

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

№ 1
2016
Том 17
Vol. 17

Журнал «Фізика і хімія твердого тіла» визнаний фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук (Постанова президії ВАК України № 2-05/9 від 14.11.2001, № 1-05/4 від 26.05.2010 та наказ МОН України від 21.12.2015 р, № 1328)

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», 2016
Фізико-хімічний інститут, 2016

Адреса редакції:
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76018, Україна

Тел.: +380 (342) 59-60-82
Факс.: +380 (3422) 3-15-74

E-mail: fcss@pu.if.ua

journal.pcsc@gmail.com

http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcsc

Editorial address:
'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76018, Ukraine

Tel.: +380 (342) 59-60-82
Fax.: +380 (3422) 3-15-74

E-mail: fcss@pu.if.ua

journal.pcsc@gmail.com

http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcsc

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.Phys.Math.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

Кінетичні ефекти, обумовлені флуктуаціями товщини квантового напівпровідникового дроту	7
<i>М.А. Рувінський, Б.М. Рувінський, О.Б. Костюк</i>	
Вплив електрон-діркової обмінної взаємодії колоїдних квантових точок CdS на величину резонансного зсуву Стокса	11
<i>В.І. Бойчук, Р.Я. Лешко, О.А. Сокольник</i>	
Вплив статичного та динамічного просторових зарядів на спектральні параметри та активну динамічну провідність резонансно-тунельних структур з постійним електричним полем	21
<i>І.В. Бойко, А.М. Грищук</i>	
Дисипативні структури та фрактальний підхід до формування некристалічного стану	31
<i>М.І. Мар'ян, Н.В. Юркович</i>	
Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідників RNiSb (R = Gd, Lu)	37
<i>Л.П. Ромака, В.В.Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, Д. Качаровський, А.М. Горинь</i>	
Магніто- і тензоопір компенсованих кристалів р-Ge в області слабких, проміжних і класично сильних магнітних полів	43
<i>Г.П. Гайдар</i>	
Р-V центри в приповерхневих шарах алмазу C(111)	48
<i>О.Ю. Ананьїна, О.В. Северина</i>	
Центри люмінесценції в тонких плівках β-Ga₂O₃ та (Y_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃	53
<i>О.М. Бордун, І.І. Медвідь, І.Й. Кухарський, Б.О. Бордун</i>	
Фотолюмінесцентні властивості НК CdTe в колоїдних розчинах та полімерних плівках	60
<i>С.І. Будзуляк, Л.А. Демчина, В.М. Єрмаков, О.А. Капуш, Д.В. Корбутяк, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, Л.І. Трищук, С.Д. Борука</i>	
Габітус, симетрія і орієнтація поверхневих структур парофазних конденсатів SnTe:Bi на ситалі	65
<i>Я.П. Салій, Н.І. Бушков, І.С. Біліна, В.І. Маковишин</i>	
Вплив рН реакційного середовища на структуру і властивості нанодисперсних феритів шпінельного типу	70
<i>Б.К. Остафійчук, Л.С. Кайкан, Ю.С. Кайкан, А.Б. Груб'як, М.О. Николук</i>	

Хімічні науки

Взаємодія водної суспензії декарбонізованого доломіту з розчином сульфатної кислоти та діоксидом карбону	76
<i>О.М. Дуда, І.Ю. Костів</i>	
Електричні параметри варисторної кераміки на основі SnO₂ з добавками CaO і BaO	81
<i>О.В. Гапонов, О.В. Воробйов, А.М. Васильєв</i>	
Особливості хемосорбції диметилкарбонату поверхнею кремнезему	88
<i>І.С. Процак, Є.М. Пахлов, В.А. Тьортих</i>	
Вплив рН синтезу на оптичні властивості колоїдних розчинів наночастинок CdS/L-цистеїн	93
<i>О.В. Крупко, Ю.Б. Халавка, Л.П. Щербак</i>	

Технічні науки

Гідротермальний синтез нанодисперсного діоксиду титану (огляд)	98
<i>М.Г. Мізілевська, В.О. Коцюбинський, О.Х. Тадеуш, В.М. Сачко, О.Ю. Оренчук</i>	
Сенсорні елементи і пристрої оперативної діагностики рівня глюкози в крові (огляд)	108
<i>І.Т. Козут, М.В. Котик</i>	
Структура і властивості матеріалів на основі систем Ag-Pb-Sb-Te з високою термоелектричною добротністю (огляд)	114
<i>І.В. Горічок, Л.І. Никируй, М.О. Галуцак, М.А. Лоп'янок, Т.О. Семко, О.Л. Соколов</i>	
Одержання однорідних кристалів ртутно-індієвого телуриду	129
<i>О.В. Галочкін, С.Г. Дремлюженко, З.І. Захарук, В.М. Склярчук, В.З. Цалий, А.А. Ащеулов</i>	
Явище удосконалення турбостратної структури вуглецевих волокон під час динамічного контакту поверхонь твердих тіл	134
<i>Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис</i>	

Персоналії

Завідувачу кафедри Фізики і хімії твердого тіла, директору Фізико-хімічного інституту ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», кандидату фізико-математичних наук, професору	144
Прокопіву Володимирі Васильовичу – 60 років від дня народження	

Інформація

Інформація для авторів	146
-------------------------------	------------

Physics and Chemistry of Solid State 2016. – V. 17. – N 1

Content

Physical-Mathematical Sciences

The Kinetic Effects, Caused by Thickness Fluctuations of Quantum Semiconductor Wir	7
<i>M.A. Ruvinskii, B.M. Ruvinskii, O.B. Kostyuk</i>	
The Influence of Electron-Hole Exchange Interaction of Colloidal CdS Quantum Dots on the Value of the Resonant Stokes Shift	11
<i>V.I. Boichuk, R.Ya. Leshko, O.A. Sokolnyk</i>	
The Influence of Dimensional Static and Dynamic Charge on the Spectral Parameters and Active Dynamic Conductivity of Resonance Tunnelling Structures with Constant Electric Field	21
<i>I.V. Boyko, A.M. Gryschyk</i>	
Dissipative Structures and Fractal Approach to the Formation of Non-Crystalline States	31
<i>M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovich</i>	
Investigation of structural, energy state and kinetic characteristics of RNiSb semiconductor (R = Gd, Lu)	37
<i>L.P. Romaka, V.V. Romaka, Yu.V. Stadnyk¹, V.Ya. Krayovskyy, D. Kaczorowski, A.M. Horyn</i>	
Magneto- and Tensoreistance of the p-Ge Compensated Crystals in the Range of Weak, Intermediate and Classically Strong Magnetic Fields	43
<i>G.P. Gaidar</i>	
P-V Centers Behavior in Diamond C(111) Subsurface Layers	48
<i>O. Ananina, E. Severina</i>	
The Luminescent Centra in thin Films of b-Ga₂O₃ and (Y_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃	53
<i>O.M. Bordun, I.I. Medvid, I.Yo. Kukharsky, B.O. Bordun</i>	
Photoluminescent Properties of CdTe Nanocrystals in Colloidal Solutions and Polymer Films	60
<i>S.I. Budzulyak, L.A. Demchyna, V.M. Yermakov, O.A. Kapush, D.V. Korbutyak, V.M. Tomashyk,</i>	

<i>Z.F. Tomashyk, L.I. Trishchuk, S.D. Boruk</i>	
Habit, Symmetry and Orientation of Surface Structures Vapor-Phase Condensation SnTe: Bi on Ceramics	65
<i>Ya.P. Saliy, N.I. Bushkov, I.S. Bylina, V.I. Makovyshyn</i>	
Effect of pH of the Reaction Medium on the Structure and Properties of Spinel-Type Ferrite Nanopowder	70
<i>B.K. Ostafiychuk, L.S. Kaykan, Y.S. Kaykan, A.B. Hrubyak, M.O. Nykoliuk</i>	
Chemical Sciences	
The Interaction of Water Suspension Incarbonic Dolomite with Sulfuric Acid and Carbon Dioxide	76
<i>O.M. Duda, I.F. I.J. Kostiv</i>	
Electrical Parameters of SnO₂ Based Varistor Ceramics with CaO and BaO Additions	81
<i>A.V. Gaponov, O.V. Vorobiov, A.M. Vasyliiev</i>	
Peculiarities of Chemisorption of Dimethyl Carbonate on Silica Surface	88
<i>I.S. Protsak, E.M. Pakhlov, V.A. Tertykh</i>	
Effect of pH of Synthesis on CdS/L-cys Colloidal Solutions Optical Properties	93
<i>O.V. Krupko, Yu.B. Khalavka, L.P. Shcherbak</i>	
Technical Sciences	
Hydrothermal Synthesis of Nanodispersed Titanium Dioxide (Review)	98
<i>M.G. Mizilevska, V.O. Kotsyubynsky, O.H. Tadeush, V.M. Sachko, O.Yu. Orenchyuk</i>	
Sensory Elements and Devices Operational Diagnostic Blood Glucose (Review)	108
<i>I.T. Kogut, M.V. Kotyk</i>	
Structure and Properties of Materials on the Basis of Ag-Pb-Sb-Te with High Thermoelectric Figure of Merit (Review)	114
<i>I.V. Horichok, L.I. Nykyruy, M.O. Galushchak, M.A. Lopyanko, T.O. Semko, O.L. Sokolov</i>	
Growing of Mercury-Indium Telluride Perfect Single Crystals	129
<i>O.V. Galochkin, S.G. Dremluzhenko, Y.D. Zakharuk, V.M. Sklyarchuk, V.Z. Tsaliy, A.A. Asheulov</i>	
The Phenomenon of Improving of Turbostrate Structure of Carbon Fibers during Dynamic Contact of Surfaces of Solid States	134
<i>H.O. Sirenko, L.M. Soltys</i>	
Personnel	
Prokopiv Volodymyr Vasylyovych – 60	144
Information	
Information for Authors	146

М.А. Рувінський, Б.М. Рувінський, О.Б. Костюк
**Кінетичні ефекти, обумовлені флуктуаціями товщини
квантового напівпровідникового дроту**

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

Теоретично визначено електропровідність, термоерс і теплопровідність квантового напівпровідникового дроту внаслідок гауссівських флуктуацій товщини дроту. Результати наведено для випадків невиродженої і виродженої статистики носіїв заряду. Розглянутий механізм релаксації носіїв заряду є суттєвим для достатньо тонкого і чистого дроту з напівпровідників типу A_3B_5 і A_4B_6 при низьких температурах. Визначено квантово-розмірні ефекти, характерні для квазіодновимірних систем.

Ключові слова: квантовий напівпровідниковий дріт, гауссові флуктуації товщини, електропровідність, термоерс, теплопровідність..

Стаття постуила до редакції 10.09.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

В тонких напівпровідникових дротах квантування електронного енергетичного спектра призводить до квантово-розмірних ефектів, які виявляються в кінетичних характеристиках квазіодновимірних систем, залежних також від механізму розсіяння носіїв струму. В сучасних технологіях наноелектроніки не можна, взагалі кажучи, нехтувати впливом випадкового поля, пов'язаного з флуктуаціями товщини квантового напівпровідникового дроту [1-3]. Метою даної роботи є узагальнення і уточнення попередніх робіт [4,5] з поширенням впливу таких флуктуацій на основні кінетичні характеристики квантового напівпровідникового дроту.

I. Теоретична модель

В [4] розглянуто модель квантового напівпровідникового дроту з поперечними розмірами, обмеженими за товщиною d (в напрямку координатної осі z) одновимірною потенціальною ямою $V(z)$ з нескінченно високими стінками і за шириною (в напрямку y) параболічним потенціалом βy^2 ($\beta > 0$). Постійне магнітне поле \mathbf{H} напрямлене вздовж дроту (осі x); складові векторного потенціалу магнітного поля: $A_x = A_y = 0$, $A_z = Hy$.

В одноелектронному наближенні [6] гамільтоніан системи має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \Delta_{\perp} + \frac{1}{2m_z} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} + \frac{e}{c} A_z \right)^2 + V(z) + by^2 + U(\mathbf{r}_{\perp}), \quad (1)$$

де $\Delta_{\perp} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$, $m_{\perp} = m_x = m_y = m$ і m_z – ефективні маси електрона провідності вздовж відповідних напрямків, e – абсолютна величина заряду електрона,

$$V(z) = \begin{cases} 0, & -d/2 \leq z \leq d/2, \\ \infty, & z < -d/2, z > d/2, \end{cases} \quad (2)$$

$$U(\mathbf{r}_{\perp}) = a[x_1(\mathbf{r}_{\perp}) - x_2(\mathbf{r}_{\perp})] \quad (3)$$

– потенціальна енергія електрона у випадковому полі, обумовленому флуктуаціями товщини дроту, $a = \partial E_c / \partial d$, E_c – дно зони провідності, $x_{1,2}(\mathbf{r}_{\perp})$ – випадкові функції, які визначають амплітуди коливань на різних поверхнях дроту, перпендикулярних осі z . Взаємодія (3) носія струму з випадковим полем вважаємо збуренням, яке викликає квантові переходи у трансляційному русі вздовж дроту (в напрямку осі x). Обмежмось внеском нижнього квантово-розмірного рівня енергії поперечного руху електрона. У наближенні врахування станів електрона з певною парністю по осі z хвильова функція незбуреної задачі є

$$y_{k_x}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{p^{1/2} L d y_0}} \exp\left(ik_x x - \frac{y^2}{2y_0^2}\right) \cos\left(\frac{p}{d} z\right), \quad (4)$$

де L – довжина дроту ($L \gg d$),

$$y_0 = \mathbf{h}^{1/2} \left[2m \left(b + \frac{e^2 H^2}{2m_z c^2} \right) \right]^{-1/4}. \quad (5)$$

Енергія електрона у стані (4):

$$E(k_x) = \frac{\mathbf{h}^2 k_x^2}{2m} + \frac{p^2 \mathbf{h}^2}{2m_z d^2} + \mathbf{h} \left[\frac{1}{2m} \left(b + \frac{e^2 H^2}{2m_z c^2} \right) \right]^{1/2}. \quad (6)$$

II. Час релаксації

Обернений час релаксації електрона вздовж довжини дроту при розсіянні флуктуаційним полем (3) має вигляд

$$\frac{1}{t_n(k_x)} = \frac{2p}{\mathbf{h}} \sum_{k'_x} \left\langle \left\langle |k'_x| |U| |k_x| \right\rangle \right\rangle \left(1 - \frac{k'_x}{k_x} \right) \mathcal{H}[E(k_x) - E(k'_x)], \quad (7)$$

де подвійні дужки $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ визначають усереднення за випадковим полем. Флуктуації на різних поверхнях дроту вважаємо незалежними, а на одній поверхні – гауссовими:

$$\begin{aligned} \langle \langle x_i(\mathbf{r}_{11}) x_j(\mathbf{r}_{12}) \rangle \rangle &= d_{ij} \Delta_i^2 \exp \left[-\frac{(\mathbf{r}_{11} - \mathbf{r}_{12})^2}{2\Lambda_i^2} \right], \quad (8) \\ \langle \langle x_i(\mathbf{r}_{\perp}) \rangle \rangle &= 0, \quad i, j = 1, 2. \end{aligned}$$

Після обчислення (7) з урахуванням (3) і (8) знайдемо загальний вираз для часу релаксації [4]

$$\frac{1}{t_n(k_x)} = \frac{a^2 m \sqrt{2p}}{\mathbf{h}^3 |k_x|} \sum_{i=1}^2 \frac{(\Delta_i \Lambda_i)^2}{\sqrt{y_0^2 + \Lambda_i^2}} \exp(-2\Lambda_i^2 k_x^2). \quad (9)$$

III. Статична електропровідність

Для електронної провідності з кінетичного рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації [6] маємо:

$$s_n = \frac{2\mathbf{h}^2 e^2}{m^2} \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial e} \right) k_x^2 t_n(|k_x|) dk_x, \quad (10)$$

де $f_0 = \{ \exp[(e - \mu) / k_B T] + 1 \}^{-1}$ – функція розподілу Фермі-Дірака, $e = \mathbf{h}^2 k_x^2 / 2m$, μ – хімічний потенціал, відрхований від квантово-розмірного рівня руху електрона поперек дроту, $2 \sum_{k_x} f_0(k_x) = N$ – повне число електронів дроту.

В роботі [4] з урахуванням загального виразу для часу релаксації (9) отримано і проаналізовано при довільних значеннях Δ_i, Λ_i , магнітного поля H і температури T дещо громіздкі остаточні вирази для провідності σ_n , знайдені з (10).

Залежності σ_n від поздовжнього магнітного поля H пов'язані із стиском хвильової функції електрона поперек дроту (по осі y) і визначаються множником $[y_0^2(H) + \Lambda_i^2]^{-1/2}$ (див. (5)). При $y_0^2(H) \gg \Lambda_i^2$ і

гранично сильному магнітному полі $e^2 H^2 / 2m_z c^2 \gg b$, це призводить в σ_n до появи множника $H^{-1/2}$.

Для спрощення в (9) розглянемо випадок $H=0$ $\Lambda_1=\Lambda_2=\Lambda$. Тоді для часу релаксації $t_n(\varepsilon)$ електрона з енергією ε маємо:

$$t_n(\varepsilon) = B e^{1/2} \exp(g\varepsilon), \quad (11)$$

де

$$B = \mathbf{h}^2 / [a^2 (pm)^{1/2} (A_1 + A_2)], \quad (12)$$

$$A_i = \frac{(\Delta_i \Lambda)^2}{\sqrt{y_0^2 + \Lambda^2}}, \quad g = \frac{4m\Lambda^2}{\mathbf{h}^2}. \quad (13)$$

Згідно (10) електропровідність σ_n може бути записана в формі [7]

$$s_n = e^2 \mathbf{K}_0, \quad (14)$$

де

$$\mathbf{K}_0 = \frac{2^{3/2}}{p \mathbf{h} m^{1/2}} \int_0^{\infty} t_n(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial e} \right) e^{1/2} d\varepsilon. \quad (15)$$

Для невиродженого випадку напівпровідникового дроту з врахуванням (11) – (13) одержимо:

$$s_n = \frac{2\mathbf{h}^2 e^2 n}{p a^2 m^{3/2}} \frac{(k_B T)^{1/2}}{(1 - g k_B T)^2} (A_1 + A_2)^{-1}, \quad (16)$$

де $n=N/L$ – число електронів на одиниці довжини. Формула (16) є справедливою при $l - \gamma k_B T > 0$ і $\mathbf{h}^2 (1 - g k_B T) p^2 / 2m k_B T l^2 \gg 1$, де l – стала ґратки вздовж осі дроту. Перша умова пов'язана з тим, що час релаксації (9), (11) – (13) експоненціально зростає з енергією електрона, а максвеллівський розподіл експоненціально спадає. Тому для ефективності розсіяння на гауссових флуктуаціях суттєво, щоб «теплова» довжина хвилі де Бройля носія заряду перевищувала величину кореляційного радіуса Λ .

Друга умова пов'язана з вибором нескінченної верхньої межі в інтегралі (10), (15) і звичайно виконується. У випадку низьких температур $\gamma k_B T \ll l$ рухливність електрона вздовж осі дроту $u_n \propto (k_B T)^{1/2}$, що за температурною залежністю нагадує дипольне розсіяння [8] для тривимірних напівпровідникових матеріалів.

Для виродженого випадку і $k_B T \ll \mu$ електропровідність вздовж осі дроту з урахуванням загального виразу для часу релаксації (9) дорівнює

$$s_n \approx \frac{4e^2 \mathbf{h}}{a^2 m \sqrt{2p}} m \times \left[A_1 \exp(-2k_F^2 \Lambda_1^2) + A_2 \exp(-2k_F^2 \Lambda_2^2) \right]^{-1}, \quad (17)$$

де $k_F^2 = (2m / \mathbf{h}^2) \mu$. Температурна залежність σ_n визначається хімічним потенціалом одновимірного електронного газу

$$m \approx m_0 \left[1 + \frac{p^2}{12} \left(\frac{k_B T}{m_0} \right)^2 \right], \quad (18)$$

$$m_0 = \frac{\hbar^2}{8m} (pn)^2. \quad (19)$$

За оцінками для дротів з матеріалів A_3B_5 (наприклад, GaAs [1,4,5]) і A_4B_6 механізм релаксації носіїв заряду на випадкових нерівностях меж є істотним в області низьких температур $k_B T < \hbar^2/4m\lambda^2$ для достатньо чистих зразків і нанометрових товщин.

Ефекти типу локалізації [9], які виникають в квазіодновимірних системах в умовах сильного безладу (або при дуже великій концентрації домішок), які не можна пояснити в межах теорії слабого розсіяння, в нашій роботі не розглядаються. Тому отримані нами температурні залежності провідності істотно відрізняються від наслідків теорії локалізації [9].

IV. Термоерс

За кінетичним рівнянням Больцмана термоерс S_{xx} можна записати [7,10,11] у вигляді

$$S_{xx} = -\frac{1}{eT} \mathbf{K}_0^{-1} \mathbf{K}_1, \quad (20)$$

де \mathbf{K}_0 визначається формулою (15),

$$\mathbf{K}_1 = \frac{2^{3/2}}{\rho \hbar m^{1/2}} \int_0^\infty t_n(e) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial e} \right) (e-m) e^{1/2} de. \quad (21)$$

Після підстановки в (20) формул (15) і (21) з урахуванням (11) отримуємо [5] при $\gamma k_B T < 1$:

$$S_{xx} = -\frac{1}{eT} \left(\frac{F_{2g}}{F_{1g}} - m \right), \quad (22)$$

де

$$F_{2g} = \int_0^\infty e^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial e} \right) e^{ge} de, \quad F_{1g} = \int_0^\infty e \left(-\frac{\partial f_0}{\partial e} \right) e^{ge} de. \quad (23)$$

Для невиродженої статистики носіїв заряду $f_0 = \exp[(e-m)/k_B T]$ з (22) і (23) знаходимо при $1-\gamma k_B T > 0$

$$S_{xx} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{2}{1-gk_B T} - \frac{m}{k_B T} \right), \quad (24)$$

де хімічний потенціал одновимірного електронного газу

$$m = k_B T \ln \left[\hbar v \left(\frac{p}{2mk_B T} \right)^{1/2} \right]. \quad (25)$$

Завдяки доданку $2(1-\gamma k_B T)^{-1}$ є можливість збільшення термоерс для одновимірного квантового дроту.

Для випадку сильно виродженого одновимірного електронного газу при $k_B T \ll \mu$, використовуючи стандартні для цього граничного випадку наближення [6], отримуємо

$$S_{xx} = -\frac{p^2}{3e} k_B \left(\frac{k_B T}{m} \right) (1+gm), \quad (26)$$

де хімічний потенціал $\mu(T)$ визначається формулами (18), (19). Завдяки доданку $\gamma\mu$ в (26) маємо принципову можливість підвищення величини термоерс для розглянутого одновимірного випадку.

V. Теплопровідність

Згідно [7,10,11] коефіцієнт електронної теплопровідності визначається формулою:

$$\dot{\mathbf{u}}_n = \frac{1}{T} \left(\mathbf{K}_2 - \frac{\mathbf{K}_1^2}{\mathbf{K}_0} \right), \quad (27)$$

де

$$\mathbf{K}_2 = \frac{2^{3/2}}{\rho \hbar m^{1/2}} \int_0^\infty t_n(e) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial e} \right) (e-m)^2 e^{1/2} de. \quad (28)$$

Для невиродженої системи носіїв заряду при $1-\gamma k_B T > 0$ маємо:

$$\mathbf{K}_0 = \frac{2\hbar^2 n}{p a^2 m^{3/2}} \frac{(k_B T)^{1/2}}{(1-gk_B T)^2} (A_1 + A_2)^{-1}, \quad (29)$$

$$\mathbf{K}_1 = \left(\frac{F_{2g}}{F_{1g}} - m \right) \mathbf{K}_0, \quad (30)$$

F_{2g} і F_{1g} знаходимо з (23).

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_2 &= \frac{2\hbar^2 n}{p m^{3/2} a^2} \frac{(k_B T)^{1/2}}{(1-gk_B T)^2} \times \\ &\times \left[\frac{6(k_B T)^2}{(1-gk_B T)^2} - \frac{4mk_B T}{(1-gk_B T)} + m^2 \right] (A_1 + A_2)^{-1}. \end{aligned} \quad (31)$$

За формулами (29)–(31) і (27) одержимо остаточний результат для коефіцієнта теплопровідності квантового напівпровідникового дроту, зумовленого флуктуаціями товщини:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{u}}_n &= \frac{1}{T} \left\{ \frac{2\hbar^2 n}{p a^2 m^{3/2}} \frac{(k_B T)^{1/2}}{(1-gk_B T)^2} \times \right. \\ &\times \left. \left[\frac{2(k_B T)^2}{(1-gk_B T)^2} - \frac{2mk_B T}{(1-gk_B T)} + \frac{3}{4} m^2 \right] (A_1 + A_2)^{-1} \right\}, \end{aligned} \quad (32)$$

де μ – хімічний потенціал одновимірного електронного газу (див. (25)).

Використовуючи (16) і (32), знайдемо відношення

$$\frac{\dot{\mathbf{u}}_n}{s_n T} = 2 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[\frac{1}{(1-gk_B T)^2} - \frac{m}{k_B T} \frac{1}{(1-gk_B T)} + \frac{3}{8} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^2 \right], \quad (33)$$

звідки видно, що закон Відемана-Франца має місце лиш при $\gamma k_B T \ll 1$ і $\mu \ll k_B T$.

Для сильно виродженого випадку електронного газу при $k_B T \ll \mu$ і $\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda$ маємо:

$$\mathbf{K}_0 = \frac{2^{3/2} m \hbar}{a^2 m p^{1/2}} (A_1 + A_2)^{-1} e^{gm}, \quad s_n = e^2 \mathbf{K}_0, \quad (34)$$

$$\mathbf{K}_1 = \frac{p^2}{3} \frac{(k_B T)^2}{m} (1+gm) \mathbf{K}_0, \quad (35)$$

$$\mathbf{K}_2 = \frac{2^{3/2} p^{1/2} \hbar m (k_B T)^2}{3 a^2 m} (A_1 + A_2)^{-1} e^{gm}. \quad (36)$$

З (27) і (34) – (36) одержимо

$$\dot{\mathbf{u}}_n = \frac{2^{2/3} p^{1/2} \hbar m}{3T m a^2} (k_B T)^2 (A_1 + A_2)^{-1} e^{gm} \times \left[1 - \frac{p^3}{3} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2 (1 + gm)^2 \right]. \quad (37)$$

Відношення

$$\frac{\dot{\mathbf{u}}_n}{s_n T} = \frac{p}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[1 - \frac{p^3}{3} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2 (1 + gm)^2 \right]. \quad (38)$$

характеризує з якою точністю виконується закон Відемана-Франца для виродженого напівпровідникового квантового дроту.

Висновки

На основі отриманих виразів для часу релаксації носіїв заряду, електропровідності, термоерс і теплопровідності квантового напівпровідникового дроту показано, що механізм релаксації, зумовлений випадковим полем гауссових флуктуацій товщини дроту може виявитись ефективним для достатньо тонкого і чистого дроту з матеріалів A_3B_5 і A_4B_6 в області товщин нанометричних розмірів. Виявлено можливість підвищення деяких кінетичних параметрів квазіодномірних систем.

Рувінський М.А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Рувінський Б.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;

Костюк О.Б. – аспірант.

- [1] P.K. Basu, P. Ray, Phys. Rev. B, 44(4), 1844 (1991).
- [2] H. Smith, H. Hojgaard, Transport Phenomena (University Press, Oxford, 1989).
- [3] H. Bruns, K. Flensberg, H. Smith, , Phys. Rev. B, 48(15), 11144 (1993).
- [4] М.А. Рувінський, Б.М. Рувінський, ФТП, 39(2), 247(2005).
- [5] Б.М. Рувінський, М.А. Рувінський, Фізика і хімія твердого тіла, 15(4), 689 (2014).
- [6] А.И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников (Наука, Москва, 1978).
- [7] Дж. Займан, Принципы теории твёрдого тела (Мир, Москва, 1974).
- [8] В.К. Ridley, Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press, Oxford, 1999).
- [9] Й. Имри. Введение в мезоскопическую физику (Физматлит, Москва, 2002).
- [10] Б.М. Аскеров, Электронные явления переноса в полупроводниках (Наука, Москва, 1985).
- [11] М.С. Свирский, Электронная теория вещества (Просвещение, Москва, 1980).

