються, то співвідношення окисника і розчинника в травнику відіграє визначальну роль у його властивостях. Травник Накагави виявляє ямки лише на площині (111)A, тоді як на поверхні (111)B ямки не

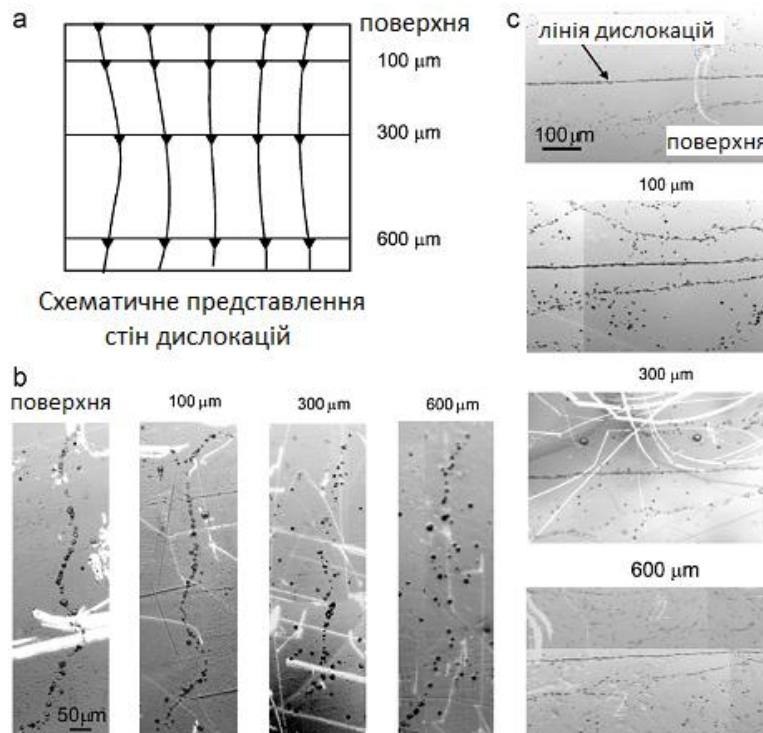


Рис. 1. Схематичне зображення дислокаційних ліній і ямок травлення (а), зображення дислокаційних ліній на двох ділянках кристалу, що появлялися на поверхні на різній глибині від початкової товщини кристалу при пошаровому селективному травленні (б, с) [13].

утворюються, оскільки H_2O_2 більш енергійно взаємодіє з атомами телуру в порівнянні з атомами кадмію на поверхні. Тому при розробці селективного травника для поверхні (111)Te було зменшено вміст H_2O_2 приблизно в 4 рази для досягнення балансу між окисненням і розчиненням. Травник вказаного складу виявляє чіткі ямки двох типів на телуровій поверхні: пірамідальні і трикутні, які відповідають α - та β -дислокаціям відповідно. Необхідно відзначити, що використання травника Накагави для поверхні (111)A та травника Багаї для поверхні (111)B дає повну інформацію про дислокаційну структуру.

Завдяки успішному застосуванню $Zn_xCd_{1-x}Te$ при виготовленні підкладок для епітаксії $Hg_{1-x}Cd_xTe$, виникла необхідність визначення густини дислокацій на телурових поверхнях (111)Te і (211)Te. Для вирішення поставленої проблеми у 1995 році було запропоновано травник, який виявляє дислокації на цих поверхнях. Більше того, цей травник дає такі ж результати з виявлення густини дислокацій на поверхні (111)A, як і травник Накагави. Запропонований селективний травник Еверсона містить 1 мл HF + 4 мл HCl + 20 мл молочної кислоти [14]. При приготуванні розчину слід точно контролювати вміст HF , що необхідно для одержання чітких ямок травлення. Процес травлення рекомендується проводити протягом 2 - 2,5 хв. при температурі 20 - 25°C. Встановлено, що після обробки в травнику Еверсона на поверхнях (111)B і (211)B утворюються два типи ямок травлення (рис.2). На (211)B формуються пірамідальні та стержнеподібні ямки, а на (111)B – пірамідальні з гострими вершинами і пірамідальні ямки з плоскою основою. Встановлено, що густина пірамідальних ямок з плоскою основою на поверхні (111)B приблизно рівна стержнеподібним ямкам на поверхні (211)B.

Форма ямок травлення залежить від орієнтації поверхні. Встановлено, що різні типи ямок відповідають різним дислокаціям P1 та P2 і домінують в $Zn_xCd_{1-x}Te$ є дислокації P1 (рис. 3).

У роботах [12, 15] для селективного травлення монокристалів твердого розчину $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ запропоновано застосовувати насичений розчин $FeCl_3$. Перед травленням зразки спочатку хімічно полірують 2 %-ним розчином Br_2 в етиленгліколі. Готують травник розчиненням 35 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ у 10 мл H_2O . Внаслідок гідролізу вихідної солі утворюється коричневий колоїдний дисперсний розчин $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Травленням у розчині $FeCl_3$ виявляються дислокації, преципітати, субграниці, границі двійників на поверхнях (111)A та (111)B. Встановлено, що швидкість травлення обох поверхонь однакова і становить 2 мкм/хв.

Для виявлення дефектної структури на поверхні (111)A твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ можна використовувати також травник складу 1 {1HF: 50 %-ний розчин $CrO_3:1HNO_3$ }:20 H_2O [10]. Нерозбавлений травник 1HF:50 %-ний розчин $CrO_3:1HNO_3$ проявляє поліруючі властивості, тоді як розведені травники з невисоким вмістом H_2O розчиняють поверхню

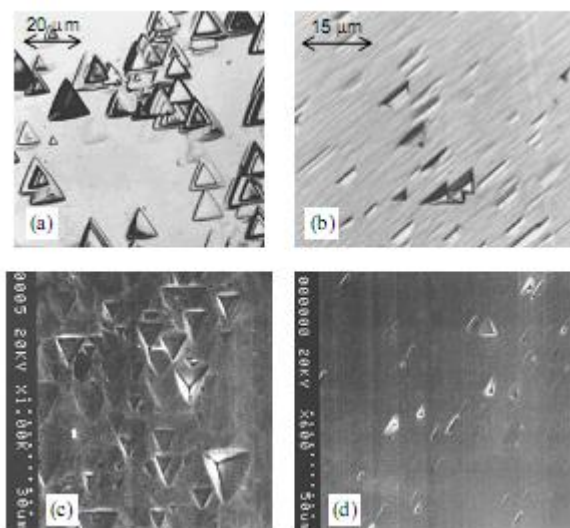


Рис. 2. Морфологія поверхні $Zn_xCd_{1-x}Te$ (111)B – (a), (c) та (211)B – (b), (d) після травлення в розчині Еверсона. (a) та (b) – оптична мікроскопія, (c) і (d) – скануюча електронна мікроскопія [14].

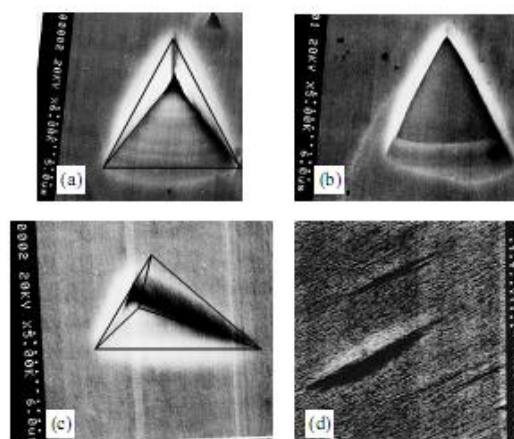


Рис. 3. Типова морфологія поверхонь $Zn_xCd_{1-x}Te$ (111)B і (211)B після травлення в розчині Еверсона. (a) та (c) – ямки травлення типу P2 на (111)B та (211)B. (b) і (d) – ямки травлення P1 на (111)B та (211)B [14].

нерівномірно. Перед травленням проводять хімічне полірування для зняття порушеного шару і очистки поверхні. Травник виявляє дислокації (аж до 10^7 - 10^8 см $^{-2}$), субграниці, двійники, включення другої фази. На поверхні утворюються асиметричні пірамідальні ямки травлення, оскільки дислокації знаходяться під кутом до поверхні, а ямки з розміром понад 15 мкм відповідають включенням другої фази.

Для виявлення міжзеренних границь і двійників, а також ідентифікації полярності поверхні (111) $Zn_xCd_{1-x}Te$ авторами [16-18] запропоновано використовувати розчини складу: 1 HF:3 HNO_3 : 4 (2 %-ого водного розчину $AgNO_3$) (розчин 1); 1 HF: 3 HNO_3 :5 (0,5 %-ого водного розчину $AgNO_3$) (розчин 2). Травлення проводять при кімнатній температурі у розчині 1 впродовж 30 – 60 сек., а в розчині 2 – 10 – 15 сек., причому після обробки

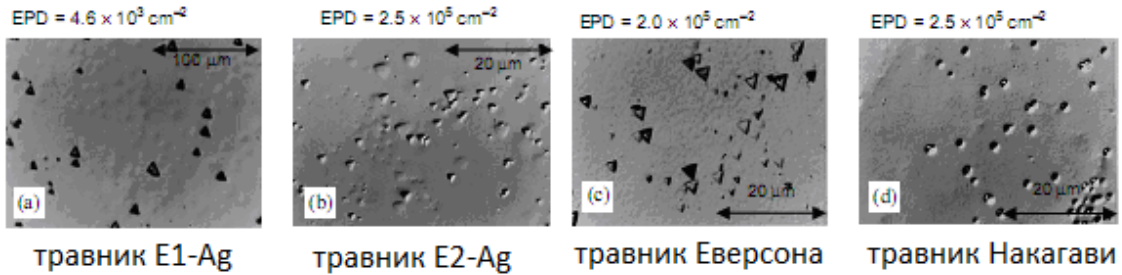


Рис. 4. Форма та густина ямок травлення на поверхні $Zn_xCd_{1-x}Te$ після обробки в різних селективних травниках [14].

Таблиця 1

Селективні травники для твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$

Назва травника	Склад травника	Інформація, яку можна одержати після обробки	Літера-тура
EAg-1	10 мл {4 г $K_2Cr_2O_7$ + 10 мл HNO_3 + 20 мл H_2O } + 0,5 мг $AgNO_3$	Ямки травлення на (111)Cd та (111)Te	[3] [6] [21]
EAg-2	10 мл {4 г $K_2Cr_2O_7$ + 10 мл HNO_3 + 20 мл H_2O } + 10 мг $AgNO_3$	Ямки травлення на (111)Te	[9] [21]
Вермке – 1 (Wermke – 1)	1HF : 3HNO ₃ : 4(2 %-ого р-ну $AgNO_3$)	Ямки травлення на (111)Cd та (111)Te; ідентифікація кристалів <i>p</i> -типу провідності; виявлення границь зерен.	[16] [18] [6] [17]
Вермке – 2 (Wermke – 2)	1HF : 3HNO ₃ : 5(0,5 %-ого р-ну $AgNO_3$)	Ямки травлення на (111)Te	[16] [6]
Накагава (Nakagawa)	3HF : 2H ₂ O ₂ : 2H ₂ O	Ямки травлення на (111)Cd	[11] [12] [6]
Багаї (Bagai)	4HF : 0,5H ₂ O ₂ : 2H ₂ O	Ямки травлення на (111)Te	[9] [6]
Щербаков	1HF : 1H ₂ O ₂ : 1 ацетатна кислота	Ямки травлення на (111)Cd та (111)Te.	[20]
Еверсон (Everson)	1HF : 4HCl : 20 лактатна кислота	Ямки травлення на {111}B, {211}B та {111}A	[14]
Меєрс (Meyers)	1HF : 1HNO ₃ : 1 лактатна кислота	(111)Cd – дзеркальна поверхня з ямками (111)Te – матова чорна плівка	[21]
Дюрос (Durose) “чорно-білий” травник	1HF : 1HNO ₃ : 1 ацетатна кислота	(111)Cd – матова чорна поверхня (111)Te – дзеркальна поверхня	[21] [20] [22]
Хахнерт (Hahnert)	1{1HF : 1CrO ₃ 50% : 1HNO ₃ } : 20H ₂ O	З високою чутливістю виявляє дислокацій на (111)Cd.	[10] [6]
Ватсон (Watson)	35г FeCl ₃ ·6H ₂ O + 10мл H ₂ O	На (111)Cd та (111)Te ямки травлення	[15] [12] [6]
PBr	10 мл {1HCl : 1HNO ₃ : 0,5H ₂ O} : 10 мг Br ₂	Ямки травлення, виявлення <i>p-n</i> -переходів	[3]

зразки промивають в дистильованій воді. Запропоновані Ag-вмісні травники можуть використовуватись не лише для одержання загальної інформації про наявність і вміст дефектів певного типу та їх розподіл у кристалах, але і для ідентифікації типу провідності кристалів, оскільки фігури травлення утворюються лише на поверхні кристалів *p*-типу [4]. Проте такі травники мають

суттєвий недолік: адсорбовані поверхнею та на фігурах травлення іони Ag^+ швидко дифундують вглиб зразка вже при кімнатних температурах [19].

Обробку в травнику складу 1HF:1HNO₃:1CH₃COOH протягом 20-60 сек. використовують для визначення полярності {111} поверхонь, а для встановлення дефектної структури (двійників, включень, дислокацій) – 30-ти секундну обробку в

$1HF:1H_2O_2:1CH_3COOH$ [20-22].

Для визначення включень/преципітатів цинку та виявлення границь зерен у кристалах $Zn_xCd_{1-x}Te$ методом електронної мікроскопії зразки після механічного шліфування і полірування хімічно полірують розчинами, що містять 3-5 [11] або 0,5 об. % Br_2 в CH_3OH [12].

На рис. 4 наведено морфологію поверхні кристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ з ямками травлення, які формуються після обробки в різних селективних травниках. У роботі [14] встановлено, що густина дислокацій, визначена травленням в травнику EA_g-1, в 5 - 50 разів менша, ніж після обробки в травниках EA_g-2, Еверсона та Накагави, що очевидно, свідчить про утворення дислокацій, що відрізняються від α - та β -дислокацій.

Систематизовану інформацію про селективні травники для $Zn_xCd_{1-x}Te$ наведено у табл. 1.

Висновки

Проведено систематизацію та узагальнення селективних травильних композицій, що використовуються при дослідженні дефектної структури монокристалів твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і показано, що для одержання повної інформації про дефектну структуру досліджуваного напівпровідника слід застосовувати метод хімічного травлення з використанням кількох різних селективних травників в поєднанні з іншими фізичними методами дослідження (рентгенівська дифракційна топографія, трансмісійна електронна мікроскопія).

Окrepка Г.М. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

Томашик В.М. – доктор хімічних наук, професор, вчений секретар.

- [1] В.К. Комарь, А.С. Герасименко, Д.П. Наливайко, Функциональные материалы для науки и техники: Сборник статей, Харьков, 167 (2001).
- [2] В.Н. Томашик, Неорган. матер. 31(3), 313 (1995).
- [3] M. Inoue, I. Teramoto, S. Takayanagi, J. Appl. Phys. 33(8), 2578 (1962).
- [4] Y.-C. Lu, R.K. Route, D. Elwell, R.S. Feigelson, J. Vac. Sci. Technol. A. 3(1), 264 (1985).
- [5] N.N. Kolesnikov, A.A. Kolchin, D.L. Alov, J. Cryst. Growth. 174, 256 (1997).
- [6] U. Gilabert, A.B. Trigubo, N.E. Walsoe de Reza, Materials Science and Engineering 27, 11 (1994).
- [7] J. C. Clark, E. D. Jones, P. Capper, J. B. Mullin, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 9, 397 (1998).
- [8] K. Guergouri, E. Teyar, R. Triboulet, J. Cryst. Growth. 216, 127 (2000).
- [9] R.K. Bagai, Geeta Mohan, G.L. Seth, W.N. Borle, Journal of Crystal Growth 85, 386 (1987).
- [10] I. Hahnert, M. Schenk, Journal of Crystal Growth 101, 251 (1990).
- [11] K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi, Appl. Phys. Lett. 34(9), 574 (1979).
- [12] D. Rose, K. Durose, W. Palosz [and others], J. Phys. D.: appl. Phys. 31, 1009 (1998).
- [13] A. Hossain, A.E. Bolotnikov, G.S. Camarda [and others], Journal of Crystal Growth 310, 4493 (2008).
- [14] Yang Jianrong, Gu Huiming, Chen Xinqiang [and others], Journal of Crystal Growth 234, 337 (2002).
- [15] R. Watson, K. Durose, A. J. Banister, [and others], Materials Science and Engineering 16, 113 (1993).
- [16] B. Wermke, M. Mühlberg, A. Engel, P. Rudolph, Crystal Res. Technol. 24, 365 (1989).
- [17] A. Hossaina, A.E. Bolotnikova, G.S. Camardaa, [and others], Journal of Crystal Growth 312, 1795 (2010).
- [18] M. Mühlberg, P. Rudolph, C. Genzel [and others], Journal of Crystal Growth 101, 275 (1990).
- [19] М.А. Ковалец, Н.И. Кучма, Е.С. Никонюк, Физ. и хим. обраб. материалов 3, 125 (1987).
- [20] A. Szczerbakow, J. Domagala, D. Rose [and others], J. Cryst. Growth 191, 673 (1998).
- [21] P.D. Brown, K. Durose, G.J. Russell, J. Woods, Journal of Crystal Growth 101, 211 (1990).
- [22] A. Iller, G. Karczewski, G. Kolmhofer, [and others], Cryst. Res. Technol. 33, 401 (1998).

G.M. Okrepka, V.M. Tomashik

Selective Etching of $Zn_xCd_{1-x}Te$ Single Crystals

*V.Ye. Laskaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,
Kyiv, Ukraine, Nauki ave., 41; e-mail:tomashyk@isp.kiev.ua*

Selective etching is an express method to identify the defects of crystal structure of semiconductors. It reveals the dislocations density, type of conductivity, crystal's orientation, inclusions/precipitates, twins. This article is the review of selective etching of $Zn_xCd_{1-x}Te$ single crystals. All information has been generalized in the table. Qualitative and quantitative compositions of etchants and information about defect structure of $Zn_xCd_{1-x}Te$ after etchant treatment have been represented in the table.

Key words: chemical etching, solid solutions, selective etching, etchant, etch pits.

Л.І. Никируй, В.В. Прокопів, М.В. Левкун, А.В. Лисак

Аналіз дефектної підсистеми ZnSe, легованого перехідними металами (Co, Ni)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів n-ZnSe:Co (Ni) та p-ZnSe:Co (Ni). Визначено залежності концентрацій домінуючих точкових дефектів, концентрації вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу (α , β) та концентрації домішки Co, Ni.

Ключові слова: цинк селенід, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, легування.

Стаття поступила до редакції 15.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Завдяки унікальному поєднанню фізико-хімічних і технічних параметрів цинк селенід продовжує залишатись одним з перспективних матеріалів функціональної електроніки [1]. Він використовується для створення інжекційних світлодіодів, фоторезисторів, лазерів у синій області спектра, сцинтиляційних датчиків, лазерних екранів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1, 2]. Особливий інтерес представляє дослідження кристалів цинк селеніду, легованих перехідними металами, оскільки вони характеризуються внутріцентричними переходами в незаповнених 3d-оболонках – поглинанням і люмінесценцією, представленими в інфрачервоній області оптичного спектру та високим квантовим виходом [3].

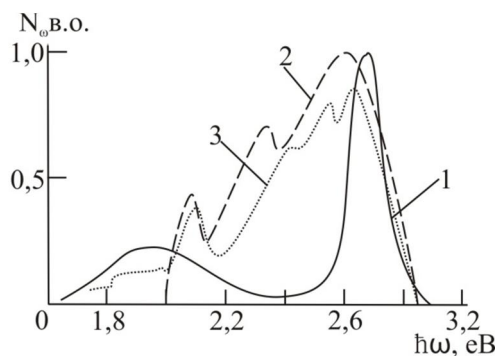


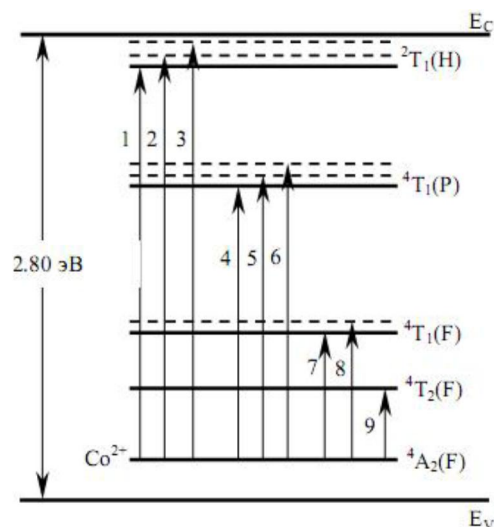
Рис. 1. Спектри люмінесценції бездомішкового ZnSe (1), ZnSe:Co (2) і ZnSe:Ni (3) при 300 K [4, 5].

Характер легування перехідними металами (Co, Ni) визначається незаповненістю їх *d*-оболонки ($3d^7 4s^2$ – Co; $3d^8 4s^2$ – Ni). Враховуючи це, найбільш типовими ступенями окиснення є +2 та +3. При цьому, для Co обидві характерні ступені є стійкими в однаковій мірі. Із подальшим збільшенням числа електронів на 3d-орбіталях їх участь в хімічній взаємодії зменшується. Тому вже для Ni більш стабільною є ступінь +2 [6].

Кристалом цинк селеніду, вирощеним з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу, притаманна слабка електронна провідність і фотолюмінесценція, яка представлена двома смугами у блакитній та оранжевій областях видимого діапазону оптичного спектра (рис. 1) [4]. Оранжева смуга викликана рекомбінацією донорно-акцепторних пар (ДАП) комплексу $(V_{Zn}^{2-} V_{Se}^+)^-$, до складу яких входять двозарядні негативні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} і однозарядні позитивні вакансії селену V_{Se}^+ . Блакитне ж випромінювання зумовлене рекомбінацією вільних дірок з електронами, які зв'язані на мілких донорних рівнях, утворених вакансіями селену V_{Se}^+ [4].

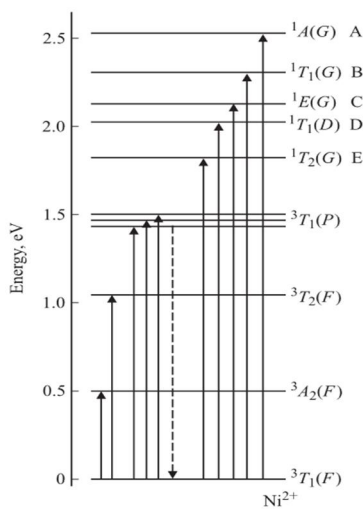
У ближній інфрачервоній області спектра леговані кобальтом кристали цинк селеніду мають три основні лінії поглинання (рис. 1, крива 2) [5]. Їх пов'язують з розщепленням основного стану Co^{2+} . Основний стан іонів Co^{2+} (${}^4A_2(F)$) розташований у забороненій зоні кристалів ZnSe:Co на відстані

0,24 еВ від стелі валентної зони [7]. Це слідує з того, що нижній рівень збудженого мультиплетного стану ${}^2T_1(H)$ знаходиться на відстані 200 меВ від дна зони



а)

провідності [1], а ширина забороненої зони ZnSe



б)

Рис. 2. Схеми оптичних переходів у межах іонів Co^{2+} (а) [7] та Ni^{2+} (б)[11] в кристалах ZnSe.

(2,80 еВ при 77К) і енергетичне положення L-лінії в спектрі поглинання (3,36 еВ). Лінії L, M, N-поглинання пов'язані із переходами 1-3 електронів з основного стану ${}^4A_2(F)$ на розщеплені рівні збудженого ${}^2T_1(H)$ стану (рис. 2, а). Лінії поглинання у ближній ІЧ-області пов'язані з переходами 4-6 з рівня основного стану на розщеплені рівні збудженого стану ${}^4T_1(P)$. Лінії поглинання на 0,75 і 0,83 еВ зумовлені переходами 7 і 8 із основного стану на розщеплений ${}^4T_1(F)$ збуджений стан. Лінія поглинання в найбільш віддаленій ІЧ-області на 0,43 еВ зумовлена переходами 9 із основного у найближчий збуджений стан ${}^4T_2(F)$.

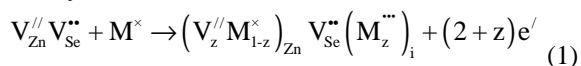
В області $E = 1.8-2.6$ еВ спектри поглинання кристалів ZnSe:Ni характеризуються серією ліній (рис. 1, крива 3). Поглинання світла в цій області збільшується з зростанням концентрації нікелю. На фрагменті спектра (рис. 1) виділяються шість ліній поглинання, п'ять з яких (А, В, С, D, Е): 2,57; 2,34; 2,14; 2,02; 1,86 еВ. Дослідження оптичного поглинання в температурному діапазоні $T = (77 - 300)$ К показали, що положення всіх п'яти ліній не змінюється з ростом температури. Таким чином, зазначені лінії поглинання зумовлені внутріцентричними переходами. На рис. 2, б наведена схема оптичних переходів у межах іона Ni^{2+} . Ця схема побудована на основі аналізу спектрів оптичної щільності і розрахунків енергетичних станів іона Ni^{2+} , виконаних у роботах [8-10]. Лінії

поглинання у видимій області спектра на 1,86, 2,02, 2,14, 2,34, 2,57 еВ пов'язані їх переходами з нижнього стану ${}^3T_1(F)$ на збуджений стан ${}^1T_2(G)$, ${}^1T_1(D)$, ${}^1E(G)$, ${}^1T_1(G)$, ${}^1A(G)$ [11].

У роботі, на основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул, розраховано концентрації домінуючих точкових дефектів та основних носіїв струму у кристалах ZnSe:Co(Ni).

I. Кристалоквазіхімічні формули

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури, легуючий кластер у випадку легування перехідними металами ($M \rightarrow Co, Ni$) цинк селеніду може перебувати у двозарядному і тризарядному станах (M^{2+}, M^{3+}), крім того, у тризарядному стані може перебувати як у підґратці цинку, так і у міжвузлі. Легуючий кластер при цьому матиме вигляд:



де $V_{Zn}^{//} V_{Se}^{**}$ -антиструктура ZnSe;

$V_{Zn}^{//}, V_{Se}^{**}$ - вакансії Zn і Se відповідно;

e' - електрони;

h^* - дірки;

„/” , „•” , „x” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно;

z – величина диспропорціонування зарядового стану домішки M . Відповідно до роботи [12]: $z = 0,85$ для Co і $z = 0,55$ для Ni .

Накладання кластера (1) на кристалоквазіхімічну формулу $n\text{-ZnSe}$ [13] дає наступний результат:

$$\left(\text{Zn}_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^{\times} \text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime} \text{M}_{(1-z)x}^{\times} \right)_{\text{Zn}} \left(\text{Se}_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} \text{V}_{\alpha\gamma(1-x)}^{\bullet} \text{V}_x^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left(\text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} \text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{\bullet\bullet} \text{M}_{\text{zx}}^{\bullet\bullet\bullet} \right)_i + \left(\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet} \right)_{\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{\prime} + \left(x(2+z) + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) \right) e^{\prime} + \alpha(1-x) h^{\bullet} \quad (2)$$

де x – атомна частка домішки;

α – відхилення від стехіометрії на боці Zn ;

δ – коефіцієнт диспропорціонування міжвузлових атомів цинку;

γ – частка атомів цинку у вузлах кристалічної ґратки.

Аналогічно можна записати кристалоквазіхімічну формулу $p\text{-ZnSe:M}$ з урахуванням кристалохімічної формули [13]:

$$\left(\text{Zn}_{(1-\beta)(1-\epsilon)(1-y)}^{\times} \text{V}_{((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)+zy}^{\prime\prime} \text{M}_{(1-z)y}^{\times} \right)_{\text{Zn}} \left(\text{Se}_{1-y}^{\times} \text{V}_y^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left(\text{Zn}_{(1-\beta)\epsilon(1-y)}^{\bullet\bullet} \text{M}_{zy}^{\bullet\bullet\bullet} \right)_i + 2(1-y)(\beta+\epsilon-\beta\epsilon) h^{\bullet} + \left((1-y)(\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta) + (2+z)y \right) e^{\prime} \quad (3)$$

Де β – відхилення від стехіометрії на боці Se .

II. Розрахунок концентрації дефектів та носіїв струму

Запропонований механізм легування, а також кристалоквазіхімічні формули (2) і (3) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу в базовій сполуці (α , β) і вмісту домішки (x). Так, зокрема для $n\text{-ZnSe:M}$, згідно кристалоквазіхімічної формули (2), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \text{V}_{\text{Se}}^{+}] + 2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + n = [\text{V}_{\text{Se}}^{+}] + 2[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}] + 2[\text{Zn}_i^{2+}] + [\text{Zn}_i^{+}] + 3[\text{M}_i^{3+}] + p$$

$$\text{де } [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] = \text{Atx},$$

$$[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \text{V}_{\text{Se}}^{+}] = \text{A}(\alpha(1-\gamma)(1-x)),$$

$$[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}] = \text{Ax},$$

$$[\text{V}_{\text{Se}}^{+}] = \text{A}\alpha\gamma(1-x),$$

$$[\text{Zn}_i^{+}] = \text{A}\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x),$$

$$[\text{Zn}_i^{2+}] = \text{A}\alpha\delta(1-\gamma)(1-x),$$

$$[\text{M}_i^{3+}] = \text{Atx},$$

$$[\text{M}_{\text{Zn}}^{\times}] = \text{A}(1-t)x,$$

$$n = \text{A}(\alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + (2+t)x),$$

$$p = \text{A}\alpha(1-x),$$

$$\text{A} = \frac{2Z}{a^3} (Z - \text{число структурних одиниць в елементарній комірці}; a - \text{параметр ґратки, } a = 5,6687 \text{ нм}).$$

Холлівська концентрація носіїв струму n_H буде визначатися як:

$$n_H = |n - p|.$$

Аналогічно для $p\text{-ZnSe:M}$, згідно (3), рівняння електронейтральності буде наступне:

$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + [\text{V}_{\text{Zn}}^{-}] + n = 2[\text{Zn}_i^{2+}] + 2[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}] + 3[\text{M}_i^{3+}] + p$$

$$\text{де } [\text{V}_{\text{Se}}^{2+}] = \text{Ay},$$

$$[\text{Zn}_i^{2+}] = \text{A}(1-\beta)\epsilon(1-y),$$

$$[\text{M}_i^{3+}] = \text{Aty},$$

$$[\text{V}_{\text{Zn}}^{-}] = \text{A}((1-\beta)\epsilon + \beta)\mu(1-y),$$

$$[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] = \text{A}(((1-\beta)\epsilon + \beta)(1-\mu)(1-y) + ty),$$

$$[\text{M}_{\text{Zn}}^{\times}] = \text{A}(1-t)y,$$

$$n = \text{A}((1-y)(\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta) + \mu\beta) + (2+t)y),$$

$$p = 2\text{A}(1-y)(\beta+\epsilon-\beta\epsilon).$$

Холлівська концентрація в цьому випадку:
 $n_H = |n - p|$.

Результати проведених розрахунків холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів наведено на рис. 3-6.

III. Результати та обговорення

Проведені розрахунки (рис. 3) показують, що із збільшенням вмісту легуючої домішки для кристалів n-ZnSe:M, за умови реалізації двозарядних і

тризарядних станів йонів перехідних металів, має місце зростання холлівської концентрації (рис. 3, а). У випадку p-ZnSe:M зменшується концентрація основних носіїв, відбувається конверсія провідності з p- на n-тип та подальше зростання концентрації електронів (рис. 3, б). На рис. 4 зображено просторові залежності холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn) – а, β (Se) – б та вмісту легуючої домішки [Co] для кристалів n-ZnSe:Co (а) та p-ZnSe:Co (б).

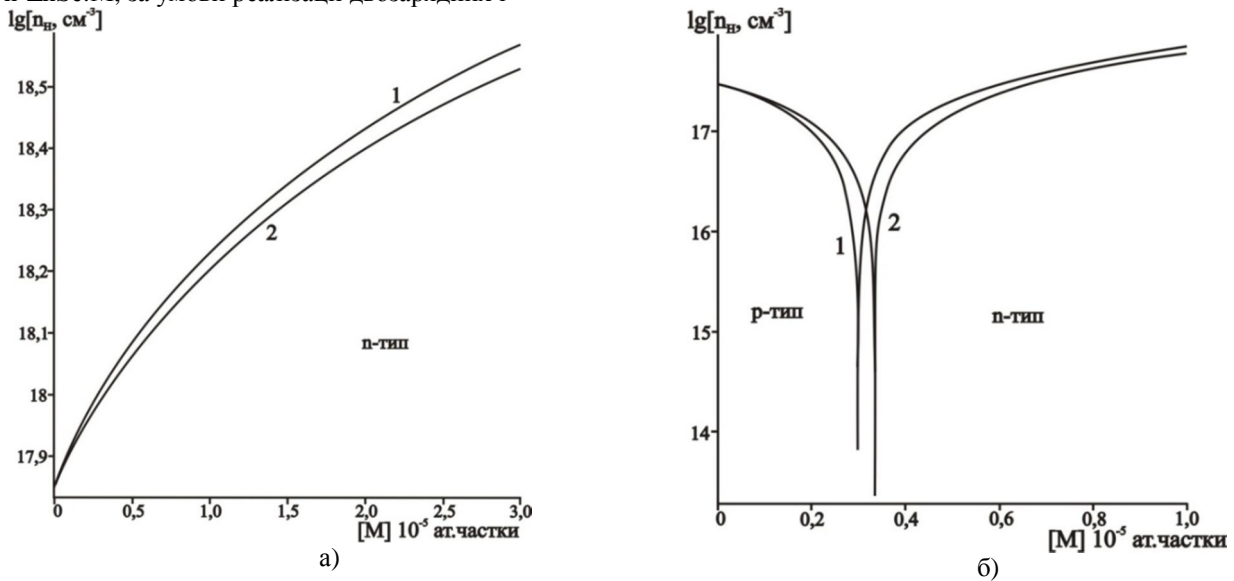


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму n_H в кристалах n-ZnSe:M (а) ($\alpha = 0,2 \cdot 10^{-4}$ ат. частки) та p-ZnSe:M (б) ($\beta = 0,5 \cdot 10^{-5}$ ат. частки) від вмісту легуючої домішки M: 1 -Co, 2 -Ni.

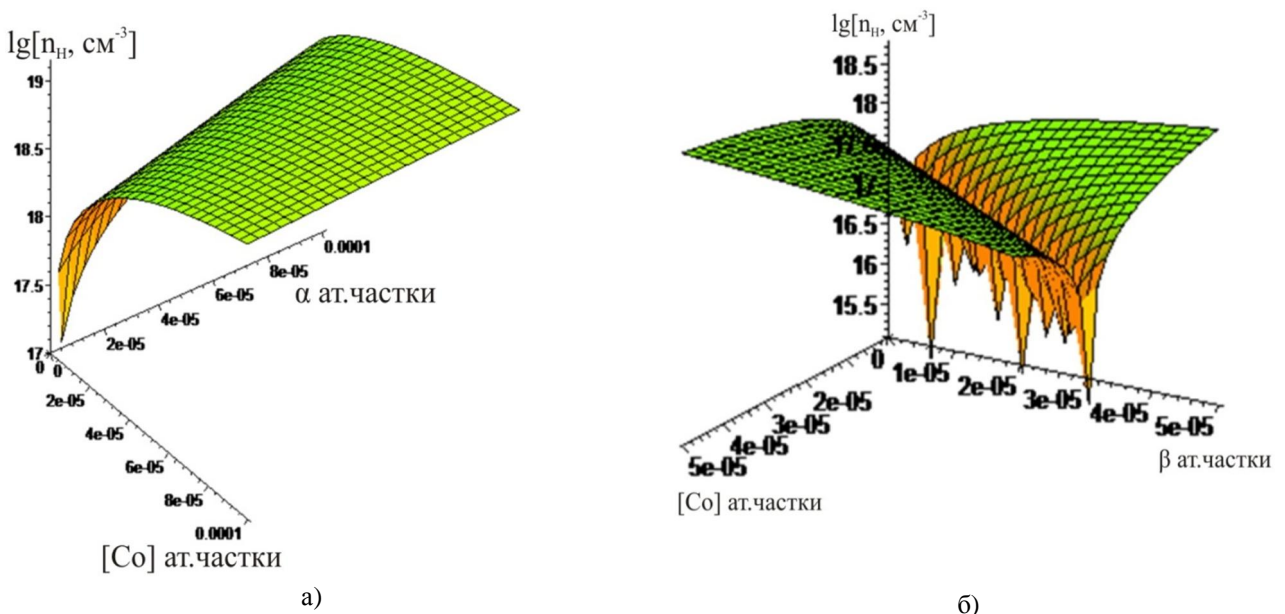


Рис. 4. Просторова залежність холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn) – а, β (Se) – б та вмісту легуючої домішки [Co] для кристалів n-ZnSe:Co (а) та p-ZnSe:Co (б).

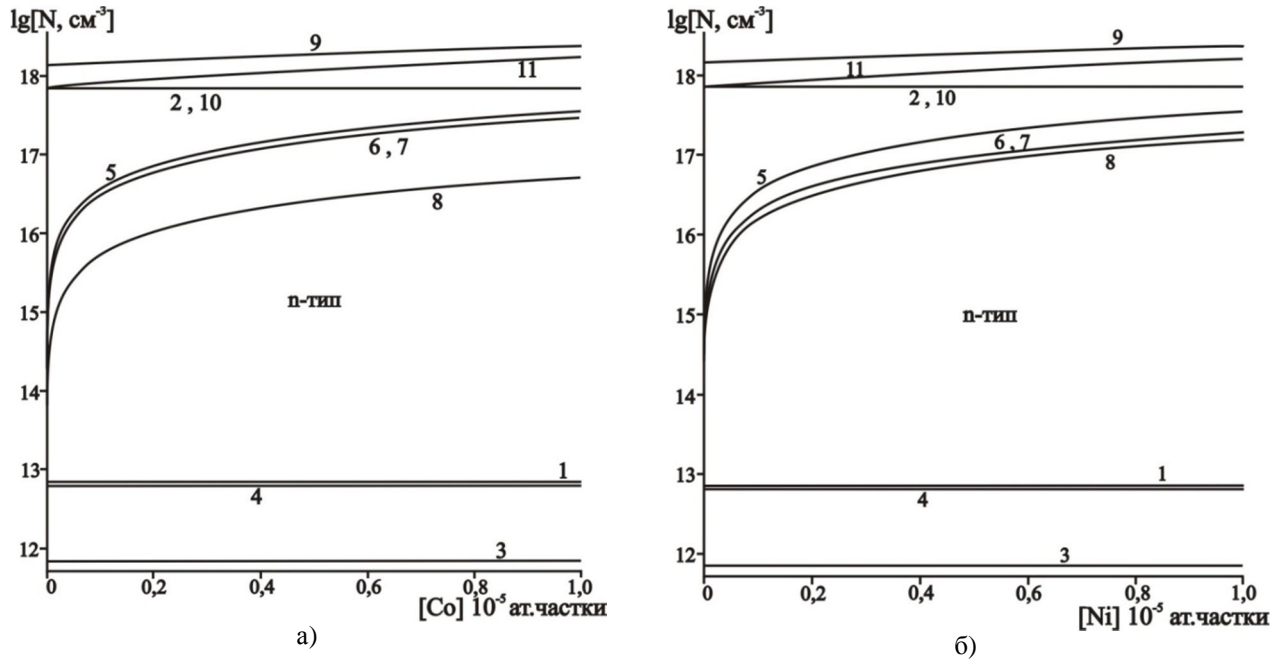


Рис. 5. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N : 1 - $[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \text{V}_{\text{Se}}^+]$, 2 - $[\text{V}_{\text{Se}}^+]$, 3 - $[\text{Zn}_i^{2+}]$, 4 - $[\text{Zn}_i^+]$, 5 - $[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}]$, 6 - $[\text{M}_i^{3+}]$, 7 - $[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}]$, 8 - $[\text{M}_{\text{Zn}}^x]$ основних носіїв 9 - n, 10 - p та холлівської концентрації 11 -n_H від концентрації легуючої домішки M , для $n\text{-ZnSe:Co}$ (а) ($z=0,85$) та $n\text{-ZnSe:Ni}$ (б) ($z=0,55$) ($\alpha = 0,2 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\gamma = 0,99999$, $\delta = 0,1$).

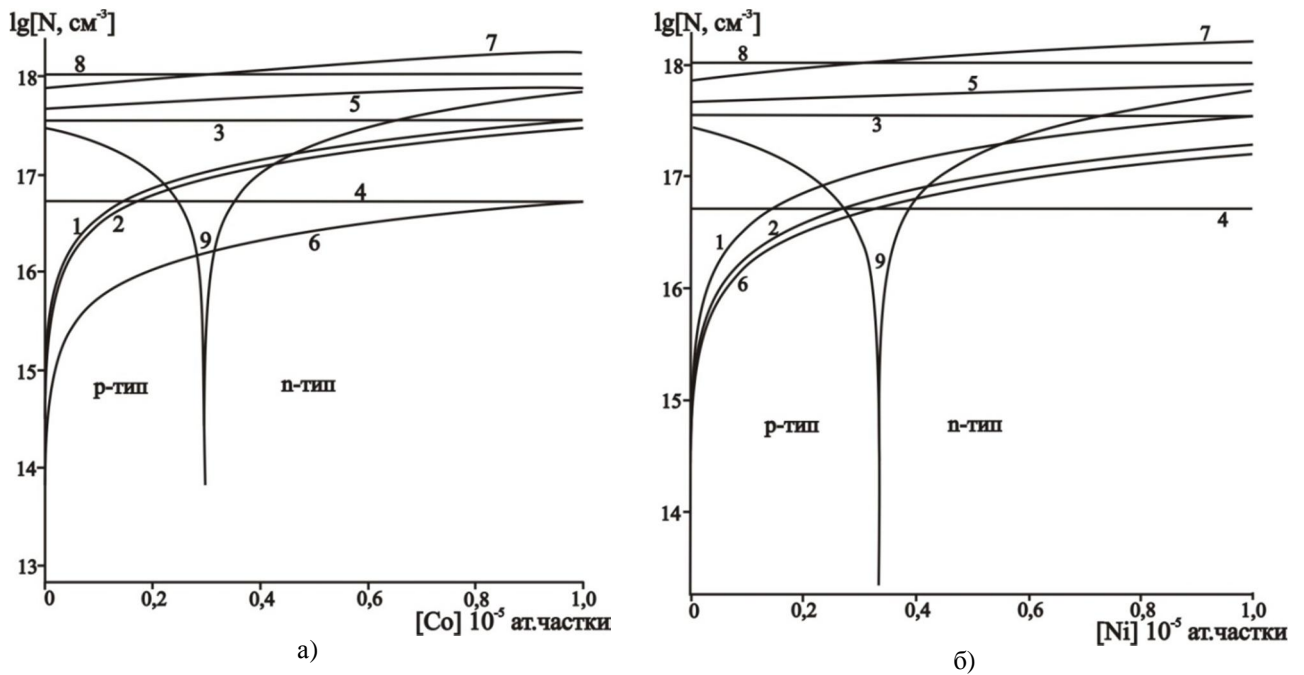


Рис. 6. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N : 1 - $[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}]$, 2 - $[\text{M}_i^{3+}]$, 3 - $[\text{Zn}_i^{2+}]$, 4 - $[\text{V}_{\text{Zn}}^-]$, 5 - $[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}]$, 6 - $[\text{M}_{\text{Zn}}^x]$ основних носіїв 8 - p, 7 - n та холлівської концентрації 9 -n_H від концентрації легуючої домішки $[M]$, для $p\text{-ZnSe:Co}$ (а) ($z=0,85$) та $p\text{-ZnSe:Ni}$ (б) ($z=0,55$) ($\beta = 0,5 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\mu = 0,1$, $\epsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$).

У матеріалі $n\text{-ZnSe:M}$ із збільшенням вмісту легуючої домішки концентрації двозарядних вакансій селену $[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}]$, концентрації домішкових дефектів $[\text{Co}_i^{3+}]$ та двозарядні вакансії цинку $[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}]$ (рис. 5 – крива 5,6,7) – зростають. Концентрація комплексу

$[\text{V}_{\text{Zn}}^+ \text{V}_{\text{Se}}^-]$ (рис. 5 – крива 1) не змінюється. Таким чином, легування $n\text{-ZnSe}$ домішками перехідних металів призводить до посилення електронного типу провідності матеріалу (рис. 5 – крива 9).

Як видно з рис. 6 переважаючими дефектами у р-ZnSe:М є одно- та двозарядні вакансії цинку $[V_{Zn}^{2-}]$, $[V_{Zn}^-]$, двозарядні міжвузлові атоми цинку $[Zn_i^{2+}]$, двозарядні вакансії селену $[V_{Se}^{2+}]$. Крім того, при малих значеннях концентрації легуючої домішки М ($0 \sim 0,35 \cdot 10^{-5}$) стає значною концентрація дірок, тобто кристали отримують р-тип провідності. Із збільшенням $[M]$ відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з р- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 6 – крива 9). Тоді матеріал володіє n-типом провідності. Для р-ZnSe:Co конверсія провідності з р- на n-тип настає при концентрації кобальту $[Co]=0,3 \cdot 10^{-5}$ ат.частки, а для р-ZnSe:Ni конверсія провідності з р- на n-тип настає при концентрації нікелю $[Ni]=0,37 \cdot 10^{-5}$ ат.частки.

Висновки

1. Проаналізовано вплив домішок перехідних металів, зокрема кобальту і нікелю, на фізико-хімічні властивості кристалів цинк селеніду.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для легованих кобальтом і нікелем кристалів n-ZnSe:Co(Ni) та р-ZnSe:Co(Ni) і на їх основі розраховано залежності концентрації переважаючих точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючої

3. Показано, що при малих вмістах легуючої домішки Co ($0 - 0,3 \cdot 10^{-5}$ ат.частки) чи Ni ($0 - 0,37 \cdot 10^{-5}$ ат.частки) у кристалах р-ZnSe значною є концентрація дірок. При збільшенні $[Co]$ та $[Ni]$ відбувається зменшення їх концентрації, конверсія провідності з р- на n-тип ($[Co]=0,3 \cdot 10^{-5}$ ат.частки, $[Ni] = 0,37 \cdot 10^{-5}$ ат.частки) і подальше зростання концентрації електронів.
4. Встановлено, що легування Co і Ni кристалів n-ZnSe зумовлює зростання концентрації основних носіїв.
5. Показано, що для кристалів р-ZnSe:Co(Ni) домінуючі є точкові дефекти: $[V_{Se}^{2+}]$, $[M_i^{3+}]$, $[Zn_i^{2+}]$, $[V_{Zn}^-]$, $[V_{Zn}^{2-}]$, $[M_{Zn}^x]$, а у n-ZnSe:Co(Ni) - $[V_{Zn}^{2-} V_{Se}^{2+}]$, $[V_{Se}^+]$, $[Zn_i^{2+}]$, $[Zn_i^+]$, $[V_{Se}^{2+}]$, $[M_i^{3+}]$, $[V_{Zn}^{2-}]$, $[M_{Zn}^x]$.

Робота виконана за підтримки відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536).

Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Прокопів В.В. – кандидат фізико-математичних наук, професор;

Левкун М.П. – аспірант;

Лисак А.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] N.K. Morozova, V.A. Kuznecov, V.D. Ryzhikov і dr. Sedenidcinka. Poluchenie i opticheskie svojstva (Nauka, Moskva, 1992).
- [2] A.N. Georgobiani, M.B. Kotljarevskij. Izv. AN SSSR. Ser. fiz., 49(10), 1916 (1985).
- [3] Ju.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Ju.A. Nicuk, Ju.N. Purtov, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. FTP 40(7), 815 (2006).
- [4] V.P. Mahnij, N.D. Rarans'kij, O.M. Sl'otov, I.V. Tkachenko. Fizikai himija tverdogo tila 4(3), 426 (2003).
- [5] V.V. Gorlej, O.V. Kinzers'ka, V.P. Mahnij. Visnik Nacional'nogo universitetu "L'vivs'ka politehnika". Elektronika, 681, 104 (2010).
- [6] Я.А. Угай. Общая и неорганическая химия (Высш. шк., Москва, 1997).
- [7] Ju.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Ju.A. Nicuk, Ju.N. Purtov. Visnik Odes'kogo nac. u-tu. Fizika 11(7), 47 (2006).
- [8] С.А. Казанский, А.И. Рыскин, Г.И. Хилько. ФТТ, 10 (8), 2417 (1968).
- [9] О. Маделунг. Физика твердого тела. Локализованные состояния(М., Наука, 1985).
- [10] A. Zunger. Sol. St. Phys., 39, 276 (1986).
- [11] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. Физика и техника полупроводников. 44 (2) 149 (2010).
- [12] Л.В.Туровська. Вісник, 21 (2011).
- [13] D.M. Freik, G.Ya. Gurgula, and L.I. Mezhylovska. Inorganic Materials, 47(9), 934 (2011).

L.I. Nykyruy, V.V. Prokopiv, M.P. Levkun, A.V. Lysak

Analysis of Defect Subsystem ZnSe, Doped with Transition Metals (Co, Ni)

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

The crystal-quasichemical formulae of doping at the Crystals n-ZnSe:Co(Ni) and p-ZnSe:Co(Ni) are suggested. The dependence on point defects concentration, on free chargecarrier concentration and Hall concentration of the degree of nonstoichiometry (α , β) are calculated.