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

The Kinetic Effects, Caused by Thickness Fluctuations of Quantum Semiconductor Wire

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

It was theoretically determined the electrical conductivity, thermopower and thermal conductivity of semiconductor quantum wire conditioned by a random field of Gaussian fluctuations of wire thickness. We present the results for cases nondegenerate and generate statistics of carriers. The considered mechanism of relaxation of the carriers is essential for sufficiently thin and clean wire from the A_3B_5 and A_4B_6 type of semiconductors at low temperatures. The quantum size effects that are typical of quasi-one-dimensional systems were revealed.

Keywords: semiconductor quantum wire, Gaussian fluctuations of thickness, electrical conductivity, thermopower, thermal conductivity.

В.І. Бойчук, Р.Я. Лешко, О.А. Сокольник

Вплив електрон-діркової обмінної взаємодії колоїдних квантових точок CdS на величину резонансного зсуву Стокса

*Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. Стрийська 3, 82100,
Дрогобич, e-mail: leshkoroman@gmail.com*

На основі багатозонної моделі валентної зони визначено енергію екситонананокристалу CdS як функцію його радіуса. Проаналізовано залежність енергії резонансного зсуву Стокса та проведено порівняння з відповідними експериментальними даними.

Ключові слова: квантова точка, енергетичний спектр, оптичні переходи, коефіцієнт поглинання, зсув Стокса.

Стаття постуила до редакції 23.07.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Важливим напрямком сучасної нанофізики є розширення функціональних можливостей застосування напівпровідникових наногетеросистем та дослідження їх фізичних властивостей з метою їх застосування в оптоелектроніці, медицині тощо. Вивчення напівпровідникових низькорозмірних структур вмотивоване необхідністю регуляції параметрів напівпровідника (ширини забороненої зони, ефективної маси носія заряду, енергетичного спектру), що пов'язано із проявом ефектів розмірного квантування енергії носіїв заряду та екситонів, поляризаційних ефектів.

Активно досліджуються властивості гетеросистем, що складаються із квантових точок (КТ) напівпровідникових сполук A_2B_6 . Такі наногетероструктури є перспективними матеріалами для створення нових елементів нелінійної оптоелектроніки. Найчастіше вивчаються частотні залежності лінійного та нелінійного коефіцієнта поглинання світла, які виникають через наявність як міжзонних, так і міжпідзонних переходів зарядів під дією лінійно-поляризованої монохроматичної електромагнітної хвилі [1-4].

Значну увагу дослідників при вивченні оптичних властивостей привертають КТ сульфід кадмію (CdS). Значення ширини забороненої зони цієї напівпровідникової сполуки дозволяє досліджувати поглинання та випромінювання електромагнітних хвиль видимого діапазону. Слід зазначити, що серед технологічних методик отримання напівпровідникових наночастинок останнім часом

виділяється напрямок, пов'язаний із синтезом КТ методами колоїдної хімії, який при відносній простоті та низькій собівартості дозволяє вирощувати високоякісні нанокристали із малим розподілом за розмірами [5-6]. Найбільш простими та інформативними методами, які дають змогу на практиці дослідити електронну структуру КТ, є експерименти з поглинання і фотолюмінесценції. Саме з ці дані є базою, на основі якої перевіряють теоретичні моделі, що стосуються зонної структури КТ та теорії лінійного і нелінійного поглинання електромагнітних хвиль. На сьогодні ряд робіт присвячено експериментальному дослідженню КТ CdS у колоїдних матрицях [7-19], в яких описано технологію їх отримання, перспективи застосування та оптичні властивості. Крім експериментальних робіт, існує і ряд теоретичних робіт, що присвячені оптичним властивостям КТ CdS [20-24] з домішками і без них. Зокрема у [24] досліджено зсув Стокса у рамках методу функціонала густини. Крім роботи [24] відома велика кількість робіт щодо визначення зсуву Стокса та встановлення його природи і для інших нанокристалів, наприклад [25-27]. У роботах [25-26] використано багатозонну модель валентної зони 4x4 (у випадку сильної спин-орбітальної взаємодії) для обчислень і пояснення резонансного зсуву Стокса, а у [26] – просту модель валентної зони. Однак кристали CdS характеризуються слабкою спин-орбітальною взаємодією, тому моделі, що використані у [25-26] не підходять для CdS. У такому випадку потрібно використати модель слабкої спин-орбітальної взаємодії (модель 3x3) [3] для одержання правильного значення енергії дірки. Окрім цього, КТ часто перебувають у колоїдних

розчинах, діелектрична проникність яких може значно відрізнятись від діелектричної проникності CdS. Саме тому до розгляду слід включити поляризаційні заряди, що виникають на гетеромежах.

Отже, зважаючи на все сказане вище, метою цієї роботи є:

- визначення енергії екситона у КТ CdS з урахуванням складної структури валентної зони;
- дослідження впливу поляризаційних зарядів на екситонні стани;
- порівняння результатів багатозонної та однозонної моделей;
- обчислення обмінної енергії, яка і є причиною резонансного зсуву Стокса у КТ;
- порівняння теоретично обчисленої енергії зсуву Стокса з експериментальними даними.

I. Гамільтоніан електрон-діркової системи в КТ

Розглядається гетеросистема CdS / колоїдний розчин зі сферичною КТ радіусом a , діелектричною проникністю ϵ_1 . Діелектрична проникність матриці ϵ_2 . Гамільтоніан екситона у такій системі запишеться у вигляді:

$$\hat{H}_{ex} = \hat{H}_e + \hat{H}_h + E_g + W(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + V_e(r_e) + V_h(r_h), \quad (1)$$

де гамільтоніан електрона має вигляд:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \nabla_e \frac{1}{m_e^*} \nabla_e + U(r_e). \quad (2)$$

Тут і надалі використовується атомна система одиниць ($m_0 = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$). Потенціальну енергію електрона, зумовлену розривом зон (потенціал обмеження) вибрано у вигляді сферично-симетричної потенціальної ями:

$$U(r_e) = \begin{cases} 0, & r_e \leq a, \\ U_0, & r_e > a, \end{cases} \quad (3)$$

$$m_e^* = \begin{cases} m_{e,1}^*, & r_e \leq a, \\ m_{e,2}^*, & r_e > a \end{cases} \quad (4)$$

– ефективні маси електрона у КТ і матриці.

Кристал CdS характеризується великою забороненою зоною E_g та слабкою спін-орбітальною взаємодією Δ_{SO} (спін-відщеплена зона знаходиться близько до вершини валентної зони) [28-30]. Тому можна знехтувати зоною провідності та прийняти, що $\Delta_{so} = 0$. Враховуючи вище сказане та нехтуючи гофрованістю ізоенергетичних поверхонь (сферичне наближення), гамільтоніан дірки набуде вигляду [31]:

$$\hat{H}_h = \frac{1}{2} (g_1 + 4g) \hat{p}^2 - 3g \left(\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{J}} \right)^2 + U(r_h), \quad (5)$$

де $\hat{\mathbf{J}} = i\hat{J}_x + j\hat{J}_y + k\hat{J}_z$ – оператор спінового моменту дірки $j = 1$, $g_1, g = 1/5(3g_3 + 2g_2)$ – параметри Латтінджера, через які можна виразити масу важкої та легкої дірки:

$$m_{hh} = \frac{1}{g_1 - 2g}; \quad m_{lh} = \frac{1}{g_1 + 2g}. \quad (6)$$

Оскільки КТ знаходиться у колоїдному розчині, то потенціал обмеження для дірки вибрано у вигляді нескінченно високого потенціального бар'єру:

$$U(r_h) = \begin{cases} 0, & r_h \leq a, \\ \infty, & r_h > a. \end{cases} \quad (7)$$

Якщо ж знехтувати складною структурою валентної зони, то гамільтоніан дірки набуде вигляду:

$$\hat{H}_h = -\frac{1}{2} \nabla_h \frac{1}{m_h^*} \nabla_h + U(r_h). \quad (8)$$

Потенціальна енергія взаємодії електрона і дірки $W(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ записана у кулонівській формі з врахуванням взаємодії електрона і дірки з розподіленими по поверхні поляризаційними зарядами [32]. Тобто електрон взаємодіє з зарядами, що наведені діркою, а дірка – з зарядами, що наведені електроном. Крім того враховано, що електрон чи дірка взаємодіють із поляризаційними зарядами, які вони самі створюють. Саме тому відповідну потенціальну енергію називають потенціалом самодії:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{1}{2ae_1} \frac{e_1 - e_2}{e_1 + e_2} \left[\frac{a^2}{a^2 - r^2} + \frac{e_1}{e_2} F \left(1, \frac{e_2}{e_1 + e_2}; \frac{e_2}{e_1 + e_2} + 1; \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) \right], & r < a, \\ \frac{1}{2ae_2} \frac{e_1 - e_2}{e_1 + e_2} \left[\frac{a^2}{a^2 - r^2} + \left(\frac{a}{r} \right)^2 F \left(1, \frac{e_2}{e_1 + e_2}; \frac{e_2}{e_1 + e_2} + 1; \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right) \right], & r > a, \end{cases} \quad (9)$$

де $F(a, b; c; x)$ – узагальнена гіпергеометрична функція [33-34].

На основі всіх цих наближень даної моделі будуть обчислені електронні, діркові та екситонні стани у КТ.

II. Електронні та діркові стани

Для знаходження екситонних станів спочатку було визначено електронні і діркові стани окремо. Хвильову функцію електрона, визначено на основі розв'язку рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (2).

$$Y_{e;n,l,m}(\mathbf{r}_e) = R_{e;n,l}(r_e) Y_{l,m}(\Omega_e) = \begin{cases} A_{n,l} j_l(k_{n,l} r_e / a), & r \leq a \\ B_{n,l} k_l(x_{n,l} r_e / a), & r > a \end{cases} \times Y_{l,m}(\Omega_e) \quad (10)$$

де

$$k_{n,l} = a \sqrt{2m_{e1}^* E_{e;n,l}}, \quad x_{n,l} = a \sqrt{2m_{e2}^* (U_0 - E_{e;n,l})}.$$

Енергія електрона $E_{e;n,l}$ та константи $A_{n,l}, B_{n,l}$ знайдено з граничних умов (неперервності хвильової функції і потоку густини ймовірності на межі КТ) та умови нормування. Тут l – орбітальне квантове число, m – магнітне квантове число ($-1 \leq m \leq l$), n – номер розв'язку дисперсійного рівняння при

$$\begin{cases} Y_{f,M}^{f-1,f+1}(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h) = R_f^{f-1}(r_h) \Phi_{f,M}^{f-1}(\Omega_h) + R_f^{f+1}(r_h) \Phi_{f,M}^{f+1}(\Omega_h), & f \geq 1; \quad l_h = f-1, f+1; \\ Y_{f,M}^f(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h) = R_f^f(r_h) \Phi_{f,M}^f(\Omega_h), & f \geq 1; \quad l_h = f; \\ Y_{0,0}^1(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h) = R_0^1(r_h) \Phi_{0,0}^1(\Omega_h), & f = 0; \quad l_h = 1, \end{cases} \quad (11)$$

де введено спінори, що відповідають спіну дірки $j=1$:

$$\Phi_{f,M}^{l_h}(\Omega_h) = \sum_{m_h=-l_h}^{l_h} \sum_{m_j=-j}^j C_{l_h, m_h; j, m_j}^{f, M} Y_{l_h, m_h}(\Omega_h) c_{h, m_j} \quad (12)$$

$f(f+1), l_h(l_h+1), M, m_h, m_j$ у вибраній системі одиниць є власними значеннями операторів $\hat{\mathbf{F}}^2, \hat{\mathbf{L}}_h^2, \hat{\mathbf{F}}_z, \hat{\mathbf{L}}_z, \hat{\mathbf{J}}_z$ для дірки відповідно, c_{h, m_j} – трикомпонентні спінові функції дірки, Y_{l_h, m_h} –

$$Y_{h;n_h,l_h,m_h}(\mathbf{r}_h) = R_{h;n_h,l_h}(r_h) Y_{l_h, m_h}(\Omega_h) c_{h, m_s} = Q_{n_h, l_h} j_{l_h}(k_{h;n_h, l_h} r_h / a) Y_{l_h, m_h}(\Omega_h) \quad (13)$$

$k_{h;n_h, l_h}$ – нулі сферичної функції Бесселя першого роду.

На основі поданих формул проведено обчислення енергетичного спектру електрона та дірки з урахуванням складної структури валентної зони та нехтуючи нею. Для обчислень використано такі

її подано у вигляді добутку радіальної складової, яка виражається сферичними функціями Бесселя першого роду і модифікованими сферичними функціями Бесселя другого роду, та кутовою частиною (сферичні гармоніки):

заданому 1.

Хвильову функцію, що є розв'язком рівняння Шредінгера для дірки з гамільтоніаном (5) у сферично-симетричному полі, можна задати добутком власних функцій оператора повного моменту імпульсу $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{L}}_h + \hat{\mathbf{J}}$ і радіальних функцій. Існують три типи станів [35-36]:

сферичні гармоніки, які є власними функціями оператора $\hat{\mathbf{L}}_h^2$. Тут також використано коефіцієнти Клебша-Жордана $C_{l_h, m_h; j, m_j}^{f, M}$.

Якщо ж знехтувати складною структурою валентної зони і вважати, що $m_{lh} = m_{hh} \equiv m_h^*$, тоді з (6) випливає, що $g_1 = 1/m_h^*, g = 0$. Останнє у свою чергу спричинить те, що гамільтоніан (5) стане тотожним гамільтоніану (8), розв'язки рівняння Шредінгера з яким можна подати у вигляді:

параметри гетеросистеми [28-30]: $g_1 = 1, 71;$

$$g = 0, 62; \quad e_1 = 5, 5; \quad e_2 = 3; \quad m_1^* = 0, 2; \quad m_2^* = 1;$$

$$m_{hh} = 2, 128; \quad m_{lh} = 0, 339; \quad E_g = 2, 56 \text{ eV};$$

$$\Delta_{SO} = 0, 07 \text{ eV}.$$

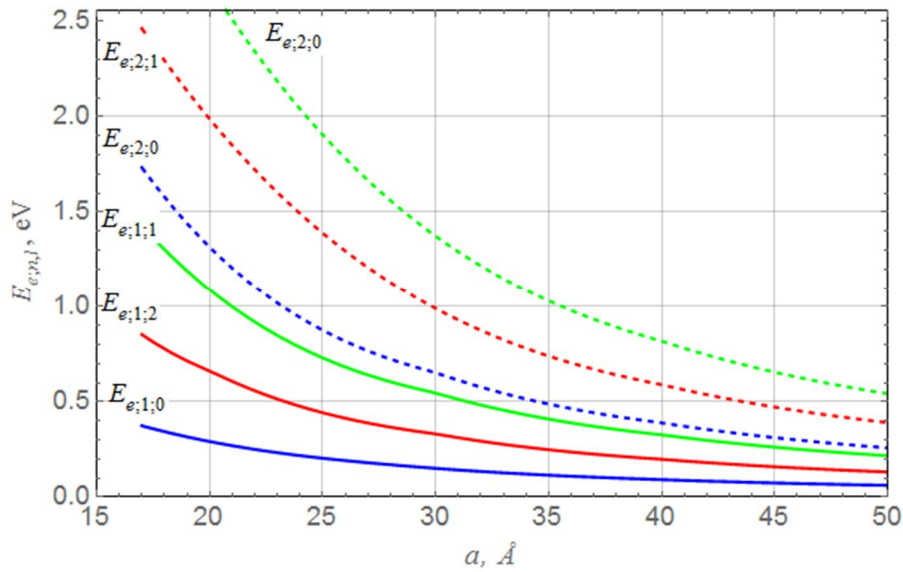


Рис. 1. Енергія електрона у сферичній КТ. Енергію 1s-, 1p-, 1d-станів позначено суцільними кривими, а енергію 2s-, 2p-, 2d-станів – штриховими. Енергія s-станів позначено синім, p-станів – червоним, d-станів – зеленим.

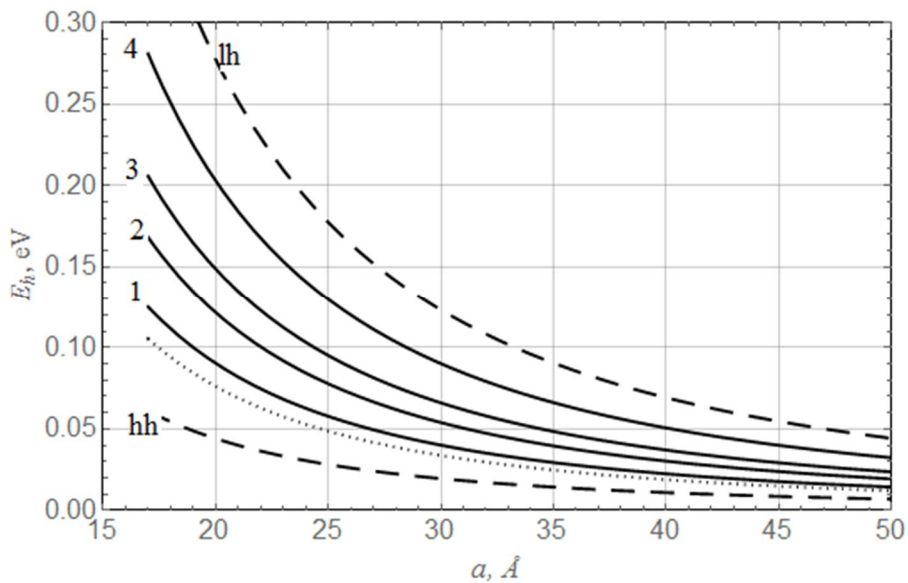


Рис. 2. Енергія дірки з урахуванням складної структури валентної зони (суцільні криві), та нехтуючи нею (штрихові криві).

На рис. 1. подано залежності енергії електрона від радіуса КТ для основного декількох збуджених станів.

Аналогічні обчислення енергії проведено і для діркових станів (рис. 2). Кривою hh позначено енергію основного стану важкої дірки, якщо знехтувати складною структурою валентної зони і для обчислень брати лише масу важкої дірки, тобто $m_{lh} = m_{hh} = 2,128$. Відповідно крива lh – аналогічна енергія основного стану легкої дірки за умови, що $m_{hh} = m_{lh} = 0,339$. Якщо ж враховувати складну структуру валентної зони, то енергію дірки

зображено кривими 1–4. Енергія, що позначена кривою 1, відповідає найменшій енергії 1p-стану $Y_{1,M}^1(r_h, q_h, j_h)$ ($f=1, l_h=1, n_f=1$), крива 2 – найменшій енергії змішаного 1sd-стану $Y_{1,M}^{0,2}(r_h, q_h, j_h)$ ($f=1, l_h=0, 2, n_f=1$), 3 – 1d-стан $Y_{2,M}^2(r_h, q_h, j_h)$ ($f=2, l_h=2, n_f=1$); 4 – змішаний 1pf-стан $Y_{2,M}^{1,3}(r_h, q_h, j_h)$ ($f=2, l_h=1, 3, n_f=1$). Тут n_f – номер розв’язку відповідного дисперсійного рівняння для конкретного стану дірки. Якщо штучно ввести

середнє арифметичне значення ефективної маси дірки $m_{average} = (m_{hh} + m_{lh}) / 2 = 1,23$, то енергія дірки зобразиться точковою кривою. З отриманих результатів видно, що похибка енергії основного стану важкої дірки складає близько 51 %, легкої – 206 %, «середньої арифметичної» 16 % порівняно з найменшою енергією дірки з урахуванням складної структури валентної зони.

III. Екситонні стани

Для обчислення хвильової функції та енергії екситона для найнижчих станів використано теорію збурень. Хвильову функцію електрона в 1s-стані ($l = 0, n = 1, m = 0$) записано у такій формі:

$$Y_{e;1,0,0}(\mathbf{r}_e) = R_{e;1,0}(r_e) Y_{0,0}(\Omega_e), \quad (14)$$

а дірки у змішаному 1sd-стані з квантовими числами ($f = 1, l_h = 0,2, n_f = 1, M = 0, \pm 1$) – у такій:

$$Y_{1,M}^{0,2}(r_h, q_h, j_h) = R_1^0(r_h) \Phi_{1,M}^0(\Omega_h) + R_1^2(r_h) \Phi_{1,M}^2(\Omega_h) \quad (15)$$

Тоді для малих розмірів КТ хвильову функцію екситона можна подати у вигляді добутку електронної та діркової функцій:

$$Y_M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = Y_e(\mathbf{r}_e) Y_{1,M}^{0,2}(r_h, q_h, j_h) \quad (16)$$

Енергія електрон-діркової пари без врахування кулонівської та обмінної взаємодії є 3-кратно виродженою. Тому для знаходження повної енергії екситона та відповідних хвильових функцій

використано теорію збурень для вироджених станів. Тоді хвильову функцію екситона нульового наближення вибрано у вигляді лінійної комбінації вироджених функцій:

$$Y_{ex} = \sum_M C_M Y_M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h). \quad (17)$$

Підстановкою (17) у (1) можна отримати систему рівнянь:

$$\sum_M C_M \left\{ (E_e^0 + E_h^0 + E_g - E_{ex}) d_{M'M} + \langle Y_{M'}^+ | W + V_e + V_h | Y_M \rangle \right\} = 0 \quad (18)$$

Обчислення кулонівського матричного елемента для зазначених вище квантових чисел дає результат:

$$\langle Y_{M'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) | W | Y_M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rangle = -\frac{1}{e_1} d_{M',M} Q_{M',M} I_{02} - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \frac{1}{a} d_{M',M} Q_{M',M} = K d_{M',M} Q_{M',M}, \quad (19)$$

де $Q_{M',M} = d_{M',M}$ тільки для $-1 \leq (M', M) \leq 1$, що і виконується у цьому випадку,

$$K = -\frac{1}{e_1} I_{02} - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \frac{1}{a} \quad (20)$$

$$I_{02} = \int dr_h dr_e r_e^2 r_h^2 |R_{e;1,0}(r_e)|^2 \left(|R_1^0(r_h)|^2 + |R_1^2(r_h)|^2 \right) \begin{cases} \frac{1}{r_e}, & r_h < r_e, \\ \frac{1}{r_h}, & r_h > r_e. \end{cases}$$

Матричні елементи потенціалу самодії визначаються за формулами:

$$\langle Y_{M'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) | V_h + V_e | Y_M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rangle = d_{M',M} \left(\int dr_e r_e^2 |R_{e;1,0}(r_e)|^2 V_e(r_e) + \int dr_h r_h^2 \left(|R_1^0(r_h)|^2 + |R_1^2(r_h)|^2 \right) V_h(r_h) \right). \quad (21)$$

Аналогічні обчислення проведено для випадку, коли електрон є в 1s-стані, а дірка у 1p-стані з квантовими числами ($f = 1, l_h = 1, n_f = 1, M = 0, \pm 1$):

$$Y_{1,M}^1(r_h, q_h, j_h) = R_1^1(r_h) \Phi_{1,M}^1(\Omega_h). \quad (22)$$

Враховуючи усі знайдені матричні елементи, отримано енергію основного та збудженого станів екситона.

На рис. 3 (а-д) подано результати обчислень. Всюди червоним кольором позначено відповідні енергії, які обчислювалися для стану екситона, коли

електрон є у 1s-стані, а дірка – в 1p. Для зручності цей стан екситона позначено 1s-1p. Синім кольором позначено криві, що відповідають енергії 1s-1sd стану екситона. На рис.3.а подано енергію екситона, що обчислена враховуючи усі наближення запропонованої моделі. Якщо ж не враховувати поляризаційні поправки, то відповідні енергії подано на рис. 3.б. Якщо ще відкинути кулонівську взаємодію, то енергія електрон-діркової пари подано на рис. 3.в. Крім того, окремо подано залежність кулонівської енергії (рис. 3,г) та поляризаційних (рис. 3,д) поправок до енергії екситона. Як видно з

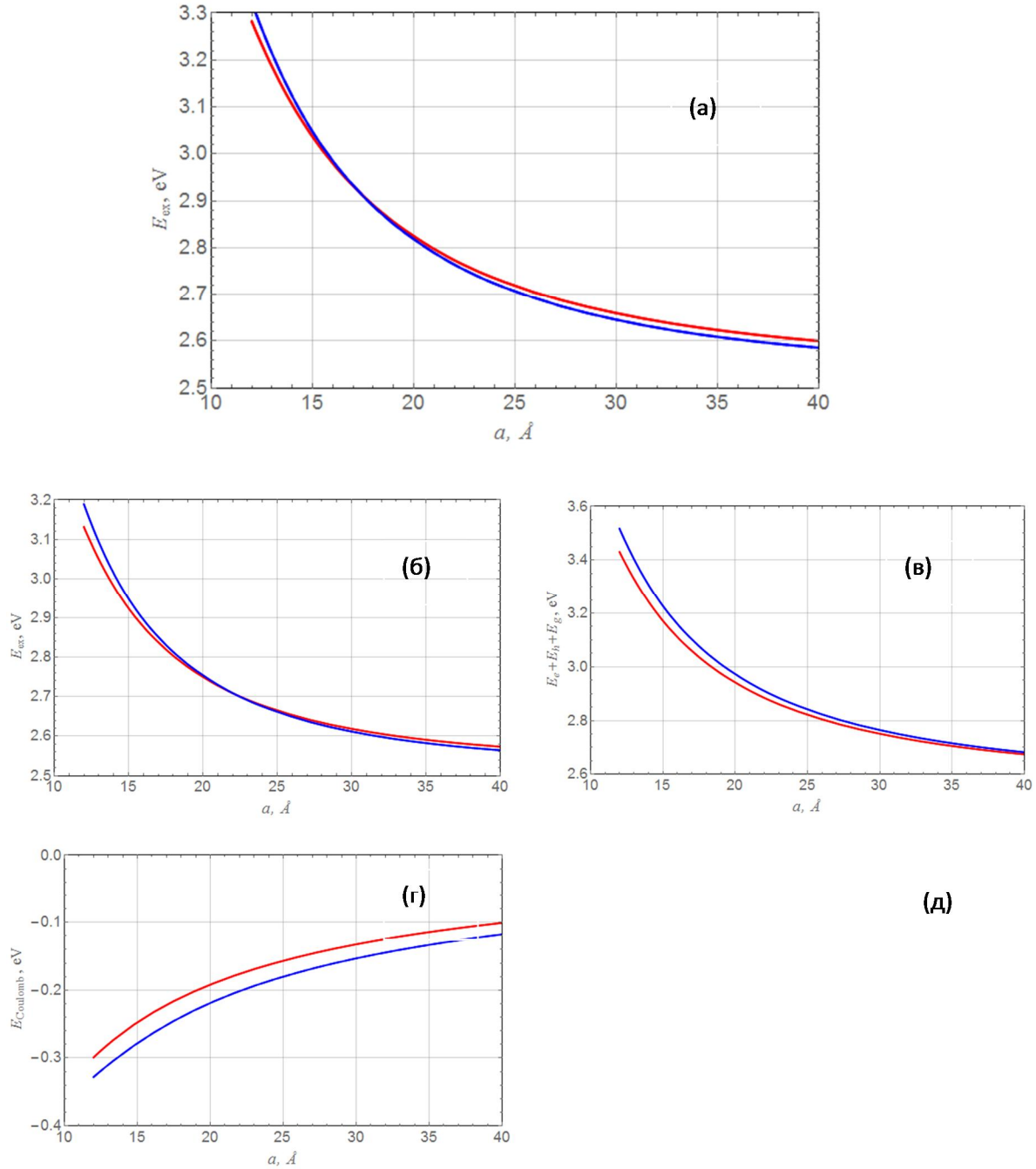


Рис. 3. Енергія екситона у КТ.

рис. 3, врахування кулонівської взаємодії між частинками веде до зміни порядку розташування рівнів енергії для радіусів КТ більших 17 Å. Аналогічну зміну порядку екситонних рівнів у КТ CdS отримали автори робіт [24, 37].

Якщо знехтувати складною структурою валентної зони, то отримується похибка по енергії 51% і 206% для важкої і легкої дірки відповідно. Така ж похибка буде і для енергії екситона. Тому з введеною усередненою масою дірки $m_h = m_{hh} \equiv (m_{hh} + m_{lh}) / 2 = 1,23$ похибка до енергії

екситона становить не більше 16 %.

Для порівняння результатів на рис. 4 подано енергії основного стану екситона (електрон в 1s- і дірка в 1s-стані) у простій моделі валентної зони (синя штрихова крива) з використанням введеної середньої арифметичної ефективної маси дірки та енергії екситона у моделі 3x3 (сині та червоні криві), які було зображено на рис.3а. Встановлено, що запропонований підхід дає похибку не більше 16 % по енергії.