Т.М. Димитрюк, Д.П. Савіцький, А.С. Макаров

Вплив молекулярної маси гідроксипропілцелюлози на реологічні властивості водо-етанольних суспензій вугілля

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського, бульв. Акад. Вернадського, 42, 03680 Київ, Україна, e-mail: tanjadymytrjuk@gmail.com

Методом ротаційної віскозиметрії досліджено реологічні властивості водо-етанольних суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму, стабілізованих високомолекулярними поверхнево-активними речовинами. З'ясовано, що при введенні гідроксипропілцелюлози, в якості стабілізатора до дисперсій вугілля і водо-етанольної суміші, підвищується їх стабільність. Показано, що при зростанні молекулярної маси гідроксипропілцелюлози в'язкість дисперсних систем зростає, незалежно від ступеня метаморфізму вугілля. При збільшенні концентрації введеного полімеру більш ніж 0,01 % в розрахунку на масу вугілля різко зростає в'язкість досліджуваних систем.

Ключові слова: суспензії, дисперсна система, реологічні властивості, стабілізація, гідроксипропілцелюлоза.

Стаття постуила до редакції 12.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Вугілля є найбільш доступним видом палива, запаси якого значно перевищують запаси нафти і газу [1]. Використання вугільних суспензій в якості паливних дисперсних систем є одним з напрямків розвитку енергетики. На даний час найбільш вивченими є водовугільні суспензії [2-5], але підвищується інтерес до спиртовугільних суспензій [6-9]. Це пов'язано з тим, що при використанні в якості дисперсійного середовища органічних рідин (рідкі органічні відходи, стічні води різних промислових підприємств, забруднених органічними сполуками) підвищується калорійність таких систем, а також стає можливим зберігання суспензій вугілля при низьких температурах.

Однією з найважливіших характеристик

вугільних суспензій є стабільність. Дисперсна система не повинна розшаровуватися принаймні від моменту її приготування до моменту використання як палива, а також відзначатися якомога більшою текучістю і найменшою в'язкістю [3], щоб знизити до мінімуму енергозатрати на її перекачування. Для того, щоб системи на основі вугілля відповідали вищевказаним вимогам необхідно використовувати хімічні реагенти – диспергатори і стабілізатори.

Метою даної роботи було вивчити вплив молекулярної маси стабілізатора (гідроксипропілцелюлози) на реологічні властивості водо-етанольних суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму.

В якості об'єктів дослідження були вибрані наступні зразки вугілля України: буре вугілля (Дніпровський басейн, ГХК "Олександрія-вугілля", Протопоповський розріз), марки "ДГ" і "Т"

Таблиця 1

Технічний і елементний аналіз вугілля

Марка вугілля	Технічний аналіз, мас. %			Елементний склад, % на <i>daf</i>				
	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	N	O	S
Б	51	20,0	48,5	70,1	5,0	1,2	19,7	4,0
ДГ	9,3	25,0	43,8	76,2	4,9	1,1	13,7	4,1
Т	5,1	17,5	14,9	88,5	3,8	0,67	5,33	1,7
А	3,2	5,8	7,5	95,6	2,1	0,4	1,2	0,7

Таблиця 2
Структурно-сорбційні характеристики вугілля

Марка вугілля	ρ , г/см ³	$S_{гр}$, м ² /г	V_{pore} , см ³ /г	d_{pore} , нм
Б	1,12	6,31	0,049	153,8
ДГ	1,3	1,39	0,053	7,7
Т	1,5	4,72	0,019	7,9
А	1,78	9,34	0,022	4,7

(Донецький басейн, ГХК "Луганськвугілля", шахта Пролетарська і шахта ім. Артема), антрацит (Донецький басейн, ГХК "Свердловантрацит", шахта ім. Свердлова). Технічний і елементний аналіз вугілля приведений в (табл. 1).

Структурно-сорбційні характеристики вугільного порошку: гранична поверхня ($S_{гр}$, м²/г), граничний об'єм пор (V_{pore} , см³/г) і ефективний діаметр пор (d_{pore} , нм) були визначені методом Брунауера-Еммета-Телера, за даними низькотемпературної адсорбції азоту (77 К) на аналізаторі граничної поверхні Quantachrome Autosorb (табл. 2).

I. Експериментальна частина

Спочатку готували суспензію з концентрацією вугілля: буре вугілля – 45 %, вугілля марки "ДГ" – 50 %, вугілля марки "Т" – 58 %, антрацит – 62 %. В якості диспергатора використовували поліетиленгліколевий ефір моноетаноламіду (0,5 %), в якості стабілізаторів (рис. 1) гідроксипропілцелюлозу і карбоксиметилцелюлозу натрію (0,01 %). Реагенти добавляли в загальну суміш в розрахунку на масу вугілля. В якості дисперсійного середовища використовували технічний етанол (вміст води 10 %) з наступними фізичними характеристиками: густина 0,789 г/см³, динамічна в'язкість 1,20 мПа·с, діелектрична проникність 25,0, поверхневий натяг 22,75 мДж/м². Далі суміш завантажувалася в барабанно-кульовий млин, в якому протікав процес механоактивації протягом 20 - 40 хв, залежно від стадії метаморфізму вугілля. Реологічні властивості суспензій: напруження зсуву (σ , Па) і в'язкість (η , Па·с) – визначали методом ротаційної віскозиметрії на приладі

RHEOTEST RV2.1 з допомогою виміральної системи S/S2 коаксіальних гладких циліндрів при різних швидкостях зсуву ($\dot{\gamma} = 1,0 - 437,4 \text{ с}^{-1}$). Значення ефективної в'язкості водо-етанольної суспензії вугілля (ВЕС) визначали при швидкості зсуву $\dot{\gamma} = 9,0 \text{ с}^{-1}$. Стабільність досліджуваних систем (St, доба) визначали в мірному циліндрі $V = 100 \text{ дм}^3$. Чим довше суспензії залишалися гомогенними, без утворення осаду і прошарку рідкого дисперсійного середовища, тим вищою була їх стабільність.

В технології паливних дисперсних систем використовуються реагенти диспергатори – речовини які інтенсифікують процес подрібнення та знижують в'язкість, а також стабілізатори – речовини які сприяють підвищенню седиментаційної стійкості. Для отримання гомогенних ВЕС з низькою в'язкістю та підвищення концентрації твердої фази в них, було застосовано неіонгенну поверхнево-активну речовину – поліетиленгліколевий ефір моноетаноламіду, який зарекомендував себе у роботі [9] як ефективний диспергатор. Відомо, що вуглеводневий радикал у даного реагенту достатньо довгий, відповідно стає можливою асоціація мономерів ПАР в міцели, в яких вуглеводневі радикали «сховані» від води, тим самим підвищуючи стабільність систем [9-10]. При застосуванні високомолекулярних речовин в якості стабілізаторів ВЕС важливе значення має їх природа, концентрація і молекулярна маса [11]. Для дослідження впливу молекулярної маси (ММ) стабілізаторів на реологічні властивості суспензій використовували гідроксипропілцелюлозу наступної ММ 100 тис., 370 тис., 1 млн.

Вугілля різного ступеня метаморфізму відрізняється між собою за структурою та природою поверхні, що відображається на реологічних властивостях суспензій. В'язкість водо-етанольних суспензій на основі бурого вугілля вища ніж на основі антрациту, при однаковій масовій концентрації твердої фази, що підтверджується літературними даними [8].

Також в результаті дослідження реологічних характеристик ВЕС, виявлено, що найбільш доцільно застосовувати ефіри, які проявляють гідрофобні властивості. Суспензії отримані з добавкою

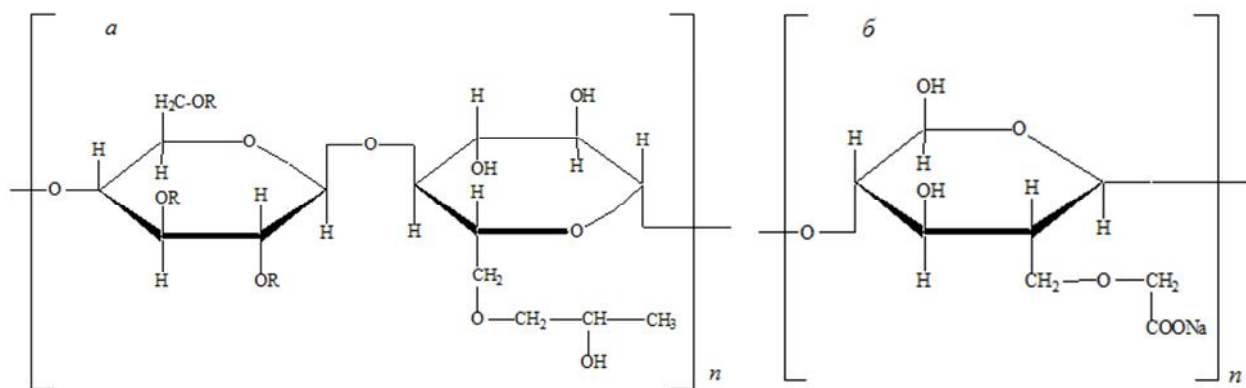


Рис. 1. Структурні формули стабілізаторів: а) гідроксипропілцелюлоза; б) карбоксиметилцелюлоза натрію.

Таблиця 3

Реологічні характеристики ВЕС на основі антрацити: напруга зсуву (σ , Па), ефективна в'язкість (η , Па·с) і стабільність (St , доба)

Стабілізатор	σ , Па	η_{ef}	S_t
КМЦ-Na	9,85	1,26	0,5
ГПЦ	11,94	1,33	2

гідрофільного полімеру карбоксиметилцелюлози (КМЦ-Na) характеризуються меншою стабільністю, ніж ті, які отримані з добавкою гідрофобного полімеру гідроксипропілцелюлози (ГПЦ) (табл. 3).

Аналіз кривих в'язкості ВЕС показав, що найбільш інтенсивне руйнування структури для бурого вугілля і вугілля марки "ДГ" $\gamma = 1,0 - 81,0 \text{ c}^{-1}$ (рис. 2, *a* і *б*), для антрацити і вугілля марки "Т" $\gamma = 1,0 - 48,6 \text{ c}^{-1}$ відбувається при швидкостях зсуву

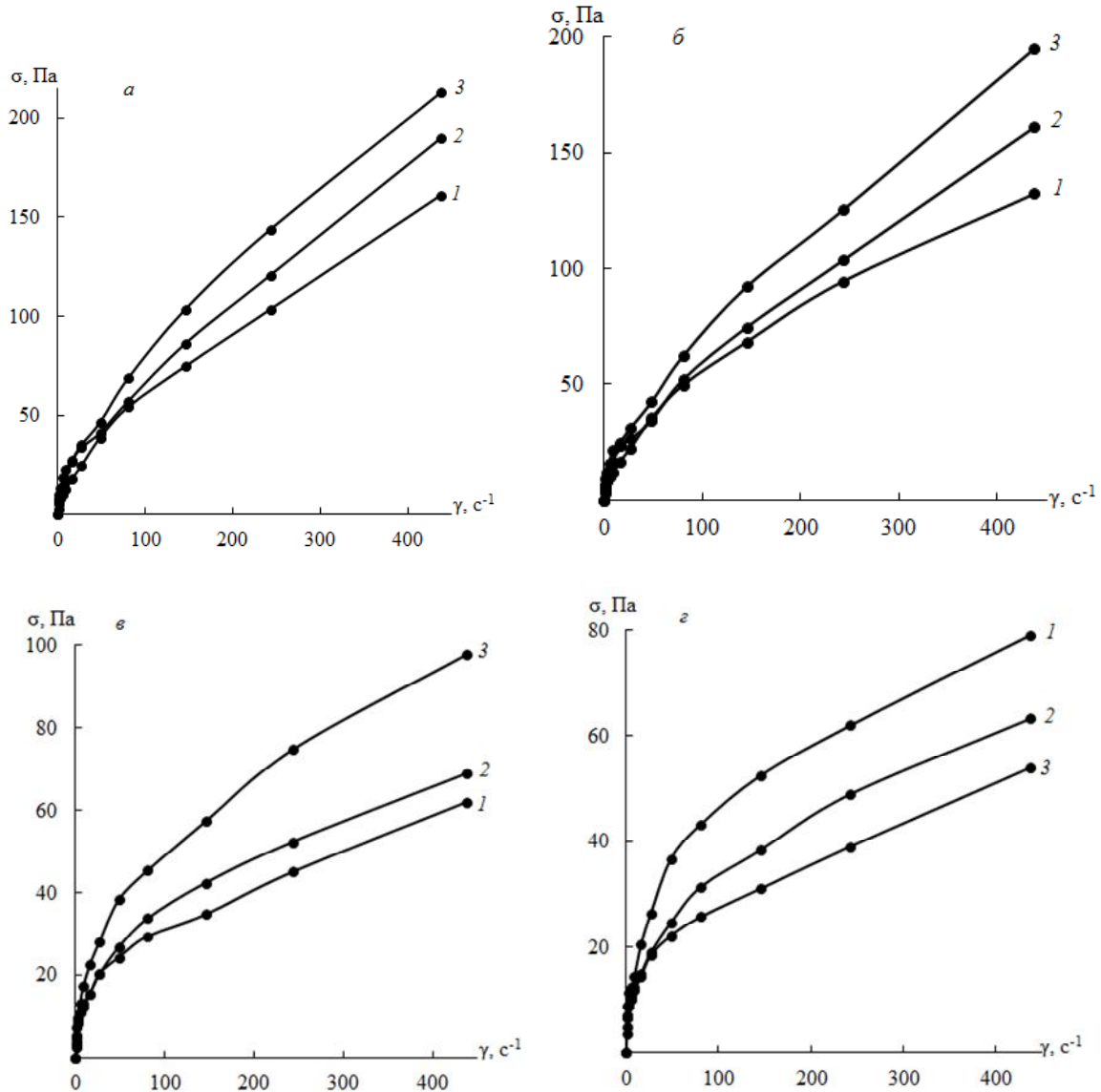


Рис. 2. Криві текучості суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму, стабілізованих ГПЦ: *a* - буре вугілля; *б* - вугілля марки "ДГ"; *в* - вугілля марки "Т"; *г* - антрацит: 1 – 100 тис.; 2 – 370 тис.; 3 – 1 млн.

Таблиця 4

Реологічні характеристики ВЕС: ефективна в'язкість (η , Па·с) і стабільність (St , доба)

Марка вугілля	100 тис		370 тис		1 млн	
	η	St	η	St	η	St
Б	1,30	2	1,93	3	2,52	-
ДГ	1,26	1	1,79	2	2,41	-
Т	1,15	1	1,59	2	2,05	2
А	1,06	2	1,39	2	1,86	3

(рис. 2 в і з). Всі системи проявляють неньютонівський тип текучості, незалежно від ступеня метаморфізму вугілля.

При зростанні молекулярної маси ГПЦ зростає в'язкість дисперсних систем (табл. 4), але водночас з цим підвищується стабільність суспензії. Це може бути пов'язано з тим, що в таких системах виникають просторові структури, властивості яких визначаються поверхневими явищами на міжфазних границях [13].

Висновки

В результаті дослідження реологічної поведінки водо-етанольних суспензій, стабілізованих ГПЦ,

встановлено, що концентрація стабілізатора не повинна перевищувати 0,01 %. При збільшенні концентрації введеного полімеру різко зростає в'язкість системи, що робить її не придатною для використання в якості палива.

Отже, встановлено, що при зростанні молекулярної маси ГПЦ підвищується стабільність системи, що може бути пов'язано з адсорбцією молекул стабілізатора на частинки твердої фази. Стабілізуюча дія ВМС полягає у формуванні електростатичного бар'єру і створенні, завдяки розгалуженій структурі, стеричних перешкоди, які запобігають зчепленню частинок.

- [1] I.A. Tarkovskaja, Sto professij uglja (Nauk.dumka, Kiev, 1990).
- [2] A.S. Makarov, E.P. Olofinskij, T.D. Degtjarenko, Vestn. AN URSS (2), 66 (1989).
- [3] K.V. Makarova, D.P. Savickij, A.S. Makarov, A.I. Egunov, Jenergotehnologii i resursosberezhenie (5), 3 (2010).
- [4] S.L. Hil'ko, A.I. Kovtun, V.Ju. Tretinnik, V.I. Rybachenko, Himija tverdogo topliva (2), 31 (2010).
- [5] G.S. Hodakov, Teplojenergetika (1), 35(2007).
- [6] E.V. Makarova, A.C. Makarov, D.P. Savickij, N.I. Borovik, Himiia, fizyka ta tehnologija poverhni 5(2), 236 (2014).
- [7] G.S. Golovin, E.G. Gorlov, A.L. Lapidus, Ros. him. zhurn. (5), 66 (1994).
- [8] D.P. Savickij, Kolloid. zhurn. 76(2), 208 (2014).
- [9] D.P. Savickij, D.Ju. Sadovskij, Himija tverdogo topliva (3), 12 (2014).
- [10] D.Ju. Sadovskij, A.S. Makarov, D.P. Savickij, Ukr.him.zhurnal 81(2), 97 (2015).
- [11] N.O. Mchedlov-Petrosjan, A.V. Lebed', V.I. Lebed', Kolloidnye poverhnostno-aktivnye veshhestva: Uchebno-metodicheskoe posobie (H.: HNU imeni V.N. Karazina, 2009).
- [12] D. Nepper, Stabilizacija kolloidnyh dispersij polimerami. Per. s angl. (Mir, Moskva, 1986).
- [13] N.B. Ur'ev, Vysokokontcentrirovannye dispersnye sistemy (Himiija, Moskva, 1980).

T.M. Dymytriuk, D.P. Savitskyi, A.S. Makarov

The Influence of Molecular Weight Hydroxypropylcellulose on Rheological Properties of Aqua-Ethanol-Coal Suspensions

Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Vernadskogo 42, Kyiv-142, 03680, Ukraine, tanjadymytrjuk@gmail.com

The rheological properties of aqua-ethanol-coal of varying degrees coal metamorphism, stabilized by macromolecular surfactants was studied by rotational viscometry. It was found that including of hydroxypropylcellulose as a stabilizer for dispersions of coal and water-ethanol mixtures, increasing their stability. It is shown that with increasing molecular weight of hydroxypropylcellulose viscosity of disperse systems increases, regardless of the degree of coal metamorphism. With increasing concentrations of the polymer injected more than 0.01 % of coal the viscosity of the systems increases sharply.

Ю.В. Бардадим, В.О. Віленський

Термомеханічні та діелектричні властивості мезокомполімерів на основі поліепоксиду, оксидів металів та поліаніліну, сформованих у постійних фізичних полях

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ 0216,
Україна, e-mail: ferocen@i.ua*

Уперше було проведено термомеханічні і діелектричні дослідження поліепоксидної матриці композитів, і мезокомполімерів наповнених оксидами металів CdO, PbO, Cr₂O₃, та їх сумішами в присутності поліаніліну. Зразки формували при нормальних умовах та при дії постійних фізичних полів. Накладання фізичних полів під час тверднення епоксидного полімеру стимулює зменшення енергії активації, але одночасно сприяє зростанню температури склування і підтверджує висновок про зміну конформаційного набору міжвузлових фрагментів у процесі формування хімічної сітки епоксидного полімеру під дією зовнішніх фізичних полів. Отримані результати підтверджують висновки про взаємодію наповнювачів між собою та епоксидною матрицею, від чого залежать термомеханічні властивості. Залучення оксидів металів, як наповнювачів терморектопласту, властивості яких мають чітку відмінність у кислотно-основних властивостях, відкриває новий напрямок у проблемі створення нових полімерних нано- та мезокомполімерів.

Ключові слова: оксид металу, поліепоксид, фізичні поля, мезокомполімер.

Стаття постуила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Проблема впливу полімерної матриці на властивості композитів, у загальному їх розумінні, як поєднуючих сполук органічну і неорганічну складову, та модифікатор завжди є актуальною оскільки зміна морфології та властивостей матриці внаслідок взаємодії з наповнювачем визначають комплекс структура-властивості нової сполуки, а її дослідження дозволяє встановити зміни які відбулись із компонентами. Особливо це важливо у разі залучення в якості органічної складової композиту поліепоксиду, який в процесі перебігу реакції поліпрієднання проходить ряд фізичних станів від рідини до тверднення у щільно зшитий полімер. Складність ідентифікації структурних перетворень в таких системах обумовлена обмеженістю морфологічних форм поліепоксидів, а в разі наповнення їх неорганічними сполуками виникають складності зі встановлення змін в структурі композитів, тому дослідження їх термомеханічних та діелектричних властивостей є дуже актуальними [1].

Як показали результати досліджень останнього десятиліття [2, 3] залучення фізичних полів до процесів формування та тверднення полімерних

композитів (ПК), сприяло доступу до більш глибокого вивчення особливостей взаємодії їх компонентів, що вплинуло як на структуру полімерної матриці, неорганічної фази, так і в цілому надало нових властивостей ПК. Метою даного дослідження є поглиблення термомеханічних та діелектричних досліджень [1, 4], як самої поліепоксидної матриці мезокомполімеру (МК), так і порівняння набутих властивостей мезокомполімерів наповнених оксидами металів CdO, PbO, Cr₂O₃, та їх сумішами в присутності поліаніліну. З метою поглиблення досліджень ці МК були сформовані в умовах дії постійних магнітного, електричного полів.

I. Експериментальна частина

Зразки композитів формували на основі епоксидної смоли ЕД-20 (РФ) дигліцидилового етеру дифенілолпропану-А (ДГЕДФП-А) та твердника – триетилтетраміну (ТЕТА) фірми “Fluka” (США). Стехіометричне співвідношення становило 1 моль епоксидної смоли (ЕС) на 0,18 моль ТЕТА. Для наповнення ЕП використовували порошок оксидів металів CdO, PbO і Cr₂O₃ фірми «Merck Chemicals»

(США). Гранулометричну оцінку оксидів металів проводили методом лазерної гранулометрії на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern (UK). Встановлено, що середній розмір частинок CdO становить 190 нм; у розподілі PbO присутні дві фракції із середнім розміром 100 – 200 нм (47,1 %) та 400 – 600 нм (52,8 %); а для Cr₂O₃ – 216 нм (60,1 %) та 699 нм. Для кращого змочування наповнювач оксид металу перед суміщенням з інтермономерами ЕС та ТЕТА обробляли 1% розчином ЕС в ацетоні впродовж 0,5 години. Таким же чином готували до введення в реакційноздатне середовище суміш оксидів металів та поліанілін.

Наповнювач поліанілін (ПАН) синтезували за методикою, описаною в роботі [1]. Середній розмір частинок для ПАН було визначено сканувальною мікроскопією і становить 0,4 - 0,9 мкм. Вміст ПАН становив 1 об. %.

Суміщення ЕС із наповнювачами та термічну стабілізацію їх структури виконували відповідно до розробленої в роботах [5, 6] методики.

Досліджувались зразки складу ЕП, ЕП – 3 % Cr₂O₃, ЕП – 3 % CdO, ЕП – 3 % PbO, а також зразки складу ЕП – 3 % (Me^IO + Me^{II}O), де Me^IO, Me^{II}O суміші вказаних оксидів металів, взятих у рівних об'ємних частках. Зразки були піддані твердненню при нормальних умовах (н.у.), в умовах дії постійного магнітного поля (ПМП) з напруженістю $H = 2 \cdot 10^5$ А/м, або постійного електричного поля (ПЕП) напруженості $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м протягом 24 год і температури 293 – 297 К. Створені полімерні композити піддавали температурній стабілізації при 333 ± 2 К впродовж 24 год, після чого зразки вважали готовими до досліджень.

Вибір складу зразків ЕП – 3 % PbO та ЕП – 3 % (PbO + ПАН) обумовлений результатами роботи [5], де показано, що надмолекулярна структура цих МК перебуває у перехідному (передперколяційному) стані від диспергованого наповнювача до формування просторового кластеру з наповнювача, і тому є чутливою до умов тверднення.

Термомеханічні дослідження композитів

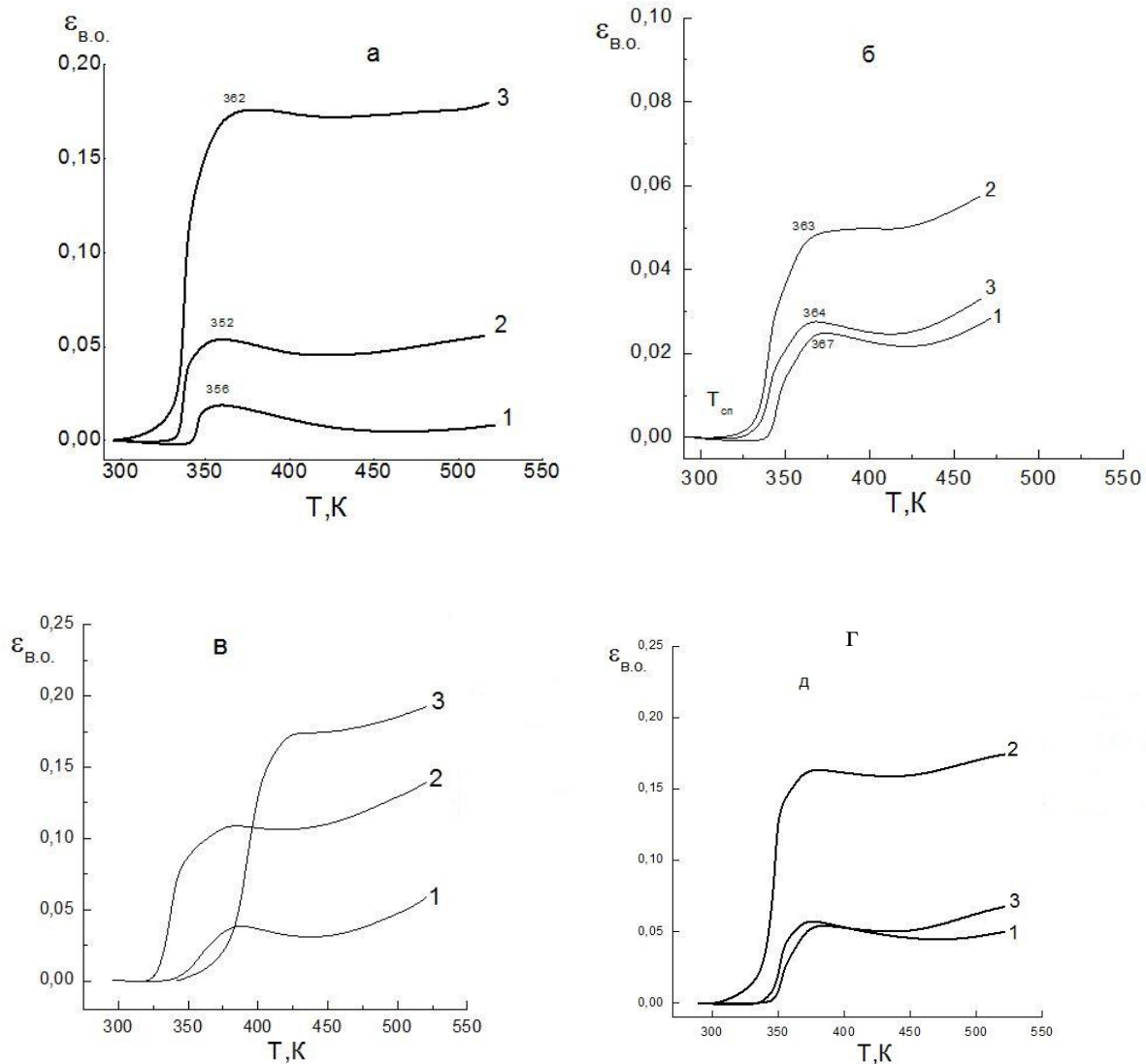


Рис. 1. Залежність термомеханічних властивостей композитів : а) ЕП; б) ЕП -Cr₂O₃; в) ЕП -CdO; г) ЕП -PbO.

виконані в температурному інтервалі 290 – 520 К на приладі TA Instruments Inc. TMA Q400ex у режимі penetрації (індентер \varnothing 8,5·10⁻² см), питома навантаження $\sigma_t = 1,0$ МПа. Швидкість нагріву зразків становила 5 К/хв.

Діелектричні характеристики мезокомполімерів визначали методом діелектричної спектроскопії [5] у повітряному середовищі. Діелектричну проникність (ϵ') і тангенс кута діелектричних втрат (tg δ) визначали відповідно до ГОСТ 22372 із застосуванням мосту змінного струму Р5079 (клас точності 0,5) на частоті $f = 1,00$ кГц. Час виміру діелектричних характеристик зразків не перевищував 4 с на кожній певній температурі з діапазону 293 – 473 ± 2 К. Зразки у вигляді дисків розміром 0,0015 × 0,0006 м розміщували між плоскими електродами, виготовленими з фтористої бронзи, при цьому в усіх дослідженнях притиск електродів становив 0,1 МПа. Діелектричну проникність (ϵ') розраховували за формулою:

$$\epsilon' = Cd/A\epsilon_0, \quad \epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta,$$

де C – ємність; d – товщина зразка; A – діаметр верхнього електроду; ϵ_0 – проникність вакууму ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м); ϵ' – проникність і міра поляризації досліджуваного зразка; ϵ'' – фактор втрат і відноситься до втрати електричної енергії, поглинутої зразком.

II. Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 1, а наведено термомеханічні криві поліепоксиду на основі стехіометричного співвідношення дигліциділового етеру дифенілолпропану та триетилентетраміну, що сформовані при різних умовах тверднення, які свідчать про кардинальні зміни в топологічній структурі ЕП, що відбулись під впливом ПМП або ПЕП. Про відмінності впливу фізичних полів на формування ковалентних зв'язків типу R1–CH–NH–R2, при розкритті оксиранових циклів у складі ДГЄДФП-А, свідчать температури початку сегментальної релаксації міжвузлових сегментів ($T_{сп}$) на кривих 1, 2, 3. У послідовності зразків ЕП_{н.у.}; ЕП_{ПМП} та ЕП_{ПЕП} спостерігається депресія температури $T_{сп}$, що вказує на зміну конформаційного набору хімічних зв'язків (R1–CH–NH–R2), які утворюються у перебігу реакції поліпрієднання та формування хімічної сітки ЕП. Енергетичний рівень «розморожування» цих зв'язків був обчислений з виразу енергії:

$$E_i = k \cdot T_i$$

де k – постійна Больцмана ($k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹); T_i – термодинамічна температура початку прояву здатності до пружної деформації сегментів ЕП.

Зміни енергетичного порогу (E_i , еВ) для зразку ЕП залежно від передісторії наведено в табл. 1. Накладання фізичних полів під час тверднення ЕП

Таблиця 1

Вплив складу мезокомполімерів та умов їх тверднення на енергетичний поріг початку процесу розкльовання сегментів ЕП, температуру скльовання та міцнісні характеристики

Склад зразків	Умови тверднення	$E_i, 10^2$ еВ	T_c, K	$E_{впр}, MPa$
ЕП	н.у.	2,91	350	66,9
	ПМП	2,83	352	32,3
	ПЕП	2,65	363	9,1
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃	н.у.	2,86	367	99,9
	ПМП	2,69	363	38,5
	ПЕП	2,78	364	66,7
ЕП – 3% PbO	н.у.	2,91	370	25,6
	ПМП	2,94	374	35,7
	ПЕП	2,58	376	9,9
ЕП – 3% CdO	н.у.	2,87	368	16,5
	ПМП	2,76	369	11,9
	ПЕП	2,94	367	16,5
ЕП – 3% (PbO + ПАн)	н.у.	2,91	365	43,5
	ПМП	2,91	364	15,6
	ПЕП	2,68	369	8,6
ЕП – 3% (CdO + ПАн)	н.у.	2,77	382	58,8
	ПМП	2,67	374	43,5
	ПЕП	2,27	419	15,7
ЕП – 3% (CdO + Cr ₂ O ₃)	н.у.	2,81 3,01	372	62,5
ЕП – 3% (PbO + Cr ₂ O ₃)	н.у.	2,68 2,93	357	50,0
ЕП – 3% (PbO + CdO)	н.у.	2,84 3,11	387	83,3

стимулює зменшення E_i , але одночасно сприяє зростанню T_c і підтверджує висновок про зміну конформаційного набору міжвузлових фрагментів у процесі формування хімічної сітки ЕП під дією зовнішніх фізичних полів. На користь останнього свідчить зростання відносної деформації зразків ЕП, що сформовані відповідно у ПМП та ПЕП, саме розширення числа конформерів за участю аміних груп при конверсії триетилентетраміну та в умовах дії фізичних полів. Цей результат є дуже важливим оскільки вперше свідчить про глибокі зміни в структурі тривимірної хімічної сітки, що формується у фізичних полях, і які надають їй здатності до деформації, не характерної для терморектопластів, як це видно з порівняння ϵ зразків $EP_{н.у.}$, $EP_{ПМП}$ та $EP_{ПЕП}$.

На рис. 1, б, в, г наведені термомеханічні криві зразків на основі оксидів металів Cr_2O_3 , CdO та PbO , які своєю відмінністю від вихідного ЕП доводять визначальну роль природи металів у складі оксидів

металів на формування структури мезокомпозиту та його термомеханічних характеристик. Необхідно звернути увагу на зміну енергії (E_i) початку прояву здатності до пружної деформації сегментів ЕП, пов'язаних взаємодією з певними оксидами металів (рис. 1, табл. 1). З табл. 1 видно, що в порівнянні з E_{EP} в зразках ЕП – 3% Cr_2O_3 та ЕП – 3% CdO , сформованих у н.у., відбулось зменшення E_i , тоді як для зразку ЕП – 3% PbO ця характеристика залишилась сталою. Синтез зразків мезокомпозитів у ПМП або в ПЕП проявляє специфічний вплив оксидів металів на зміну порогу енергії прояву пружної деформації, але в цілому, як можна бачити з таблиці, зразки ЕП та ЕП – 3% PbO є більш подібні; певна схожість термомеханічних кривих також притаманна мезокомпозитам ЕП – 3% Cr_2O_3 та ЕП – 3% CdO . Цей висновок підтверджується аналізом змін температури склування (T_c) в розглянутих зразках. Як видно з табл. 1, температура склування у ЕП та ЕП – 3% PbO проявляє тенденцію до

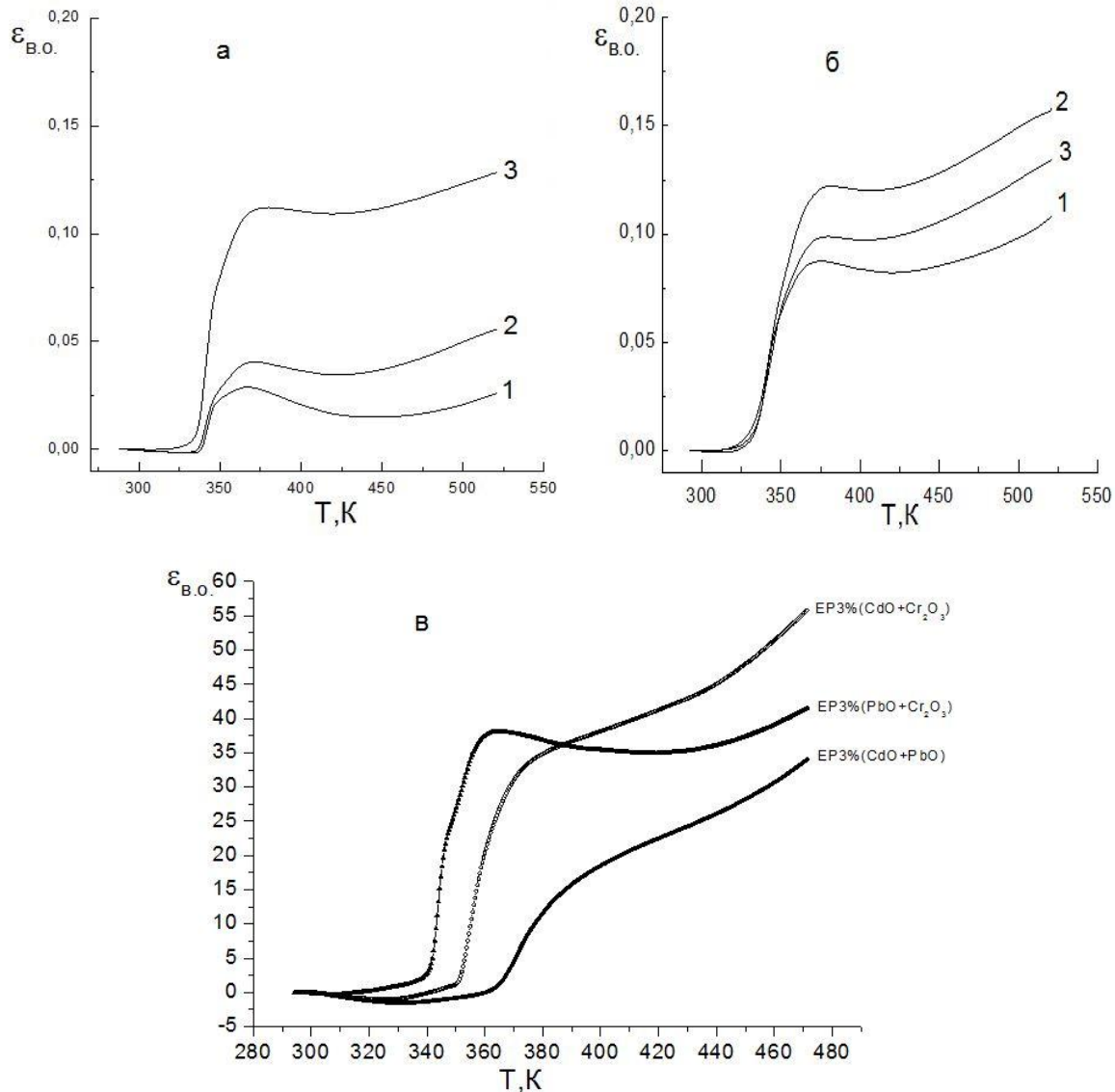


Рис. 2. Залежність термомеханічних властивостей композитів: а) ЕП – (PbO + ПАН); б) ЕП – (CdO + ПАН); в) композити, що містять суміш оксидів металів.

зростання в послідовності умов тверднення н.у. \rightarrow ПМП \rightarrow ПЕП, що вказує на відсутність несумісності між континуумом молекул ЕП та множиною молекул PbO, що ведені в середовище поліепоксиду. Натомість T_c для зразків ЕП – 3% Cr₂O₃ та ЕП – 3% CdO є більшою за ЕП, але не проявляє залежності від умов тверднення, що свідчить про певну подібність взаємодій поліепоксидної матриці з оксидами металів Cr₂O₃, CdO, але не тотожність.

Вказані відмінності у термомеханічній поведінці поліепоксидної матриці при введенні до її об'єму оксидів металів стають зрозумілими, якщо прийняти до уваги, що обрані наповнювачі відрізняються кислотно-основними властивостями металів [7] і відповідно утворюють послідовність: Cr(-)–кислий; Pb(0)– амфотерний і Cd(+) основний, тоді як сам ЕП за більшості атомів також відноситься до кислих сполук (-). Таким чином, відповідно до введених позначень чітко прослідковуються певна закономірність взаємодій ЕП \leftrightarrow MeO і їх вплив на характеристики термомеханічної поведінки МК.

Раніше [1, 5] ми відмічали пластифікуючу роль поліаніліну на зменшення фазової несумісності ЕП \leftrightarrow MeO, і пояснювали це першочерговою дією поліаніліну на міжвузлові сегменти поліепоксидної матриці [1]. Для перевірки даного висновку із можливістю додаткового впливу кислотно-основних властивостей певних металів були проведені дослідження МК складу ЕП – 3% (PbO + ПАН) та ЕП – 3% (CdO + ПАН). На рис. 2, а, б представлені термомеханічні криві цих мезокомпозитів. Порівняння рис. 2, а з рис. 1 а показує їх достатньо високу тотожність, що підтверджується не лише загальною подібністю кривих, але й енергетичним порогом «розмороження» міжвузлових сегментів зразків отриманих за різних умов. Відмінності проявляються у зміщенні зразків, що містять ПАН, у високотемпературну область на 6–16 К. Це пояснюється тим, що молекули ПАН пластифікуючи міжвузлові сегменти ЕП сприяють їх суміщенню з перехідними шарами ДГЄДФП-А, які були попередньо нанесені на поверхню частинок PbO і в цілому збільшують кількість сегментів охоплених взаємодією ЕП \leftrightarrow PbO при тому, що як амфотерний метал Pb сприяє посиленню кислотних властивостей матриці.

Термомеханічні характеристики зразка ЕП – 3% (CdO + ПАН) (рис. 2, б) докорінно відрізняються від ЕП – 3% CdO (рис. 1 в) не лише загальним виглядом залежностей $\epsilon_i = f(T, K)$, але й суттєвою уніфікацією поведінки міжвузлових фрагментів до деформації під впливом поліаніліну, що зрозуміло відобразилось на T_c та модулях пружності зразків (табл. 1). Прояв залежності відносної деформації від зовнішніх факторів впливу на тверднення МК знаходить своє відображення у високотемпературній області. Слід зазначити, що наведені результати об'єктивно показали, що залучення оксидів металів, як наповнювачів терморектопласту, властивості яких мають чітку відмінність у кислотно-основних властивостях, відкриває новий напрямок у проблемі

створення нових полімерних нано- та мезокомпозитів. Але при цьому залишається недослідженим, що відбувається з структурою НК та МК сполук коли до взаємодії типу ЕП \leftrightarrow MeO або ПАН \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow MeO, які розглянуті вище додається система ПАН \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow Me^IO \leftrightarrow Me^{II}O, в якій пари металів у складі оксидів металів мають відмінність у кислотно-основних властивостях. На даний час немає відповіді, як мають оптимально вводиться в подібну полімерну систему подібні пари оксидів, але ми застосували випробуваний раніше спосіб попереднього покриття еквіоб'ємних сумішей частинок різних оксидів металів тонкою плівкою ЕП з наступним твердненням. На рис. 2 в представлено термомеханічні криві залежностей $\epsilon_i = f((Me^I O + Me^{II} O) T, K)$ ряду МК, де суміші оксидів металів мають чітку відмінність за кислотно-основними властивостями. На відміну від попередніх результатів, на всіх кривих області початку сегментальної рухливості мають два перегини, і це свідчить про існування двох рівнів енергії «розморожування» сегментальної рухливості. У табл. 1 наведені розрахунки величин E_i , які вказують на існування двох типів обмеження рухливості міжвузлових сегментів, що можна пов'язати з проявом присутності в епоксидній матриці двох оксидів металів. Дуже цікавими є залежності деформації від температури, а саме в зразку ЕП – 3% (PbO + Cr₂O₃) функція $\epsilon = f(T, K)$ має класичний вигляд кривої ТМА: після розкльовання континууму молекул ЕП ($T_c = 357$ К) система переходить у «вискоеластичний» стан ($T \sim 420$ К), після якого спостерігається поступова руйнація хімічної сітки. Зразки ЕП – 3% (CdO + Cr₂O₃) (крива 1 на рис. 2, в) та ЕП – 3% (PbO + CdO) (крива 3 на рис. 2, в) демонструють термомеханічну поведінку характерну для аморфних термопластів (типу каучуків), в яких послідовно нівелюється область високоеластичного стану і зразок демонструє поступовий перехід з склоподібного до «в'язкотекучого» стану. Подібним способом модифікації поліепоксиду можна змінювати T_c більше ніж на 30 К, а модуль пружності МК зразків варіювати від 50 до 80 МПа (табл. 1).

Раніше [8, 9] методами діелектричної спектроскопії були досліджені зразки епоксиолімеру (ЕП) та МК на основі ЕП та оксидів металів CdO, PbO, або їх суміші, які були отверднені в умовах тотожних до вище зазначених. За результатами температурних досліджень тангенсу втрат ЕП, отвердненого у н.у. та під дією ПМП або ПЕП, встановлено, що відмінності tg δ визначаються змінами топологічної структури в наслідок впливу зовнішніх факторів на протікання реакції поліпрієднання та формування тривимірної сітки і це повністю узгоджується з вище викладеними результатами. Порівняльні дослідження у ряду ЕП \rightarrow ЕП – 3% Cd \rightarrow ЕП – 3% PbO дозволили встановити визначальну роль взаємодії ЕП \leftrightarrow MeO у формуванні структури та характеристик МК з урахуванням кислотно-основних властивостей оксиду металу. Виявлено кореляційні зв'язки змін енергії активації

втрат у МК ряду оксидів $\text{CdO} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow (\text{CdO} + \text{PbO})$, які вказують на домінують впливу взаємодії $\text{CdO} \leftrightarrow \text{PbO}$ в порівнянні з $\text{EP} \leftrightarrow \text{MeO}$. У розвиток цих досліджень було актуальним вивчити особливості взаємодії оксидів Cr_2O_3 , PbO та CdO з поліепоксидною матрицею в умовах дії певних зовнішніх факторів і їх вплив на температурні характеристики діелектричної проникності мезокомполімерів.

На рис. 3, а наведені результати температурних залежностей ϵ' , які свідчать про зміни, що відбулись в топологічній структурі ЕП під впливом різних зовнішніх умов (external factors – EF) [4]. Залежність $\epsilon' = f(EF, T, K)$ у відсутності фізичних полів (крива 1) характеризується практично лінійним зростанням діелектричної проникності при наявності температурного переходу в області $T = 387 - 401 \text{ K}$; проникність змінюється відповідно до природи EF і його взаємодії з реакційним середовищем $\{\text{ДГЄДФП-А} \leftrightarrow \text{ТЕТА}\}$ при порівнянні кривих 2, 3 з 1. Температурні залежності ϵ' для $\text{EP}_{\text{н.у.}}$ та $\text{EP}_{\text{ПЕП}}$ є

достатньо подібні, але електрична поляризація континуума молекул, що приймають участь у формуванні тривимірної хімічної сітки, вносить певне збурення в її структуру, що відображається на температурному переході $T = 385 - 407 \text{ K}$ (крива 3) та величині діелектричної проникності на температурному інтервалі дослідження зразка. Орієнтація полярних диполів постійним магнітним полем, що структурно зосереджені у міжланцюговому просторі, де знаходяться молекули скелета ТЕТА, сприяє зростанню гетерогенності структури $\text{EP}_{\text{ПМП}}$, про що може свідчити існування двох областей (крива 2) $T_1 = 300 - 370 \text{ K}$ та $T_2 = 380 - 440 \text{ K}$ температурної залежності ϵ' .

Зрозуміло, що введення до складу континуума молекул $\{\text{ДГЄДФП-А} \leftrightarrow \text{ТЕТА}\}$, що беруть участь у реакції поліпрієднання частинок оксидів металів в будь-якому разі вплине на кінцевий продукт процесу і змінить його властивості.

На рис. 3, б, в, г наведено залежності $\epsilon' = f(\text{Me}_i\text{O}; EF; T, K)$ мезокомполімерів складу $\text{EP} - 3\%$

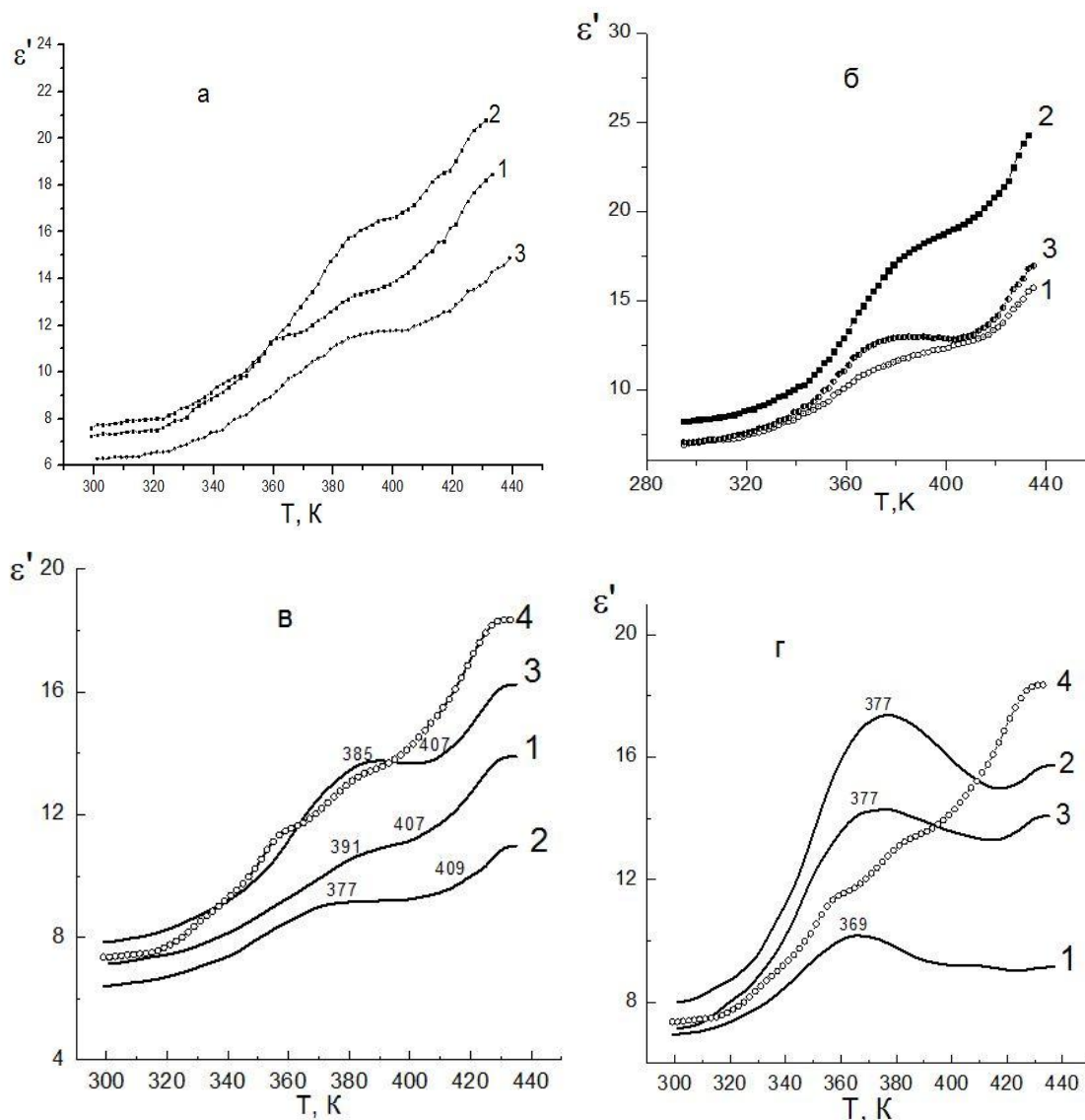


Рис. 3. Температурна залежність діелектричної проникності композитів: а) ЕП; б) ЕП - Cr_2O_3 ; в) ЕП - PbO ; г) ЕП - CdO .