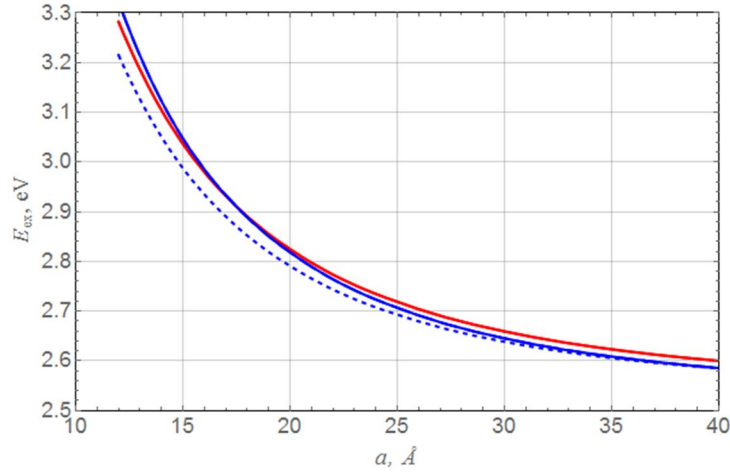


Рис. 4. Енергія екситона з використанням різних моделей валентної зони.

Оскільки для діркових станів у моделі 3x3 не враховується спин-орбітальна взаємодія, то у цій моделі неможливо врахувати обмінну взаємодію, яка є причиною резонансного зсуву Стокса. Саме тому врахуємо спин електрона у валентній зоні. Сумарний спин дірки (без врахування макроскопічного руху дірки) був $j = 1$, то з врахуванням спину електрона у валентній зоні, спин дірки буде або $3/2$, або $1/2$. Оскільки стани з моментом $3/2$ лежать ближче до дна валентної зони, то врахуємо лише їх. Сумарний момент імпульсу дірки описувався квантовим числом f . Коли ж врахувати спин електрона у валентній зоні, то сумарний момент імпульсу буде визначатися квантовим числом $g = f + 1/2 \dots |f-1/2|$. Врахуємо вище сказане для основного та першого збудженого станів (11). Тоді хвильову функцію дірки для цих станів запишемо у вигляді:

$$|\Psi_{I,m_g}\rangle = R_1^0(r_h)|3/2, m_g; 0\rangle + R_1^2(r_h)|3/2, m_g; 2\rangle, \quad (23)$$

$$|\Psi_{II,m_g}\rangle = R_1^1(r_h)|3/2, m_g; 1\rangle,$$

де

$$|3/2, m_g, l_h\rangle = \sum_{m_{sh}=-1/2}^{1/2} \sum_{M=-1}^1 C_{1/2, m_{sh}; f, M}^{g, m_g} \Phi_{1, M}^h(\Omega_h) |1/2, m_{sh}\rangle \quad (24)$$

де $|1/2, m_{sh}\rangle$, $C_{1/2, m_{sh}; f, M}^{g, m_g}$ – введена спінова функція

для електрона у валентній зоні і коефіцієнт Клебша-Жордана відповідно. Врахувавши спин електрона у валентній зоні, врахуємо його і у зоні провідності. Тоді хвильова функція електрона для основного стану матиме вигляд:

$$|y_{e, m_{e,s}}\rangle = R_{e,1,0}(r_e) Y_{1,0}(\Omega_e) |1/2, m_{e,s}\rangle \quad (25)$$

У цьому наближенні можна до гамільтоніана (1) додати оператор обмінної взаємодії, що має вигляд:

$$\hat{H}_{exch} = -(2/3)(a_0)^3 E_{exch} d(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \hat{\boldsymbol{\sigma}}_e \hat{\mathbf{G}}_h, \quad (26)$$

де a_0 – стала ґратки, $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_e$ – матриці Паулі,

$$E_{exch} = \frac{E_{ST}}{\left(\frac{8}{3p}\right)(a_0/a_{ex})^3}, \quad (27)$$

де E_{ST} та a_{ex} – величина зсуву Стокса та ефективний радіус Бора масивного кристалу відповідно, $E_{ST} = 12 m eV$ [28-30].

Аналогічно до (16)-(17) запишемо хвильову функцію екситона за умови врахування нового повного моменту імпульсу g для дірки і з врахуванням спину електрона у зоні провідності:

$$y_{ex} = \sum_{m_g=-3/2}^{3/2} \sum_{m_{e,s}=-1/2}^{1/2} C_{m_{e,s}, m_g} y_{e, m_{e,s}}(\mathbf{r}_e) \Psi_{w, m_g}(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h), \quad (28)$$

де $w = I, II$. Тоді можна отримати обмінну поправку до енергії екситона, яка визначається власними значеннями матриці обмінної взаємодії, що записана на функціях (23) і (25):

$$H_{ex} = A \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & -2i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 \\ 0 & i\sqrt{3} & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2i & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2} \end{pmatrix}, \quad (29)$$

де A визначається в залежності від типу діркових станів:

$$A = (2/3)(a_0)^3 E_{exch} \int dr r^2 |R_{e;1,0}(r)|^2 |R_1^0(r_h) + R_1^2(r_h)|^2, \quad w = I, \quad (30)$$

$$A = (2/3)(a_0)^3 E_{exch} \int dr r^2 |R_{e;1,0}(r)|^2 |R_1^1(r)|^2, \quad w = II \quad (31)$$

Діагоналізація матриці (29) дає змогу визначити величину розщеплення рівнів екситона. У цьому підході сумарний момент імпульсу дірки $3/2$, а електрона $1/2$. Тому відповідно енергетичні рівні екситона, які були у цьому підході 8-кратно виродженими, розщеплюються на два: триплетний 5-кратно вироджений рівень з повним значенням кутового моменту 2 і на синглетний 3-кратно вироджений рівень з повним значенням моменту імпульсу 1 . Відповідні поправки становлять:

$$\Delta E_t = -\frac{3}{2}A, \quad \Delta E_s = \frac{5}{2}A. \quad (32)$$

A величина розщеплення енергії синглет-триплетного станів визначає енергію зсуву Стокса, яка задається формулою:

$$E_{ST} = \Delta E_s - \Delta E_t = 4A \quad (33)$$

Результати залежності зсуву Стокса від розміру КТ подано на рис. 5. Кривою 1 позначено енергію зсуву Стокса екситона, що утворена s-електронним і p-дірковим станом ($w = II$), а кривою 2 – s-електронним і s-d-дірковим станом ($w = I$).

Як видно з рис. 5 запропоноване наближення, яке передбачає на кінцевому етапі врахування піну електрона у валентній зоні, дає якісну та добру

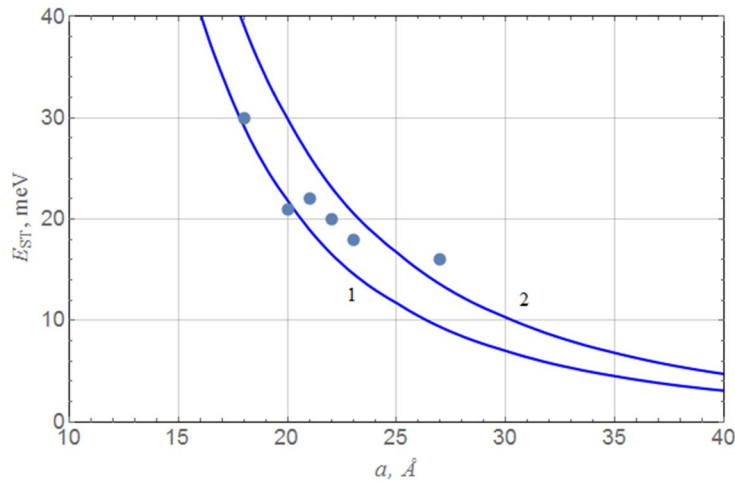


Рис. 5. Енергія зсуву Стокса. Точками показано узагальнені експериментальні дані робіт [18-19].

кількісну залежність енергії зсуву Стокса у КТ CdS.

якісно, а для окремих радіусів КТ і кількісно, узгоджується з експериментальними даними для КТ CdS.

Висновки

Отже, у цій роботі проведено обчислення енергії екситона у рамках складної моделі валентної зони з урахуванням поляризаційних зарядів на поверхні КТ, це дало змогу встановити, що:

- енергія екситона у КТ CdS з урахуванням складної структури валентної зони значно відрізняється для випадку її не врахування;

- поляризаційні заряди на поверхні КТ CdS спричинюють збільшення енергії екситона порівняно з їх неврахуванням;

- обчислена енергія зсуву Стокса досить добре

Бойчук В.І. – доктор фізико-математичних наук, директор Інститут фізики, математики та інформатики, професор;

Лешко Р.Я. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної фізики та комп'ютерного моделювання;

Сокольник О.А. – аспірант.

- [1] Д.В. Корбутяк, О.В. Коваленко, С.І. Будзуляк та ін. УФЖ 7(1), 48 (2012).
- [2] В.І. Бойчук, І.В. Білинський, О.А. Сокольник, Фізика і хімія твердого тіла, 13(3), 586 (2012).
- [3] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskiy, R.Ya. Leshko, Condensed Matter Physics, 13(1), 13702 (2010).
- [4] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskiy, O.A. Sokolnyk, I.O. Shakleina, Condensed Matter Physics, 16(3), 33702 (2013).
- [5] А.І. Савчук, А.Г. Волощук, В.І. Федів, Фізика і хімія твердого тіла, 10(1), 144 (2009).
- [6] А.Й. Савчук, А.Г. Волощук, В.І. Федів, Фізика і хімія твердого тіла, 11(1), 176 (2010).
- [7] В.І. Федів, І.С. Давиденко, А.Й. Савчук, М.М. Марченко, Т.А. Савчук, Сенсорнаелектроніка і мікросистемнітехнології, (2), 43 (2009).
- [8] A.I. Savchuk, V.I. Fediv, I.M. Grygorashchuk, S.A. Ivanchak, G.Yu. Rudko, E.G. Gule, I.P. Vorona, Proceedings of the International Conference Nanomeeting, Reviews and short notes (Minsk, 2009).P.280.
- [9] V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, Proceedings of the International Conference Nanomeeting, (Minsk, Belarus, 2009). P. 280.
- [10] V.I. Fediv, A.I. Savchuk, G.Yu. Rudko, I.S. Davydenko, T.A. Savchuk, E.G.Gule, S.A. Ivanchak, Proc. of SPIE (7388), 73880 (2009).
- [11] A.I. Savchuk, M.M. Marchenko, T.A. Savchuk, S.A. Ivanchak, V.I. Fediv, I.S. Davydenko, D.I. Ostafiychuk, Sensor Letters 8, 419 (2010).
- [12] A.I. Savchuk, G.Yu. Rudko, V.I. Fediv, A.G. Voloshchuk, E.G. Gule, S.A. Ivanchak, V.V. Makoviy, Phys. Stat. Sol. 7(6), 1510 (2010).
- [13] VI. Fediv, G.Yu. Rudko, A.I. Savchuk, E.G. Gule, A.G. Voloshchuk, Semiconductor physics, quantum electronics and photoelectronics 15(2), 117 (2012).
- [14] VI. Fediv, G.Yu. Rudko, A.I. Savchuk, E.G. Gule, I.S. Davydenko, O.I. Olar,- K.S. Volkov, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 17(1), 46 (2014).
- [15] VI. Fediv, G.Yu. Rudko, A.I. Savchuk, E.G. Gule, I.S. Davydenko, Functional materials 21(2), 220 (2014).
- [16] G.Yu. Rudko, V.I. Fediv, A.I. Savchuk, E.G. Gule, I.P. Vorona, V.V. Nosenko, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 17(3), 222 (2014).
- [17] Д.В. Корбутяк, С.В. Токарев, С.І. Будзуляк, А.О. Курик, В.П. Кладько, Ю.О. Поліщук, О.М. Шевчук, Г.А. Ільчук, В.С. Токарев, Фіз. і хім. тверд. тіла 14(1), 222 (2013).
- [18] M. Chamarro, M. Dib, V. Voliotis, A. Filoramo, P. Roussignol, T. Gacoin, J. P. Boilot, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, Phys. Rev. B 57, 3729 (1998).
- [19] Z. Yu, J. Li, D. B. O'Connor, L. W. Wang, P. F. Barbara. J. Large, NanocrystalsPhys. Chem. B 107, 5670 (2003).
- [20] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskiy, R.Ya. Leshko, L.M. Turyanska, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 44(2), 476 (2011).
- [21] В.А. Головацький, І.Б. Франків, Журнал фізичних досліджень 16(1), 1706 (2012).
- [22] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskiy, R.Ya. Leshko, L.M. Turyanska, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 54, 281 (2013).
- [23] V.A. Holovatsky, O.M. Makhanets, O.M. Voitsekhivska, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 41(8), 1522 (2013).
- [24] D. O. Demchenko, Lin-Wang Wang, arXiv:cond-mat/0603563v1 [cond-mat.mtrl-sci] 21 Mar 2006.
- [25] Al. L. Efros and M. Rosen, Physical Review B, 54(7), 4843 (1996).
- [26] І.М. Купчак, Д.В. Корбутяктаін., ЖФД, 14(2), 2101 (2010).
- [27] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskiy, I.O. Shakleina, I.Kogoutiuk, Physica E, 43, 161 (2010).

- [28] Yu. M. Sirenko, J.-B. Jeon, K. W. Kim, M. A. Littlejohn, and M. A. Stroschio, Phys. Rev. B 53, 2527 (1995).
- [29] Jian-Bai Xia and Jingbo Li., Phys. Rev. B 60, 11540 (1999).
- [30] P. Lawaetz, Phys. Rev. B 4, 3460 (1971).
- [31] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Яссьевич (Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константиновна РАН, С.-Петербург, 1997).
- [32] В.І. Бойчук, Р.Ю. Кубай, Г.М. Годованець, І.С. Шевчук, ЖФД, 10(3), 220 (2006).
- [33] A. Abramowich, I.A. Stegun (U.S. Government Printing Office, Washington DC, 1964).
- [34] Г. Корн. Справочник по математике (для научных работников и инженеров) (Наука, Москва, 1974).
- [35] A. Baldereshi, Nunzio O. Lipari, Phys. Rev. B. 8, 2697 (1973).
- [36] A.S. Moskalenko, J. Berakdar and other, Phys. Rev. B, 76(8), 085427 (2007).
- [37] L. W. Wang and A. Zunger, J. Phys. Chem. B, 102, 6449, (1998).

V.I. Boichuk, R.Ya. Leshko, O.A. Sokolnyk

The Influence of Electron-Hole Exchange Interaction of Colloidal CdS Quantum Dots on the Value of the Resonant Stokes Shift

*82100, Lviv Region, Drohobych, Stryiska St., 3, Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University,
e-mail: leshkoroman@gmail.com*

On the basis of the model of the multiband valence band the exciton energy was calculated in the CdS nanocrystals as a function of quantum dot radius. The dependence of the resonance Stokes shift was analyzed and the comparison with the corresponding experimental data were provided.

Keywords: quantum dot, energy spectrum, optical transitions, the absorption coefficient, Stokes shift.

І.В. Бойко¹, А.М. Грищук²

Вплив статичного та динамічного просторових зарядів на спектральні параметри та активну динамічну провідність резонансно-тунельних структур з постійним електричним полем

¹Тернопільський національний технічний університет Івана Пулюя, м. Тернопіль, вул. Руська 56,
e-mail: boyko.i.v.theory@gmail.com

²Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40,
e-mail: teor-caf@meta.ua

У моделі ефективних мас електрона та прямокутних потенціалів у наближенні слабого сигналу розвинена теорія активної динамічної провідності трибар'єрної активної зони квантового каскадного лазера з урахуванням впливу просторового статичного та динамічного зарядів.

Показано, що статичний заряд спричиняє збільшення часів життя електронних квазістаціонарних станів та зміщення енергетичних рівнів у високоенергетичну область не змінюючи максимальних значень активної динамічної провідності. Динамічний заряд, не впливаючи на спектральні параметри електрона, спричиняє перерозподіл парціальних складових активної динамічної провідності. Встановлено, що парціальна складова динамічної провідності, яка спричинена електронним потоком на вихід з наноструктури зменшується, а складова провідності спричинена потоком у протилежному напрямку збільшується, а при цьому сумарна величина провідності залишається практично не змінною.

Ключові слова: квантовий каскадний лазер, резонансно-тунельна структура, динамічна провідність, двофотонні електронні переходи.

Стаття поступила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Розвиток технології та фізики напівпровідників у наш час нерозривно пов'язаний з дослідженням квантових каскадних лазерів [1, 2] та детекторів [3, 4] і фізичних процесів, що у них відбуваються. Активними елементами згаданих наноприладів, які працюють у терагерцовому та інфрачервоному діапазонах частот електромагнітного поля є плоскі резонансно-тунельні структури (РТС), фізичні та геометричні параметри яких значною мірою визначають робочі характеристик згаданих наноприладів. Тому для з'ясування умов оптимізації роботи нанолазерів та детекторів важливо знати суть фізичних процесів, що відбуваються при когерентному транспорті електронів крізь багатощарові РТС.

Одним з напрямків, який продовжує розвиватися, є дослідження впливу дисипативних процесів, що впливають на процес тунелювання електронів у

багатощарові РТС. Ці процеси пов'язані з взаємодією електронів між собою та з фононами, домішками. Вплив електрон-електронної взаємодії на тунелювання електронів було досліджено в роботах [5, 6]. Електрон-фононна взаємодія і вплив фононів на електронний спектр вивчався у працях [7, 8]. Порівняно слабо досліджено вплив на резонансне тунелювання у відкритих РТС полів статичного та динамічного заряду, які створюються тунельованими електронами. Самоузгоджений вплив лише динамічного просторового заряду у досить грубій моделі РТС з δ -подібними потенціальними бар'єрами для тунелювання електронів у слабкому електромагнітному полі вивчався у роботах [9, 10].

У пропонованій роботі розвинена теорія електронного транспорту електронів крізь трибар'єрну РТС з прикладеним постійним поздовжнім електричним полем на основі знайденого самоузгодженого розв'язку повного рівняння Шредінгера та рівняння Пуассона. На прикладі

трибар'єрної РТС як активної зони експериментально реалізованого ККЛ з $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ - ямами та $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ - бар'рами досліджено вплив просторового статичного та динамічного зарядів на спектральні параметри квазістаціонарних станів (КСС) електрона та активну динамічну провідність наносистеми.

I. Теорія активної динамічної провідності трибар'єрної ртс. самоузгоджені розв'язки рівнянь Шредінгера і Пуассона

У Декартовій системі координат розглядається трибар'єрна РТС, яка розташована так, що вісь OZ є перпендикулярною до меж поділу середовищ наносистеми (рис. 1,а). Перпендикулярно до шарів РТС прикладене постійне електричне поле з напруженістю \vec{F} .

Оскільки різниця між сталими решіток шарів-ям та шарів-бар'єрів є незначною, то для електрона застосовується модель ефективних мас та прямокутних потенціалів:

$$m(z) = m_w \sum_{p=0}^3 [q(z - z_{2p-1}) - q(z - z_{2p})] + m_b \sum_{p=0}^2 [q(z - z_{2p}) - q(z - z_{2p+1})] \quad (1)$$

$$U(z) = U \sum_{p=0}^2 [q(z - z_{2p}) - q(z - z_{2p+1})] - eF \{ z [q(z) - q(z - z_5)] + z_5 q(z - z_5) \}, \quad (2)$$

де $q(z)$ – одинична функція Хевісайда, $z_{-1} \rightarrow -\infty$, $z_6 \rightarrow \infty$, а m_w і m_b – ефективні маси електрона в потенціальних ямах та бар'єрах наноструктури відповідно.

У постановці задачі вважається, що моенергетичний потік електронів з енергією E і

початковою концентрацією n_0 падає перпендикулярно до площин двоямної відкритої РТС зліва. Рух електрона вважається одновимірним і таким, що описується хвильовою функцією $\Psi(z, t)$, що задовольняє повне рівняння Шредінгера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(z, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m(z)} \frac{\partial}{\partial z} + U(z) + H(z, t) \right) \Psi(z, t), \quad (3)$$

$$\text{де } H(z, t) = -eE [zq(z) + (z_5 - z)q(z - z_5)] (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) + ej(z, t) \quad (4)$$

доданок гамільтоніана, перший доданок якого описує взаємодію електрона зі змінним електромагнітним полем, що характеризується частотою ω і амплітудою напруженості його електричної складової E ; а другий доданок характеризує взаємодію електрона з полем просторового заряду, потенціал $j(z, t)$ якого визначається рівнянням

Пуассона:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[e(z) \frac{\partial j(z, t)}{\partial z} \right] = -4\pi en(z, t), \quad (5)$$

$$\text{де } e(z) = e_w \left(q(-z) + \sum_{p=1}^3 (q(z - z_{2p-1}) - q(z - z_{2p})) \right) + e_b \sum_{p=0}^2 (q(z - z_{2p}) - q(z - z_{2p+1})) \quad (6)$$

– діелектрична проникливість трибар'єрної нано-РТС, e_w і e_b – діелектричні проникності шарів потенціальних ям та бар'єрів відповідно, а

$$n(z, t) = n_0 |\Psi(z, t)|^2 \quad (7)$$

змінна просторова концентрація електронів.

З структури рівнянь (3) і (5), враховуючи вигляд

гамільтоніана (4) та співвідношення (7) видно, що вони утворюють самоузгоджену систему. Розв'язок цієї системи шукається методом послідовних наближень, способом, викладеним далі.

Спочатку шукається розв'язок повного рівняння Шредінгера (3) з гамільтоніаном (4) у наближенні слабого сигналу:

$$\Psi(z, t) = \Psi_0(z)e^{-i\omega_0 t} + \Psi_{-1}(z)e^{-i(\omega_0 - \omega)t} + \Psi_{+1}(z)e^{-i(\omega_0 + \omega)t}, \quad \omega_0 = E/\hbar. \quad (8)$$

Підстановкою співвідношення (7) у рівняння Пуассона (5) враховуючи (8) зі збереженням доданків одного порядку отримується рівняння:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[e(z) \frac{\partial j(z, t)}{\partial z} \right] = -4pen_0 \left[x_0(z) + x(z)e^{i\omega t} + x^*(z)e^{-i\omega t} \right], \quad (9)$$

де уведено такі позначення:

$$x_0(z) = |\Psi_0(z)|^2, \quad x_+(z) = \Psi_0(z)\Psi_{+1}^*(z) + \Psi_0^*(z)\Psi_{-1}(z), \quad x_-(z) = x_+^*(z). \quad (10)$$

Для довільного p -го шару всередині РТС розв'язок рівняння (9) шукається у вигляді:

$$j(z, t) = \sum_{p=1}^5 \left[j_{st}^{(p)}(z) + j_{-}^{(p)}(z)e^{i\omega t} + j_{+}^{(p)}(z)e^{-i\omega t} \right] \left[q(z - z_{p-1}) - q(z - z_p) \right]. \quad (11)$$

З рівняння (9) з урахуванням (11) та після прирівнювання величин однакового порядку отримуються рівняння:

$$\frac{\partial^2 j_{st}^{(p)}(z)}{\partial z^2} = -\frac{4pen_0}{e_p} x_0^{(p)}(z), \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 j_{\pm}^{(p)}(z)}{\partial z^2} = -\frac{4pen_0}{e_p} x_{\mathbf{m}}^{*(p)}(z), \quad (13)$$

розв'язки яких мають вигляд:

$$j_{st}^{(p)}(z) = -\frac{4pen_0}{e_p} \int_0^{z_1} \int_0^{z_1} x_0^{(p)}(z_2) dz_1 dz_2 + C_1^{(p)}(z - z_{p-1}) + C_2^{(p)}, \quad (14)$$

$$j_{\pm}^{(p)}(z) = -\frac{4pen_0}{e_p} \int_0^{z_1} \int_0^{z_1} x_{\mathbf{m}}^{(p)}(z_2) dz_1 dz_2 + C_1^{\mathbf{m}(p)}(z - z_{p-1}) + C_2^{\mathbf{m}(p)} \quad (15)$$

і визначають потенціал $j_{st}^{(p)}(z)$ спричинений статичним просторовим зарядом, а також потенціали, визначені просторовим динамічним зарядом у випадку електронних переходів з поглинанням $j_{+}^{(p)}(z)$ і випромінюванням фотонів $j_{-}^{(p)}(z)$ відповідно.

Усі невідомі коефіцієнти $C_1^{(p)}; C_2^{(p)}; C_1^{\mathbf{m}(p)}; C_2^{\mathbf{m}(p)}$ однозначно визначаються з умов неперервності потенціалу $\Phi_p(z, t)$ та вектора електричної індукції на всіх гетеромежах РТС, що дає граничні умови для потенціалів $j_{st}^{(p)}(z), j_{\pm}^{(p)}(z)$:

$$\begin{cases} j_{st}^{(p)}(z_p) = j_{st}^{(p+1)}(z_p); \\ e_p \frac{\partial j_{st}^{(p)}(z)}{\partial z} \Big|_{z=z_p} = e_{p+1} \frac{\partial j_{st}^{(p+1)}(z)}{\partial z} \Big|_{z=z_p}, \end{cases} \quad \begin{cases} j_{\pm}^{(p)}(z_p) = j_{\pm}^{(p+1)}(z_p); \\ e_p \frac{\partial j_{\pm}^{(p)}(z)}{\partial z} \Big|_{z=z_p} = e_{p+1} \frac{\partial j_{\pm}^{(p+1)}(z)}{\partial z} \Big|_{z=z_p}. \end{cases} \quad (16)$$

Зліва і справа за межами РТС для потенціалів, що спричинені статичним та динамічним зарядами повинні виконуватися умови їх зникнення:

$$j_{st}(z) \Big|_{z \rightarrow 0} = 0; \quad j_{st}(z) \Big|_{z \rightarrow z_5} = 0; \quad j_{\pm}(z) \Big|_{z \rightarrow 0} = 0; \quad j_{\pm}(z) \Big|_{z \rightarrow z_5} = 0. \quad (19)$$

Враховуючи (11) та (8) з повного рівняння Шредінгера після прирівнювання коефіцієнтів при $e^{\pm i\omega t}$ та величин нульового порядку отримуються рівняння:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m(z)} \frac{\partial}{\partial z} + U(z) + e j_{st}(z) - E \right) \Psi_0(z) = 0, \quad (20)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m(z)} \frac{\partial}{\partial z} + U(z) + e j_{st}(z) - \hbar(w \pm w_0) \right) \Psi_{\pm 1}(z) = e \left(\epsilon [z q(z) + (z_5 - z) q(z - z_5)] - j_{\pm}(z) \right) \Psi_0(z) \quad (21)$$

Отримані рівняння Шредінгера (20), (21) разом з рівняннями Пуассона (12), (13) утворюють систему взаємоузгоджених рівнянь. Розв'язуючи цю систему для спрощення громіздких виразів тимчасово опустимо символ E у $\Psi_0(z)$ і $j_{st}(z)$ від якого залежать ці обидві функції через відкритість

наносистеми. Спочатку у нульовому наближенні шукається розв'язок рівняння (20) без урахування статичного просторового заряду, покладаючи в ньому $j_{st}(z) = 0$. Цей розв'язок такий:

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_0(z) &= \Psi_0^{(0)}(z) q(-z) + \Psi_0^{(6)}(z) q(z - z_5) + \sum_{p=1}^5 \Psi_0^{(p)}(z) [q(z - z_{p-1}) - q(z - z_p)] = \\ &= (A_0^{(0)} e^{ik_0^{(0)} z} + B_0^{(0)} e^{-ik_0^{(0)} z}) q(-z) + A_0^{(6)} e^{ik_0^{(6)}(z-z_5)} q(z - z_5) + \\ &+ \sum_{p=1}^5 [A_0^{(p)} e^{ik_0^{(p)}(z-z_{p-1})} + B_0^{(p)} e^{-ik_0^{(p)}(z-z_{p-1})}] [q(z - z_{p-1}) - q(z - z_p)], \end{aligned} \quad (22)$$

де

$$k_0^{(0)} = k_0^{(2)} = k_0^{(4)} = k_0^{(6)} = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}}; \quad k_0^{(1)} = k_0^{(3)} = k_0^{(5)} = \sqrt{\frac{2m_1(E-U)}{\hbar^2}}. \quad (23)$$

Підставляючи розв'язок (22) у рівняння Пуассона (12), з урахуванням (15) визначається потенціал $j_{st0}(z)$. Далі потенціал $j_{st0}(z)$ лінеаризується

$$j_{st0}(z) = \sum_{p=0}^4 \sum_{l=0}^N j_{st}^{(p)}(z_l) [q(z - z_{l-1}) - q(z - z_l)], \quad (24)$$

де

$$z_l = \frac{l}{2N} (z_{p+1} - z_p), \quad p = 0 \div 4; \quad z_0 = 0, \quad (25)$$

N - кількість розбиттів p -го шару РТС.