Cr_2O_3 , ЕП – 3% PbO та ЕП – 3% CdO . Попередній аналіз відмінностей функцій $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; T, K)$ (рис. 3 а) та $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; EF; T, K)$ свідчить про їх хорошу узгодженість із результатами ТМА (рис. 1). Це вказує на те що кислотно-основні властивості металів є визначальним фактором у формуванні діелектричних характеристик мезокомполітиків. Розглянемо більш детально особливості зміни ϵ'_i зразків, що сформовані за нормальних умов, оскільки це дозволяє проявити взаємодію частинок оксидів металів з інтермономерами поліепоксиду на стадії відсутності зовнішніх впливів на формування діелектричної проникненості МК.

Аналіз температурних залежностей діелектричних проникненостей на крива 1 рис. 3, б, в, г мезокомполітиків на основі Cr_2O_3 , PbO та CdO показує їх відмінності не лише виглядом функції $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; T, K)$ на температурному інтервалі вимірювань, початковими і кінцевими значеннями досліджуваної величини. Різне вираження перегину функції ϵ'_i на температурній шкалі, свідчить, що взаємодія частинок оксидів з молекулами матриці впливають на їх поляризацію полем у 1000 Гц порізному на різних температурних інтервалах.

Природа зовнішнього фізичного поля, яке впливало на перебіг тверднення відповідних МК, очікувано привнесла зміни у вигляд функції $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; EF; T, K)$, та вихідні та кінцеві значення ϵ'_i (криві 2, 3 на рис. 3 б, в, г). Необхідно звернути увагу на певну подібність функцій $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; EF; T, K)$ у разі наповнення ЕП оксидом хрому чи оксидом свинцю і різку зміну її, коли наповнювачем є оксид кадмію. Ці особливості температурної залежності ϵ'_i ми пов'язуємо з тим, що матриця ЕП загалом має кислотні властивості, як і Cr_2O_3 , а PbO в наслідок амфотерних властивостей може підсилювати домінуючу сполуку, тоді як CdO , як сполука в якій метал володіє основними властивостями і внаслідок цього взаємодії ЕП ↔ CdO мають бути інтенсивними. Ці зауваження добре узгоджуються з наведеними результатами змін діелектричної проникненості розглянутих МК.

Висновки, що наведені з аналізу відмінностей функцій $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; T, K)$ та $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; EF; T, K)$ були підтвержені дослідженнями температурних залежностей ϵ'_i мезокомполітиків на основі сумішей оксидів металів (рис. 4): ЕП – 3% ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{PbO}$); ЕП – 3% ($\text{PbO} + \text{CdO}$); та ЕП – 3% ($\text{CdO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$). З рис. 4 а видно, що присутність двох оксидів металів (суміш амфотерного та кислого) проявляється наявністю двох перегинів на температурній залежності ϵ'_i лише в МК, сформованого за нормальних умов (крива 1). Роль фізичних полів (криві 2, 3) на тверднення мезокомполітиків проявляється у специфічній зміні вигляду відповідних функцій ϵ'_i без прояву екстремумів. Температурні залежності МК на основі суміші оксидів металів, основного Cd та амфотерного Pb , характеризуються екстремумами у області температур 363 – 365 К. Для зразка, сформованого у ПМП спостерігаються два екстремуми в області

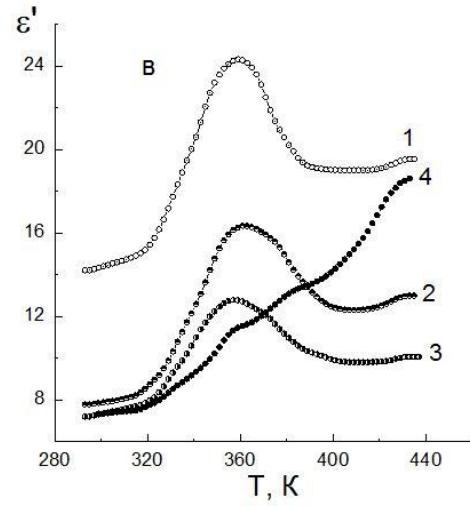
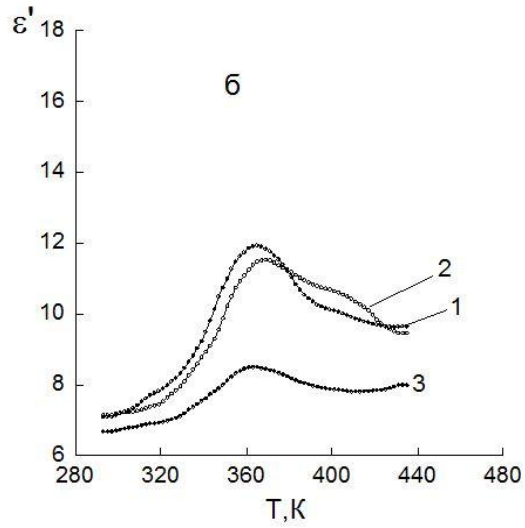
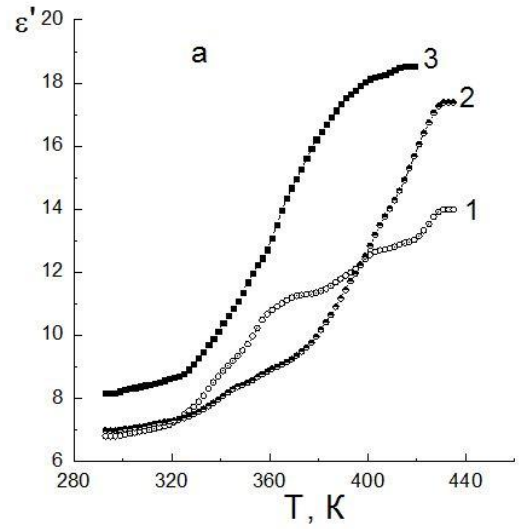


Рис. 4. Температурна залежність діелектричної проникненості композитів: а) ЕП- $\text{PbO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$; б) ЕП - $\text{CdO}_3 + \text{PbO}$; в) ЕП - $\text{CdO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

$T = 369$ та 401 К. Тоді, як на кривій зразка, сформованого у ПМП в області 401 К спостерігається лінійне плато (рис. 4, б). Залежності діелектричної проникненості наведені на рис. 4 в мають суттєву відмінність від вище розглянутих. Вони мають чітко

виражену екстремальну залежність $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; \text{EF}; \text{T}, \text{K})$, а криві 2, 3 до того проявляють присутність двох максимумів а саме: $\text{T} = 361$ та 371 K (крива 2); $\text{T} = 357$ та 371 K (крива 3). З виду функцій ϵ'_i та їх положенню по вісі ординат можна зробити висновок, що дана пара оксидів металів (основний Cd та кислий Cr) проявляє високу енергію взаємодії незважаючи на присутність діелектричних шарів поліепоксиду. Цей висновок базується на тому, що у зразку сформованому за нормальних умов діелектрична проникненість вища, тоді як у зразках сформованих у фізичних полях, орієнтаційні/поляризаційні процеси «гасять» електричну поляризацію зразків чим зумовлюють її неоднорідність (присутність двох максимумів) і зменшують діелектричну проникненість за абсолютною величиною. У цілому це дослідження дозволило розставити дані суміші оксидів металів за величиною активності по взаємодії даних сумішей з поліепоксидною матрицею, а саме: $\text{EP} - 3\% (\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{PbO}) < \text{EP} - 3\% (\text{PbO} + \text{CdO}) < (\text{CdO} + \text{Cr}_2\text{O}_3)$.

Висновки

Отже, модифікація епоксиполімеру із залученням

постійних фізичних полів дає змогу змінювати термомеханічні властивості. Використання оксидів металів із різними окисно-відновними властивостями дає можливість широко змінювати термомеханічні властивості, а саме температуру склування, модуль пружності. Уперше було досліджено композити з сумішами оксидів металів, сформованих при різних умовах тверднення. Отримані результати підтверджують висновки про взаємодії оксидів металів між собою та епоксидною матрицею, від яких залежать термомеханічні властивості.

Автори висловлюють подяку співробітникам Центру Колективного Користування науковими Приладами (ЦККП) НАН України «Термофізичні дослідження та аналіз» в ІХВС НАН України за проведення термомеханічного методу.

Віленський В.О. - доктор хімічних наук, старший науковий співробітник;

Бардадим Ю.В. - молодший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

- [1] В.О. Віленський, Ю.В. Бардадим, М.В. Юрженко, М.М. Загорний, Полімер. журнал 34(4), 382 (2012).
- [2] G.O. Shonaike, Advanced Polymeric Materials. Structure, Property, Relationships (CRC Press LLC, 2003).
- [3] Encyclopedia of Smart Materials (New-York: John Wiley and Sons, 2002).
- [4] Ю.В. Бардадим, В.О. Віленський, В.В. Бойко, Полімер. журнал 36(2), 146 (2014).
- [5] В.О. Віленський, В.Л. Демченко, Полімер. журнал 33(4), 339 (2011).
- [6] В.О. Віленський, В.Л. Демченко, Журнал фізичних досліджень 14(1), 1401 (2010).
- [7] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry (Wiley Inters. Publ., 1980).
- [8] В.О. Віленський, Ю.В. Бардадим, В.В. Давиденко, М.М. Ткаліч, А.В. Рагуля, Наноструктурное Материаловедение 3-4, 34 (2013).

Y.V. Bardadym, V.O. Vilensky

Thermomechanical and Dielectric Properties Mesocomposites Based Polyepoxy, Metal Oxides and Polyaniline Hardened in Constant Physical Fields

Institute of macromolecular chemistry of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shause, Kyiv, 02160, Ukraine, e-mail: ferocen@i.ua

The specimens of polyepoxy and mesocomposites on the base metal oxides CdO, PbO, Cr₂O₃, or mixtures thereof in the presence of polyaniline have been studied by methods of thermomechanical and dielectric analysis. Blending physical fields during curing samples stimulates reduction of activation energy, but also contributes to the glass transition temperature and confirms the conclusion set conformational change in the interstitial fragments forming a grid Chemical oxirane polymers under the influence of external physical fields. Differences tanhessa dielectric loss determined topological structure changes due to the influence of external factors on the reaction polipryyednannya and forming a three-dimensional grid. It was found decisive role interaction EP ↔ MeO turnaround in determining the structure and characteristics mezokompozitiv based acid-base properties of metal oxide. Therefore, the use of metal oxides with different redox properties makes it possible to widely change thermomechanical and dielectric properties.

Keywords: physical fields, polyepoxy, mesocomposites, metal oxide.

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк

Вплив природи та твердості поверхонь металевих контртіл на зношування карбоволокниту

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
Тел. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: orijant@gmail.com

Досліджено кореляційні зв'язки між температурою поверхні тертя, твердістю суміжних поверхонь із криць, кольорових металів і металевих стопів та інтенсивністю об'ємного зношування і коефіцієнтом тертя полімерного композиту, наповненого односпрямованими вуглецевими волокнами. Показано, що між дослідженими величинами переважно існують нелінійні кореляційні зв'язки.

Ключові слова: полімерний композит, карбоволокнит, інтенсивність зношування, коефіцієнт тертя, контртіло, поверхня тертя, твердість, температура тертя, схема армування, шаруватий композит.

Стаття постуила до редакції 15.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Встановлено [1-10], що інтенсивність зношування карбопластиків та карбоволокнитів суттєво залежить від орієнтації волокон, їх шарів і шарів тканини та їх текстильних складових відносно поверхні тертя і вектора швидкості ковзання. Анізотропія властивостей однонаправлених волокнитів і текстолітів має місце для всіх схем досліджень. Для більшості з них зберігається орієнтаційне співвідношення за величинами коефіцієнтів тертя і інтенсивностей зношування. Але для певної частини досліджень зміна схеми фрикційних випробувань карбопластиків приводить до зміни орієнтаційних співвідношень, при цьому важливу роль грає кількість волокна в композиті і в контактних шарах матеріалу [1, 2]. У цих дослідженнях не врахована орієнтація волокон основи і підткання тканини або стрічки відносно поверхні тертя і вектора швидкості ковзання, відсутні дані, які дозволяють вибрати оптимальну схему армування.

Єдиного погляду на вплив кута орієнтації волокон, часу (шляху), навантаження і вектора швидкості ковзання на орієнтаційне співвідношення за зносостійкістю та коефіцієнтом тертя не виявлено [3]. Так, за даними [4] анізотропія структури карбопастика найбільш різко виявляється у початковому періоді ковзання. І, навпаки, за даними [5] із збільшенням шляху тертя анізотропія армування проявляється більш суттєво.

Під час дослідження антифрикційних властивостей односпрямованих карбопластиків вибрані відносно невеликі нормальні навантаження на зразок (від 1,5 до 20 Н), що не дозволяє зробити повний

аналіз впливу навантаження на зносостійкість [4]. Вплив навантаження на інтенсивність зношування при постійному і змінному русі більш суттєвий, ніж на коефіцієнт тертя [4]. Анізотропія розташування волокон у композиті виявляється при малих питомих навантаженнях [4], а за даними [6] збільшення навантаження веде до різкого зносу і суттєвого збільшення орієнтаційних ефектів за зносостійкістю. За даними [4] зміна величини навантаження не приводить до порушення орієнтаційних співвідношень.

Малочисельні публікації стосуються впливу природи та твердості спряжених з однонаправленими карбоволокнитами та карботекстолітами.

Суттєвим недоліком багатьох проведених досліджень є недотримання постійного теплового поля у процесі тертя та зношування. Підвищення температури в зоні контакту за рахунок тепла тертя приводить до неможливості порівняння результатів експериментів. Температура вносила суттєві зміни у величини зносу і коефіцієнта тертя карбопластиків. Різниця цих результатів також пов'язана з різними схемами і умовами дослідження.

Мета даних досліджень полягала у пошуці кореляційних зв'язків між твердістю суміжних металевих поверхонь із інтенсивністю зношування та коефіцієнтом тертя карбоволокнитів за двома схемами контакту та орієнтації вуглецевих волокон.

I. Матеріали та методи випробувань

1.1. Матеріали. Карбоволокнит НВМ-55 був виготовлений із 55% графітованої стрічки ЛУ-2 [(НТ);

$T_k=2673$ К; $\sigma_b=2,25$ ГПа; $E_b=320$ ГПа] та зв'язуючого на основі епоксидної діанової смоли ЕД-20 та феноло-формальдегідної смоли РФН-60 (композит НВМ-55).

1.2. Методи випробувань. Дослідження трибологічних властивостей карбопластика НВМ-55 були виконані у суміжній парі з такими твердими тілами: алюмінієвий стоп Д1, технічний цинк, електролітична мідь М-1, мідні спижи (брондзи) [Бр. КМц 3-1 (силіційна); Бр. ОФ 6,5-0,15 (цино-фосфорна); Бр. ОС 12-2 (цино-оливна); Бр. БНТ 2,5-1 (берилієва, тверда)]; чавун СЧ-20; криці [10Х18Н9Т; 30Х13; У8 (відпалена, м'яка) і тверда; 45 (відпалена, м'яка) і тверда; 38ХМЮА; 40Х (тверда)]; стопи вольфрамо-силіцієві ВК 11 і ВК 6 (табл. 1). Ці дослідження проводили на трибометрі ХТІ-82 за схемою 3-х полімерних зразків – контртіло «площина-площина» за питомим навантаженням $p=2$ МПа, температури оточуючого середовища $T=303$ К, нормального навантаження на один зразок $N_f=200$ Н, швидкості ковзання $v = 0,54$ м/с.

Для односпрямованих шаруватих композитів, які виготовляють із стрічок, введемо такі схеми армування [6,7, 9, 10]:

LLT – шари волокон стрічки спрямовані рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямовисно вектору швидкості (T);

NLNN – шари волокон стрічки спрямовані прямо-висно поверхні тертя (N) і рівнобіжно вектору швидкості (L), а самі волокна – прямо-висно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N).

1.3. Кореляційний аналіз. Пошук кореляції між випадковими величинами X і Y проводили за вибірко-вим коефіцієнтом кореляції $r_{x,y} = r_p$, перевіряючи нульову гіпотезу $H_0: \rho = 0$. Прийняття або відкидання нульової гіпотези (рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції $H_0: \rho_{x,y}=0$) здійснювали за [11-14]:

1. Критичним значенням коефіцієнта кореляції $r_{кр}$ $\{q=1-\alpha/2; f=N-2\}$ [12, 13], де α – рівень значущості, f – число ступенів вільностей, довірчої ймовірності $p=1-\alpha=0,95$ та $p=0,99$, рівня значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ відповідно, числа ступенів вільностей $f=N-2$. При цьому, якщо розрахунковий (вибірковий) коефіцієнт кореляції $|r_{x,y}|=|r_p| \geq r_{кр}$, $H_0: \rho_{x,y}=0$ відкидали, що дозволяло стверджувати про наявність надійного лінійного зв'язку між випадковими величинами Y і X. Тоді ступеню лінійності лінійного зв'язку дамо оцінку за виразом:

$$\xi_1(r) = \frac{|r_{x,y}|}{r_{кр}} \geq 1 \quad (1)$$

із залишками нелінійності у лінійному зв'язку оцінювали за ступенем:

$$\xi_2(r) = \frac{r_{кр}}{|r_{x,y}|} < 1. \quad (2)$$

Якщо $|r_p| < r_{кр}$, то $H_0: \rho_{x,y}=0$ приймали, що дозволяло стверджувати про наявність надійного нелінійного зв'язку між випадковими величинами Y і X зі ступенем нелінійності:

$$\xi_2(r) = \frac{r_{кр}}{|r_{x,y}|} > 1 \quad (3)$$

та із залишками лінійності у нелінійному зв'язку зі ступенем:

$$\xi_1(r) = \frac{|r_{x,y}|}{r_{кр}} \leq 1. \quad (4)$$

2. 3-за обмеженості обсягу вибірки $r_{x,y}$ і суттєвої відмінності його розподілу від нормального закону Гавса переходили до нової випадкової величини z_p за перетворенням Фішера [11]:

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_{x,y}}{1-r_{x,y}}, \quad (5)$$

розподіл якої добре апроксимується нормальним законом розподілу Гавса [11] із середнім квадратичним відхиленням:

$$s_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}}. \quad (6)$$

Для довірчої ймовірності $p=1-\alpha=0,95$ або $p=1-\alpha=0,99$, рівня значущості $\alpha=1-p=0,05$ або $\alpha=1-p=0,01$, числа ступенів вільностей $f=N-2$ значення квантиля нормованого розподілу випадкової величини z [11] дорівнює для $\alpha=0,05$: $z_T \{q=1-\alpha/2=0,975\}=z_{0,975}=1,96$ [11] та для $\alpha=0,01$: $z_T \{q=1-\alpha/2=0,995\}=z_{0,995}=2,58$ [11], тоді розраховували добуток $(z_{0,975} \cdot \sigma_z)$ або $(z_{0,995} \cdot \sigma_z)$.

Нульову гіпотезу перевіряли за наступною процедурою:

а) якщо $|z_p| \geq (z_{0,975} \cdot \sigma_z)$ або $|z_p| \geq (z_{0,995} \cdot \sigma_z)$, то H_0 відкидали, що дозволяло з довірчою ймовірністю $p=1-\alpha=0,95$ або $p=1-\alpha=0,99$ та рівнем значущості $\alpha=0,05$ або $\alpha=0,01$ відповідно стверджувати про наявність надійного лінійного зв'язку між випадковими величинами Y і X із ступенем лінійності лінійного зв'язку:

$$\xi_1(z) = \frac{|z_p|}{(z_{0,975} \cdot s_z)} \geq 1 \quad \text{або} \quad \xi_1(z) = \frac{|z_p|}{(z_{0,995} \cdot s_z)} \geq 1 \quad (7)$$

та із залишками нелінійності у лінійному зв'язку зі ступенем:

$$\xi_2(z) = \frac{(z_{0,975} \cdot s_z)}{|z_p|} < 1 \quad \text{або} \quad \xi_2(z) = \frac{(z_{0,995} \cdot s_z)}{|z_p|} < 1 \quad (8)$$

б) якщо $|z_p| < (z_{0,975} \cdot \sigma_z)$ або $|z_p| < (z_{0,995} \cdot \sigma_z)$, то H_0 приймали, що дозволяло з довірчою ймовірністю $p=1-\alpha=0,95$ або $p=1-\alpha=0,99$ та рівнем значущості $\alpha=0,05$ або $\alpha=0,01$ відповідно стверджувати про наявність надійного нелінійного зв'язку між випадковими величинами Y і X із ступенем нелінійності нелінійного зв'язку:

$$\xi_2(z) = \frac{(z_{0,975} \cdot s_z)}{|z_p|} > 1 \quad \text{або} \quad \xi_2(z) = \frac{(z_{0,995} \cdot s_z)}{|z_p|} > 1 \quad (9)$$

та із залишками лінійності у нелінійному зв'язку зі ступенем:

Таблиця 1

Інтенсивність об'ємного зношування карбопластика, армованого у напрямку LLLT і NLNN, під час ковзання по поверхнях криць, кольорових металів і металевих стопах

Суміжна поверхня	НВ, МПа	Інтенсивність об'ємного зношування карбоволокниту (J) ($\times 10^{-6}$), мм ³ /(Нм)		Температура контртіла під час динамічного контакту (Т), К		Коефіцієнт тертя (μ)	
		LLLТ	NLNN	LLLТ	NLNN	LLLТ	NLNN
Алюмінієвий стоп Д1	230	26,3	31,3	361	350	0,26	0,36
Технічний цинк	233	2,9	9,5	385	425	0,34	0,75
Електролітична мідь М-1	660	2,8	4,5	391	380	0,33	0,36
Спиж Бр. КМц 3-1	730	6,2	8,2	385	390	0,32	0,65
Спиж Бр. ОФ 6,5-0,15	860	5,2	2,6	400	365	0,30	0,34
Чавун СЧ 20	870	5,1	5,7	360	349	0,38	0,40
Спиж Бр. ОС 12-2	1100	5,9	5,7	385	405	0,38	0,49
Криця 10Х18Н9Т	1250	6,1	10,6	402	429	0,25	0,59
Криця 30Х13	1750	5,5	7,8	373	415	0,31	0,43
Криця У8 (відпалена)	1800	5,0	5,1	404	373	0,35	0,45
Криця 45 (відпалена)	1870	4,4	4,6	393	374	0,34	0,36
Криця 38ХМЮА	1890	5,3	6,1	365	383	0,41	0,37
Спиж Бр. БНТ 2,5-1	3920	5,0	1,9	347	330	0,29	0,42
Криця 40Х	4400	6,0	9,0	403	408	0,42	0,39
Тверда криця 45	4450	5,8	8,2	379	443	0,37	0,50
Тверда криця У8	5440	7,2	9,6	383	434	0,34	0,36
Стоп ВК 11	8200	2,0	5,1	390	395	0,49	0,49
Стоп ВК 6	8400	2,2	5,5	390	385	0,39	0,39

$$\xi_1(z) = \frac{|z_p|}{(z_{0,975} \cdot S_z)} \leq 1 \text{ або } \xi_1(z) = \frac{|z_p|}{(z_{0,995} \cdot S_z)} \leq 1. \quad (10)$$

3. За критерієм Стьюдента t , розраховуючи статистику [11]:

$$t_p = \frac{r_{x,y}}{\sqrt{1-r_{x,y}^2}} \cdot \sqrt{N-2}, \quad (11)$$

порівнюючи $|t_p|$ з t_T ($q=1-\alpha/2$; $f=N-2$) за [12].