Підставивши потенціал $j_{st0}(z)$ у (20) отримується рівняння:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m(z)} \frac{\partial}{\partial z} + U(z) + e j_{st0}(z) - E \right) \Psi_I(z) = 0, \quad (26)$$

для хвильової функції першого наближення $\Psi_I(z)$. Його розв'язком є

$$\begin{aligned} \Psi_I(z) &= (A_I^{(0)} e^{ik_0^{(0)} z} + B_I^{(0)} e^{-ik_0^{(0)} z}) q(-z) + A_I^{(6)} e^{ik_0^{(6)}(z-z_5)} q(z - z_5) + \\ &+ \sum_{p=1}^5 \sum_{l=0}^N [A_I^{(p)} e^{ik_0^{(p)}(z-z_{l-1})} + B_I^{(p)} e^{-ik_0^{(p)}(z-z_{l-1})}] [q(z - z_{l-1}) - q(z - z_l)], \end{aligned} \quad (27)$$

де

$$K_I^{(l)} = K_I^{(l)}(z_l) = \begin{cases} \hbar^{-1} \sqrt{2m_0(\hbar w_0 - e \tilde{f}(z_l))}; & \text{в ямах} \\ \hbar^{-1} \sqrt{2m_1(\hbar w_0 - U - e \tilde{f}(z_l))}; & \text{в бар'єрах} \end{cases} \quad (28)$$

Знайдена у першому порядку ітерацій стаціонарна хвильова функція $\Psi_I(z)$ дозволяє щойно застосованим алгоритмом отримати потенціал статичного просторового заряду $j_{st1}(z)$ також у першому порядку. Самоузгоджений розв'язок системи рівнянь (20) і (12) з необхідною точністю

отримується в L^{Mv} циклі ітерацій, якщо виконується очевидне співвідношення:

$$\left| j_{stL-1}(z) - j_{stL}(z) \right| / j_{stL}(z) \ll 1. \quad (29)$$

Тоді, відновлюючи опущений раніше символ енергії (E), отримується

$$\Psi_0(E, z) \approx \Psi_L(z),$$

$$\mathbf{j}_{st}(E, z) \approx \mathbf{j}_{stL}(z) \quad (30)$$

Знайдена хвильова функція $\Psi_0(E, z)$ дозволяє виконати аналітичний розрахунок функції коефіцієнта прозорості наноструктури:

$$D(E) = \left| \frac{A_L^{(6)}}{A_L^{(0)}} \right|^2. \quad (31)$$

Хвильова функція $\Psi_0(E, z)$ дозволяє також подібним до щойно застосованого ітераційним

способом знайти самоузгоджені розв'язки систем рівнянь (21) і (13). У нульовому порядку ітерацій вважається, що в рівняннях (21) можна покласти $\mathbf{j}_{\pm}(z) = 0$. Тоді розв'язки цих рівнянь з лінеаризованим потенціалом $\mathbf{j}_{st}(z)$ шукаються у вигляді:

$$\Psi_{\pm 1}^0(z) = \Psi_{0\pm}(z) + \Phi_{0\pm}(z). \quad (32)$$

Тут

$$\begin{aligned} \Psi_{0\pm}(z) = & B_{0\pm}^{(0)} e^{-ik_{\pm}^{(0)}z} q(-z) + A_{0\pm}^{(6)} e^{ik_{\pm}^{(6)}(z-z_5)} q(z-z_5) + \\ & + \sum_{p=1}^4 \sum_{l=1}^N [A_{0\pm}^{(p,l)} e^{iK_{\pm}^{(p,l)}(z-z_{l-1})} + B_{0\pm}^{(p,l)} e^{-iK_{\pm}^{(p,l)}(z-z_{l-1})}] [q(z-z_{l-1}) - q(z-z_l)] \end{aligned} \quad (33)$$

розв'язки однорідних рівнянь (21)

$$\Phi_{0\pm}(z) = \sum_{p=1}^4 \sum_{l=1}^N \left[\frac{e\epsilon\epsilon_0}{\mathbf{h}\omega} \Psi_0^{(6)}(z) + \frac{e\epsilon}{m_l \omega^2} \frac{d\Psi_0^{(l)}(z)}{dz} \right] [q(z-z_{l-1}) - q(z-z_l)] + \frac{e\epsilon\epsilon_0}{\mathbf{h}\omega} \Psi_0^{(6)}(z) q(z-z_5) \quad (34)$$

- часткові розв'язки відповідних неоднорідних рівнянь, де

$$k_{\pm}^{(0)} = k_{\pm}^{(6)} = \mathbf{h}^{-1} \sqrt{2m_0(\mathbf{h}(w_0 \pm w))}; \quad K_{\pm}^{(p,l)} = K_{\pm}^{(p,l)}(z_l) = \begin{cases} \sqrt{2m_0(\mathbf{h}(w_0 \pm w) - e_j(z_l))}; & \text{в ямах} \\ \sqrt{2m_l(\mathbf{h}(w_0 \pm w) - U - e_j(z_l))}. & \text{в бар'єрах} \end{cases} \quad (35)$$

Подібно до викладеної раніше схеми розрахунку статичного потенціалу, далі виконується аналітичний розрахунок динамічної складової потенціалу $\mathbf{j}_{0\pm}(z)$ у нульовому порядку ітерацій. У результаті отримується

$$\mathbf{j}_{0\pm}(z) = \sum_{p=1}^4 \sum_{l=1}^N \mathbf{j}_{\pm}^{(p,l)}(z_l) [q(z-z_{l-1}) - q(z-z_l)], \quad (36)$$

де

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{\pm w,b}^{(p,l)}(z) = & C_1^{\pm(p,l)}(z-z_{l-1}) + C_2^{\pm(p,l)} + \frac{4pen_0}{e_{w,b}} \times \left\{ \frac{A_0^{(p,l)} A_{\pm}^{*(p,l)} e^{i(K_0^{(p,l)} - K_{\pm}^{(p,l)})(z-z_l)} + B_0^{(p,l)} B_{\pm}^{*(p,l)} e^{-i(K_0^{(p,l)} - K_{\pm}^{(p,l)})(z-z_l)}}{(K_0^{(p,l)} - K_{\pm}^{(p,l)})^2} + \right. \\ & + \frac{A_0^{(p,l)} B_{\pm}^{*(p,l)} e^{i(K_0^{(p,l)} + K_{\pm}^{(p,l)})(z-z_l)} + B_0^{(p,l)} A_{\pm}^{*(p,l)} e^{-i(K_0^{(p,l)} + K_{\pm}^{(p,l)})(z-z_l)}}{(K_0^{(p,l)} + K_{\pm}^{(p,l)})^2} + \\ & + \frac{A_0^{*(p,l)} A_m^{(p,l)} e^{-i(K_0^{(p,l)} - K_m^{(p,l)})(z-z_l)} + B_0^{*(p,l)} B_m^{*(p,l)} e^{i(K_0^{(p,l)} - K_m^{(p,l)})(z-z_l)}}{(K_0^{(p,l)} - K_m^{(p,l)})^2} - \\ & - \frac{B_0^{*(p,l)} A_m^{*(p,l)} e^{i(K_0^{(p,l)} + K_m^{(p,l)})(z-z_l)} + A_0^{*(p,l)} B_m^{*(p,l)} e^{-i(K_0^{(p,l)} + K_m^{(p,l)})(z-z_l)}}{(K_0^{(p,l)} + K_m^{(p,l)})^2} \\ & \left. - \frac{ie\epsilon}{2K_0^{(p,l)} m_l \omega^2} \left(A_0^{(p,l)} B_0^{*(p,l)} e^{2iK_0^{(p,l)}(z-z_l)} - B_0^{(p,l)} A_0^{*(p,l)} e^{-2iK_0^{(p,l)}(z-z_l)} \right) \right\} \end{aligned} \quad (37)$$

Умови неперервності хвильових функцій та потоків їх густин на всіх межах визначають потрібні коефіцієнти (A, B) . У результаті $L^{\text{от}}$ ітерації однозначно визначаються функції $\Psi_0(z)$, $\Psi_{\pm 1}(z)$, а

отже і хвильова функція $\Psi(z, t)$.

З використанням знайдених хвильових функцій першого далі, як і в роботах [6-8], виконується розрахунок густини електронних струмів через РТС:

$$j(E \pm \hbar\omega, z) = \frac{ie\hbar n_0}{2m_w} \left(\Psi_{\pm 1}(E, z) \frac{d\Psi_{\pm 1}^*(E, z)}{dz} - \Psi_{\pm 1}^*(E, z) \frac{d\Psi_{\pm 1}(E, z)}{dz} \right), \quad (38)$$

що пропорційні відповідним дійсним частинам активних динамічних провідностей $s^{\pm}(E, \Omega)$.

Розрахована повна активна динамічна провідність РТС $S(E, \Omega)$ визначається сумою двох

парціальних складових:

$$S(E, \Omega) = s^+(E, \Omega) + s^-(E, \Omega), \quad (39)$$

де

$$s^+(E, \Omega) = \frac{\hbar\Omega n_0}{2m_0 z_5 \epsilon^2} \left(k_{+1}^{(6)} |A_{+1}^{(6)}|^2 - k_{-1}^{(6)} |A_{-1}^{(6)}|^2 \right) \quad s^-(E, \Omega) = \frac{\hbar\Omega n_0}{2m_0 z_5 \epsilon^2} \left(k_{+1}^{(0)} |B_{+1}^{(0)}|^2 - k_{-1}^{(0)} |B_{-1}^{(0)}|^2 \right). \quad (40)$$

За фізичним змістом ці парціальні складові формуються електронними потоками, що спрямовані на вихід ($s^+(E, \Omega)$) та вхід ($s^-(E, \Omega)$) наноструктури по відношенню до початкового напрямку електронного потоку.

II. Обговорення результатів

Як було встановлено [6, 7], робочі характеристики нано-РТС значною мірою визначаються її активною динамічною провідністю s , яка в свою чергу залежить від спектральних параметрів (резонансних енергій E_n та резонансних ширин Γ_n) електронних КСС, що визначаються геометричними (розмірами потенціальних ям та бар'єрів) і фізичними (ефективні маси, діелектричні проникності, концентрації носіїв заряду) параметрами наноструктури.

Розрахунок активної динамічної провідності та спектральних параметрів електронних КСС з врахуванням змінного просторового заряду для трибар'єрної РТС, згідно з розвинутою в попередньому розділі теорією виконувалася на

прикладі активної зони експериментального ККЛ, який досліджено в праці [11] (рис. 1, а, б).

РТС містить $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ – ями і $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ – бар'єри й характеризується такими геометричними:

$$\Delta_1 = 4.5 \text{ нм}, \quad \Delta_2 = 1.0 \text{ нм}, \quad \Delta_3 = 2.4 \text{ нм},$$

$$b_1 = 8.0 \text{ нм}, \quad b_2 = 5.7 \text{ нм}$$

та

фізичними:

$$m_w = 0.041m_e, \quad m_b = 0.082m_e, \quad U = 516 \text{ мВ},$$

$$e_w = 13.899, \quad e_b = 12.726 \text{ параметрами.}$$

На рис. 1,б зображено потенціальний профіль досліджуваної РТС, перенормований статичним зарядом, розрахований для різних значень концентрації електронів ($n_0 = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 10^{18} см^{-3}). З рис. 1,б видно, що зі збільшенням концентрації електронів потенціальний профіль наносистеми дедалі більше деформується, що як буде видно далі відображається на зміні спектральних характеристик електронних КСС. Згадані зміни відображають результати розрахунку коефіцієнта прозорості $D(E)$

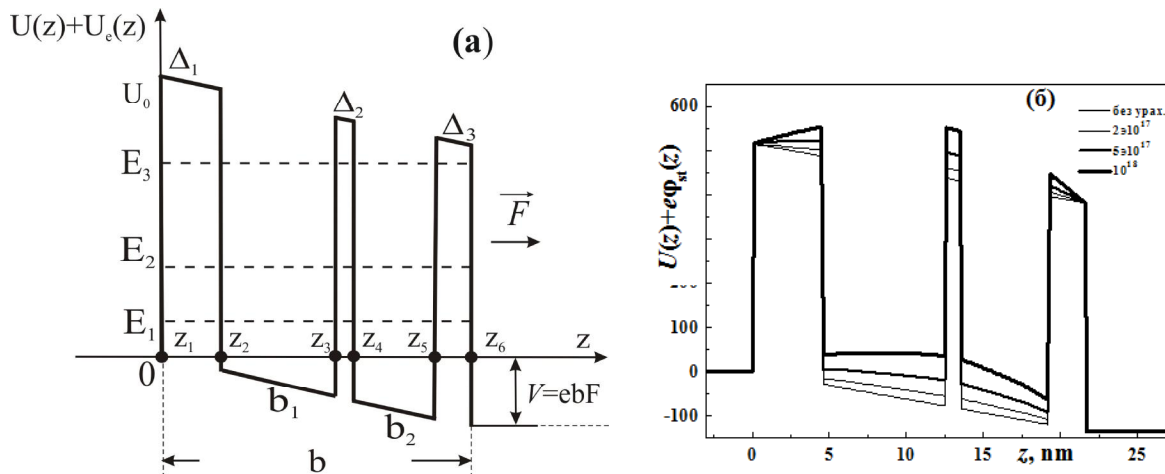


Рис. 1. Геометрична та енергетична схеми трибар'єрної РТС (а) та перенормований потенціальний профіль трибар'єрної РТС, що спричинений статичним зарядом у залежності від z при енергії електронів $E = E_3^{st}$ і концентраціях носіїв заряду $n = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 10^{18} см^{-3} (б).

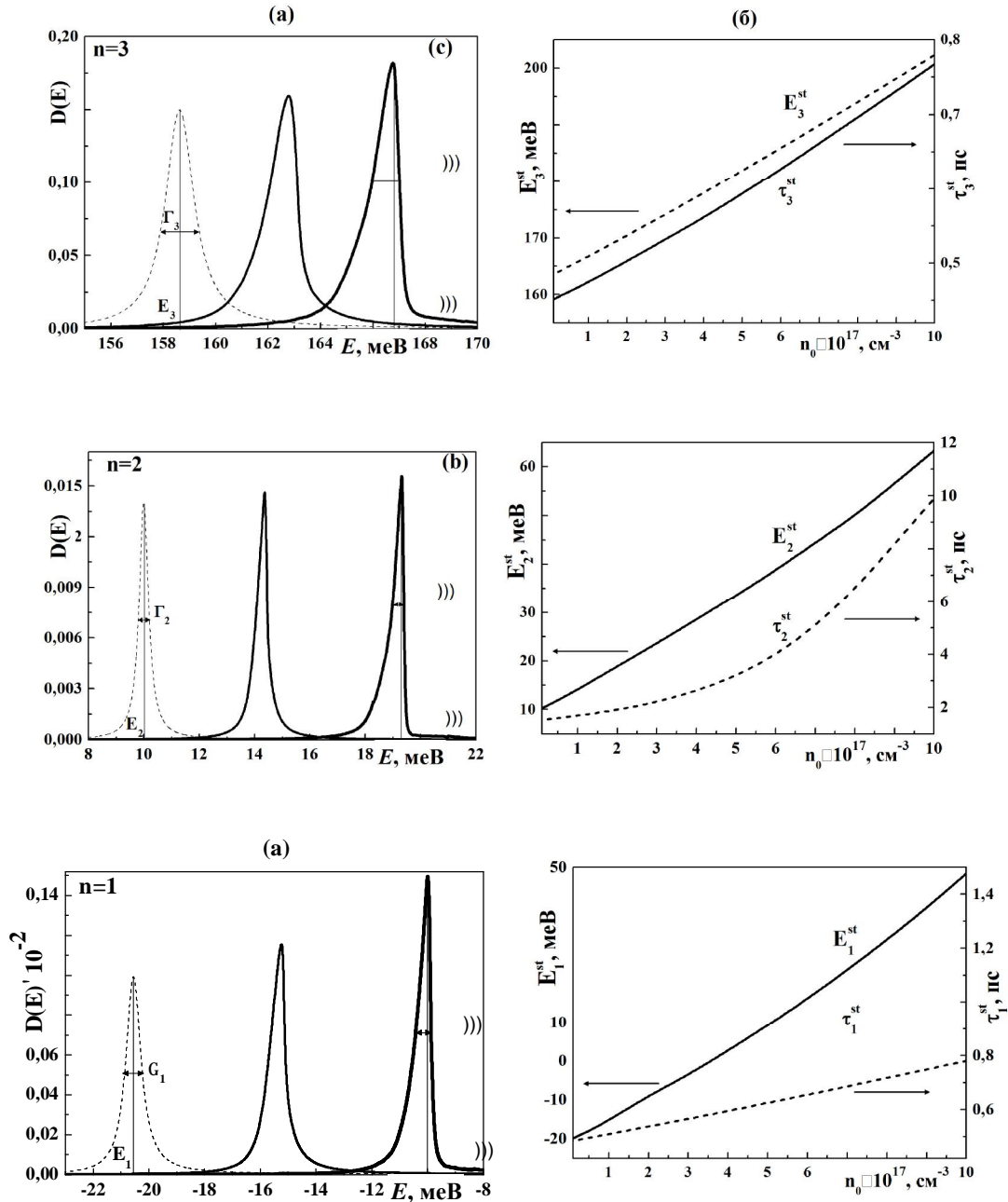


Рис. 2. Залежності коефіцієнта прозорості від енергії без (пунктир) і з урахуванням просторового заряду (суцільні лінії) перших трьох квазістационарних станів при концентраціях $n_0 = (10^{17} \text{ см}^{-3}; 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3})$ (а) та залежності їх резонансних енергій ($E_1^{st}, E_2^{st}, E_3^{st}$) і часів життя ($t_1^{st}, t_2^{st}, t_3^{st}$) від концентрації n_0 (б).

(рис. 2,а) в околах енергій перших трьох КСС, а також резонансних енергій E_n^{st} та часів життя електрона t_n^{st} ($t_n^{st} = \hbar/\Gamma_n^{st}$) (рис. 2,б) у залежності від концентрації заряду n_0 . Із рис. 2,а видно, що просторовий заряд зі збільшення концентрації електронів деформує лоренцову форму D до клиноподібної, збільшуючи при цьому величини усіх резонансних енергій (E_n^{st}) та часів життя (t_n^{st}) (рис. 2,б). Величини ж максимумів $D(E)$ зі збільшенням концентрації зростають. Слід зауважити, щ зростання

часів життя електрона t_n^{st} у відповідних КСС зі збільшенням концентрації електронів n_0 стає суттєвим деструктивним фактором.

Оскільки збільшення концентрації електронів в межах $10^{16} \text{ см}^{-3} \leq n_0 \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ змінює величини E_n^{st} і Γ_n^{st} у різних КСС не однаково, то виявляється, що енергія випромінюваного електромагнітного поля у квантовому переході $3 \rightarrow 2$ (на якому ґрунтується робота дослідженого у

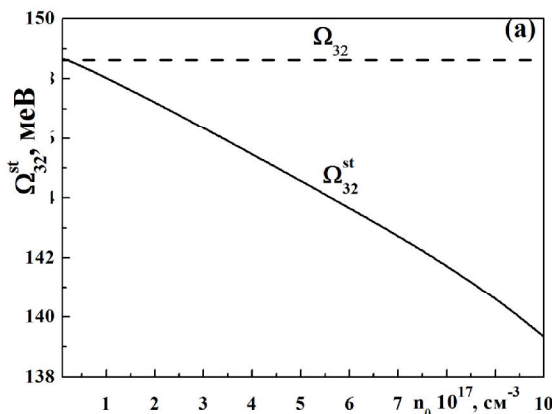


Рис. 3. Залежності частоти генерованого лазерного випромінювання Ω_{32} , Ω_{32}^{st} від концентрації n_0 без (штрихова лінія) та з урахуванням (суцільна лінія) змінного просторового заряду.

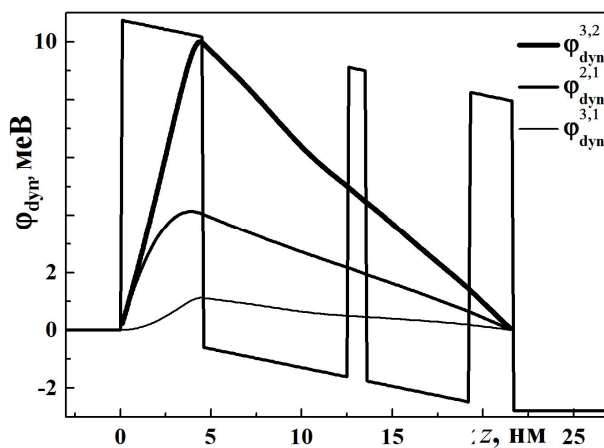


Рис. 4. Залежності потенціалів, спричинених динамічним зарядом $j_{dyn}^{n,n'}$ від z у лазерних квантових переходах з енергіями $\Omega_{32}^{st} = E_3^{st} - E_2^{st}$, $\Omega_{31}^{st} = E_3^{st} - E_1^{st}$, $\Omega_{21}^{st} = E_2^{st} - E_1^{st}$.

роботі [11] ККЛ, $\Omega_{32} = 145$ меВ) ($\Omega_{32}^{st} = E_3^{st} - E_2^{st}$) при цьому зменшується $148,6 \text{ меВ} \geq \Omega_{32}^{st} \geq 141,7 \text{ меВ}$ через вплив просторового заряду. Час життя електрона в третьому квазістаціонарному стані з цієї ж причини також збільшується: $1,03 \text{ пс} \geq t_3^{st} \geq 5,48 \text{ пс}$.

На рис. 3 наведено залежності частоти генерованого лазерного випромінювання, від концентрації n_0 змінного просторового заряду без (Ω_{32}) (штрихова лінія) та з урахуванням (Ω_{32}^{st}) (суцільна лінія) змінного просторового заряду. З рис. 3 видно, що зі збільшенням концентрації електронів n_0 частота лазерного випромінювання без урахування впливу просторового заряду не змінюється, а з урахуванням – плавно зменшується.

Внаслідок взаємодії електронів із змінним

електромагнітним полем у РТС виникає потенціал $j_{dyn}^{n,n'}$ динамічних зарядів, що виникають у квантових переходах $n \rightarrow n'$. Розраховані потенціали динамічного заряду, що виникають у квантових переходах $3 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 1$ і $2 \rightarrow 1$ приведено на рис. 4. з якого видно, що величини виникаючих динамічних потенціалів є меншими ніж статичних (рис. 1,а), причому $j_{dyn}^{3,2} > j_{dyn}^{2,1} > j_{dyn}^{3,1}$.

На рис. 5,а, б наведено результати розрахунку логарифмів динамічної провідності, виникаючої у квантовому переході $3 \rightarrow 2$ та її парціальних складових без ($S_{32}, S_{32}^+, S_{32}^-, S_{31}, S_{31}^+, S_{31}^-$) та з урахуванням ($S_{32}^{st}, S_{32}^{st+}, S_{32}^{st-}, S_{31}^{st}, S_{31}^{st+}, S_{31}^{st-}$) впливу просторового заряду. З Рис. 5 видно, що у випадку провідності, розрахованої без урахування впливу просторового заряду, складова провідності, яка визначається прямим електронним потоком на

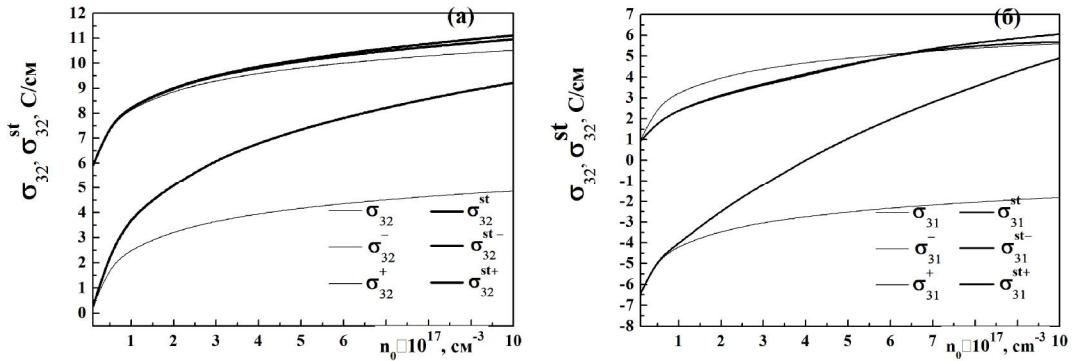


Рис. 5. Залежності логарифмів динамічних провідностей та їх парціальних складових, що виникають у лазерних переходах 3→2 (а) і 3→1 (б), розрахованих з урахуванням просторового заряду ($s_{32}^{st}, s_{32}^{st+}, s_{32}^{st-}, s_{31}^{st}, s_{31}^{st+}, s_{31}^{st-}$) та без його урахування ($s_{32}^+, s_{32}^-, s_{31}^+, s_{31}^-$) у залежності від концентрації носіїв заряду n_0 .

вихід з наносистеми (S^+) значно переважає складову провідності (S^-) визначену потоком у зворотному напрямі, тобто $s_{32} \approx s_{32}^+ \gg s_{32}^-$ і $s_{31} \approx s_{31}^+ \gg s_{31}^-$. При цьому співвідношення парціальних складових у сумарній величині провідності залишається постійним, яка збільшується зі зміною концентрації n_0 .

З розрахованих залежностей динамічної провідності з урахуванням просторового заряду видно, що зі збільшенням концентрації електронів n_0 сумарна величина провідностей S_{32}^{st} і S_{31}^{st} зростає, при цьому парціальні складові провідності, визначені прямим електронним потоком ($S_{32}^{st+}, S_{31}^{st+}$) зменшуються, а складові у протилежному напрямку ($S_{32}^{st-}, S_{31}^{st-}$) зростають. Таким чином, просторовий заряд викликає перерозподіл парціальних складових у сумарній величині провідності з ростом концентрації.

Отже, можна зробити висновок, що для значних концентрацій електронів n_0 зростає вплив дисипативних процесів, спричинених просторовим динамічним зарядом. Для великих концентрацій ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) отримується зростання часів життя електронних КСС та зростання ролі шкідливих парціальних складових динамічної провідності $S_{32}^{st-}, S_{31}^{st-}$.

Висновки

Розвинена квантово-механічна теорія

спектральних параметрів квазістаціонарних станів та динамічної провідності трибар'єрної РТС з постійним електричним полем як активної зони ККЛ з урахуванням змінного просторового заряду, що виникає в процесі електронного транспорту крізь наноструктуру у змінному електромагнітному полі.

У моделі ефективних мас та прямокутних потенціалів отримано самоузгоджений розв'язок рівнянь Шредінгера та Пуассона для різних концентрацій електронів. Виконано розрахунок резонансних енергій, часів життя електронних КСС, активної динамічної провідності та її парціальних складових в моделі наносистеми, яка відповідає активній зоні експериментального ККЛ.

Встановлено, що просторовий заряд деформує форму залежності коефіцієнта прозорості від енергії електронів від лоренцової до клиноподібної, зміщуючи їх максимуми у високоенергетичну область та збільшуючи часи життя електронних КСС. Розраховані величини резонансних енергій корелюють з експериментальними з точністю не менше 5%.

Показано, що зі збільшенням концентрації електронів енергія лазерного випромінювання у квантових переходах 3 → 2 та 3 → 1 зменшується, а сумарна величина активної динамічної провідності збільшується так, що в ній зростає внесок парціальної складової провідності, визначеної потоком, напрямленим протилежно до виходу із наносистеми.

Бойко І.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри програмної інженерії;
Гришук А.М. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної фізики.

- [1] J.M. Wolf, A. Bismuto, M. Beck, and J. Faist, Optics Express 22(2), 2111 (2014).
 [2] D. Bachmann, M. Rösch, C. Deutsch, M. Krall, G. Scalari, M. Beck, J. Faist, K. Unterrainer and J. Darmo, Appl. Phys. Lett. 105(18), 181118 (2014).

- [3] A. Buffaz, M. Carras, L. Doyennette, A. Nedelcu, X. Marcadet and V. Berger. Quantum cascade detectors for very long wave infrared detection // Appl. Phys. Lett., 96(17), pp. 172101-1-172101-3 (2010).
- [4] D. Hofstetter, F.R. Giorgetta, E. Baumann, Q. Yang, C. Manz and K. Kohler, Appl. Phys. Lett. 93(22), 221106 (2008).
- [5] M.V. Tkach, Ju.O. Seti, I.V. Boyko, Ukr. J. Phys. 57(8), 849 (2012).
- [6] Ju.O. Seti, M.V. Tkach, I.V. Boyko, J. Optoelectron. Adv. Mater. 14(3-4), 393 (2012).
- [7] X. Gao, D. Botez and I. Knezevic, J. Appl. Phys. 103(7), 073101 (2008).
- [8] M.V. Tkach, Ju.O. Seti, Ju. B. Grynshyn, O.M. Voitsekhivska, Condensed Matter Physics 17(2), 23704 (2014).
- [9] A. B. Pashkovskii, Semiconductors 34(3), 334 (2000).
- [10] A. B. Pashkovskii, Semiconductors 43(10), 1316 (2009).
- [11] C. Sirtori, J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, IEEE Photonics Technology Letters. 9(3), 294 (1997).

I.V. Boyko¹, A.M. Gryschyk²

The Influence of Dimensional Static and Dynamic Charge on the Spectral Parameters and Active Dynamic Conductivity of Resonance Tunneling Structures with Constant Electric Field

¹*Ternopil Ivan Pul'uj National Technical University, Ternopil, Ruska str. , 56, 46001, e-mail: boyko.i.v.theory@gmail.com*

²*Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Velyka Berdychivska str., 40, 10002, e-mail: teor-caf@meta.ua*

In the model of effective masses and rectangular potentials obtained self-consistent solution of Poisson and Schrödinger equations for different concentrations of electrons.

It has been calculated spectral parameters and active dynamic conductivity for three-well nanostructure as active band of experimental quantum cascade laser.

It has been established, that space charge deforms shape dependence of transmission factor of electron energy from Lorentzian shape to quasi-Lorentzian, shifting their maximum value to the high energy region and increasing the lifetimes of electronic quasistationary states.

It was shown, that with increasing concentration of electrons energy of laser radiation in quantum transitions $3 \rightarrow 2$ and $3 \rightarrow 1$ decreases, and the total value of active dynamic conductivity increases so, that it increases the partial contribution component of conductivity, determined by electron flux, directed opposite to the exit of nanostructure.

Keywords: quantum cascade laser, resonance tunnel structure, dynamic conductivity, two-photon electron transitions.

М.І. Мар'ян, Н.В. Юркович

Дисипативні структури та фрактальний підхід до формування некристалічного стану

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, e-mail: mcmaryan@rambler.ru

Установлено, що формування фрактальної дисипативної структури в некристалічних твердих тілах пов'язане із самоузгодженим створенням областей м'яких атомних конфігурацій і такої температурної поведінки структурно-чутливих характеристик, що відповідають мінімуму дисипації енергії при заданих зовнішніх параметрах – швидкості охолодження та технологічних режимах одержання. Показано, що ця обставина дає змогу визначити некристалічну структуру через процеси самоорганізації з формуванням фракталів.

Ключові слова: дисипативні структури, некристалічний стан, синергетичні ефекти, процеси самоорганізації, фрактал, самоузгоджений розгляд.

Стаття постуила до редакції 19.06.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Авторами [1] отримано самоузгоджену систему рівнянь відносно частки атомів у м'яких атомних конфігураціях s , приведених середньоквадратичних зміщень атомів уздовж зв'язку y_l та нецентральної

взаємодії y_t у випадку різних швидкостей охолодження q :

$$F_1(s) = -\tilde{a}_0 \tilde{q} h + ch^2 + bh^3, \quad F_2(y_l) = \frac{h y_l}{t y_l}, \quad F_3(y_t) = \frac{h y_t}{t y_t} \quad (1)$$

Тут коефіцієнти \tilde{a}_0, c, b описують дисипативний процес релаксації частки атомів у м'яких конфігураціях, деформації та зсуву до рівноважного значення з часом релаксації $t_{ij} = a_{ij}^{-1}$, параметри h_{y_l}, h_{y_t} – описують

відхилення системи від рівноважного стану, функції $F_1(s), F_2(y_l), F_3(y_t)$ визначаються згідно рівнянь [1, 2]:

$$F_1(s) = s + 12 \cdot (1-s) \left\{ \frac{e^{-y_l}}{2} \left[B(y_l) - \frac{P e^{y_l}}{12(1-s)^2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] + \frac{0.1}{(1+2y_l)} \right\} - 12 \cdot (1-s) s \left(1 + \frac{y_l}{4} - \frac{1}{6} \ln \frac{B(y_l)}{2} \right) A(y_l) - t \ln \frac{\frac{1}{s} - 1}{\frac{1}{1-s} - 1}$$

$$F_2(y_l) = \frac{3e^{-y_l}t}{8\sqrt{2}(1-s)} \left[B(y_l) + \frac{P e^{y_l}}{6(1-s)^2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right]^{-1} \left(1 + \frac{0.022(1+2y_t)^{-2}}{e^{y_l} \left[B(y_l) + \frac{P^* e^{y_l}}{6(1-s)^2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right]} \right)^{-y_l},$$

$$F_3(y_t) = \frac{3(1+2y_t)t}{8(1-s)e^{\frac{y_l}{2}}} \left[B(y_l) + \frac{P \cdot e^{y_l}}{6(1-s)^2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} - y_t,$$

де міжатомна відстань r при наявності зовнішнього тиску P рівна

$$r = a_0 \left(1 + \frac{y_l}{4} - \frac{1}{6} \ln \left\{ \frac{B(y_l)}{2} \right\} \right)$$

$$B(y_l) = 1 + \sqrt{1 + \frac{P r^2 e^{y_l}}{6(1-s)^2 a_0^2}}$$

$$A(y_l) = 0.62 \left[\exp \left\{ 0.36 - 0.91 y_l + 1.94 \ln \frac{B(y_l)}{2} \right\} - \exp \left\{ 0.18 - 0.955 y_l + 0.97 \ln \frac{B(y_l)}{2} \right\} \right]$$

a_0 – міжатомна відстань в гармонічному наближенні, $t = k_B T / V$ -приведена температура, k_B - постійна Больцмана, V -енергія дисоціації зв'язку. Самоузгоджена система рівнянь (1) дає можливість дослідити динамічну стійкість та температурну поведінку системи при нерівноважних фазових перетвореннях (швидкостях охолодження системи $q > q_c$, де q_c - гранична швидкість охолодження [1]), зокрема при переході в некристалічний стан через процеси самоорганізації та формування дисипативних структур.

У даній статті представлено аналіз утворення в некристалічних тілах (НКТ), отриманих при швидкостях охолодження $q > q_c$, фрактальної структури, яка є результатом втрати динамічної стійкості основного рівноважного стану при пониженні температури. Дана структура формується через самоузгоджене підсилення флуктуацій (середньоквадратичних зміщень атомів, їх частки у м'яких атомних конфігураціях), котрі досягають мезоскопічного рівня та роблять стійкою нову структуру.

I. Процеси самоорганізації та формування дисипативних структур в некристалічних тілах

Розв'язок отриманої авторами [1, 2] системи рівнянь (1) проведено чисельно з використанням ітераційної процедури [3] в середовищі Delphi

(рис. 1).

Результати розрахунку температурної залежності частки атомів у м'яких атомних конфігураціях s , приведених середньоквадратичних зміщень атомів вздовж зв'язку y_l та y_t нецентральної взаємодії y_t у випадку різних швидкостей охолодження q ($q = (5 \div 20)q_c$) представлено на рис. 2 - 4. (Використано такі позначення: t_0 - приведена температура гартування, t_m - приведена температура плавлення, t_g - приведена температура розм'якшення). Зокрема, для НКТ систем $As - S(Se)$ характерні значення граничної швидкості охолодження $q_c = 5 \cdot 10^{-3} K/c$ та швидкостей охолодження $q = (1,5 \cdot 10^{-2} \div 1)K/c$ [2].

Проаналізуємо особливості зміни динамічної стійкості стану системи зі зміною зовнішнього керуючого параметру – швидкості охолодження q , при $q \rightarrow q_c$. Розв'язки системи рівнянь для частки атомів у м'яких конфігураціях, яка пов'язана з фрактальною розмірністю, мають при одному значенні керуючого параметру та температури (тиску) по крайній мірі два стійких стани, які відрізняються ступенем динамічної стійкості та впорядкування (рис. 2 - 4). Перша область охоплює стан системи при швидкостях охолодження $q < q_c$, яка містить перехід від динамічно нестійкого до динамічно стійкого твердого (кристалічного, квазікристалічного) стану та супроводжується

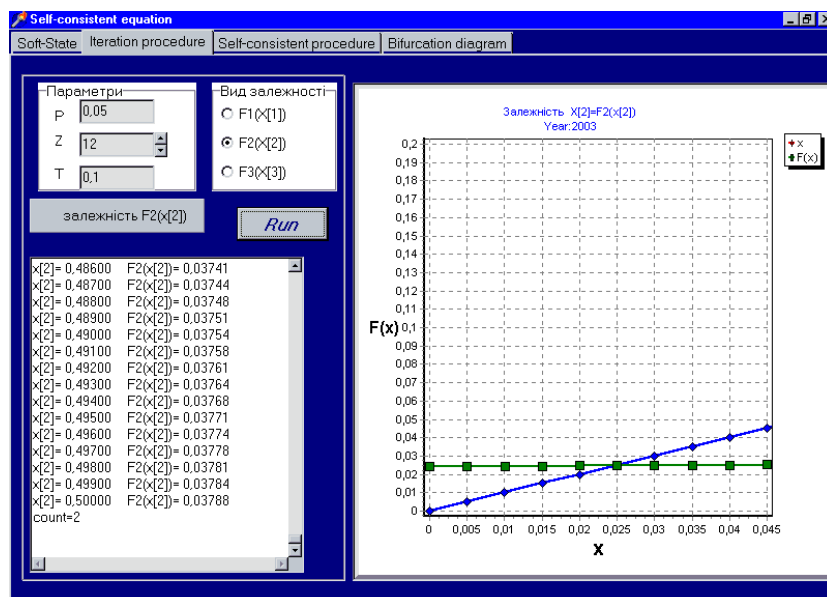


Рис. 1. Візуальний інтерфейс програми розрахунку самоузгодженої системи рівнянь (1) в середовищі Delphi.

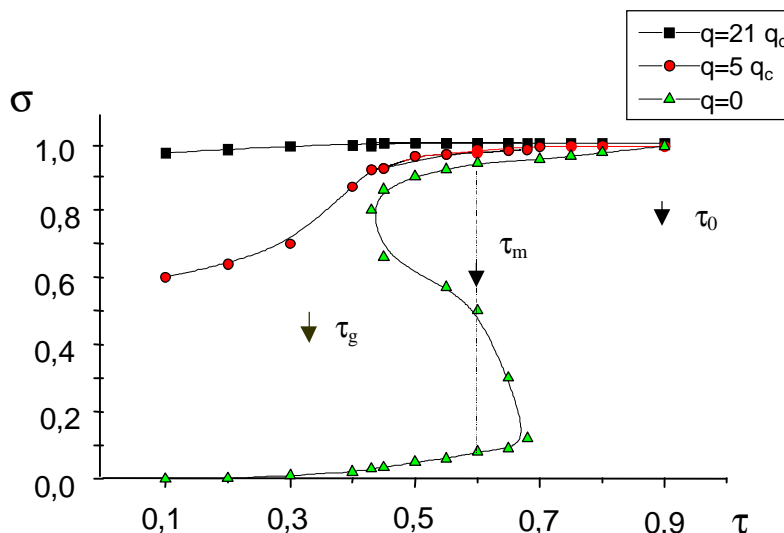


Рис. 2. Температурна залежність частки атомів у м'яких конфігураціях S при різних швидкостях q охолодження.

аномальним збільшенням пружних констант з одночасним стрибкоподібним зменшенням частки атомів у м'яких атомних конфігураціях та амплітуди середньоквадратичних зміщень при пониженні температури. Слід відмітити, що дана область зменшується з ростом q (рис. 2). Відхилення середньоквадратичних зміщень атомів від аналогічних значень у рівноважному стані $\Delta y_l(q) = y_l(q) - y_l(q=0)$ з ростом q збільшується. Як видно з рис. 2, ступінь статистичного розупорядкування у твердому тілі зростає при $q \rightarrow q_c$ (різка зміна спостерігається при переході в квазікристалічний стан з боку метастабільного стану – переохолодженої рідини) і, таким чином, збільшується температурний інтервал переходу переохолодженої рідини. Спостерігається квазілінійна залежність параметрів системи у розглядуваному інтервалі зміни q для динамічно

стійкої кристалічної вітки (рис. 2). При $q < q_c$ в області температур переходу $t = t_m$ (t_m -приведена температура плавлення) частка атомів у м'яких атомних конфігураціях та середньоквадратичні зміщення атомів змінюються стрибкоподібно (величина даної зміни зменшується з ростом q) (рис. 3). Отже, макроскопічні властивості системи, пропорційні S , y_l (наприклад, об'єм), та їх похідні $s'(t)$, $y_l'(t)$, (наприклад, коефіцієнт лінійного розширення, теплоємність) володіють аномалією при $q \rightarrow q_c$. Друга область, яка реалізується при $q > q_c$, характеризується неперервним аномальним зростанням жорсткості каркасу та пружних постійних, неперервним зменшенням s , y_l при пониженні температури. Отже, крива $s(t, q)$, при

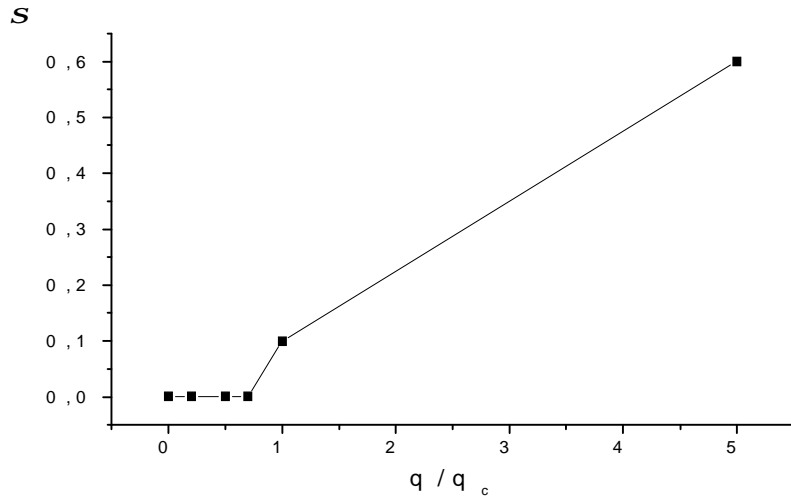


Рис. 3. Біфуркаційна залежність частки атомів у м'яких конфігураціях S при температурі $t = 0,1$ від швидкості охолодження q/q_c .

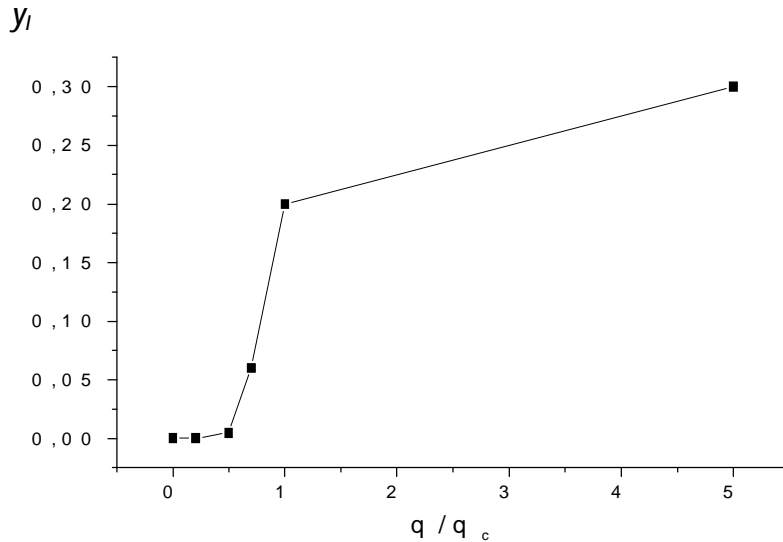


Рис. 4. Біфуркаційна залежність приведеного середньоквадратичного зміщення атомів y_l при температурі $t = 0,1$ від швидкості охолодження q/q_c .

$q = q_c$ розмежує в області температур $t \geq t_c$ існування метастабільної переохолодженої рідини та динамічно стійкої некристалічної системи. Вона визначає нижню границю можливого в області температур від t_0 до t_c при охолодженнях $q < q_c$ (t_0 –приведена температура гартування НКТ) існування переохолодженого стану. Температура t_c на кривій $s(t, q)|_{q=q_c}$, для якої вироджуються метастабільні стани, є температурою співіснування при заданому тиску трьох станів – кристалічного, рідкого та некристалічного:
$$\left(\frac{q^2 s}{q t^2} \right)_{t_c} = 0.$$

Дослідження особливостей поведінки термодинамічних властивостей системи в околі $\{t_c, q_c\}$ викликає самостійний інтерес [4].

II. Фрактальний підхід при моделюванні некристалічних тіл

Слід відмітити, що скорельоване зменшення інтенсивності коливань атомів, їх амплітуди та зростання силових постійних при переході від метастабільного переохолодженого розплаву до некристалічного твердого стану свідчить про наявність макроскопічних процесів на рівні мікроструктурної перебудови, для яких в залежності від значень керуючого параметру q формується некристалічна структура з параметром порядку h . Використовуваний нами параметр порядку визначається спонтанною появою ненульових значень модуля зсуву (рис. 3) та залежить від ступеня відхилення системи від рівноважного стану. Утворена при $q > q_c$ фрактальна структура є результатом втрати динамічної стійкості основного

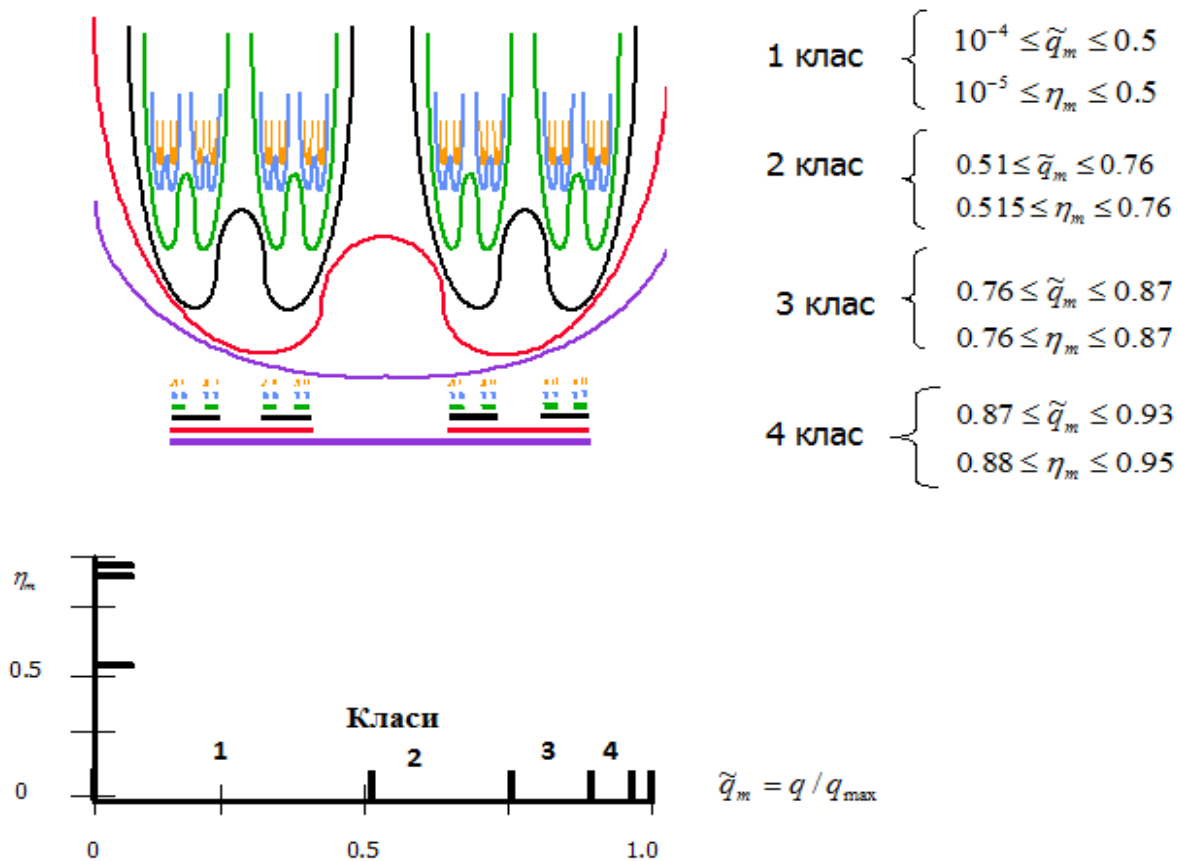


Рис. 5. Рівні структурування станів та спектр дисипативних структур НКТ.

рівноважного стану при пониженні температури в області $t \leq t_m$. Дана структура виникає через самоузгоджене підсилення флуктуацій (середньоквадратичних зміщень атомів, їх частки у м'яких атомних конфігураціях), котрі досягають мезоскопічного рівня та роблять стійкою нову структуру.

Цей метод організації структури відповідає та визначає фрактальну дисипативну структуру [5-7]. Формування фрактальної дисипативної структури в некристалічних твердих тілах при охолодженні системи пов'язане із самоузгодженим створенням областей м'яких атомних конфігурацій і такої температурної поведінки структурно-чутливих характеристик, що відповідають мінімуму дисипації енергії при заданих зовнішніх параметрах – швидкості охолодження та технологічних режимах одержання. Ця обставина має істотне значення для некристалічної системи та дає змогу визначити некристалічну структуру через самоорганізацію. Під самоорганізацією у даному випадку розуміють макроскопічний прояв процесів, які відбуваються на мікроскопічному рівні – полях динамічних та статичних зміщень атомів, що обумовлює спонтанне формування ненульової компоненти модуля зсуву [4, 5].

Розподіл частки атомів у м'яких конфігураціях (рис. 2) при зміні технологічних режимів одержання відповідає фрактальній структурі (рис. 5). Тут

$h_m = s - s_e$ – відхилення частки атомів у м'яких конфігураціях НКТ від рівноважного значення (змінюється в інтервалі 0,1), $\tilde{q}_m = q / q_{\max}$ – приведена до максимальної швидкості охолодження (зокрема, для НКТ систем $As - S(Se)$ характерні значення $q_{\max} = (1 \div 5 \cdot 10^2) K/c$ [2], а \tilde{q}_m змінюється в інтервалі 0,1). Отриманий результат дає змогу визначити у вигляді фрактальної структури ціле сімейство НКТ в залежності від хімічного складу та технологічних режимів одержання з відповідними рівнями структурування (класи 1-4 $\{\tilde{q}_m, h_m\}$, рис. 5). На рис. 5 представлені класи дисипативних структур з відповідними значеннями $\{\tilde{q}_m, h_m\}$. Необхідно наголосити, що характер залежності ступеня розупорядкування некристалічних тіл від q корелює зі зміною пружних постійних при заданій температурі [4, 5], коли з ростом q відбувається їх зменшення та каркас матеріалу стає більш лабільним та здатним до перебудови під дією зовнішніх факторів. Отриманий фрактал відповідає фракталу Кантора (рис. 5) з фрактальною розмірністю $d_f = 0.631$ та узгоджується з результатами моделювання структури некристалічних тіл в рамках теорії нейронних мереж з алгоритмом самоорганізації Хебба [3,6]. При формуванні НКТ не просто механічно об'єднуються

м'які атомні конфігурації. Вони певним чином синергетично трансформуються: отримують нові властивості, які були відсутні у вихідному рівноважному стані, частина ж попередніх властивостей станів відпадає. М'які атомні конфігурації отримують нові властивості при $q \geq q_c$, які відсутні при $q < q_c$: м'які стани структуруються (розміщуються впорядковано на рівні середнього порядку) та отримують можливість дифундувати самоузгоджено. Саме це є проявом синергетичного ефекту при формуванні НКТ.

Висновки

Проведено розрахунок температурної залежності частки атомів у м'яких атомних конфігураціях, середньоквадратичних зміщень в залежності від швидкості охолодження в середовищі Delphi та їх комп'ютерне моделювання. Визначено температурну зміну частки атомів в м'яких конфігураціях, їх взаємозв'язок з фрактальною структурою і фрактальною розмірністю. Показано, що фрактальна розмірність наближено може бути описана співвідношенням Кантора.

- [1] M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2015), p. 326.
- [2] M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych, Uzhhorod university scientific herald. Series Physics, 33, 25 (2013).
- [3] N.V. Yurkovych, M.I. Mar'yan, Uzhhorod university scientific herald. Series Physics, 28, 64 (2010).
- [4] N.V. Yurkovych, M.I. Mar'yan, Uzhhorod university scientific herald. Series Physics, 29, 79 (2011).
- [5] M. Mar'yan, A. Szasz, Self-organizing processes in non-crystalline materials: from lifeless to living objects (Budapest: OncoTherm, 2000).
- [6] M. Popescu, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5(5), 1059 (2003).
- [7] M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych, Uzhhorod university scientific herald. Series Physics, 34, 40 (2013).

M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych

Dissipative Structures and Fractal Approach to the Formation of Non-Crystalline States

Uzhgorod National University, Voloshina str. 54, Uzhgorod, Ukraine, 88000

Found that the formation of fractal dissipative structures in non-crystalline solids associated with the creation of self-consistent fields of soft atomic configurations and thermal behavior of such structure-sensitive characteristics that meet the minimum energy dissipation for a given external parameters - speed cooling and process modes receipt. It is shown that this fact makes it possible to determine the non-crystalline structure through the processes of self-organization.

Keywords: dissipative structure, non-crystalline state, synergetic effects, self-organising processes, fractal, self-consistent consideration.

Л.П. Ромака¹, В.В. Ромака², Ю.В. Стадник¹, В.Я. Крайовський²,
Д. Качаровський³, А.М. Горинь¹

Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідників RNiSb (R = Gd, Lu)

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

³Інститут низьких температур і структурних досліджень Польської Академії наук, п/с 1410, 50-950,
Вроцлав, Польща, e-mail: D.Kaczorowski@int.pan.wroc.pl

Досліджено особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідників *p*-GdNiSb та *p*-LuNiSb у діапазоні температур $T = 4,2 - 400$ К. На прикладі *p*-LuNiSb показано механізм генерування структурних дефектів акцепторної природи як результат появи у позиції 4с атомів Ni ($3d^8 4s^2$) до 6 % вакансій та часткового, до 1,35 %, витіснення атомів Ni(4с) атомами Lu ($5d^1 6s^2$).

Ключові слова: кристалічна та електронна структури, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс.

Стаття поступила до редакції 12.10.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Дана робота продовжує системне дослідження термоелектричних напівпровідникових матеріалів на основі сполук структурного типу (СТ) MgAgAs, що дозволить сформулювати підходи для встановлення залежностей фізичних властивостей матеріалів від їх структурних особливостей і прогнозувати нові матеріали з покращеними характеристиками.

Дослідження фазових рівноваг у системах Gd-Ni-Sb та Lu-Ni-Sb [1] при температурі 873 К підтвердили існування сполук GdNiSb та LuNiSb [2, 3], які при даній температурі кристалізуються у СТ MgAgAs (пр. група $F-43m$) і є напівпровідниками [4, 5], а додатні значення коефіцієнта термо-ерс показують, що дірки є основними носіями струму. Дослідження фазового та хімічного складів зразків сполуки GdNiSb засвідчили, що однофазні зразки отримано лише за умови відхилення їхнього складу від еквіатомного у бік меншого вмісту атомів Ni ($Gd_{34,75}Ni_{30,79}Sb_{34,46}$). Згідно даних фазового та рентгеноспектрального аналізів синтезованих зразків сполуки LuNiSb однофазні зразки отримано як при еквіатомному складі, так і при складі за дещо меншого вмісту атомів Ni ($Lu_{34,68}Ni_{30,57}Sb_{34,75}$) [1]. Зазначимо, що відхилення складу зразків від еквіатомного може свідчити про наявність у

структурі дефектів різної природи.

З іншого боку, саме розуміння особливостей кристалічної структури *p*-GdNiSb та *p*-LuNiSb, зокрема, механізмів формування структурних дефектів, які власне і визначають провідність напівпровідника, є основою для прогнозування характеристик матеріалу, що забезпечить максимальні значення термоелектричної добротності Z [6]. Метою роботи є дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик *p*-GdNiSb та *p*-LuNiSb, що дозволить встановити механізми електропровідності і дослідити умови отримання матеріалу з високою ефективність перетворення теплової енергії в електричну [6, 7].