Процедура прийняття або відкидання $H_0: \rho_{x,y}=0$ і, відповідно, прийняття рішення наступна:

а) якщо $|t_p| \geq t_T$, то $H_0: \rho_{x,y}=0$ відкидали, що дозволяло з довірчою ймовірністю $p=1-\alpha=0,95$ або $p=1-\alpha=0,99$ та рівнем значущості $\alpha=0,05$ або $\alpha=0,01$ стверджувати про наявність надійного лінійного зв'язку між випадковими величинами Y і X зі ступенем лінійності лінійного зв'язку:

$$\xi_1(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \geq 1 \quad (12)$$

та залишками нелінійності у лінійному зв'язку зі ступенем:

$$\xi_2(t) = \frac{t_T}{|t_p|} < 1; \quad (13)$$

б) якщо $|t_p| < t_T$, то $H_0: \rho_{x,y}=0$ приймали, що дозволяло з довірчою ймовірністю $p=1-\alpha=0,95$ або $p=1-\alpha=0,99$ та рівнем значущості $\alpha=0,05$ або $\alpha=0,01$ стверджувати про наявність надійного нелінійного зв'язку між випадковими величинами Y і X зі ступенем нелінійності нелінійного зв'язку:

$$\xi_2(t) = \frac{t_T}{|t_p|} > 1 \quad (14)$$

та із залишками лінійності у нелінійному зв'язку зі ступенем:

$$\xi_1(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \leq 1. \quad (15)$$

II. Результати та обговорення

1. Результати дослідження інтенсивності об'ємного зношування карбопластика НВМ-55 (J), температури контртіла під час динамічного контакту з НВМ-55 (Т) та коефіцієнтом тертя (μ) контакту тверде тіло – карбопластик НВМ-55 у залежності від природи та твердості (НВ) 18 поверхонь твердих тіл та спрямованості шарів стрічки волокон та самих вуглецевих волокон відносно поверхні тертя та вектору швидкості ковзання приведені у табл. 1.

Значущість коефіцієнта кореляції

а) за критичним коефіцієнтом кореляції ($r_{кр}$)

Зв'язок	r_p	$r_{кр}$	$\xi_1(r)$	$\xi_2(r)$
a=0,05				
HB-T(LLLT)	0,0950	0,4683	0,203	4,930
HB-T(NLNN)	0,1843	0,4683	0,394	2,541
J(LLLT)-T(LLLT)	-0,3475	0,4683	0,742	1,348
J(NLNN)-T(NLNN)	0,0085	0,4683	0,018	55,094
μ (LLLT)-T(LLLT)	0,1421	0,4683	0,303	3,296
μ (NLNN)-T(NLNN)	0,4500	0,4683	0,961	1,041
HB-J(LLLT)	-0,3125	0,4683	0,667	1,499
HB-J(NLNN)	-0,2332	0,4683	0,498	2,008
HB- μ (LLLT)	0,5927	0,4683	1,266	0,790
HB- μ (NLNN)	-0,1948	0,4683	0,416	2,404
J(LLLT)- μ (LLLT)	-0,4565	0,4683	0,975	1,026
J(NLNN)- μ (NLNN)	0,0143	0,4683	0,031	32,748
a=0,01				
HB-T(LLLT)	0,0950	0,5897	0,161	6,207
HB-T(NLNN)	0,1843	0,5897	0,313	3,200
J(LLLT)-T(LLLT)	-0,3475	0,5897	0,589	1,697
J(NLNN)-T(NLNN)	0,0085	0,5897	0,014	69,377
μ (LLLT)-T(LLLT)	0,1421	0,5897	0,241	4,150
μ (NLNN)-T(NLNN)	0,4500	0,5897	0,763	1,310
HB-J(LLLT)	-0,3125	0,5897	0,530	1,887
HB-J(NLNN)	-0,2332	0,5897	0,396	2,529
HB- μ (LLLT)	0,5927	0,5897	1,005	0,995
HB- μ (NLNN)	-0,1948	0,5897	0,330	3,027
J(LLLT)- μ (LLLT)	-0,4565	0,5897	0,774	1,292
J(NLNN)- μ (NLNN)	0,0143	0,5897	0,024	41,238

2. Оцінки кореляційних зв'язків між твердістю контртіл HB, напрямками стрічок і волокон LLLT і NLNN за інтенсивністю зношування (J) та коефіцієнтом тертя (μ) для рівнів значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$, приведені у табл. 2.

3. Всі кореляційні зв'язки є нелінійними за критеріями $r_{кр}$ (а), z (б) та t (в) та за рівнем значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$, окрім «HB- μ (LLLT)» – «твердість за Бринеллем металевої спряженої поверхні – коефіцієнт тертя для пари метал – карбоволокнит з розташуванням вуглецевих волокон LLLT [шари волокон стрічки спрямовані рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямовисно вектору швидкості (T)], при цьому ступені лінійності зв'язку дорівнювали:

- для $\alpha=0,05$: $\xi_1(r)=1,266$; $\xi_1(z)=1,347$; $\xi_1(t)=1,389$;
- для $\alpha=0,01$: $\xi_1(r)=1,005$; $\xi_1(z)=1,023$; $\xi_1(t)=1,008$.

4. Мінорантні ряди за ступенями нелінійності (ξ_2) виглядають так:

І. Для рівня значущості $\alpha=0,05$:

1) за $r_{кр}$:

$[J(NLNN)-T(NLNN)] > [J(NLNN)-\mu(NLNN)] >>$
 $\xi_2(r): 55,094 > 32,748 >>$

$>> [HB-T(LLLT)] > [\mu(LLLT)-T(LLLT)] >$
 $>> 4,930 > 3,296 >$

$> [HB-T(NLNN)] > [HB-\mu(NLNN)] >$
 $> 2,541 > 2,404 >$

$> [HB-J(NLNN)] > [HB-J(LLLT)] >$
 $> 2,008 > 1,499 >$

$> [J(LLLT)-T(LLLT)] > [\mu(NLNN)-T(NLNN)] >$
 $> 1,348 > 1,041 >$

$> [J(LLLT)-\mu(LLLT)] > [HB-\mu(LLLT)].$
 $> 1,026 > 0,790.$

2) за ($z_T \cdot \sigma_z$):

$[J(NLNN)-T(NLNN)] > [J(NLNN)-\mu(NLNN)] >>$
 $\xi_2(z): 59,541 > 35,389 >>$

$>> [HB-T(LLLT)] > [\mu(LLLT)-T(LLLT)] >$
 $>> 5,311 > 3,538 >$

$> [HB-T(NLNN)] > [HB-\mu(NLNN)] >$
 $> 2,715 > 2,565 >$

$> [HB-J(NLNN)] > [HB-J(LLLT)] >$
 $> 2,130 > 1,565 >$

$> [J(LLLT)-T(LLLT)] > [\mu(NLNN)-T(NLNN)] >$
 $> 1,396 > 1,044 >$

$> [J(LLLT)-\mu(LLLT)] > [HB-\mu(LLLT)].$
 $> 1,027 > 0,742.$

б) за перетворенням Фішера (z)

Зв'язок	r_p	z_p	z_T	$z_T \cdot \sigma$	$\xi_1(z)$	$\xi_2(z)$
a=0,05						
HB-T(LLLT)	0,0950	0,095287	1,96	0,5061	0,188	5,311
HB-T(NLNN)	0,1843	0,186430	1,96	0,5061	0,368	2,715
J(LLLT)-T(LLLT)	-0,3475	-0,362598	1,96	0,5061	0,717	1,396
J(NLNN)-T(NLNN)	0,0085	0,008500	1,96	0,5061	0,017	59,541
μ (LLLT)-T(LLLT)	0,1421	0,143068	1,96	0,5061	0,283	3,538
μ (NLNN)-T(NLNN)	0,4500	0,484700	1,96	0,5061	0,958	1,044
HB-J(LLLT)	-0,3125	-0,323314	1,96	0,5061	0,639	1,565
HB-J(NLNN)	-0,2332	-0,237571	1,96	0,5061	0,469	2,130
HB- μ (LLLT)	0,5927	0,681818	1,96	0,5061	1,347	0,742
HB- μ (NLNN)	-0,1948	-0,197322	1,96	0,5061	0,390	2,565
J(LLLT)- μ (LLLT)	-0,4565	-0,492881	1,96	0,5061	0,974	1,027
J(NLNN)- μ (NLNN)	0,0143	0,014301	1,96	0,5061	0,028	35,389
a=0,01						
HB-T(LLLT)	0,0950	0,095287	2,58	0,6662	0,143	6,992
HB-T(NLNN)	0,1843	0,186430	2,58	0,6662	0,280	3,574
J(LLLT)-T(LLLT)	-0,3475	-0,362598	2,58	0,6662	0,544	1,837
J(NLNN)-T(NLNN)	0,0085	0,008500	2,58	0,6662	0,013	78,377
μ (LLLT)-T(LLLT)	0,1421	0,143068	2,58	0,6662	0,215	4,657
μ (NLNN)-T(NLNN)	0,4500	0,484700	2,58	0,6662	0,728	1,375
HB-J(LLLT)	-0,3125	-0,323314	2,58	0,6662	0,485	2,061
HB-J(NLNN)	-0,2332	-0,237571	2,58	0,6662	0,357	2,804
HB- μ (LLLT)	0,5927	0,681818	2,58	0,6662	1,023	0,977
HB- μ (NLNN)	-0,1948	-0,197322	2,58	0,6662	0,296	3,376
J(LLLT)- μ (LLLT)	-0,4565	-0,492881	2,58	0,6662	0,740	1,352
J(NLNN)- μ (NLNN)	0,0143	0,014301	2,58	0,6662	0,022	46,584

3) за t_T :

[J(NLNN)-T(NLNN)] > [J(NLNN)- μ (NLNN)] >>
 $\xi_2(t)$: 62,351 > 37,059 >>

>> [HB-T(LLLT)] > [μ (LLLT)-T(LLLT)] >
 >> 5,554 > 3,692 >

> [HB-T(NLNN)] > [HB- μ (NLNN)] >
 > 2,827 > 2,669 >

> [HB-J(NLNN)] > [HB-J(LLLT)] >
 > 2,210 > 1,611 >

> [J(LLLT)-T(LLLT)] > [μ (NLNN)-T(NLNN)] >
 > 1,430 > 1,052 >

> [J(LLLT)- μ (LLLT)] > [HB- μ (LLLT)].
 > 1,033 > 0,720.

II. Для рівня значущості $\alpha=0,01$:1) за $r_{кр}$:

[J(NLNN)-T(NLNN)] > [J(NLNN)- μ (NLNN)] >>
 $\xi_2(r)$: 69,377 > 41,238 >>

>> [HB-T(LLLT)] > [μ (LLLT)-T(LLLT)] >
 >> 6,207 > 4,150 >

> [HB-T(NLNN)] > [HB- μ (NLNN)] >
 > 3,200 > 3,027 >

> [HB-J(NLNN)] > [HB-J(LLLT)] >
 > 2,520 > 1,887 >

> [J(LLLT)-T(LLLT)] > [μ (NLNN)-T(NLNN)] >
 > 1,697 > 1,310 >

> [J(LLLT)- μ (LLLT)] > [HB- μ (LLLT)].
 > 1,292 > 0,995.

2) за ($z_T \cdot \sigma_z$):

[J(NLNN)-T(NLNN)] > [J(NLNN)- μ (NLNN)] >>
 $\xi_2(z)$: 78,377 > 46,584 >>

>> [HB-T(LLLT)] > [μ (LLLT)-T(LLLT)] >
 >> 6,992 > 4,657 >

> [HB-T(NLNN)] > [HB- μ (NLNN)] >
 > 3,574 > 3,376 >

> [HB-J(NLNN)] > [HB-J(LLLT)] >
 > 2,804 > 2,061 >

> [J(LLLT)-T(LLLT)] > [μ (NLNN)-T(NLNN)] >
 > 1,837 > 1,375 >

> [J(LLLT)- μ (LLLT)] > [HB- μ (LLLT)].
 > 1,352 > 0,977.

3) за t_T :

[J(NLNN)-T(NLNN)] > [J(NLNN)- μ (NLNN)] >>
 $\xi_2(t)$: 85,909 > 51,061 >>

>> [HB-T(LLLT)] > [μ (LLLT)-T(LLLT)] >
 >> 7,652 > 5,087 >

> [HB-T(NLNN)] > [HB- μ (NLNN)] >
 > 3,894 > 3,677 >

> [HB-J(NLNN)] > [HB-J(LLLT)] >
 > 3,045 > 2,220 >

> [J(LLLT)-T(LLLT)] > [μ (NLNN)-T(NLNN)] >

в) за критерієм Стьюдента (t)

Зв'язок	r_p	t_p	t_r	$\xi_1(t)$	$\xi_2(t)$
$\alpha=0,05$					
HB-T(LLLT)	0,0950	0,381726	2,120	0,180	5,554
HB-T(NLNN)	0,1843	0,750048	2,120	0,354	2,827
J(LLLT)-T(LLLT)	-0,3475	-1,482382	2,120	0,699	1,430
J(NLNN)-T(NLNN)	0,0085	0,034001	2,120	0,016	62,351
μ (LLLT)-T(LLLT)	0,1421	0,574227	2,102	0,271	3,692
μ (NLNN)-T(NLNN)	0,4500	2,015613	2,120	0,951	1,052
HB-J(LLLT)	-0,3125	-1,315903	2,120	0,621	1,611
HB-J(NLNN)	-0,2332	-0,959248	2,120	0,453	2,210
HB- μ (LLLT)	0,5927	2,943545	2,120	1,389	0,720
HB- μ (NLNN)	-0,1948	-0,794419	2,120	0,375	2,669
J(LLLT)- μ (LLLT)	-0,4565	-2,052323	2,102	0,968	1,033
J(NLNN)- μ (NLNN)	0,0143	0,057206	2,120	0,027	37,059
$\alpha=0,01$					
HB-T(LLLT)	0,0950	0,381726	2,921	0,131	7,652
HB-T(NLNN)	0,1843	0,750048	2,921	0,257	3,894
J(LLLT)-T(LLLT)	-0,3475	-1,482382	2,921	0,508	1,971
J(NLNN)-T(NLNN)	0,0085	0,034001	2,921	0,012	85,909
μ (LLLT)-T(LLLT)	0,1421	0,574227	2,921	0,197	5,087
μ (NLNN)-T(NLNN)	0,4500	2,015613	2,921	0,690	1,449
HB-J(LLLT)	-0,3125	-1,315903	2,921	0,451	2,220
HB-J(NLNN)	-0,2332	-0,959248	2,921	0,328	3,045
HB- μ (LLLT)	0,5927	2,943545	2,921	1,008	0,992
HB- μ (NLNN)	-0,1948	-0,794419	2,921	0,272	3,677
J(LLLT)- μ (LLLT)	-0,4565	-2,052323	2,921	0,703	1,423
J(NLNN)- μ (NLNN)	0,0143	0,057206	2,921	0,020	51,061

> 1,971 > 1,449 >
 > [J(LLLT)- μ (LLLT)] > [HB- μ (LLLT)].
 > 1,423 > 0,992.

5. Аналіз цих мінорантних рядів показує, що нижчі сходинки за величиною нелінійності посідають кореляційні зв'язки:

а) між твердістю поверхні контртіла та коефіцієнтом тертя чи інтенсивністю зношування для обох орієнтацій шарів стрічки та волокон відносно поверхні тертя та вектора швидкості LLLT та NLNN;

б) між твердістю та температурою поверхні контртіла під час динамічного контакту з карбоволокнитом для обох орієнтацій шарів стрічки та волокон відносно поверхні та вектора швидкості LLLT та NLNN;

в) між коефіцієнтом тертя та температурою поверхні контртіла під час динамічного контакту з карбоволокнитом для обох орієнтацій шарів стрічки та волокон відносно поверхні тертя та вектора швидкості LLLT та NLNN;

г) між інтенсивністю зношування карбоволокниту та коефіцієнтом тертя чи температурою поверхні контртіла під час динамічного контакту з карбоволокнитом лише з рівнобіжною орієнтацією стрічок

і волокон відносно поверхні тертя та вектора швидкості LLLT, при цьому ступінь нелінійності становила:

• за r_{kp} :

для $\alpha=0,05$: $\xi_2(r)=1,026 - 4,930$;

для $\alpha=0,01$: $\xi_2(r)=1,292 - 6,207$;

• за $(z_T \cdot \sigma_z)$:

для $\alpha=0,05$: $\xi_2(z)=1,027 - 5,311$;

для $\alpha=0,01$: $\xi_2(z)=1,352 - 6,992$;

• за t_r :

для $\alpha=0,05$: $\xi_2(t)=1,033 - 5,554$;

для $\alpha=0,01$: $\xi_2(t)=1,423 - 7,652$.

Другу сходинку за величиною нелінійності займає кореляційний зв'язок між інтенсивністю зношування карбоволокниту та коефіцієнтом тертя під час динамічного контакту металевого контртіла та карбоволокниту з орієнтацією NLNN стрічок і волокон, при цьому ступінь нелінійності становила:

• за r_{kp} :

для $\alpha=0,05$: $\xi_2(r)=32,748$;

для $\alpha=0,01$: $\xi_2(r)=41,238$;

• за $(z_T \cdot \sigma_z)$:

для $\alpha=0,05$: $\xi_2(z)=35,389$;

для $\alpha=0,01$: $\xi_2(z)=46,584$;

• за t_T :

для $\alpha=0,05$: $\xi_2(t)=37,059$;

для $\alpha=0,01$: $\xi_2(t)=51,061$.

Першу сходинку за величиною нелінійності займає кореляційний зв'язок між інтенсивністю зношування карбоволокниту та температурою поверхні контртіла під час динамічного контакту металевого контртіла та карбоволокниту з орієнтацією NLNN стрічок і волокон, при цьому ступінь нелінійності становила:

• за $r_{кр}$:

для $\alpha=0,05$: $\xi_2(r)=55,094$;

для $\alpha=0,01$: $\xi_2(r)=69,377$;

• за (z_T, σ_z) :

для $\alpha=0,05$: $\xi_2(z)=59,541$;

для $\alpha=0,01$: $\xi_2(z)=78,377$;

• за t_T :

для $\alpha=0,05$: $\xi_2(t)=62,351$;

для $\alpha=0,01$: $\xi_2(t)=85,909$.

Висновки

1. Інтенсивність об'ємного зношування та коефіцієнт тертя карбоволокниту на основі термо-реактивних смол та високоміцних графітованих волокон стрічки під час ковзання по 18 поверхнях

металевих твердих тіл залежать від природи та твердості поверхонь контакту та спрямованості шарів стрічки волокон і самих вуглецевих волокон відносно поверхонь тертя та вектору швидкості.

2. Виявлено, що всі кореляційні зв'язки між твердістю контртіла, напрямками стрічок і волокон LLLT і NLNN за інтенсивністю зношування та коефіцієнтом тертя для рівнів значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ за трьома критеріями є нелінійними, окрім зв'язку між твердістю та коефіцієнтом тертя спряженої поверхні, контактуючої із полімерним карбоволокнитом, у якого шари волокон стрічки спрямовані рівнобіжно поверхні тертя і вектору швидкості, а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя і прямо-висно вектору швидкості.

Сіренко Г.О. – заслужений діяч науки і техніки України, 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. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] J.P. Giltrow, J.D. Lancaster, Friction and wear of Polymers Reinforced with Carbon Fibres, Nature 214, 5093, 1106 (1967).
- [2] T. Tsukizoe, N. Ohmae, Wear mechanism of unidirectionally oriented fiber-reinforced plastics, Proc. Intern. Conf. on Wear of Materials (St. Luis: Amer Soc. Mech. Eng., 1977).
- [3] Tadasu Tsukizoe, Nobuo Ohmae, Friction and wear performance of Unidirectionally Oriented Class, Carbon, Aramid and Stainless Steel Fiber-Reinforced Plastics, Frict. and Wear Polym. Compos. (Amsterdam, 1986).
- [4] T. Tsukizoe, N. Ohmae, Tribo- mechanics of carbon-fiber reinforced plastics, Industrial Lubrication and Tribology, 28 (1), 19 (1976).
- [5] Z. Eliezer, V. D. Kxanna, M.F Amateau, Wear 51 (3), 169 (1978).
- [6] Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, XI, 95 (2011).
- [7] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Солтис, Ю.Д. Пахомов, Математичні методи в хімії і біології, 1 (2), 55 (2013).
- [8] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Ю.Д. Пахомов, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, XIX, 103 (2015).
- [9] Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.Я. Мідак, О.С. Дробот, Проблеми трибології 2, 63 (2004).
- [10] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот, Л.В. Караванович, Фізика і хімія твердого тіла 6 (2), 317 (2005).
- [11] М.Н. Степнов, Статистическая обработка результатов механических испытаний (Машиностроение, Москва, 1972).
- [12] П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм, Таблицы по математической статистике (Финансы и статистика, Москва, 1982).
- [13] Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.Б. Грановський, Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий (Наука, Москва, 1976).
- [14] Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко та ін., Властивості мастильних наноплівочок під час надвисоких тисків (ПП Петраш К.Т., Івано-Франківськ, 2015).

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk

The Influence of Nature and Hardness of Surfaces of Metal Counterfaces on Wear of Carbo-Fiber Plastic

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
Tel. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: orijant@gmail.com*

Correlations between temperature of surface of friction, hardness of adjacent surfaces of steels, nonferrous metals and metal alloys and intensity of surround wear and coefficient of friction of polymer composite filled with unidirectional carbon fibers has been researched. It has been shown that between the investigated variables preferably exist nonlinear correlations.

Key words: polymer composite, carbo-fiber plastic, intensity of wear, coefficient of friction, counterface, surface of friction, hardness, temperature of friction, scheme of reinforcing, layered composite.

І.А. Москалик

Про використання термоелектричних приладів у кріохірургії

Інститут термоелектрики НАН та МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, e-mail: anatysh@gmail.com

У роботі досліджено сучасний стан використання термоелектричних приладів у кріохірургії. Визначено переваги термоелектричних охолоджуючих приладів та раціональні області їх використання.

Ключові слова: термоелектричні прилади, кріохірургія

Стаття поступила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Використання охолодження у медичній практиці, зокрема у хірургії останнім часом привертає все більшу увагу [1,2]. Охолодження у хірургії дає можливість зменшити крововтрати, знизити виразність і тривалість больового синдрому, попередити мікробне зараження, запобігти поширенню метастазів тощо.

Створено цілий ряд приладів, кріогенних установок та кріохірургічних систем, які працюють на основі рідкого азоту, оксиду азоту та діоксиду вуглецю [3], що використовуються в кріохірургії. Однак такі прилади мають певні недоліки: низька точність підтримання заданої температури ($\pm 5 - 10^\circ\text{C}$); рідкий азот є досить небезпечною речовиною і вимагає відповідної обережності при використанні; існують ризики переохолодження з негативними наслідками. Також зберігання та транспортування рідкого азоту є проблематичним, що змушує використовувати такий метод охолодження за допомогою рідкого азоту. Це відкриває перспективи використання термоелектричного охолодження у кріохірургії [4].

Тому метою даної роботи є дослідження сучасного стану застосування термоелектричних приладів в кріохірургії, а також визначення перспективних напрямів їх використання.

I. Термоелектричні прилади для онкології

Широке практичне застосування в хірургічній практиці отримали термоелектричні прилади для деструкції м'яких тканин (кріозонди і кріоекстрактори), які призначені для лікування

онкологічних захворювань, видалення злякисних новоутворень і дозволяють уникати поширення метастазів в організмі людини [5-8].

В роботі [5] експериментально досліджено процес заморожування при температурі -40°C і відтавання тканини, а також інші процеси, що протікають в клітинах. Показано, що для повного руйнування тканин заморожування має досягати певної глибини, так як на периферії клітини можуть не бути зруйновані. Дослідження показали, що підвищити руйнівний ефект можна збільшенням тривалості температурного впливу, збільшенням кількості циклів заморожування - відтавання і почерговим заморожуванням - нагріванням тканин.

У патенті [6] запропоновано термоелектричний прилад, призначений для лікування ракових та інших пухлин методом ітеративного застосування холоду. Прилад складається з

теплоізоляованого корпусу 1, в якому розміщений рідинний теплообмінник 2, що забезпечує охолодження гарячих спаїв 3, п'ятикаскадної термоелектричної батареї 4 і наконечника 6, який з'єднаний з холодним спаєм 5 термоелектричної батареї (рис. 1). Даний пристрій дозволяє здійснювати інтенсивний локалізований вплив холоду на пухлину з точною регуляцією кількості холоду. Температура на вістрі наконечника становить $(-40 \div -50)^\circ\text{C}$.

Аналогічні термоелектричні кріоекстрактори для лікування онкологічних захворювань запропоновані

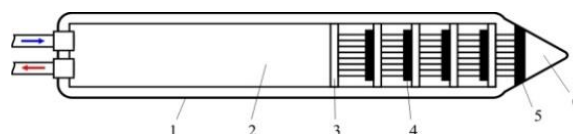


Рис. 1. Термоелектричний пристрій для онкології.

в роботах [7, 8].

II. Термоелектричні прилади для нейрохірургії

У роботах [9, 10] представлений термоелектричний прилад призначений для гіпотермії мозку людини в посттравматичний та післяопераційний період. Прилад виготовлений у вигляді шолома і складається із сукупності термоелектричних охолоджуючих модулів, системи тепловідведення, термоелектричного блоку охолодження, насоса, блоку управління і живлення. Шолом має ряд переваг в порівнянні з традиційними методами охолодження мозку. Зниження температури до необхідного рівня відбувається на протязі п'яти хвилин, що є критичним строком для збереження мозку. Прилад дає можливість знизити температуру головного мозку людини до 22 - 26 °С і таким чином забезпечити його захист від фатального ефекту гіпоксії (кисневого голодування).

Температура може триматися під контролем, а також може бути збільшена у разі потреби.