I. Методики дослідження

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), електрокінетичні та енергетичні характеристики сполук RNiSb (R = Gd, Lu). Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету, а склади шихти готували у відповідності до [1]. Методом рентгеноструктурного аналізу отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [8] розраховано структурні характеристики.

Дослідження фазового та хімічного складів зразків проведено з використанням скануючого електронного мікроскопа за допомогою мікрозондового аналізу на основі рентгенівської спектроскопії (Carl Zeiss DSM 962 та Zeiss Supra 55VP, пакет програм INCA (Oxford Instruments)). Стандартні відхилення не перевищували 1 ат.%. Розрахунки електронної структури проводились методами Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [9] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [10]. Ширина енергетичного вікна, що охоплена контуром, складає 16 еВ. Число значень енергії для розрахунку DOS становило 1000. Точність розрахунку положення рівня Фермі ε_F становить ± 8 меВ. Вимірювалися температурні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді зразків GdNiSb та LuNiSb у діапазоні $T = 80 \div 400$ К.

II. Структурні дослідження GdNiSb та LuNiSb

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми синтезованих зразків сполук GdNiSb та LuNiSb індексуються у структурному типі MgAgAs [11] і не містять слідів інших фаз. Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків показав їх відповідність вихідним складам шихти, які становили: для GdNiSb – Gd₃₇Ni₃₁Sb₃₂, а для LuNiSb зразок № 1 – Lu₃₅Ni₃₂Sb₃₃ і № 2 – Lu₃₅Ni₃₀Sb₃₅. Той факт, що зразки сполуки LuNiSb при складах Lu₃₅Ni₃₂Sb₃₃ і Lu₃₅Ni₃₀Sb₃₅ не містять слідів інших фаз може свідчити про наявність незначної області гомогенності.

Уточнення кристалічної структури досліджених зразків методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічних позицій не виявило відхилень від упорядкованого варіанту розташування атомів у відповідності до СТ MgAgAs [11]. Не дивлячись на те, що у GdNiSb та LuNiSb склад відхиляється від еквіатомного, ми не ідентифікували структурні дефекти, оскільки це лежить за межами точності рентгенівських методів [12]. Отриманий результат слугував підставою для використання упорядкованого варіанта структури *p*-GdNiSb та *p*-LuNiSb при побудові комірки Вігнера-Зейтца для розрахунку їхньої електронної структури.

III. Розрахунок електронної структури

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик *p*-GdNiSb та *p*-LuNiSb проведено розрахунок густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту структури. Результати розрахунку DOS показали, що в енергетичному спектрі сполук LuNiSb та GdNiSb виникає заборонена зона ε_g , що робить їх напівпровідниками.

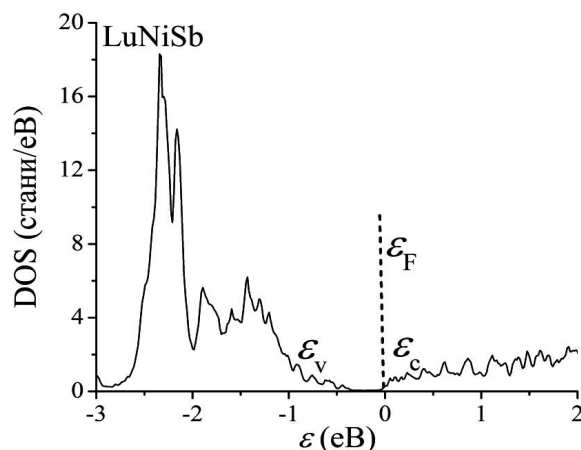


Рис. 1. Розрахунок густини електронних станів DOS для упорядкованого варіанту структури сполуки LuNiSb.

Енергетична щілина ε_g між зоною провідності та валентною зоною утворюється у результаті сильної гібридації *d*-станів рідкісноземельних металів R та Ni. Електронна густина зони провідності визначається головним чином *d*-станами R, у той час як валентна зона – *d*-станами Ni, які перекриваються з *d*-станами R та *p*-станами Sb.

На рис. 1, як приклад, наведено результати розрахунку для випадку сполуки LuNiSb. Отриманий результат узгоджується з результатами експериментальних досліджень [4, 5] у тій частині, що сполука LuNiSb є напівпровідником, однак суперечить результатам експерименту стосовно типу основних носіїв струму. Так, розрахунки фіксують рівень Фермі ε_F поблизу зони провідності ε_C (рис. 1), вказуючи на електрони як основні носії електрики, а результати [4, 5] вказують про протилежне – дірки є основними носіями струму, а тому рівень Фермі ε_F мав би розташоватися біля краю валентної зони ε_V .

Отримана суперечливість може мати низку причин, від коректності експериментальних досліджень [4, 5] до повноти урахування особливостей кристалічної структури LuNiSb, зокрема, наявності структурних дефектів різної природи (у томі числі вакансій) і, як наслідок, вигляду комірки Вігнера-Зейтца. Оскільки комірка Вігнера-Зейтца є оберненою до елементарної комірки, то логічно напрошується питання стосовно повноти структурних досліджень. У даному випадку саме наявність у кристалі неідентифікованих дефектів структурного походження, які генерують у напівпровіднику домішкові енергетичні рівні, визначає механізми електропровідності [13]. Для встановлення природи суперечності між результатами експерименту [4, 5] та розрахунку електронної структури досліджено електрофізичні властивості *p*-GdNiSb та *p*-LuNiSb.

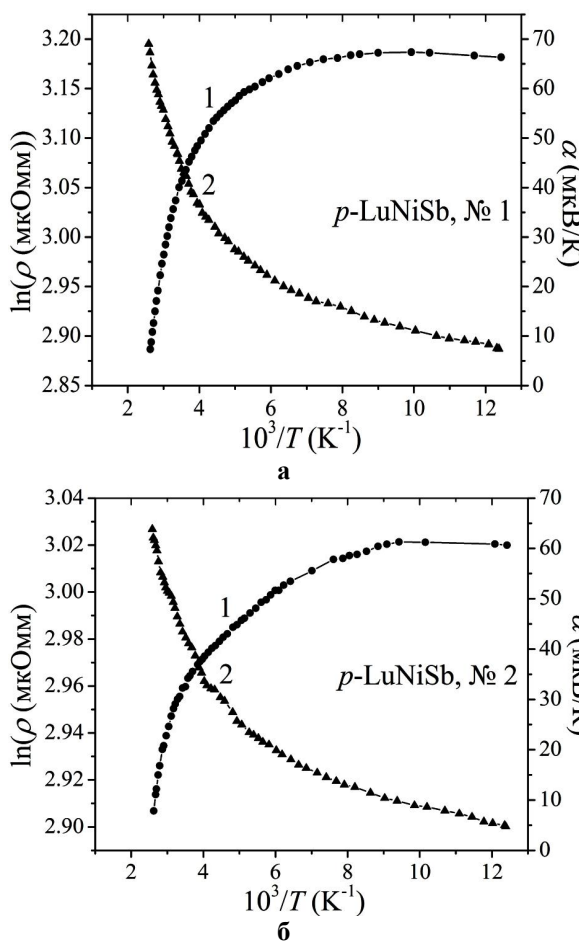


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho$ (1) та коефіцієнта термо-ерс α (2) для двох зразків сполуки LuNiSb.

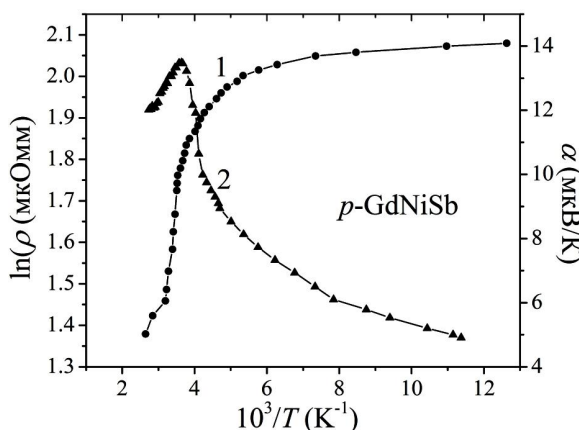


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору ρ (1) та коефіцієнта термо-ерс α (2) сполуки GdNiSb.

IV. Дослідження електрокінетичних характеристик p -GdNiSb та p -LuNiSb

Температурні залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ для зразків p -LuNiSb та p -GdNiSb наведено на (рис. 2, 3) і вони є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними

активаційними ділянками [7], а додатні значення коефіцієнта термо-ерс α засвідчують дірковий тип провідності, що узгоджується з висновками [4, 5].

Відхилення складу зразків від еквіатомного і, як результат, наявність у p -LuNiSb і p -GdNiSb значного числа заряджених структурних дефектів призводить до електростатичної взаємодії між ними, що суттєво впливає на зонну структуру напівпровідників і супроводжується флуктуацією потенціального рельєфу та модуляцією зон неперервних енергій [6, 12]. З активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергій активації e_1^a та e_3^a , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації легованого та компенсованого напівпровідника, а з ділянок $\ln\rho(1/T)$ – значення енергій активації дірок з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання валентної зони e_1^r та стрибкової провідності e_3^r по станах домішкової акцепторної зони з енергіями, близькими до рівня Фермі [6].

Аналіз температурних залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ зразків p -LuNiSb (рис. 2) дозволив виявити наступне. Так, у зразку № 1 рівень Фермі ϵ_F розташовується на відстані $e_1^r = 23.9$ меВ від стелі валентної зони ϵ_v , а у випадку зразка № 2 – $e_1^r = 10.2$ меВ. Оскільки положення рівня Фермі визначається співвідношенням концентрацій іонізованих акцепторів і донорів, то виглядає, що зразок № 2 містить набагато більше число дефектів акцепторної природи, ніж у випадку зразка № 1. Даний висновок підтверджують результати обчислення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій e_1^a з високотемпературних ділянок $\alpha(1/T)$ p -LuNiSb, які виявилися практично однаковими: e_1^a (№1) = 35,7 меВ та e_1^a (№2) = 35,3 меВ. У гіпотетичному випадку однакових компенсації (близькість значень e_1^a) та концентрації дефектів донорної природи в обох зразках, глибина залягання рівня Фермі була би однаковою. Однак у зразку № 1 рівень Фермі набагато ближче до краю валентної зони, ніж у випадку зразка № 2, що можливе при більшому вмісті акцепторів у зразку № 2.

Спільним для обох зразків p -LuNiSb є відсутність стрибкового механізму переносу заряду при низьких температурах: у діапазоні температур $T = 80 \div 100$ К на залежностях $\ln\rho(1/T)$ відсутні активаційні ділянки, а провідність носить металічний характер по домішковій акцепторній зоні. Таке є можливим за умови перекриття хвильових функцій дірок у домішковій акцепторній зоні p -LuNiSb у силу їхньої високої концентрації [13].

Натомість, у зразку p -GdNiSb у діапазоні температур $T = 80 \div 100$ К на залежності $\ln\rho(1/T)$ має місце стрибковий механізм переносу заряду з енергією активації $e_3^r = 3,1$ меВ. При підвищенні температури ($T > 100$ К) має місце активація дірок з

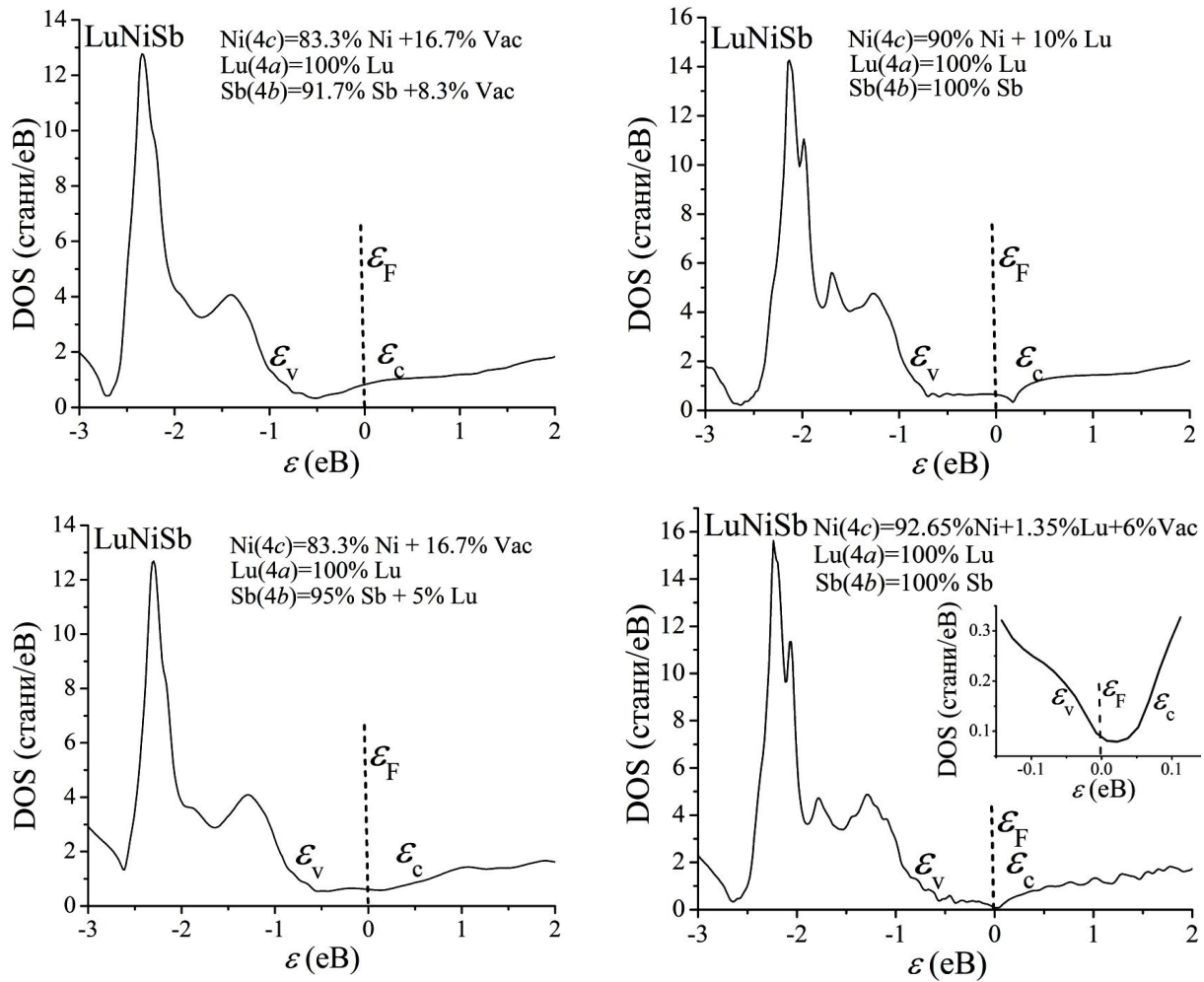


Рис. 4. Розрахунок густини електронних станів (DOS) для різних варіантів заповнення кристалографічних позицій сполуку LuNiSb.

рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_v , а рівень Фермі ε_F розташовується на відстані $e_1^F = 78,4$ меВ від стелі валентної зони ε_v , що трохи нижче середини забороненої зони напівпровідника, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ерс. Таке розташування рівня Фермі ε_F , а також наявність максимуму на залежності $\alpha(1/T)$ у районі $T \approx 280$ К свідчать, що досліджуваний зразок p -GdNiSb є сильно компенсованим – концентрація іонізованих акцепторів незначно переважає концентрацію донорів (у повністю компенсованому напівпровіднику при $N_A = N_D$ рівень Фермі ε_F розташується на $1/2\varepsilon_g$ [13]). При $T > 270$ К швидкість генерування донорів переважає таку для акцепторів, однак дірки все ще залишаються основними носіями струму. Можна припустити, що при вищих температурах знак коефіцієнта термо-ерс зміниться, а отже зміниться тип основних носіїв струму. Доказом сильної компенсації зразка № 1 p -GdNiSb є високі значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій $e_1^a = 80,4$ меВ, адже чим вищою є ступінь компенсації, тим більшою є амплітуда модуляції [7, 13].

Таким чином, дослідження кінетичних характеристик p -LuNiSb та p -GdNiSb дозволили

встановити дірковий тип їхньої провідності, що є можливим за умови генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної природи. Однак, відкритим залишається механізм утворення таких дефектів. З іншого боку, отримані результати показали, що кристалічну структуру сполук не можна розглядати як упорядковану зі 100 % зайняття атомами кристалографічних позицій у відповідності до CT MgAgAs і вона містить низку структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які і визначають фізичні властивості.

До слова, у випадку напівпровідників n -ZrNiSn, n -HfNiSn та n -TiNiSn (структурний тип MgAgAs) було встановлено механізм генерування донорів («априорне легування») як результат структурної неупорядкованості сполук $MNiSn$ (M – Zr, Hf, Ti) [7]. Суть неупорядкованості $MNiSn$ полягає у частковому, до ~ 1 %, зайнятті атомами Ni ($3d^8 4s^2$) кристалографічної позиції $4a$ атомів M , наприклад, Hf ($5d^2 6s^2$) (атом Hf містить менше d -електронів), що і є джерелом структурних дефектів донорної природи.

V. Уточнення кристалічної структури на прикладі LuNiSb

Оскільки концентрація утворених структурних дефектів, зокрема, шляхом зайняття тим чи іншим атомом не властивих йому кристалографічних позицій, а також наявність вакансії лежить за межами точності рентгенівських методів аналізу, нами для уточнення структури застосовано метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронної структури та фізичних властивостей напівпровідників [7]. Суть методу полягає у тому, що шукається таке просторове розташування атомів у вузлах кристалічної ґратки напівпровідника, при якому отримується адекватність результатів розрахунку розподілу електронної структури з результатами, отриманими з експериментальних досліджень, зокрема, зміни положення рівня Фермі ε_F .

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації e_1^r з рівня Фермі ε_F на край валентної зони зразка № 1 *p*-LuNiSb, визначену з високотемпературної ділянки залежності $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2, а), шукали ступінь компенсації, яка забезпечить у розрахунках DOS саме таке розташування рівня Фермі. Виявилось, що найбільш прийнятним і оптимальним є варіант розташування атомів, який передбачає наступне заповнення кристалографічних позицій сполуки LuNiSb: Ni(4c) = 92,65 % Ni + 1,35 % Lu + 6 % Vac; Lu(4a) = 100 % Lu; Sb(4b) = 100 % Sb (рис. 4). Для інших варіантів заповнення кристалографічних позицій LuNiSb, частина з яких наведена на рис. 4, заборонена зона зникає, що передбачає металічну провідність і не узгоджується з результатами кінетичних досліджень.

По-перше, розрахунки показали, що при оптимальному варіанті заповнення кристалографічних позицій сполуки LuNiSb з'являється заборонена зона між енергетичними рівнями валентної зони та зони провідності (див.

вставка на рис. 4), а рівень Фермі ε_F розташовується біля краю валентної зони, чому в експерименті відповідають додатні значення коефіцієнта термоерс. Цей результат повністю узгоджується з результатами експериментальних досліджень.

По-друге, при оптимальному варіанті заповнення кристалографічних позицій LuNiSb розрахунки дають глибину залягання рівня Фермі відносно краю валентної зони $\varepsilon_F = 28,4$ меВ, а дослідження кінетичних характеристик давали значення $\varepsilon_F = 23,9$ меВ. Зазначимо, що точність розрахунків становить ± 7 меВ (ширина енергетичного контура (еВ) до кількості точок в енергетичному контурі). Отже і цей результат узгоджується з експериментом.

Таким чином, запровадження комплексного підходу, який передбачає дослідження кристалічної та електронної структур сполук LuNiSb та GdNiSb, а також електрофізичні дослідження, дозволяє уточнити кристалічну структуру та ідентифікувати низку структурних дефектів, які прямими методами не можуть бути визначені.

Роботу присвячуємо світлій пам'яті професора Дмитра Фрейка – який у найважчі для країни часи розвинув українську школу напівпровідникового матеріалознавства до світового рівня!

Ромака Л.П. - к.х.н., доцент, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;

Ромака В.В. - к.х.н., докторант кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів;

Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;

Качаровський Д. (Kaczorowski Dariusz) - доктор фізики, професор, директор;

Крайовський В.Я. - к.т.н., доцент кафедри інформаційно-вимірювальних технологій, проректор;

Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії.

- [1] D. Kaczorowski, V.V. Romaka, L.P. Romaka, A.M. Horyn, T. Kovbasyuk, Yu.V. Stadnyk, Coll. Abs. XV Int. Conf. "Physics and technology of thin films and nanosystems". May 11-16, 2015. (Ivano-Frankivsk, Ukraine). P. 360.
- [2] V.K. Pecharsky, J.V. Pankevich, O.I. Bodak, Sov. Phys. Crystallogr. 28, 97 (1983).
- [3] K. Harties, W. Jeitschko, J. Alloys Compd. 226, 81 (1995).
- [4] I. Karla, J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Alloys Compd. 265, 42 (1998).
- [5] R.V. Skolozdra, A. Guzik, A.M. Goryn, J. Pierre, Acta Phys. Polonica A 92(2), 343 (1997).
- [6] Л.И. Анатычук. Термозлементы и термозлектрические устройства (Наукова думка, Київ, 1979).
- [7] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Интерметалічні напівпровідники; властивості та застосування (Львівська політехніка, Львів, 2011).
- [8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378-381, 118 (2001).
- [9] M. Schrueter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G. Reddy, Phys. Rev. 52, 188 (1995).
- [10] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
- [11] R. Ferro and A. Saccone, Intermetallic Chemistry (Elsevier, Amsterdam, 2008).
- [12] V.K. Pecharsky and P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials (Springer, NY, 2005).
- [13] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников (Наука, Млсква, 1979).

L.P. Romaka¹, V.V. Romaka² Yu.V. Stadnyk¹, V.Ya. Krayovsky²,
D. Kaczorowski³, A.M. Horyn¹

Investigation of Structural, Energy State and Kinetic Characteristics of RNiSb Semiconductor (R = Gd, Lu)

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, Lviv, 79005, Ukraine;*

²*National University "Lvivska Politechnika", Bandera str., 12, Lviv, 79013, Ukraine;*

³*Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950, Wroclaw, Poland*

The features of structural, energy state and kinetic characteristics of the *p*-GdNiSb and *p*-LuNiSb semiconductors were investigated in the temperature range $T = 4.2-400$ K. As example, in *p*-LuNiSb, the generating of structural acceptor defects as a result of the emergence of vacancies upto 6 % in the 4c positions of Ni ($3d^8 4s^2$) atoms and partial, up to 1.35 %, substitution of Ni (4c) atoms by Lu ($5d^1 6s^2$) ones was shown.

Keywords: crystal structure, electronic structure, electrical conductivity, thermopower.

Г.П. Гайдар

Магніто- і тензоопір компенсованих кристалів р-Ge в області слабких, проміжних і класично сильних магнітних полів

Інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки, 47, Київ, 03680, Україна. e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua

На кристалах компенсованого р-Ge (з коефіцієнтом компенсації $k = N_{\text{Sb}}/N_{\text{Ga}} = 0,5$) при температурі 77 К проведено виміри поперечного ($H \perp (J // X)$) магнітотензоопору (в інтервалі магнітних полів $0 < H \leq 22,3$ кЕ) при фіксованих значеннях механічних напружень $X_i = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,9; 1,1; 1,5$ ГПа, що задавали пружну деформацію вздовж зразків, кристалографічна орієнтація яких співпадала з напрямком [100]. Також при фіксованих напруженостях магнітного поля, що відповідали значенням

$$H_i = 2; 4; 8; 10; 15; 20; 22,3 \text{ кЕ, були виміряні залежності питомого опору } \left. \frac{\Delta r_X^H}{r_0} \right|_{H_i = \text{const}} = f(X) \text{ від}$$

механічного напруження X , що співпадало з поздовжньою віссю кристала ($X // J // [100]$) і змінювалося в межах $0 \leq X \leq 1,5$ ГПа. Останні залежності характеризувалися наявністю мінімуму в області $0,5 \div 0,6$ ГПа при мінімальних напруженостях $H = 2$ кЕ, який зміщувався по шкалі X до значень $0,2 \div 0,3$ ГПа при підвищенні H до 22,3 кЕ.

Ключові слова: германій, компенсовані кристали, магнітотензоопір, тензомагнітоопір.

Стаття постуила до редакції 15.07.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Відомо [1], що в Ge і Si n-типу одновісна пружна деформація знімає виродження еквівалентних мінімумів по енергії. Міжмінімумний перерозподіл електронів, який виникає при цьому, зумовлює зміни питомого опору, оскільки рухливість носіїв заряду в ізоенергетичних еліпсоїдах цих кристалів різко анізотропна.

Якщо на досліджувані кристали одночасно впливає і одновісна пружна деформація X , і магнітне

поле H , то величину $\left. \frac{\Delta r_X^H}{r_0} \right|_X \equiv \frac{r_X^H - r_0^H}{r_0^H}$, яка

характеризує зміну питомого опору в залежності від деформуючого зусилля X при сталому магнітному полі ($H = \text{const}$), називають *тензомагнітоопором* (для спрощення у даній роботі називатимемо

тензоопором). Величину $\left. \frac{\Delta r_H}{r_0} \right|_X \equiv \frac{r_X^H - r_X^0}{r_X^0}$, яка

характеризує зміну питомого опору в залежності від

напруженості магнітного поля H при сталій величині деформуючого зусилля ($X = \text{const}$), називають *магнітотензоопором* (або магнітоопором).

При розміщенні векторів струму J і напруженості магнітного поля H паралельно головній осі ізоенергетичного еліпсоїда зміна питомого опору одноеліпсоїдного напівпровідника в поздовжньому

(неквантуючому) магнітному полі $\Delta r_H^{//} / r_0$

(подібно до випадку сферично-симетричних ізоенергетичних поверхонь) має бути тотожно рівною нулю [2]. Тому з ростом X при $X // J // H // [111]$ в кристалах n-Ge по мірі наближення до умов повного переселення носіїв заряду із трьох мінімумів, що піднімаються вгору по шкалі енергій, в один еліпсоїд, що опускається (і орієнтований своєю головною віссю вздовж X),

поздовжній магнітотензоопір $\left. \frac{\Delta r_H^{//}}{r_0} \right|_X$ повинен

зменшуватись і при виході тензоопору на насичення прямувати до нуля, що і було доведено експериментально [3]. Було показано також, що при

дуже великих стискуючих напруженнях X магнітне поле H , орієнтоване вздовж $X // [111]$, питомого опору кристала не змінювало ($r_{X(\infty)}^H \equiv r_{X(\infty)}^0$).

Суттєве зростання (майже 30-кратне) магнітоопору в поперечному магнітному полі, а також істотна залежність коефіцієнта Холла в p-Ge від H , пов'язані, як було вперше показано Віллардсоном та ін. в [4], з наявністю двох сортів носіїв заряду в кристалах і впливом легких дірок на ці ефекти. Ситуація, близька до згаданої, може виникати також і за інших умов, які забезпечують (наприклад, за рахунок одновісної пружної деформації) певне розділення носіїв заряду одного знаку в багатодолинних напівпровідниках на окремі групи. Найбільш важливою відмінністю цього випадку від згаданих особливостей недеформованого p-Ge є те, що ступінь розділення носіїв на групи в цьому випадку не постійний, а залежить від рівня деформації. Крім того, у випадку p-Ge відступ від ізотропності ефективних мас як легких, так і важких дірок відносно невеликий, тоді як в n-Ge ефективні маси кожної з груп, на які поділяються носії при деформації, характеризуються сильно вираженою анізотропією. Саме ці особливості й повинні приводити не просто до кількісних змін відповідних характеристик, але й якісно змінювати та ускладнювати відповідні залежності.

Ефект магнітотензоопору в n-Ge при $X // J // [111]$ і $H // [1\bar{1}0]$ за умов переважно фононного розсіяння детально вивчався в [5]. Як випливає з цієї роботи, фізично найбільш цікавим є випадок помірних механічних напружень X , при яких характерною є наявність двох сортів носіїв заряду: електронів з малою рухливістю m_{\parallel} (в еліпсоїді, що

орієнтований великою віссю вздовж деформуючої напруги $X // J // [111]$) та електронів з набагато вищими значеннями m (в еліпсоїдах, орієнтованих під кутом до $X // J$). При вимірах магнітотензоопору в поперечному магнітному полі це може приводити до появи максимумів на залежностях

$$\left. \frac{\Delta r_H^{\perp}}{r_0} \right|_X \equiv \frac{r_X^{H \perp J} - r_X^0}{r_X^0} = \frac{r_X^{H \perp J}}{r_X^0} - 1 = f(H) \text{ та до}$$

інших особливостей. Результати теоретичних розрахунків, проведених із використанням формул теорії анізотропного розсіяння, та дослідні дані показали, що при монотонному зменшенні ефективної рухливості носіїв заряду (яке зумовлювало монотонний ріст $r = r(X)$ аж до виходу на насичення) магнітотензоопір, що вимірюється при різних значеннях $H = const$, з ростом X змінюється не монотонно, а проходить через максимум. Цією ж особливістю магнітотензоопору в багатодолинному напівпровіднику з двома сортами носіїв заряду визначається і відносне розташування полевих залежностей поперечного магнітоопору в деформованому n-Ge при $X // J // [111]$ і $H // [110]$. Специфіка прояву різносортих носіїв заряду одного знаку (в помірно деформованих уздовж певних напрямків багатодолинних напівпровідниках) може

виявитися ще більш рельєфно вираженою в дослідах із гарячими носіями внаслідок різного їх розігріву в електричному полі заданої напруженості, що потрібно враховувати при детальному аналізі експериментальних даних.

Після проведеного аналізу ефектів поздовжнього $\left. \frac{\Delta r_H^{\parallel}}{r_0} \right|_X$ і поперечного $\left. \frac{\Delta r_H^{\perp}}{r_0} \right|_X$ магнітотензоопору, розглянемо ефект поздовжнього тензомагнітоопору

$$\text{на кристалах n-Ge} \quad \left. \frac{\Delta r_X^{\parallel}}{r_0} \right|_H \equiv \frac{r_X^H - r_0^H}{r_0^H} = f(X),$$

досліджений в роботі [3] при фіксованих значеннях напруженості магнітного поля $H = 0; 12,5; 50; 100$ кЕ і температурі $T = 77$ К у залежності від механічного напруження X . Виявилось, що одержані криві для тензомагнітоопору, який вимірюється при різних значеннях $H = const$, найбільш сильно розрізняються в області максимальних значень механічних напружень X .

Особливої уваги заслуговує тензомагнітоопір, що вимірюється на зразках n-Ge при досить великих X і H , тобто таких, під впливом яких (при їх незалежному використанні) значення $r(X)$ або $r(H)$ могли б бути виведені на насичення. Дійсно, за такої умови при $H // X // J // [111]$ маємо

$$\left. \frac{\Delta r_X^{\parallel}}{r_0} \right|_H \equiv \frac{r_X^H - r_0^H}{r_0^H} \Big|_{X \rightarrow \infty}^{H \rightarrow \infty} = \frac{r_{X(\infty)}^H}{r_0^{H(\infty)}} - 1 = \frac{r_{X(\infty)}^0}{r_0^{H(\infty)}} - 1, \quad (1)$$

оскільки, згідно з [3], $r_{X(\infty)}^H = r_{X(\infty)}^0$.

Співвідношення (1) показує, що величина тензомагнітоопору, який вимірюється вздовж [111] в n-Ge при одночасній дії сильних H і X , може бути знайдена шляхом використання двох більш простих операцій, а саме: за тензоопором $r_{X(\infty)}^0$, що вимірюється при великих X (але за відсутності H), з наступним використанням магнітоопору $r_0^{H(\infty)}$, одержаному на тому ж зразку при сильних H , але за відсутності механічного навантаження X .

Цими спрощеннями, однак, одержання інформації щодо ефекту тензомагнітоопору при великих X і H не обмежується. Виконавши певні математичні перетворення [2], отримаємо співвідношення

$$\frac{r_{X(\infty)}^0}{r_0^{H(\infty)}} = \frac{7K + 2}{K + 8}, \quad (2)$$

де K – параметр анізотропії рухливості носіїв заряду в окремо взятому ізоенергетичному еліпсоїді, який визначається наступним чином [2]:

$$K = \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}} = \frac{3}{2} \frac{r_{X(\infty)}^0}{r_0^0} - \frac{1}{2}, \quad (3)$$

Співвідношення (2) показує, що інформація про

тензомагнітоопір в умовах гранично великих H і X (1) може бути отримана взагалі за відсутності магнітного поля, із одних лише вимірів тензоопору в широкому інтервалі X , оскільки значення K , якими визначається права частина виразу (2), можуть бути знайдені з цих даних за допомогою співвідношення (3).

В області гелієвих температур магніто- і тензоопір некомпенсованих і компенсованих кристалів Ge n- і p-типу досліджено в роботах [6, 7]. Мета даної роботи – вивчення магніто- і тензоопору в компенсованих кристалах германію р-типу в області комбінованого механізму розсіяння носіїв заряду (на іонізованих домішках і на коливаннях кристалічної ґратки), тобто в області помірно низьких температур (~ 77 К).

I. Результати і обговорення

У дослідах були використані зразки p-Ge зі ступенем компенсації $k = N_d/N_a = N_{Sb}/N_{Ga} = 0,5$, що мали питомий опір при кімнатній температурі $r_{300\text{K}} \approx 1,57$ Ом·см і вирізалися в напрямку осі вирощування зливка з поздовжньою орієнтацією [100]. Досліджувані зразки, геометрія яких вибиралася у вигляді паралелепіпедів з розмірами $10 \times 1,5 \times 1,5$ мм³, проходили необхідну попередню обробку (шліфовка, поліровка і травлення в СР-4).

При типових лабораторних значеннях напруженості магнітного поля $0 < H \leq 22,3$ кЕ для забезпечення виконання критерію $\frac{mH}{c} \approx 1$, що відповідає значенням проміжних магнітних полів, досліди з вищезгаданими кристалами проводилися

при $T = 77$ К як при різних значеннях $X_i = \text{const}$ ($X = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,9; 1,1; 1,5$ ГПа) у залежності від напруженості магнітного поля H (рис. 1), так і при різних фіксованих значеннях $H_i = \text{const}$ ($H = 2; 4; 8; 10; 15; 20; 22,3$ кЕ) у залежності від механічного напруження X у межах $0 \leq X \leq 1,5$ ГПа (рис. 2).

З рис. 1 видно, що підвищення H при $X_i = \text{const}$ приводить до зростання магнітоопору

$$\left. \frac{\Delta r_X^{H \perp J}}{r_0} \right|_X = \frac{r_X^H - r_X^0}{r_X^0} = f(H) \quad \text{компенсованих}$$

кристалів p-Ge, однак при монотонному підвищенні механічних напружень X_i має місце немонотонність у розміщенні відповідних кривих магнітоопору.

Підвищення X при $H_i = \text{const}$ (рис. 2) приводить до зростання тензоопору $\left. \frac{\Delta r_X^{H \perp J}}{r_0} \right|_H = \frac{r_X^H - r_0^H}{r_0^H}$ з

наявністю характерного мінімуму, який найбільш чітко проявляється на залежностях

$$\left. \frac{\Delta r_X^{H \perp J}}{r_0} \right|_{H_i = \text{const}} = f(X) \quad \text{в області} \quad \frac{mH}{c} \approx 1. \quad \text{Як}$$

видно з рис. 2, деформаційні зміни в зонній структурі компенсованого p-Ge, що відбуваються при менших значеннях механічних напружень X , проявляють себе

при вимірах тензоопору $\left. \frac{\Delta r_X^{H \perp J}}{r_0} \right|_{H_i = \text{const}} = f(X)$

в магнітних полях більш високої напруженості. Тобто, зсув мінімуму цих функцій в область менших

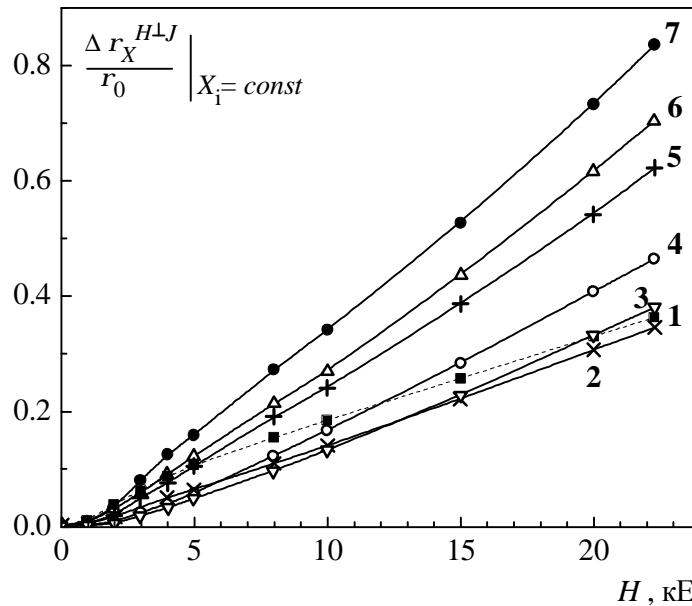


Рис. 1. Полеві залежності (в межах напруженостей магнітного поля $0 < H \leq 22,3$ кЕ) поперечного магнітотензоопору компенсованих кристалів p-Ge (виміряні при $T = 77$ К) при різних значеннях механічного навантаження X_i , яке пружно деформує кристали і спрямоване вздовж кристалографічного напрямку [100]: 1 (■) – 0; 2 (×) – 0.2; 3 (∇) – 0.4; 4 (○) – 0.6; 5 (+) – 0.9; 6 (Δ) – 1.1; 7 (●) – 1.5 ГПа.

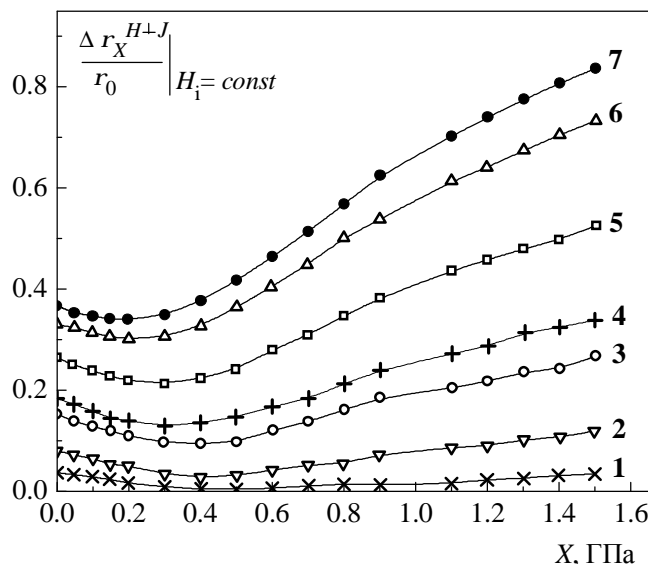


Рис. 2. Залежності поперечного тензomagнітоопору (виміряні при $T = 77$ К) в межах $0 \leq X \leq 1.5$ ГПа за умов $X // J // [100]$ при різних напруженостях магнітного поля H_i , орієнтованих перпендикулярно до поздовжньої осі кристалів: 1 (x) – 2; 2 (∇) – 4; 3 (○) – 8; 4 (+) – 10; 5 (□) – 15; 6 (Δ) – 20; 7 (●) – 22.3 кЕ.

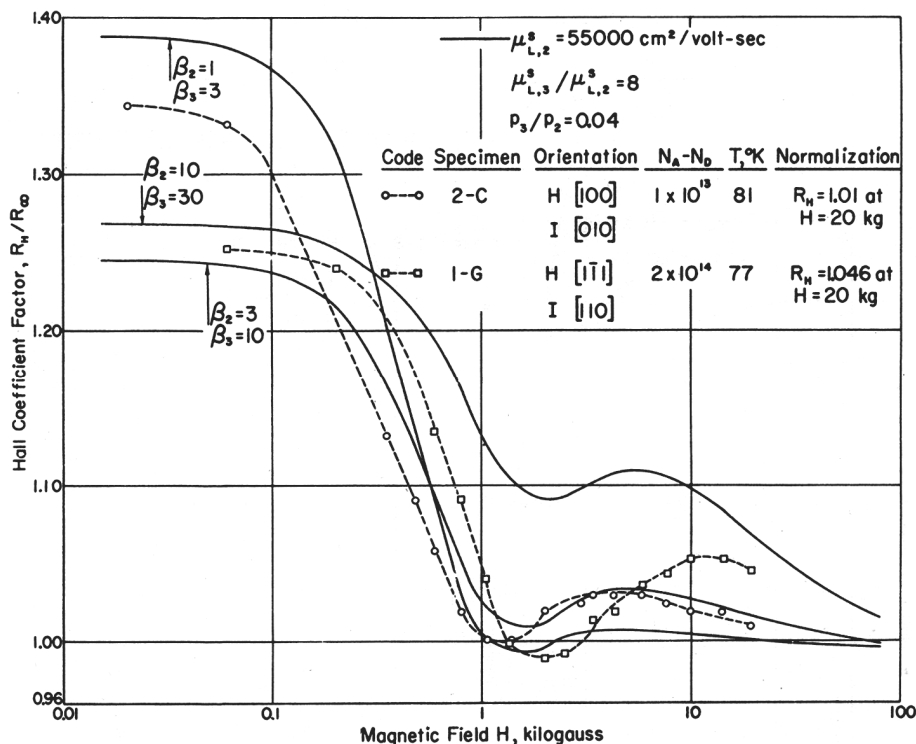


Рис. 3. Зіставлення теоретично розрахованого коефіцієнта Холла (суцільні криві) з експериментальними даними для германію (пунктирні криві), виміряними при температурі рідкого азоту (рисунок запозичений з роботи [8]).

значень X ($\sim 0,3$ ГПа) супроводжується підвищенням значень напруженості магнітного поля (до $H \approx 22,3$ кЕ) і, навпаки, при менших значеннях H ($H \approx 2$ кЕ) він виявляється зміщеним в область більш високих механічних напружень X ($\sim 0,5 \div 0,6$ ГПа). Дуже ймовірно, що поява мінімуму на кривих рис. 2 пов'язана з наявністю в кристалах р-Ge важких і легких дірок, подібно до того, як наявність цих двох сортів дірок зумовлює немонотонності полевих залежностей коефіцієнта Холла в кристалах р-типу (рис. 3, [8]).

Таким чином, можна стверджувати, що при формуванні і вимірах магнітоопору на компенсованих і одновісно деформованих монокристалах р-Ge одновісна пружна деформація і напруженість магнітного поля є взаємодоповнюючими факторами впливу, які не вносять (в межах пружної деформації) залишкових змін у будову і властивості досліджуваних кристалів. Адже виміри питомого опору і коефіцієнта Холла при кімнатній температурі і температурі рідкого азоту, які проводилися після зняття механічних

напружень із досліджуваних кристалів, помітних змін цих параметрів (у результаті інтенсивного механічного навантаження до 1,5 ГПа) не виявляли. Концентрація дислокацій в кристалах після вказаних механічних навантажень теж залишалася незмінною ($\sim 10^2 \div 10^3 \text{ см}^{-2}$).

Що ж стосується загального вигляду залежностей $\frac{\Delta r_X^{H \perp J}}{r_0} = f(H)$ (рис. 3), то такі криві у випадку

компенсованих кристалів, як і в дослідах з некомпенсованими зразками із загальною концентрацією електрично-активних домішок $\sim (4 \div 5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ навіть при напруженостях магнітних полів $\sim 50 \div 200 \text{ кЕ}$ не проявляють (ні при 300 К, ні при 77 К) тенденції до насичення [2, 9]. Ця особливість пов'язується з високою чутливістю тензомагнітоопору до залишкових неоднорідностей у просторовому розподілі легуючих домішок і наявністю статистично нерівномірно розподілених в об'ємі кристалів неоднорідностей херрінгівського типу.

Висновки

1. Встановлено, що магнітотензоопір компенсованих кристалів р-Ge, що вимірюється в області слабких, проміжних і класично сильних H , проявляє немонотонність змін при монотонному підвищенні механічних напружень X_i одночасно пружно деформованих кристалів.

2. Виявлено, що залежності змін тензомагнітоопору при монотонному зростанні X характеризуються наявністю мінімуму

$$\left. \frac{\Delta r_X^{H \perp J}}{r_0} \right|_{H_i = \text{const}} = f(X), \text{ який при малих значеннях}$$

$H = 2 \text{ кЕ}$ розміщується в області $X \sim 0,5 \div 0,6 \text{ ГПа}$, а при підвищенні H до 22,3 кЕ зміщується в область значень $X \sim 0,2 \div 0,3 \text{ ГПа}$. Припускається, що цей ефект обумовлений наявністю в кристалах р-Ge двох сортів носіїв заряду – важких і легких дірок.

Гайдар Г.П. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу радіаційної фізики.

- [1] П.І. Баранський, А.В. Федосов, Г.П. Гайдар, Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу (Надстир'я, Луцьк, 2000).
- [2] П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский, В.В. Коломоец, Электрические и гальваномангнитные явления в анизотропных полупроводниках (под ред. П.И. Баранского) (Наукова думка, Киев, 1977).
- [3] P.I. Baranskii, V.V. Kolomoets, Phys. stat. sol. (b) 42(2), K113 (1970).
- [4] R.K. Willardson, T.C. Harman, A.C. Beer, Phys. Rev. 96(6), 1512 (1954).
- [5] П.И. Баранский, В.В. Байдаков, И.В. Даховский, А.И. Елизаров, ФТП 9(8), 1613 (1975).
- [6] K. Sugiyama, A. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 18(2), 163 (1963).
- [7] K. Sugiyama, J. Phys. Soc. Jpn. 18(10), 1555 (1963).
- [8] A.C. Beer, Galvanomagnetic Effects in Semiconductors. Eds. F. Seitz and D. Turnbull. – Supplement 4, Solid State Physics (Academic Press Inc., New York and London, 1963).
- [9] П.І. Баранський, А.В. Федосов, Г.П. Гайдар, Неоднорідності напівпровідників і актуальні задачі міждефектної взаємодії в радіаційній фізиці і нанотехнології. Монографія (Редакційно-видавничий відділ Луцького державного технічного університету, Київ-Луцьк, 2007).

G.P. Gaidar

Magneto- and Tensoresistance of the p-Ge Compensated Crystals in the Range of Weak, Intermediate and Classically Strong Magnetic Fields

*Institute for Nuclear Research, NAS of Ukraine, Avenue Nauku, 47, Kyiv, 03680, Ukraine,
e-mail: gaidar@kinr.kiev.ua*

On the crystals of compensated p-Ge (with the compensation factor of $k = N_{\text{Sb}}/N_{\text{Ga}} = 0.5$) the transverse ($H \perp (J // X)$) magnetoresistance (within the magnetic fields of $0 < H \leq 22.3 \text{ kOe}$) at fixed values of the mechanical stresses $X_i = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.9; 1.1; 1.5 \text{ GPa}$ were measured at 77 K. These mechanical stresses X created the elastic deformation along the samples, the crystallographic orientation of which coincided with the direction of [100]. Also at fixed magnetic field intensities $H_i = 2; 4; 8; 10; 15; 20; 22.3 \text{ kOe}$ the dependencies of

$$\text{resistivity } \left. \frac{\Delta r_X^{H \perp J}}{r_0} \right|_{H_i = \text{const}} = f(X) \text{ on the mechanical stress } X, \text{ which coincides with the longitudinal}$$

axis of the crystal ($X // J // [100]$) and changes in the range of $0 \leq X \leq 1.5 \text{ GPa}$, were measured. Last dependences characterized by the presence of a minimum in the range of $X \sim 0.5 \div 0.6 \text{ GPa}$ at the minimal magnetic field intensities $H = 2 \text{ kOe}$, which was shifted to the values of $X \sim 0.2 \div 0.3 \text{ GPa}$ with increasing H up to 22.3 kOe.

Keywords: germanium, compensated crystals, magnetotensoresistance, tensomagnetoiresistance.

О.Ю. Ананьїна, О.В. Северина

P-V центри в приповерхневих шарах алмазу C(111)

*Кафедра фізики напівпровідників, Запорізький національний університет, Жуковського 66,
Запоріжжя, 69600 Україна, e-mail: ananayina@znu.edu.ua*

У роботі за допомогою квантово-хімічного моделювання досліджується залежність спінових станів, геометричних, електронних та енергетичних характеристик P-V центру від його місцезнаходження на поверхні алмазу C(111). Встановлено, що поверхня алмазу C(111) впливає на геометричні параметри, зарядові характеристики і розподіл спінової густини P-V центрів.

Ключові слова: поверхня алмазу C(111), P-V центр, квантово-хімічне моделювання.

Стаття постуила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Алмаз, що містить оптично активні дефекти «вакансія-атом домішки», є перспективним матеріалом для використання в якості джерела поодиноких фотонів в пристроях квантової оптики, спінтроники і біомедицини [1]. Свої властивості такі комплекси зберігають при кімнатних температурах і при переході до нанорозмірів. До останнього часу основна увага дослідників була зосереджена на вивченні центрів «азот-вакансія» (N-V центри) в алмазі [2].

Фосфор за числом валентних атомів являється аналогом азоту (ці елементи мають по п'ять валентних електронів). Тому виникає інтерес про можливе існування P-V центрів в алмазі, які можуть мати схожі з N-V центрами фізико-хімічні властивості. Не дивлячись на велику кількість публікацій стосовно N-V центрів, інформації про утворення і властивості P-V центрів майже не існує [3-6].

Чистий алмаз є широкозонним напівпровідником з забороненою зоною 5,5 еВ. Це ускладнює процеси його легування, особливо домішками n-типу. Серед елементів для отримання n-типу провідності в алмазі фосфор вважається найбільш придатним, оскільки донорні рівні фосфору (0,6 еВ) є мілкими в порівнянні з шириною забороненої зони алмазу. Але ковалентний атомний радіус фосфору ($r_P = 0,11$ нм) на 43 % відсотки більший ніж у вуглецю ($r_C = 0,077$ нм), введення атомів фосфору при легуванні значно деформує кристалічну ґратку алмазу за рахунок утворення власних дефектів і

структурних зсувів. Встановлено, що найбільш сприятливим є введення фосфору для поверхні C(111), в порівнянні з поверхнею C(100) [7]. Легування фосфором все ще перебуває на рівні експериментальних досліджень і не має широкого розповсюдження для створення реальних приладів.

Ця робота має на меті дослідити електронні і енергетичні характеристики, а також геометричну структуру P-V центрів в алмазі.

I. Методика проведення розрахунків

Всі представлені в роботі розрахунки здійснювались на основі напівемпіричних методів MNDO, PM3, PM6, що входять до програмного пакету MOPAC. В напівемпіричних методах рішення рівняння Шредингера засновано на заміні більшої частини інтегралів параметрами, що отримані з експериментів і використанні наближених виразів, що включають ці параметри, для оцінки інтегралів. Напівемпіричні методи відрізняються один від одного виглядом і складом гамільтоніану (оператору повної енергії системи) та параметрами, що включаються до розрахунку.

В роботі в якості модельних об'єктів використовувались кластери $C_{83}H_{62}$ і $C_{123}H_{79}$, що відтворюють реконструйовану поверхню C(111)- 2×1 . Представлені кластери мають 4 і 6 атомних шарів відповідно. Початкова геометрія задавалась виходячи з геометричних даних розміщення атомів в кристалах алмазу. Обірвані зв'язки атомів вуглецю, що направлені в об'єм, насичувалися атомами водню

(модель одновалентних псевдоатомів). В подальшому оптимізація геометрії кластерів здійснювалася шляхом пошуку мінімуму повної енергії системи. Для отриманих структур розраховувались геометричні параметри кластера, енергія кластера, порядки зв'язків атомів, заселеності атомних орбіталей, молекулярні, локалізовані орбіталі.

II. Результати та їх обговорення

Дослідження в роботі проводились на кластерах алмазу $C_{83}H_{62}$ і $C_{123}H_{79}$, що моделюють чисту поверхню алмазу C(111)- 2×1 , реконструйовану в відповідності з моделлю π -зв'язаних ланцюжків (π -bonded chain model), запропонованої вперше Пенді (Pandey) для поверхні кремнію. В результаті перебудови поверхні утворюються зигзагоподібні ланцюжки в першому і другому атомному шарі. Довжина зв'язку між атомами в ланцюжках першого шару однакова для усіх атомів і дорівнює 1,47 Å, в ланцюжках другого шару – 1,56 Å. На поверхні алмазу (111) не відбувається значного перерозподілу

заряду. Порядок зв'язку між атомами вуглецю в поверхневих ланцюжках $\sim 1,08 \div 1,11$, в рядах другого шару $\sim 0,95 \div 0,97$, валентність $3,95 \div 3,97$.

P-V центр являється точковим дефектом, що складається з вакансії вуглецю (V), в найближчій координаційній сфері якої, один з чотирьох атомів вуглецю замінений атомом фосфору (P). То ж моделювання P-V центрів здійснювалось наступним чином: видалявся атом вуглецю (таким чином утворювалась вакансія) і в один з сусідніх вузлів решітки замість атому вуглецю поміщався атомом фосфору. Таким чином, для випадку розташування вакансії в першому шарі було отримано 3 стани P-V центру (рис.1-б): А – P20 V19, В – P18 V19, С – P12 V19. Для випадку розташування вакансії в другому шарі було отримано 4 стани P-V центру (рис. 1, б): D – P19 V 12, E – P11 V12, F – P13 V12, G – P 3 шар V12.

За результатами розрахунків P-V центрів на поверхні C(111) на основі напівемпіричних методів MNDO, PM3, PM6 було встановлено, що енергетично вигідним, за оцінкою повної енергії системи, являється розташування P-V центрів в першому

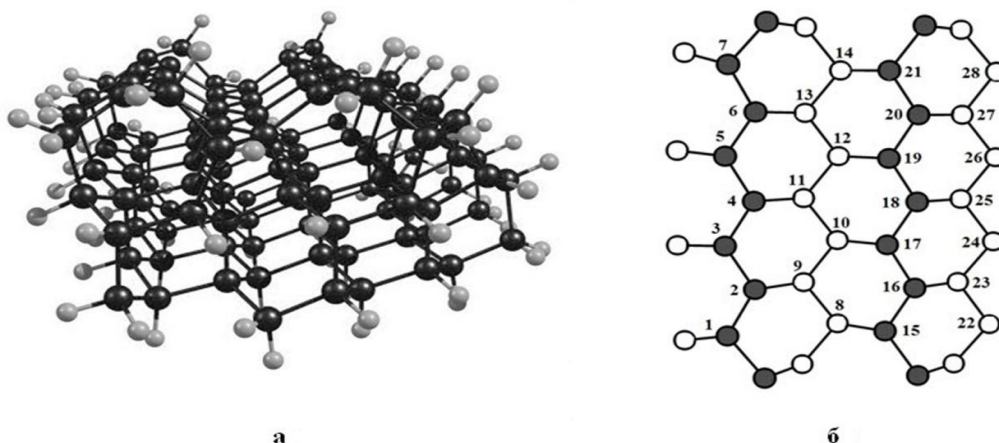


Рис. 1. Кластер алмазу $C_{123}H_{79}$, що моделює досліджувану поверхню C(111)- 2×1 : а – загальний вигляд; б - вид зверху. Темно-сірим кольором показані атоми першого шару, білим – другого

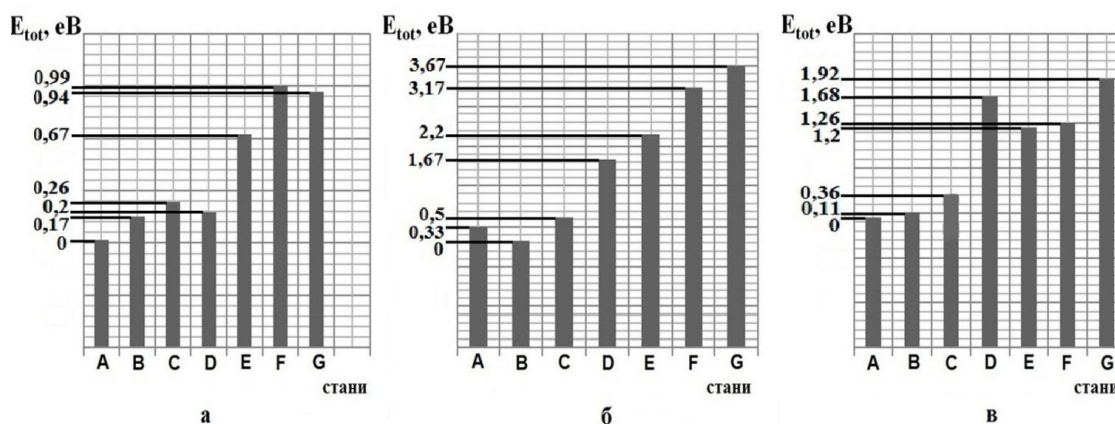


Рис. 2. Діаграми залежності повної енергії кластеру від місцезнаходження P-V центру в приповерхневих шарах алмазу за результатами розрахунків наступних методів: а - MNDO, б - PM3, в - PM6. За початок відліку прийнята величина повної енергії кластера, що відповідає стану з мінімальною енергією. Де: А – P20 V19, В – P18 V19, С – P12 V19, D – P19 V 12, E – P11 V12, F – P13 V12, G – P 3 шар V12

поверхневому шарі (рис. 2), тобто стани в яких вакансія і атом фосфору знаходяться в поверхневих ланцюжках.