Термоелектричний пристрій для локальної гіпотермії, який використовується в нейрохірургії для лікування травм і захворювань спинного мозку подано в роботі [11]. Пристрій має сегментну конструкцію, кожен сегмент якої містить зігнуте тепловідвідне ребро і рідинний теплообмінник. Кожне ребро являє собою теплову трубу, порожнина якої має шар капілярно-пористого матеріалу, заповнений теплоносієм. Зміна температури кожного ребра забезпечується термоелектричним модулем, розташованим в прямій частині ребра. У криволінійно зігнутій частині тепловідвідного ребра розташований датчик температури (термопара), підключений до блоку управління, який являється джерелом живлення термоелектричних модулів. Прилад дозволяє з високою точністю підтримувати задану температуру під час оперативного втручання.

III. Термоелектричні прилади для офтальмології

В патентах [1, 12-15] запропоновано використання термоелектричних перетворювачів енергії для охолодження біологічних тканин ока людини в офтальмології.

У патенті [1] запропоновано термоелектричний кріоекстрактор катаракти, який призначений для видалення помутнілих очних кришталіків шляхом приморожування до них голчастого наконечника. Спосіб застосування термоелектричного кріоекстрактора катаракти полягає в тому, що охолодженим до (-30 ÷ -35)°С наконечником торкаються до помутнілого кришталіка, який протягом 2-3 секунд міцно приморожують до нього і видаляють з ока людини. Прилад може використовуватися не тільки в офтальмології, але і в мікрохірургії для видалення тканин і призупинення кровотоку в судинах.

У патенті [12] запропоновано термоелектричний кріозонд, призначений для лікування захворювань ока. Суть винаходу полягає в забезпеченні швидкого реагування мініатюрного термоелектричного кріозонда, який охолоджується за допомогою теплового контуру і містить напівпровідниковий термоелектричний модуль охолодження. Температура робочої поверхні становить -40 °С і досягається за 18 секунд.

Аналогічні прилади запропоновані в патентах [13-15]. Призначені вони для точного дозування температурного впливу на передній відрізок очного яблука людини.

IV. Термоелектричні прилади для отоларингології

У патенті [16] представлений термоелектричний прилад призначений для локального охолодження тканин гортані. Він виконаний у формі пістолета з аплікатором на кінці стрижня і системою вимірювання температури аплікатора у вигляді діючого та опорного термоелектричних модулів (рис. 2). Прилад складається з аплікатора 1, який за

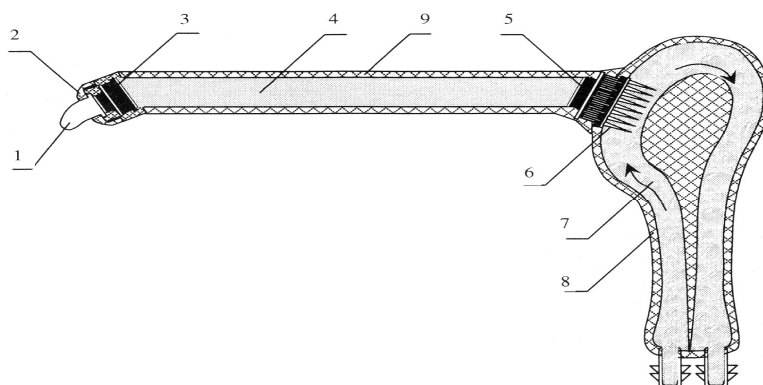


Рис. 2. Термоелектричний прилад для охолодження тканин гортані.

допомогою чохла 2 притискається до двокаскадної термоелектричної батареї 3. Відведення тепла від термобатареї здійснюється стрижнем 4, який у свою чергу знаходиться в контакті з двохкаскадним модулем 5.

Відведення тепла від модуля здійснюється радіатором 6, який омивається проточною рідиною, що циркулює в каналі 7 ручки приладу 8. Температура аплікатора становить $(-40 \div -50)^{\circ}\text{C}$, споживана потужність приладу - 160 Вт.

V. Термоелектричні прилади для гінекології, проктології та урології

В роботі [17] розроблено термоелектричний деструктор, призначений для лікування гінекологічних захворювань зокрема цервікального раку. Прилад складається з ізолюючого кожуха, водяного теплообмінника, п'ятикаскадного термоелектричного модуля, охолоджуючого зонда термопари, використовується для вимірювання температури і джерела живлення. Температура робочого кріозонда досягає $-54 \pm 15^{\circ}\text{C}$ при напрузі живлення 12 В.

У роботах [18-21] запропоновано термоелектричний напівпровідниковий прилад, який призначений для деструкції та лікування гінекологічних захворювань. Прилад складається з системи подачі лікувального розчину, системи зміни його температури в поєднанні з блоком живлення і системою підведення лікувального розчину до зони впливу. Лікувальний розчин нагрівається термоелектричної батареєю, яка дозволяє підтримувати заданий температурний режим.

У патенті [22] запропоновано термоелектричний прилад для лікування ерозії шийки матки в гінекології шляхом заморожування. До робочого інструменту монтується насадка, профіль яких відповідає умовам дотику до поверхні, яка піддається лікуванню (рис. 3). Температура насадок робочого інструменту становить -40°C . Прилад дозволяє здійснювати циклічне охолодження із заданою частотою.

Час переходу кріоекстрактора з режиму охолодження в режим розморожування – 5 хв., час нагрівання робочих насадок приладу до $+50^{\circ}\text{C}$ 10 хв.



Рис. 3. Термоелектричний кріоекстрактор.

У роботах [23, 24] представлені термоелектричні прилади, призначені для лікування захворювань нирок.

У патенті [25] запропоновано прилад для лікування онкологічних захворювань прямої кишки шляхом виморожування відповідних ділянок з онкологічними новоутвореннями. Температура робочого зонда досягає $(-40 \div +50)^{\circ}\text{C}$. Такий діапазон температур створюється каскадною термоелектричною батареєю. Холод до пухлини підводиться теплопровідним стрижнем, який дозволяє здійснювати операції в замороженому стані. Точність підтримки заданої температури приладу складає $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Перевагою такого приладу є можливість проводити як звичайну гіпотермію, так і гіпертермію пухлин, а також хірургічні операції, які вимагають постійної дії холоду.

VI. Інші застосування

У патенті [26] запропоновано термоелектричний гіпотермічний прилад для пластичної та косметичної хірургії, який використовується в післяопераційний період. Прилад складається з штатива, ряду термоелектричних блоків, в яких розташовані термоелектричні модулі, радіатори для відведення тепла, які з'єднані між собою кріпленнями. Необхідні температурні умови (нагрівання та охолодження) створюються дистанційно за рахунок випромінювання і конвекції між особою пацієнта і термоелектричними блоками. Для запобігання подразнення не використовується обдув повітрям. Діапазон робочих температур на блоках становить $(-20 \div +50)^{\circ}\text{C}$.

У роботах [27-29] представлений гнучкий кріозонд, призначений для лікування захворювань внутрішніх органів. Прилад складається з гнучкої трубки, термоелектричних елементів, що кріпляться у верхній частині кріозонда, охолодженого наконечника, джерела живлення і контролера температури.

У роботах [30-33] представлені термоелектричні прилади, для лікування захворювань в гематології. Такі прилади дають можливість почергового температурного впливу холодом і теплом на хвору ділянку, що підвищує позитивний лікувальний ефект. Температура кріозонда становить $(-74 \div +45)^{\circ}\text{C}$. Результати дослідження показали, що вплив на тканину високою температурою відразу ж після заморожування і відтавання в кріохірургії дає більший руйнівний ефект і може зміцнити лікувальний ефект.

У патентах [34-37] запропоновано термоелектричний медичний пристрій (холодний скальпель), який призначений як для зовнішнього застосування як дерматологічний прилад для виморожування бородавок, вугрів і інших дефектів шкіри, так і в хірургії для проведення операцій на внутрішніх органах (мозок, серце, грудна порожнина). Серед інших застосувань можна виділити також поверхневе прикладання холоду до

кровоносних судин і капілярів з метою зупинки кровотечі. Температура охолодження наконечників досягає -25°C .

напрямки застосування термоелектрики в хірургії: охолодження хірургічних інструментів під час проведення операцій та розробка термоелектричної медичної апаратури для кріодеструкції онкозахворювань.

VII. Аналіз перспектив використання термоелектричних приладів у кріохірургії

Встановлено, що термоелектричне охолодження дає можливість точно задавати необхідну температуру поверхні робочого інструменту, час температурного впливу на відповідну ділянку людського організму, а також забезпечувати циклічну зміну режимів охолодження і нагріву. Такі прилади можуть реалізувати охолодження до температур $(0 \div -80)^{\circ}\text{C}$, що забезпечує необхідний руйнівний ефект при кріодеструкції.

Таким чином, визначено основні перспективні

Висновки

1. Досліджено сучасний стан використання термоелектричних охолоджуючих приладів в кріохірургії. Встановлено, що такі прилади можуть реалізувати охолодження до температур $(0 \div -80)^{\circ}\text{C}$, що забезпечує необхідний руйнівний ефект при кріодеструкції.
2. Визначено переваги та перспективні напрямки використання термоелектричних приладів в кріохірургії.

- [1] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник (Наукова думка, Киев, 1979).
- [2] Е.А. Коленко, Термоэлектрические охлаждающие приборы. Изд. 2-е. (Наука, Ленинград, 1967).
- [3] В.И. Коченов, Криохирургическая профилактическая онкология (Новгород, 2000).
- [4] І.А. Москалик, О.М. Маник, Термоелектрика (6), 84 (2013).
- [5] Yuhui Li, Fen Wang, Hao Wang, Biomicrofluidics (2010).
- [6] Patent FR 2613611(A1). Thermoelectric effect device and its control and regulating members for treating cancers and other tumours by the method of interactive cryogenic applications//Baumgarten Frederic. - 1988.
- [7] Patent US 5207674. Electronic cryogenic surgical probe apparatus and method.//Archie C. H. - 1993.
- [8] Patent US 3971229. Apparatus for generating cold, principally for the application of cold by contact on the body of living beings.// Yves E. Privas . - 1976.
- [9] Р. Ахиска, І. Гулер, А.Х. Явуз, А. Топрак, Термоелектрика 2, 64 (2008).
- [10] Н. Yavuz, R. Ahiska, International advanced technologies symposium 120 (2011).
- [11] Патент RU 2382617. Термоэлектрическое устройство для локальной гипотермии спинного мозга./ Исмаилов Т.А., Рагимова Т.А., Исмаилов Р.Т. - 2010.
- [12] Patent US 4519389. Thermoelectric cryoprobe./ Timofei S. Gudkin, Evgeny K. Iordanishvili, Nikolai S. Lidorenko, Bella E. Malkovich, Mikhail I. Razumovsky, Igor B. Rubashov. - 1985.
- [13] Патент RU 2197197. Термоэлектрическое полупроводниковое устройство для теплового воздействия на передний отрезок глазного яблока человека// Исмаилов Т.А., Алиев А.Д., Аминова И.Ю., Евдулов О.В., Исмаилов М.И. – 2003.
- [14] Патент RU 2332190 C2. Термоэлектрическое устройство для контрастного температурного воздействия на глаз человека/ Исмаилов Т.А., Алиев А.Д., Аминов Г.И. – 2008.
- [15] Патент RU 2372061 C2. Термоэлектрическое полупроводниковое устройство для транспальпебрального охлаждения глаз человека./ Исмаилов Т.А., Алиев А.Д., Аминов Г.И., Исмаилов М.И. – 2009.
- [16] Патент RU 2245695. Термоэлектрическое полупроводниковое устройство для локального замораживания тканей гортани./Исмаилов Т.А., Аминов Г.И., Рагимова Т.А. – 2005.
- [17] Ardiyansyah, Nandy Putra, Ridho Irwansyah, International Meeting of Advances in Thermofluids 232 (2010).
- [18] Е.А. Ермошина, Дагестанский государственный технический университет, г. Махачкала, (2007).
- [19] Патент RU 2330686. Устройство для контрастных гинекологических орошений./ Исмаилов Т. А. – 2008.
- [20] Патент RU 2332243. Термоэлектрическое полупроводниковое устройство для гинекологических орошений./Исмаилов Т. А. – 2008.
- [21] Патент RU 2343882 C2. Тепловая труба с интенсификацией отвода газа./ Исмаилов Т.А., Аминов Г.И., Аминова И.Ю. – 2007.
- [22] Патент UA 53914. Термоелектричний кріоекстрактор./ Кушнерик Л.Я., Стародуб Ю.Р. – 2003.
- [23] Nakan Isik, Esra Saracoglu, Engineering and Technology 1059 (2010)..
- [24] Nakan Isik, Esra Saracoglu, Instrumentation science & technology (2008).
- [25] Патент UA 84970. Термоелектричний гіпотерм для проктології та онкології./ Анатичук Л.І., Кушнерик Л.Я., Сенютрович Р.В. – 2008.

- [26] Патент RU 2361548 С2. Устройство для локального теплового воздействия на ткани человека. Исмаилов Т.А.,Аминов Г.И., Юсуфов Ш.А. – 2007.
- [27] S. Maruyama, K. Nakagawa, H. Takeda, Journal of Biomechanical science and engineering 138 (2007).
- [28] S. Maruyama, A. Komiya, H. Takeda, S. Aiba, BioMedical Engineering and Informatics 610 (2008).
- [29] Patent US 5139496. Ultrasonic freeze ablation catheters and probes./ Aharon Z. Hed. - 1992.
- [30] Patent US 3282267. Thermoelectric hypothermia instrument./William Eidus.-1966.
- [31] D. Takahashi, H. Nakamura, K. Shinoda, Japanese society of medical instrumentation 23 (2007).
- [32] D. Takahashi, T. Takahashi, K. Sone, Journal of power and energy systems 1294 (2008).
- [33] D. Takahashi, K. Sone, Trans. of the JSRAE 183 (2007).
- [34] Patent US 3093135. Cooled surgical instrument./Max L. Hirschhorn. - 1963.
- [35] Patent US 3502080. Thermoelectrically cooled surgical instrument. /Max L. Hirschhorn. - 1970.
- [36] Patent US 3133539. Thermoelectric medical instrument/ Eidus William. – 1964.
- [37] Patent US 6623479. Cryosurgical instrument./ Yehoshua B. Nun. - 2003.

I.A. Moskalyk

On the Use of Thermoelectric Devices in Cryosurgery

Institute of Thermoelectricity NAS and MES of Ukraine, Chernivtsi, 58029, Ukraine

In this article the current state of thermoelectric devices usage in cryosurgery is given. The advantages of thermoelectric cooling devices and rational spheres of their application are determined.

Keywords: thermoelectric devices, cryosurgery.

С.Г. Орловська

Вплив електричного поля на характеристики плавлення та горіння парафіну

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
Одеса, Україна, вул. Дворянська, 2, 65082, (048) 723-62-27, svetor@rambler.ru

Проведено дослідження впливу однорідного електричного поля на процеси плавлення та горіння частинок октадекану в повітрі. Показано, що в електричному полі на початковому етапі зменшується швидкість плавлення, що призводить до збільшення часу плавлення. Встановлено, що під впливом електричного поля відбувається зростання швидкості горіння крапель октадекану та зміщення полум'я в напрямі електричного поля.

Ключові слова: тепломасообмін, кінетика фазових перетворень, плавлення, горіння, парафін, октадекан, швидкість горіння, електричне поле.

Стаття постуила до редакції 25.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Процеси випаровування і горіння крапель рідкого палива є предметом широких експериментальних і теоретичних досліджень. Отримано експериментальні дані відносно механізмів випаровування і горіння вуглеводневих палив, розроблені детальні фізико-математичні моделі високотемпературного тепломасообміну, які дають можливість розрахувати температуру займання і горіння краплі, період індукції, час горіння. [1-4]. Парафін є легкоплавким матеріалом, який може використовуватись в якості екологічно чистого і високоенергетичного палива [5]. Встановлено, що період індукції спалахування крапель парафіну складається із послідовних стадій, основними фізичними механізмами яких є плавлення та випаровування [6].

Важливим завданням є інтенсифікація процесів горіння палива в реакційному об'ємі. Чинниками, що впливають на процес горіння, можуть бути зовнішні поля, наприклад, електричне поле. У роботах [7, 8] показано, що електричне поле призводить до збільшення швидкості горіння вуглеводневих палив. Проте вплив електричного поля на кінетику фазових переходів та горіння парафінів в літературі не вивчався. Тому метою даної роботи є дослідження закономірностей впливу електричного поля на процеси високотемпературного тепломасообміну, плавлення і горіння крапель парафінового палива в повітрі.

I. Експериментальні дослідження

Для експериментальних досліджень використовувався октадекан ($C_{18}H_{38}$) чистотою 99 %, температури плавлення і кипіння якого дорівнюють, відповідно, $28,2^{\circ}C$ і $317,4^{\circ}C$. Дослідження кінетики плавлення і горіння проводились на спеціально розробленому експериментальному стенді [6], де за допомогою двох Web – камер в режимі реального часу фіксувалася крапля парафіну і її полум'я. Частинка парафіну розміщувалася між обкладками плоского конденсатора, напруга між якими становила $U = 5$ кВ. Таким чином, спалахування і горіння октадекану відбувалося в однорідному стаціонарному електричному полі з напруженістю $E = 82$ кВ/м. Температура повітря поблизу краплі складала $450^{\circ}C$.

Розглянемо особливості високотемпературного тепломасообміну частинок октадекану з початковим діаметром $d_b = 1,96$ мм в електричному полі (рис.1).

Із рис. 1а видно, що в електричному полі спостерігається вже зазначена в [6] стадійність процесів тепломасообміну: прогрівання твердої фази (стадія 1), її плавлення (стадія 2), прогрівання рідкої фази (стадія 3), горіння краплі (стадія 4).

Аналіз цифрових зображень частинок октадекану в процесі плавлення дав змогу зробити наступні висновки. У випадку відсутності електричного поля тверда фаза практично вертикально осідає в розплаві на дно краплі, поступово переходячи в рідкий стан. При плавленні в електричному полі рідка фаза

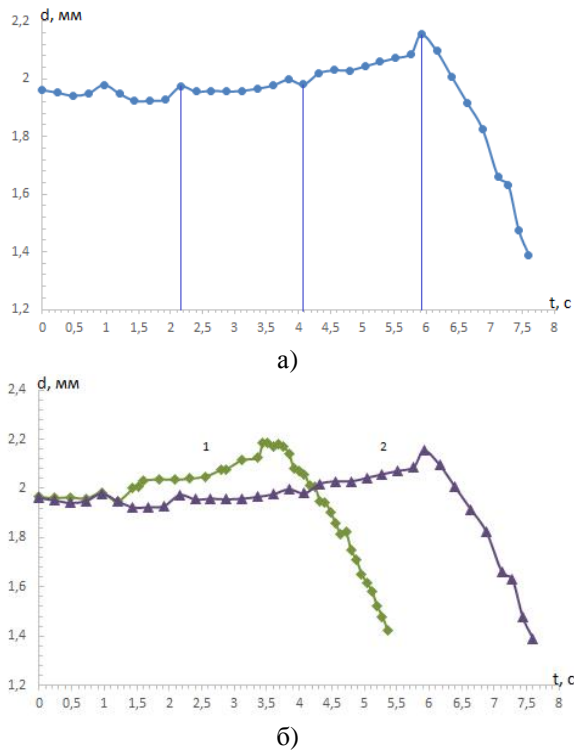


Рис. 1. Залежність плинучого діаметра краплі октадекана ($d_b = 1,96$ мм) від часу; а) в електричному полі, $E = 82$ кВ/м; б): 1 - у відсутності поля, $E = 0$, 2- в полі, $E = 82$ кВ/м.

виникає повільніше, а залишкова тверда фаза навіть обертається в розплаві при осіданні на дно краплі.

Комп'ютерна обробка цифрових зображень дала змогу визначити об'єм рідкої фази в процесі плавлення і знайти швидкість плавлення. На рис. 2 представлені залежності об'єму розплаву від часу при плавленні частинки октадекану без електричного поля і в електричному полі. Видно, що електричне

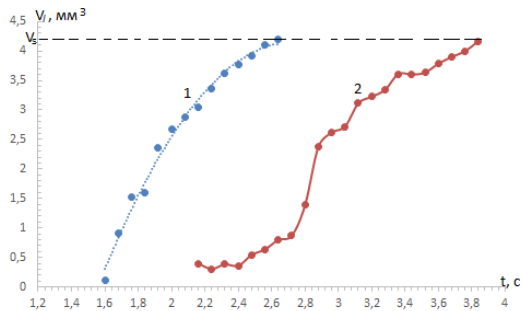


Рис. 2. Залежності об'єму розплаву від часу плавлення частинки октадекану у відсутності електричного поля (1) і в електричному полі(2); $d_b = 1,96$ мм., $T_g = 450$ °С

Таблиця

Вплив електричного поля на характеристики плавлення частинки октадекана

$d, \text{мм}$	$E=0$		$E=82 \text{ кВ/м}$		
	$\tau_f, \text{с}$	$V_f, \text{мм}^3/\text{с}$	$\tau_f, \text{с}$	$V_{f1}, \text{мм}^3/\text{с}$	$V_{f2}, \text{мм}^3/\text{с}$
1,96	1,2	2,59	1,68	1,24	1,65

поле призводить до зміни якості залежності $V_f(t)$. Без електричного поля залежність $V_f(t)$ це монотонно зростаюча функція, яка дозволяє визначити середню швидкість плавлення частинки. В електричному полі плавлення можна розбити на дві стадії з різними швидкостями появи розплаву. На початковому етапі частинка плавиться повільно, потім, при появі певної кількості розплаву, швидкість плавлення швидко зростає. Саме на другому етапі спостерігається турбулізація і обертання твердого залишку в розплаві. Знайдені нами швидкості плавлення частинок однакових початкових діаметрів представлені в таблиці 1.

З таблиці випливає, що час плавлення (τ_f) частинки парафіну в електричному полі приблизно в півтора рази більший, ніж у відсутності поля. Це є результатом того, що швидкість плавлення в електричному полі на початковому етапі приблизно в 2 рази нижча, ніж у відсутності електричного поля.

Збільшення часу плавлення рідкої фази в електричному полі можна пояснити деформацією сферично несиметричних молекул октадекану під дією поля. Для цього процесу необхідні витрати

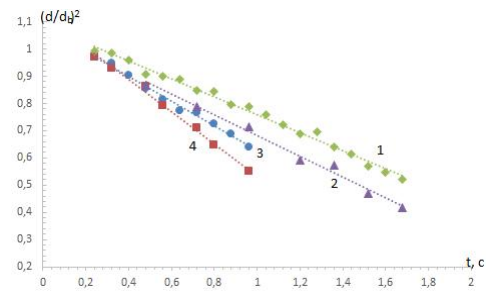


Рис. 3. Вплив електричного поля на кінетику горіння крапель октадекану
1 - $E = 0$, $d_b = 1,96$ мм, 2 - $E = 82$ кВ/м, $d_b = 1,96$ мм, 3 - $E = 0$, $d_b = 1,64$ мм, 4 - $E = 82$ кВ/м, $d_b = 1,64$ мм.

енергії. Отже, зменшується кількість теплоти, необхідної для протікання процесу плавлення.

Проаналізуємо вплив електричного поля на швидкість і час горіння крапель октадекану.

Обробка відеозображень в різні моменти часу дозволила знайти часову залежність діаметра краплі в процесі горіння, а потім побудувати залежність квадрата діаметра краплі віднесеного до квадрату початкового діаметру від часу (рис. 3).

Видно, що в електричному полі збільшується швидкість горіння. Причому для дрібних крапель вплив електричного поля більше (лінії 3 і 4). Збільшення швидкості горіння в електричному полі пов'язане з наближенням фронту горіння до поверхні краплі, зростанням теплового потоку на краплю і, як наслідок, збільшенням швидкості її випаровування.

Вивчимо вплив електричного поля на форму і геометричні розміри полум'я. На рис. 4 представлені часові залежності максимальної висоти полум'я палаючих крапель октадекану в електричному полі і у відсутності електричного поля.

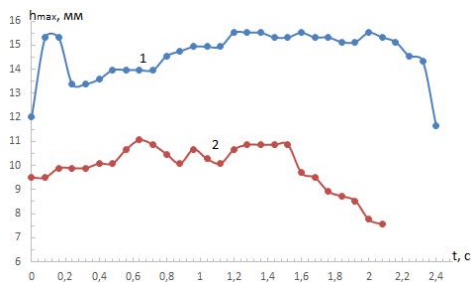


Рис.4. Залежність максимальної висоти полум'я від часу горіння: 1 – у відсутності електричного поля, 2 – в електричному полі $E = 82 \text{ кВ/м}$; $d_p = 1,96 \text{ мм}$.

В електричному полі ми спостерігаємо зменшення максимальної висоти полум'я приблизно в півтора рази.

На рис. 5 представлена в порівнянні еволюція форми і геометричних розмірів полум'я крапель октадекану однакових початкових діаметрів в електричному полі і без поля в одні й ті самі моменти часу. Бачимо, що в електричному полі відбувається деформація полум'я: віхилення в напрямі ліній напруженності електричного поля, зменшення його висоти і збільшення поперечних розмірів.

При згорянні вуглеводневих палив значний вплив на іонізацію полум'я надає термоелектронна емісія. Це явище виникає при високих температурах, коли енергія електронів стає достатньою для того, щоб вони могли покинути поверхню твердих частинок. У результаті термоелектронної емісії частинки набувають позитивного заряду. У вуглеводневих полум'ях до таких частинок слід віднести, насамперед, частинки вуглецю (сажі). Ці частинки прямують до негативного електроду, захоплюючи при цьому за собою і нейтральні частинки. Це явище відоме під назвою «іонного вітру».

Збільшення швидкості горіння крапель октадекану в електричному полі можна пояснити впливом «іонного вітру» на полум'я, внаслідок чого, фронт горіння наближається до поверхні краплі і інтенсифікує тепловий потік в рідину. У результаті відбувається збільшення швидкості випаровування краплі. Фактори, які додатково збільшують температуру полум'я є: перетворення енергії електричного поля в теплову і посилення поляризації реагуючих частинок в електричному полі.

Висновки

Таким чином отримано, що в однорідному стаціонарному електричному полі зменшується швидкість плавлення частинки октадекану і, як

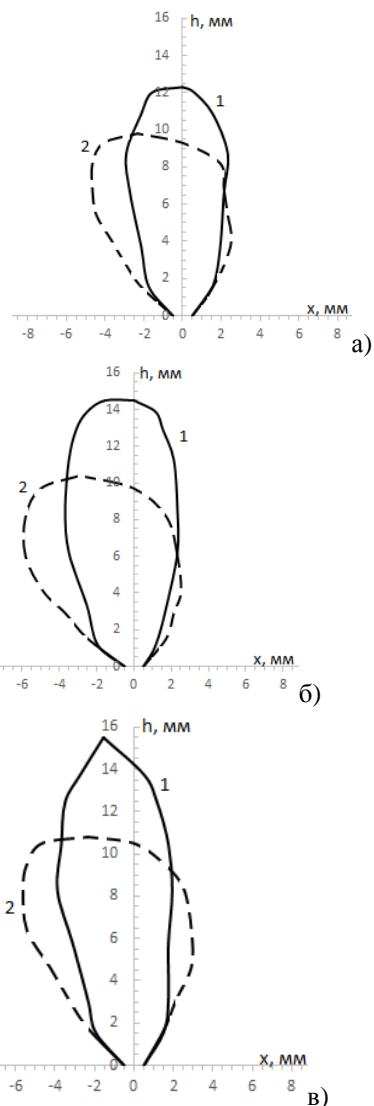


Рис. 5. Вплив електричного поля на геометричні розміри полум'я в процесі горіння крапель октадекану, $d_p = 1,96 \text{ мм}$, 1 – у відсутності електричного поля, 2 – в електричному полі $E = 82 \text{ кВ/м}$; а) $t = 0 \text{ с}$, б) $t = 0,64 \text{ с}$, в) $t = 1,2 \text{ с}$.

наслідок, збільшується час плавлення.

Доведено, що електричне поле приводить до збільшення швидкості горіння крапель октадекану і зміщення полум'я у напрямі поля. При цьому полум'я стає асиметричним, значно змінюються його геометричні розміри: зменшується висота і збільшується ширина. Ці явища пов'язані з дією "іонного вітру" в полум'ї і перетворенням енергії електричного поля в теплову, внаслідок чого фронт горіння наближається до поверхні краплі, збільшуючи швидкість її випару.

[1] С. Кумагаи, Горение: Пер. с японского (Химия, М., 1980).

[2] Л.Н. Хитрин, Физика горения и взрыва (Изд. Московского университета, М. 1967).

- [3] Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе, Математическая теория горения и взрыва (Наука, М., 1980).
- [4] Д.А. Франк – Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике (Наука, М., 1987).
- [5] Т. Кацуми, Х. Кодама, Т. Мацуо, Х. Огава, Н. Цубои, К. Хори, Физика горения и взрыва, 45 (4) 109 (2009).
- [6] С.Г. Орловська, М.С. Шкоропадо, Ф.Ф. Каримова, А.О. Односталко, Фізика і хімія твердого тіла, 16(2), 347 (2015).
- [7] П.К. Третьяков, А.В. Тупикин, Н.В. Денисова, О.В. Ганеев, В.В. Замашников, Ю.С. Козорезов, Физика горения и взрыва, (2), 9 (2012).
- [8] E.P. Pchenko, V.G. Shevchuk, Ukr. J. Phys, 50(2), 144 (2005).

S.G. Orlovska

Influence of Electric Field on the Melting Characteristics Burning Wax

Odessa I.I. Mechnikov National University

Odessa, Ukraine, Dvoryanskya str. 2, 65082, (048) 723-62-27, svetor@rambler.ru

A study of influence of homogeneous electric-field is undertaken on the processes of melting and burning of particles to the octadecane in mid air. It is shown that in the electric field on the initial stage diminishes speed of melting that results in the increase of time of melting. It is set that under act of electric-field there is an increase of speed of burning of drops to the octadecane and displacement of flame in direction of electric-field.

Keywords: heat and mass transfer, kinetics of phase transitions, melting, paraffin, Octadecane, burning rate, electric field.

Волкову Сергію Васильовичу

*академіку НАН України,
директору Інституту Загальної та Неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
головному редактору "Українського хімічного журналу",
члену редакційної колегії журналу «Фізика і хімія твердого тіла», голові
Наукової Ради з проблеми "Неорганічна хімія",
Заслуженому діячу науки і техніки України, лауреату державної премії
України в галузі науки і техніки, лауреату премій ім. Л.А. Чугаєва АН СРСР,
ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР, ім. О.І. Бродського НАН України, кавалеру
орденів князя Ярослава Мудрого Уст. (Україна), Дружби (Росія), Честі (Грузія)*



80

Вельмишановний Сергію Васильовичу!

*Прийміть щирі, сповнені людської шани і поваги привітання з нагоди
Вашого Ювілею. Бажаємо Вам нових здобутків, незгасної енергії та невтомності в
повсякденній відповідальній діяльності на благо українського народу. Хай і надалі
плідно слугують нашій державі Ваша творча енергія і життєлюбність,
організаторський талант, відданість справі і високий професіоналізм.
Міцного Вам здоров'я, щастя, добра, миру і благополуччя!*

Редакційна колегія.

Волков Сергій Васильович

Народився 16 листопада 1935 року. Після закінчення в 1959 році інженерного фізико-хімічного факультету Московського хіміко-технологічного інституту ім. Д. І. Менделєєва С. Волкова було запрошено до Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР. З цією установою пов'язана вся його професійна і наукова діяльність, тут він зростав від інженера до директора інституту.

С.В. Волков — автор унікальних методів високотемпературної спектроскопії розплавів та парів неорганічних сполук, фундатор міжнародної наукової школи високотемпературної координаційної хімії. Вчений сформулював визначальне поняття дискретної координаційної сполуки у розплавленому середовищі, визначив основні ознаки, що зумовлюють її індивідуальність. Він виявив нові види сполук в іонних розплавах: гетероядерні, рідкокристалічні, оксигеновані комплекси металів, що суттєво розширило можливості керування реакційною здатністю розплавів. За безпосередньої участі Сергія Васильовича відкрито металокомплексний катализ у розплавах за високих температур, отримано нові легкі термостабільні сполуки багатьох металів, що дало змогу розвинути газофазні методи формування захисних і функціональних покриттів на конструкційних матеріалах.

Під керівництвом С. В. Волкова вперше в Україні розпочато систематичні дослідження лазерохімічних реакцій і застосовано метод динамічної голографії для вивчення розплавів. Саме йому вдалося розвинути квантову хімію координаційних сполук у конденсованому стані, розробити теорію квантових переходів, переносу електрона та вібронних ефектів у комплексах різного складу і симетрії. Багато фундаментальних наукових результатів Сергія Васильовича знайшли застосування у розв'язанні практичних проблем кольорової металургії, електронної промисловості, приладобудування, у створенні систем запису інформації тощо.

Сьогодні коло наукових інтересів С. В. Волкова — це розвиток нових підходів у галузях фізико-неорганічної хімії, гетерогенногетерофазної координаційної хімії, green-хімії та хімії метастабільного стану речовин.

Сергій Васильович є автором понад 1000 наукових праць, зокрема 15 монографій та 80 винаходів. Результати досліджень ученого ввійшли до світової енциклопедичної та довідкової літератури, широко цитуються у вітчизняній та зарубіжній науковій періодиці. С.В. Волков представляв нашу країну на 89 міжнародних та всесоюзних форумах хіміків. Вихованці наукової школи, заснованої вченим, серед яких 40 докторів та кандидатів наук, плідно працюють у наукових, навчальних і промислових центрах України та світу.

С.В. Волков входить до складу Української секції IUPAC, Міжнародного електрохімічного товариства, Міжнародного комітету з розплавів Королівського хімічного товариства Великої Британії, Консультативної ради СНД з проблем надчистих хімічних речовин, є членом редакції журналу «Plasmas & Ions», був співкерівником інституту (ASI) і робочих зустрічей (ARW) НАТО, бере участь у роботі оргкомітетів багатьох міжнародних конференцій та симпозіумів. Він читає лекції у master-школах і вищих навчальних закладах за кордоном, керує виконанням науково-дослідних проектів за міжнародними програмами.

Активну творчу діяльність учений поєднує із науково-організаційною. Він є директором Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, головним редактором «Українського хімічного журналу», головою Наукової ради НАН України з проблем неорганічної хімії, членом Експертної ради з хімії Комітету з Державних премій України у галузі науки і техніки, членом наукових рад цільових комплексних програм наукових досліджень НАН України.

С.В. Волков — Заслужений діяч науки і техніки України, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, лауреат іменних премій ім. Л.О. Чугаєва АН СРСР, ім. Л.В. Писаржевського та ім. О.І. Бродського НАН України, кавалер ордена князя Ярослава Мудрого V ступеня.

З роси і з води Вам, дорогий Сергію Васильовичу!

Друзі, колеги.

Сіренкові Геннадію Олександровичу

*Заслуженому діячеві науки і техніки України, академіку
Академії технологічних наук України, професору, доктору технічних наук,
професору кафедри неорганічної та фізичної хімії ДВНЗ
«Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»*



75

Вельмишановний Пане Професоре!

Щиро вітаємо Вас, відомого вченого, науковця, талановитого педагога, активного політичного та громадського діяча, фахівця у різних галузях знань, інженера-технолога, прекрасну, добру і чуйну людину зі 75-літтям від дня народження та 45-літтям науково-педагогічної діяльності!
Зичимо нових творчих здобутків на благо України та добробуту і слави української нації та нашого університету!

Редакційна колегія.

Сіренко Геннадій Олександрович

Народився 29 грудня 1940 року в місті Сніжне Донецької області в родині шахтарки Ольги Опанасівни Ярошенко (Ерошенко) (28 років підземного стажу) та гірничого інженера Олександера Степановича Сіренка (50 років підземного стажу). Сіренко Г.О. закінчив у 1958 році середню школу № 3 м. Сніжного, у якій отримав середню освіту від високоінтелектуальних, високофахових вчителів: Б. Зубкова (директор школи, географія), І. Легейди (завуч школи, історія), Бурячка (фізика) та його дружини (математика), полтавчанки Наталії Миколаївни (українська мова і література) тощо, які сформували з нього національно свідомого українця. У 1960 році закінчив Макіївське педагогічне училище фізичного виховання з відзнакою, отримавши кваліфікацію вчителя середньої школи зі спеціальності «фізична культура». З 1960 до 1963 року проходив військову службу в Азербайджані (Баку) та в Грузії (Гудаута) у ракетних військах ПВО. У 1963-1967 р.р. навчався у Новочеркаському політехнічному інституті, набувши кваліфікацію інженера-технолога зі спеціальності «Хімічна технологія пластичних мас». В інституті слухав лекції видатних науковців і педагогів: професорів Ільїна (неорганічна хімія), Петрашеня (аналітична хімія), Семченка (фізична хімія), подружжя Салько (вища математика), Мамаєва (технологія високомолекулярних сполук, технологія пластмас) тощо.

З 1967 до 1971 року працював у спеціальній лабораторії антифрикційних матеріалів Новочеркаського політехнічного інституту на посаді старшого інженера. У 1970 році захистив кандидатську дисертацію за спеціальністю «Тертя та зношування в машинах» за темою, що відноситься до рідких та пластичних мастил спеціального призначення, під керівництвом професора Кутькова О.А. З травня 1971 року до середини 1994 року (з перервою з 1980 до 1982 року в Сумській філії Харківського політехнічного інституту для роботи над докторською дисертацією) працював у Хмельницькому технологічному інституті старшим викладачем, доцентом на кафедрі хімічної технології, а з 1983 року – завідувачем кафедри технології металів, де викладав фізичну і колоїдну хімію, термодинаміку та теплопередачу, теплотехніку, математичні методи в хімії, основи наукових досліджень, процеси та апарати хімічної технології та інші спеціальні курси. У цьому інституті у 1971 р. організував наукову та технологічну проблемну лабораторію «Самозмащувальні антифрикційні матеріали», а згодом «Проблем матеріалознавства», яку очолював і здійснював наукове керівництво з 1971 до 1994 року.

У 1997 році в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Сіренко Г.О. успішно захистив докторську дисертацію на тему «Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон» за спеціальністю «Порошкова металургія та композиційні матеріали». Доцент (1977 р.), професор (1998 р.). З 1994 р. до 1998 р. на політичній роботі. З 1998 року до 2004 року працював професором у Луцькому державному технічному університеті, а з 2001 року професором кафедри біоорганічної хімії, з 2003 року до 1.01.2016 – завідувачем кафедри теоретичної і прикладної хімії (зараз – неорганічної та фізичної хімії) Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. На початку 2008 року Сіренко Г.О. був обраний член-кореспондентом, а у кінці 2009 року – академік Академії технологічних наук України, у 2015 році Указом Президента України йому присвоєно почесне звання «Заслужений діяч науки і техніки України». За останні 25 років повністю визначилась направленість його педагогічної діяльності: фізична і колоїдна хімія, хімія високомолекулярних сполук, математичні методи в хімії і хімічній технології, математичні методи в біології, біотехнології, екології та лісознавстві, тепломасообмін в хімічній технології, термодинаміка, металознавство, хімія неорганічних волокон тощо. Відповідно за цими дисциплінами опублікував 87 навчально-методичних праць та «Англо-російсько-український словник з хімії, фізики і механіки антифрикційних полімерів», «Глумачний словник наукових термінів з буквою «г» (8000 слів)», довідник «Основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури» тощо.

Сіренко Г.О. є автором 612 публікацій, з них 438 наукових праць, з яких 4 монографії, 1 довідник, 2 словника, 42 патенти і авторських свідоцтв на винаходи та 266 наукових публікацій:

а) у 20 журналах: Вопросы оборонной техники; Механика полимеров; Химия и технология топлив и масел; Пластические массы; Трение и износ; Химическое и нефтяное машиностроение; Техника кино и телевидения; Вопросы химии и химической технологии; Проблемы трения и изнашивания; Композиционные материалы; Проблемы трибологии; Композиційні полімерні матеріали; Фізика і хімія твердого тіла; Хімічна промисловість України; Полімерний журнал; Порошкова металургія; Східно-Європейський журнал передових технологій; Математичні методи в хімії і біології; Визвольний шлях; Дім сім'я (Українська родина).

б) у 26 Вісниках та Збірниках: Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія» (м. Івано-Франківськ); Вопросы теории трения, износа и смазки (г. Новочеркасск); Теория трения и смазки (г. Новочеркасск); Полимеры в машиностроении (г. Харьков); Машиностроение и металлообработка (г. Киев); Пластмассы и твердые смазки в тяжело нагруженных узлах трения машин (г. Челябинск); Применение синтетических материалов (г. Кишинев); Производство и переработка пластмасс и синтетических смол (г. Москва); Повышение эффективности холодильных машин (г. Ленинград); Антифрикционные материалы специального назначения (г. Новочеркасск); Прочность, жесткость и технологичность изделий из композиционных материалов (г. Ереван); Управление триботехническими и прочностными свойствами механических систем (г. Киев); Якість і конкурентна здатність товарів широкого вжитку (м. Хмельницький); Еколого-економічна освіта в Подільському регіоні (м. Хмельницький); Проблеми сучасного машинобудування (м. Хмельницький); Бюллетень Всеукраїнського та професійного товариства імені

Миколи Міхновського (м. Київ); Вісник Технологічного університету Поділля. І. Технічні науки (м.Хмельницький); Проблеми фізики і механіки процесів формування, спікання порошків та композиційних матеріалів, мікромеханіки та феноменології руйнування (м.Луцьк); Моделювання та оптимізація композитів. Раціональний експеримент у матеріалознавстві (м. Одеса); Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах (м.Хмельницький); Трибофактика (м. Тернопіль); Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Біологія» (м. Івано-Франківськ); Вісник Хмельницького національного університету. Серія «Технічні науки» (м. Хмельницький); Хімія, фізика і технологія поверхні (м. Київ); Композиційні матеріали (м. Київ); Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов (г. Пенза).

А також 123 тези доповідей на наукових конференціях, 90 навчально-методичних праць; 18 статей звизовної проблематики, 20 нормативних матеріалів, 61 вибраних політичних статей в журналах та газетах «Шлях перемоги», «Україна молода», «Українське слово», «Нація і держава» (Київ) та «Українська думка» (Лондон)

Сфера наукових інтересів Сіренко Г.О.: створення та технологія антифрикційних композитних полімерних та рідких і пластичних мастильних матеріалів; фізика і хімія поверхні твердих тіл; антифрикційні покриття; тертя, зношування і мащення поверхні твердих тіл; порошкова металургія і композиційні матеріали; нано- та мікросороткість поверхні та контактні явища; взаємодія рідин з твердими тілами та хімічний опір матеріалів; математичні методи в плануванні експерименту та пошуці оптимальних рішень тощо.

Сіренко Г.О. – учасник багатьох наукових міжнародних та всеукраїнських конгресів та конференцій і політичних форумів у Празі, Мюнхені, Дебрецені, Києві, Львові, Одесі, Гомелі, Мінську, Гродно, Санкт-Петербурзі, Москві, Ташкенті, Новочеркаську, Сумах, Донецьку, Чернігові, Казані, Хмельницькому, Івано-Франківську, Миколаєві, Дніпропетровську, Полтаві, Северодонецьк, Черкаси, Ніжин, Очаков, Новосибірськ тощо.

Сіренко Г.О. є автором новітньої хіміко-механо-активаційної технології отримання антифрикційних полімерних матеріалів. Під його науковим керівництвом і безпосередньої участі розроблено теоретичні основи та створені нові самозмащуючі, антифрикційні композитні матеріали «флубон», «графелон», «хтіболон» і низка рідких і пластичних мастил «ХТПО», виробництво яких організовано на чотирьох заводах м. Гродно, Пермі та Володимира. Розроблені нові матеріали знайшли використання більше, ніж на 29 підприємствах України, Білорусії, Росії. Розроблені матеріали демонструвалися на міжнародних і всеукраїнських виставках, ВДНГ ССРСР і УССРСР. Сіренко Г.О. нагороджений медалями «Винахідник ССРСР», «ВДНГ ССРСР», «ВДНГ УССРСР», «90-років Степанові Бандері». Сіренко Г.О. підготував 12 кандидатів наук. Сіренко Г.О. є членом редакційних колегій журналів «Визвольний шлях», «Фізика і хімія твердого тіла» та «Дім і сім'я» (тепер «Українська родина»), головним редактором «Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» та журналу «Математичні методи в хімії і біології», був вченим секретарем спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06 по захисту докторських (кандидатських) дисертацій за спеціальностями «Фізика і хімія поверхні» (фізико-математичні науки) та «Фізика колоїдних систем» (фізико-математичні науки) та членом спеціалізованої вченої ради К 20.051.03 по захисту кандидатських дисертацій за спеціальностями «Хімія твердого тіла» (хімічні науки) та «Фізика і хімія поверхні» (хімічні науки). У 2008 р. був обраний академіком (дійсним членом) Академії технологічних наук України.

Сіренко Г.О. має досвід роботи у владних структурах: був депутатом Хмельницької міської ради 2-х скликань (1990-1994, 1994-1998 р.р.) та Хмельницької обласної ради (1994-1998 р.р.), є членом Конгресу українських націоналістів з 01.12.1992 р., Інституту освітньої політики (м. Мюнхен), Педагогічного товариства ім. Григорія Ващенка, Наукового та професійного Академічного товариства ім. Миколи Міхновського, Наукового товариства ім. Шевченка. **Політичною роботою Сіренко Г.О. займається з 1987 р.** У 1994-1999 р.р. був Головою Секретаріату Конгресу українських націоналістів (Голова Конгресу українських націоналістів, голова ОУН(б) славної пам'яті Пані Слава Стецько), зараз – член Головного проводу, Голова Наукової Ради, член Івано-Франківського обласного проводу Конгресу українських націоналістів. У 1989-1996 р.р. був членом Народного руху України, Подільського Фронту, Національного Фронту, учасник багаточисельних політичних мітингів, демонстрацій, голодувань-протестів тощо у 1988-2011 р.р. Брав участь у знесенні бовванів катів українського народу Сталіна (1962) в м. Гудаута, Абхазія та Леніна (1991) в м. Хмельницькому. Як депутат Хмельницької міської ради ініціював та безпосередньо брав участь у розкопках розстріляних жертв сталінських репресій. Досліджує конституційний процес, етнодержавотворення, ідеологію української держави, ідеологію українського націоналізму, лібералізму, консерватизму, демократизму тощо. Завідувач кафедри Націології та політології Української Духовної Академії Рідновірів (УДАР).

Сіренко Г.О. є кореспондентом газет: «Нація і держава» (Київ) та УЦС (Лондон). Публікував статті в газетах «Україна молода», «Нація і держава», «Українське слово», «Шлях перемоги», «Українська думка», журналі «Визвольний шлях», Бюлетені Української Центральної Інформаційної Служби тощо.

Сіренко Г.О. брав участь у створенні Проекту Конституції України – 1996 від Конгресу українських націоналістів; розробив Проект нової Конституції України – 2012 на основі українського звичаєвого права та широкого самоврядування. Був членом наглядової ради суспільного радіо та телебачення у Верховній Раді України від Конгресу українських націоналістів.

Одружений, має 2 дітей (сина і доньку, обидва кандидати біологічних наук) та 4 онуків. Дружина – Сіренко (Дубінець) Ганна Мусіївна, математик, однокашниця Сіренко Г.О., теж випускниця (1958 р.) СШ №3 Сніжнянського району Донецької обл., закінчила Азовське педагогічне училище за спеціальністю «математика»

та Ростовський державний педагогічний інститут за спеціальністю «математика», працювала у середніх школах міст Новочеркаська та Хмельницького, володіє письмом Брайля та методикою викладання для сліпих дітей.

Певна інформація про Сіренка Г.О. опублікована у таких виданнях: «Хто є хто в українській політиці» - Київ: ТОВ «К.І.С.», 1998. – С.366; «Хто є хто в Україні» - Київ: ТОВ «К.І.С.», 1999. – С.259; «Хто є хто в Україні» - Київ: ТОВ «К.І.С.», 2000. – С.445; «Наукова еліта Івано-Франківщини: доктори наук, професори Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ: Зоря, 2007. – с. 99-100; «Фізика і хімія твердого тіла» Т.12, №1, 2011. – с.с. 257-259; «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника». Серія «Хімія». Вип. XI, 2011. – С. 166-167.

Захоплення Сіренка Г.О.: українська філософія Григорія Сковороди та Ореста Хмельовського; історія України; українська поезія Тараса Шевченка, Лесі Українки, Івана Франка, Василя Стуса, Валентина Бендюга, Ліни Костенко, Василя Симоненка; російською поезією Сергія Есеніна; світоглядною системою української рідної віри, що викладена у «Велесовій книзі» та наукових працях Володимира Шаяна, Галини Лозко, Сергія Плачинди, Михайла Відейка, Валерія Войтовича, Івана Зайця, Любові Саннікової, Юрія Шилова, Володимира Осипчука-Сковороди тощо; живописом Катерини Білокур, Віктора Крижанівського, Івана Марчука, Опанаса Заливахи.

Життєве кредо: «Україна понад усе: здобудеш українську національну державу, або згинеш у боротьбі за неї!»; «Добро перемагає зло!»; «Свобода людини, свобода вибору, свобода творчості!».

*Друзі та вірні учні
З роси і води Вам Друже та Вчителю*

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, 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

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 (українською та англійською мовами): 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, 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 2016 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

АБОНЕМЕНТ На _____ журнал 22938
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

(найменування видання) Кількість комплектів

На 200 рік по місяцях											
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)

(найменування видання) Кількість комплектів

Вартість	передплати		Кількість комплектів
	_____грн._____коп.	_____грн._____коп.	

На 200 рік по місяцях											
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, № 4
Volume 16, № 4

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.

Підписано до друку 25.12.2015 р. 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