З отриманих методами MNDO, PM3, PM6 результатів, можна зробити висновок, про тенденцію щодо збільшення кількості зв'язків, що утворює фосфор в складі P-V центру, при його більш глибокому розташуванні від поверхні – від двох у першому атомному шарі, до 5 зв'язків C-P в 3 шарі. За літературними даними фосфор в складі P-V центру в об'ємі алмазу утворює 6 зв'язків, довжина яких має значення 1,96 Å ([5]-ab initio) – 2,02 Å ([6]-DFT). Оскільки ми розглядали лише випадок розташування P-V центрів в межах перших трьох приповерхневих шарів, то отримали лише непряме підтвердження цих даних. Також отримані результати вказують на те, що метод MNDO має меншу точність і видає занижені значення довжин зв'язків C-P. Методи PM3 і PM6 дають схожі дані оптимізації.

Квантово-хімічне моделювання P-V центрів показало, що на впровадженому атомі фосфору, а також на атомах вуглецю, з яким фосфор утворює зв'язки з'являється незкомпенсована спінова густина. Причому у випадку, що відповідає стану D (P19 – I шар, V12 – II шар) значення модуля спінової густини буде найбільшим: на атомі фосфору він дорівнює

0,66±0,75 е, на атомах вуглецю, що оточують впроваджений атом фосфору – 1,48±1,93 е (рис. 3).

Як видно з даних, отриманих методами MNDO, PM3, PM6, спінова густина на атомах оточення значно більша, ніж на атомі фосфору. Також слід зазначити, що найбільше значення спінової густини на атомі фосфору спостерігається при його знаходженні в першому атомному шарі (стани А, В, D). При подальшому більш «глибокому» розташуванні атому фосфору значення спінової густини поступово зменшується. Вже починаючи з третього атомного шару значення спінової густини на атомі фосфору близько до нуля (стан G).

Виникнення P-V центру супроводжується значним перерозподілом зарядів на атомах, що оточують вакансію. При чому на атомі фосфору зосереджено позитивний заряд, а на атомах вуглецю – від'ємний.

Довжина зв'язків C-P на поверхні алмазу C(111)-2×1 в складі P-V центру значно збільшується в порівнянні з випадком введення атому фосфору без вакансії в сусідньому вузлі.

При моделюванні P-V центрів на поверхні алмазу C(111) були отримані геометричні конфігурації, в яких атом фосфору утворює з атомами вуглецю, що містяться навколо нього, 2 зв'язки (стан D), 3 зв'язки

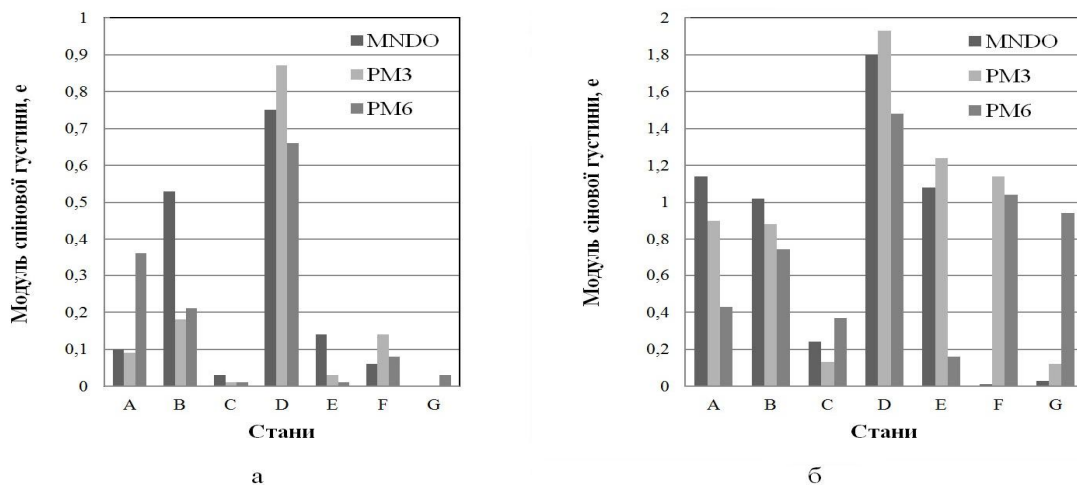


Рис. 3. Діаграма залежності модуля спінової густини в залежності від місцезнаходження P-V центру (A-G – стани системи, отримані при моделюванні): а – на атомі фосфору, б – на атомах вуглецю, що оточують атом фосфору

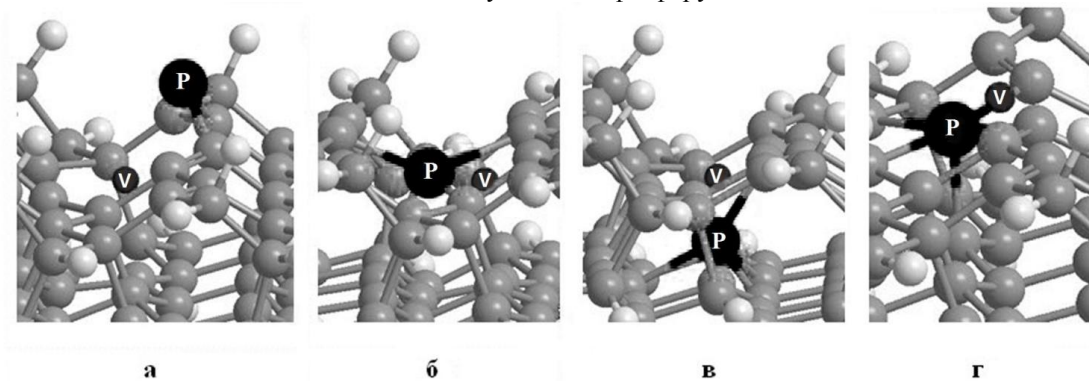


Рис. 4. Отримані в результаті моделювання P-V центрів на поверхні алмазу C(111) геометричні конфігурації: а – з утворенням 2 зв'язків, б – з утворенням 3 зв'язків, в – з утворенням 4 зв'язків, г – з утворенням 5 зв'язків

(стан А, В, Е, G), 4 зв'язки (стан F) або 5 зв'язків (стан С) (рис. 4).

Розглянемо конфігурацію P-V центру з утворенням двох зв'язків C-P (це стан D). Утворені атомом фосфору зв'язки є подвійними, про що свідчить порядок зв'язку рівний $1,2 \div 1,25$. Гібридизація фосфору при цьому відбувається по типу sp^3 . Зв'язки C-P утворюються за рахунок σ -зв'язку і π -зв'язку. Виникнення σ -зв'язку обумовлене перекриттям гібридизованих орбіталей фосфору з великою р-складовою (s-складова $8 \div 10\%$) і практично повністю гібридизованих sp -орбіталей вуглецю з s-складовою рівною $45 \div 50\%$. Виникнення π -зв'язку відбувається за рахунок перекриття практично негібридизованих р-орбіталей фосфору (s-складова $0,1 \div 0,6\%$) і вуглецю (s-складова $0,1 \div 0,90\%$). Валентність фосфору дорівнює $2,94 \div 3,03$. Один електрон є локалізованим на фосфорі, оскільки одна з орбіталей фосфору має неподілену пару електронів.

Розглянемо конфігурацію P-V центру з утворенням трьох зв'язків C-P (це стани А, В, Е, G). Валентність фосфору в цьому випадку дорівнює $3,02 \div 3,43$. Гібридизація фосфору близька до типу sp^3 . Атом фосфору утворює три ковалентні σ -зв'язки з атомами вуглецю (порядок зв'язку $0,71 \div 0,95$). Виникнення σ -зв'язку обумовлене перекриттям гібридизованих орбіталей фосфору з великою р-складовою (s-складова $7,5 \div 10\%$) і гібридизованих орбіталей вуглецю з великою s-складовою, що дорівнює $40 \div 50\%$. Ще два електрони фосфору локалізовані на орбіталі, що не утворює зв'язків.

Розглянемо конфігурацію P-V центру з утворенням чотирьох зв'язків C-P (це стани F). Валентність фосфору дорівнює $3,29 \div 4,10$. Гібридизація фосфору близька до типу sp^3 . При цьому атом фосфору утворює чотири ковалентні σ -зв'язки з атомами вуглецю. Один з утворених зв'язків є слабким (порядок зв'язку $0,47 \div 0,62$), а три зв'язки є досить міцними (порядок зв'язків $0,73 \div 0,86$). Виникнення σ -зв'язку обумовлене перекриттям гібридизованих орбіталей фосфору (3 орбіталі мають s-складову в межах $50 \div 55\%$ і одна в межах $20 \div 25\%$) з гібридизованими орбіталями вуглецю з великою s-складовою, що дорівнює $40 \div 50\%$. Один електрон є локалізованим на фосфорі, оскільки одна з орбіталей фосфору має неподілену пару електронів.

Розглянемо конфігурацію P-V центру з утворенням п'яти зв'язків C-P (це стан G). В цьому випадку валентність фосфору дорівнює $3,58 \div 4,10$. При цьому атом фосфору утворює п'ять зв'язків з

атомами вуглецю. Чотири утворені зв'язки досить слабкі (порядок зв'язку $0,62 \div 0,76$) і один міцний (порядок зв'язку $0,84 \div 0,94$). Чотири зв'язки утворюються перекриттям гібридизованих орбіталей фосфору, що мають s-складову в межах $18 \div 25\%$ з гібридизованими орбіталями вуглецю з s-складовою $21 \div 27\%$. Один зв'язок утворюється перекриттям гібридизованої орбіталі фосфору, що має s-складову в межах $50 \div 57\%$ з гібридизованою орбіталлю вуглецю з великою s-складовою $40 \div 45\%$. Таким чином, гібридизація атому фосфору близька до типу sp^3d .

Висновки

В даній роботі з використанням методів напівемпіричних наближень MNDO, PM3 та PM6 проведено квантово-хімічне моделювання P-V центрів в приповерхневих шарах алмазу C(111). За результатами досліджень можна зробити висновок, про ймовірну локалізацію P-V центрів в межах перших двох шарів поверхні.

З отриманих даних видно, що при наявності P-V центру на поверхні алмазу, структурні перебудови є локальними і головним чином стосуються найближчих до атому Р атомів С, що змінюють своє положення. Також виявлено тенденцію щодо збільшення кількості зв'язків C-P при більш «глибокому» розташуванні P-V центру від поверхні: – від двох у першому атомному шарі, до 6 зв'язків в об'ємі. При цьому атом фосфору зміщується в сторону вакансії.

Виникнення P-V центру супроводжується значним перерозподілом зарядів на атомах, що оточують вакансію: на атомі фосфору зосереджено позитивний заряд, а на атомах вуглецю – від'ємний. Крім цього поява P-V центру в алмазі приводить до виникнення перерозподілу спінової густини. Встановлено, що спінова густина на атомах оточення значно більша, ніж на атомі фосфору. Значення спінової густини на атомі фосфору буде максимальним при його знаходженні в першому атомному шарі і поступово зменшується до нульового значення при «заглибленні» P-V центру в об'ємі.

Отримані результати вказують на те, що метод MNDO має меншу точність в порівнянні з методами PM3 та PM6, і може використовуватись лише для якісного опису. Методи PM3 і PM6 дають схожі дані з розрахунками DFT і ab initio.

- [1] R. J. Nemanich, *Material research society* 39, 490 (2014).
- [2] N. Mizuochi et al., *Nature photonics* 6, 299 (2012).
- [3] D.-B. Kang, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 19(6), 628 (1998).
- [4] C. X. Yan et al., *Appl. Surf. Science* 255(7), 3994 (2009).
- [5] J. P. Goss et al., *Phys. Rev. B* 72, 035214 (2005).
- [6] T. Miyazaki, S. Yamasaki, *Phys. Rev. B* 376-377, 304 (2006).
- [7] M. Katagiri et al., *Phys. Stat. sol. (a)* 11, 2451 (2004).

Olga Ananina, Elena Severina

P-V Centers Behavior in Diamond C(111) Subsurface Layers

Semiconductor Physics Department, Zaporizhzhya National University, Zhukovsky Str. 66, Zaporizhzhya, 69600 Ukraine, e-mail: ananina@znu.edu.ua.

Quantum-chemical modeling is used to study the dependence of spin states, geometrical, electronic and energy characteristics of P-V center from its location on the surface of the diamond C(111). The (111) surface of diamond crystal is found to affect the geometrical parameters, charge characteristics and spin density distribution of P-V centers.

О.М. Бордун, І.І. Медвідь, І.Й. Кухарський, Б.О. Бордун

Центри люмінесценції в тонких плівках β -Ga₂O₃ та (Y_{0,06}Ga_{0,94})₂O₃

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

Досліджено спектри фотолюмінесценції та збудження люмінесценції тонких плівок β -Ga₂O₃ та (Y_{0,06}Ga_{0,94})₂O₃ отриманих високочастотним іонно-плазмовим розпиленням в атмосфері аргону. Методом Алєнцева-Фока проведено розклад спектрів фотолюмінесценції на елементарні складові. Розглянено природу двох інтенсивних смуг свічення з максимумами в області 3,00 і 3,15 еВ, а також двох слабоінтенсивних смуг свічення з максимумами в області 4,00 і 4,25 еВ. Визначено постійні часу загасання для смуг з максимумами в області 3,00 та 3,15 еВ для різних типів плівок.

Ключові слова: оксид галію, оксид ітрію, тонкі плівки, фотолюмінесценція.

Стаття поступила до редакції 20.10.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Серед великої кількості матеріалів для оптоелектроніки особливе місце займають люмінесцентні матеріали, які використовуються при створенні дисплеїв, сцинтиляторів, засобів для запису та візуалізації інформації. В цьому плані широке застосування у якості тонкоплівкових матеріалів набувають плівки на основі β -Ga₂O₃, які є перспективними для польових транзисторів (FET) [1], газових сенсорів [2] і електродів, прозорих у УФ-області [3]. Залежно від способу одержання і легуючої домішки, такі плівки використовуються як фотолюмінофори [4, 5], катодолумінофори або електролюмінофори [6, 7]. В загальному, оптичні та електричні характеристики плівок Ga₂O₃ визначаються методами одержання, режимами нанесення і наступними технологічними прийомами, а також введенням домішок, які здатні цілеспрямовано змінювати властивості тонких плівок. З цією метою нами були досліджені тонкі плівки (Y_{0,06}Ga_{0,94})₂O₃, у яких частина іонів Ga³⁺ була замінена на іони Y³⁺, що не вимагало локальної компенсації електричного заряду. Це зумовлене тим, що плівки Y₂O₃ є також доволі перспективними з точки зору їх використання в оптоелектроніці і люмінесцентній техніці [8, 9]. Такі дослідження дають можливість краще дослідити центри люмінесценції у тонких плівках на основі Ga₂O₃, оскільки ефективність люмінесценції в цих плівках у значній мірі визначається особливостями

рекомбінаційного процесу, зумовленого як правило центрами свічення дефектного походження [10]. У зв'язку з цим в роботі досліджуються спектри фотолюмінесценції і збудження люмінесценції тонких плівок β -Ga₂O₃ та (Y_{0,06}Ga_{0,94})₂O₃, отриманих методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення, який є оптимальним для одержання напівпровідникових та діелектричних плівок.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки Ga₂O₃ і (Y_{0,06}Ga_{0,94})₂O₃ товщиною 0,2 – 1,0 мкм отримані ВЧ іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу ν -SiO₂. Після нанесення плівок здійснювалась їх термообробка у кисні або в аргоні при 1000 - 1100°C, а також відновлення у водні при 600 -650°C. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури, яка дещо відрізняється залежно від хімічного складу та способу термообробки плівок. При цьому аналіз дифрактограм показує, що структура обох типів плівок відповідає моноклінній кристалічній структурі β -Ga₂O₃. Отримані результати свідчать, що при відпалі у кисні переважна орієнтація плівок Ga₂O₃ спостерігається у площинах (400), (002), (111) і (512). Для плівок (Y_{0,06}Ga_{0,94})₂O₃ при відпалі у кисні спостерігається подібна картина, однак замість рефлексу від площини (400) більш інтенсивно проявляється рефлекс від площини (110) і

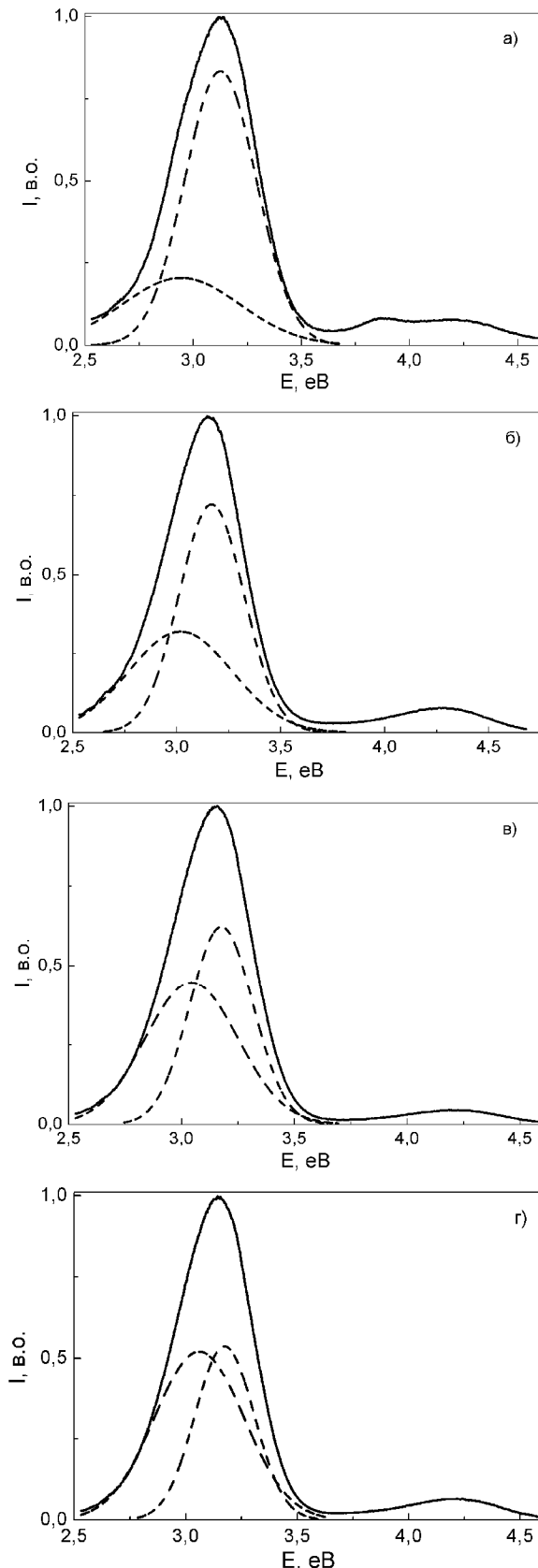


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції відпалених у кисні тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (а) та тонких плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ відпалених у кисні (б), аргоні (в) і водні (г) при енергії збудження 5,05 еВ, $T = 295$ К. Штрихові лінії – елементарні складові.

переважаюча орієнтація таких плівок спостерігається у площинах (110), (002), (111) і (512). При відпалі в

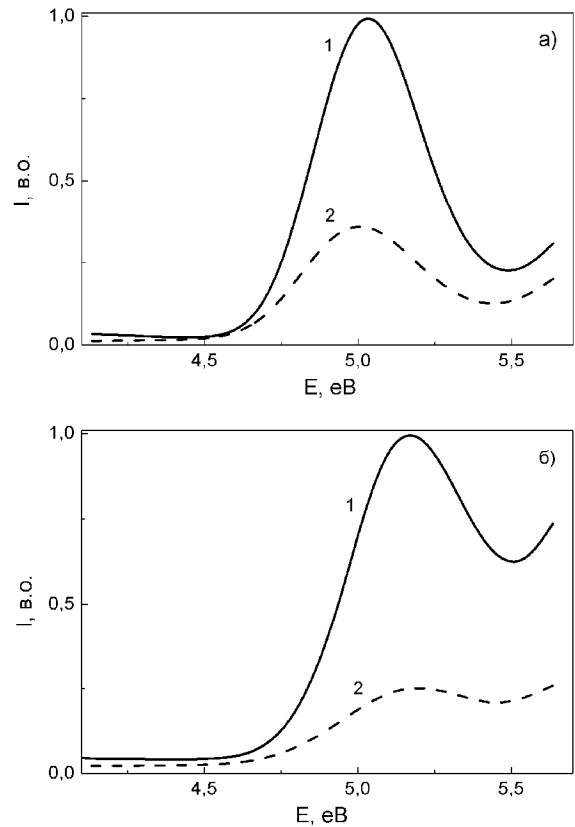


Рис. 2. Спектри збудження люмінесценції для УФ смуги світіння з максимумом в області 3,15 еВ (1) і смуги синьої люмінесценції з максимумом в області 3,0 еВ (2) у відпалених у кисні плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (а) і відпалених у аргоні плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ (б).

аргоні переважає орієнтація плівок у площинах (002) і (111) та має місце відносно зменшення орієнтації у площинах (110) і (512). Для плівок відпалених у водні, спостерігається перерозподіл рефлексів відбивання і орієнтація таких плівок переважає у площинах (201), $(31\bar{1})$, $(40\bar{3})$ і $(31\bar{3})$. Детальніше дослідження фазового складу отриманих плівок описані нами в [11].

За допомогою енергодисперсійного спектрометра OXFORD INCA Energy 350 виконано елементарний аналіз зразків у ряді точок на поверхні плівок. Розрахунки підтвердили відповідність процентного вмісту компонентів в отриманих плівках їх процентному вмісту у сполучі $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$.

Спектри збудження люмінесценції і фотолюмінесценції (ФЛ) реєструвались на спектрофлуориметрі CM-2203 з реєструючою головкою Hamamatsu R 928 і на спектрофлуориметрі HORIBA FLUOROMAX-4P в спектральній області 220–800 нм при $T=295$ К. Крім цього, на спектрофлуориметрі HORIBA FLUOROMAX-4P проводились кінетичні дослідження люмінесценції.

II. Результати і обговорення

Проведені дослідження люмінесценції тонких

Таблиця 1

Відносні інтенсивності ФЛ, спектральне положення максимуму і півширини смуг УФ та синьої люмінесценції та віддалі між донорним і акцепторним центрами в тонких плівках

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$

Плівка (атмосфера відпалу)	$I_{\text{фл}}$, в.о.	УФ люмінесценція				Синя люмінесценція		R_{max} , Å
		$h\nu_{\text{max}}$, еВ	Δ , еВ	$h\nu_{\text{max}}$, еВ	Δ , еВ			
Ga_2O_3 (невідпалена)	70	3,18	0,36	3,03	0,57	4,37 - 4,81		
Ga_2O_3 (кисень)	125	3,14	0,34	2,95	0,42	4,56 - 5,02		
Ga_2O_3 (аргон)	160	3,16	0,35	3,03	0,48	4,48 - 4,93		
$(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ (невідпалена)	120	3,18	0,35	3,03	0,55	4,42 - 4,88		
$(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ (кисень)	230	3,15	0,34	3,03	0,46	4,5 - 4,97		
$(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ (аргон)	195	3,18	0,34	3,03	0,47	4,49 - 4,95		
$(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ (водень)	135	3,18	0,36	3,04	0,59	4,22 - 4,65		

плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ показали, що свічення обох типів плівок є близьким між собою і утворює дві широкі неелементарні смуги, форма яких залежить від хімічного складу, умов одержання та енергії збудження. Такі спектри свічення малоінформативні, оскільки важливі дані можна отримати, визначивши параметри окремих індивідуальних смуг, які входять до складу складного спектру. У зв'язку з цим виникає необхідність розділення складного спектру на елементарні складові, тобто визначення кількості елементарних смуг, їх форми і положення на шкалі енергій. Найбільш поширеним методом розкладу таких спектрів є метод Алєнцева-Фока [12], який використано в даній роботі. Для цього використано спектри люмінесценції, виміряні в області збудження 4,6 - 5,6 еВ (270 - 220 нм). Розрахунки проведено за допомогою стандартних програм для обробки оптичних спектрів у математичному пакеті Origin. Для додаткової перевірки знаходження максимумів елементарних складових використовувався метод похідної спектроскопії.

Зазначимо, що даний розклад проводився для широкої смуги свічення даних плівок в спектральній області 2,6 - 3,6 еВ (475 - 345 нм).

Характерні спектри ФЛ отриманих тонких плівок, відпалених у різних атмосферах наведені на рис. 1, (а-г). Як видно з рис. 1, незалежно від атмосфери термообробки у спектрах люмінесценції обох типів плівок домінують дві смуги свічення з максимумами в області 3,15 та 3,00 еВ (395 та 415 нм).

Спектральне положення максимуму даних смуг дещо змінюється при зміні атмосфери відпалу. Зокрема при переході від окислювальної атмосфери (у кисні) до відновної атмосфери (у водні) максимумами обох типів смуг дещо зміщуються у більш високоенергетичну область. Характерні максимумами виділених смуг люмінесценції для різних типів плівок наведені у таблиці 1. При цьому у спектрах плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ відпалених у кисні до 80% світлового потоку випромінюється в короткохвильовій УФ смугі

випромінювання з максимумом в області 3,15 еВ. У невідпалених та відпалених у водні плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ у смугі з максимумом в області 3,15 еВ випромінюється лише до 55% від загального випромінювання. Крім цього, у спектрах випромінювання обох типів плівок спостерігається слабке свічення в області 3,7-4,6 еВ (335-270 нм), яке у тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, відпалених у кисні, проявляється у виді широкої смуги з максимумами в області 4,25 еВ (290 нм) і 3,90 еВ (315 нм), а у інших плівках спектр свічення має лише один максимум в області 4,20 еВ (295 нм).

Характерні смуги збудження УФ люмінесценції з максимумом при 3,15 еВ і синього свічення з максимумом при 3,00 еВ наведені на рис. 2 (а, б). Як видно з рисунку при переході від плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ до $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ максимумами смуг збудження дещо зсуваються у високоенергетичну область. Зокрема, незалежно від атмосфери термообробки, для УФ люмінесценції він зміщується від 5,05 еВ (245 нм) до 5,15 еВ (240 нм), а для синьої люмінесценції – від 5,00 еВ (250 нм) до 5,15 еВ (240 нм). Враховуючи наявність таких спектральних зміщень максимумів свічення даних смуг люмінесценції і те, що вони збуджуються практично в одній низькоенергетичній спектральній області 4,6-5,4 еВ (270-230 нм), можна зробити припущення, що УФ і синя смуга люмінесценції в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ найімовірніше мають різну природу, хоча центри, відповідальні за дані смуги досить сильно взаємодіють між собою. Якщо врахувати, що ширина забороненої зони в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ становить 4,80 еВ [13], то збудження обох смуг люмінесценції відбувається в області зона-зонних переходів.

Зазначимо, що для плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ спостерігається вища відносна інтенсивність свічення люмінесценції порівняно з плівками $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (таблиця 1). Крім того, в обох типах плівок відпал у атмосфері кисню приводить до зростання інтенсивності люмінесценції приблизно у два рази відносно невідпалених зразків. Для плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ відпал в аргоні чи у водні збільшує інтенсивність свічення приблизно у 2,5 рази. Для плівок

$(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ таке зростання буде меншим, особливо для плівок відпалених у водні (таблиця 1). Це можна пояснити тим, що при відпалі у інертній чи відновній атмосфері відносно окисної атмосфери зростає густина дефектів (зокрема вакансій кисню), яка приводить до зростання міграцій електронів на безвипромінювальні центри.

Крім того, зміна атмосфери термообробки по різному впливає на півширини смуг люмінесценції з максимумом 3,15 еВ та 3,00 еВ. Характерні півширини смуг наведені у таблиці 1. Звертає на себе увагу те, що півширина смуги з максимумом в області 3,15 еВ практично не залежить від наявності чи атмосфери термообробки. При цьому смуга з максимумом 3,00 еВ досить чутлива до наявності та атмосфери термообробки.

Великий стоксів зсув ($> 1,8$ еВ) і півширини ($> 0,33$ еВ) виділених смуг у спектрах люмінесценції при 295 К вказують на існування досить сильної електрон-фононної взаємодії, яка відображає локальний характер електронних збуджень, що зазнають випромінювального розпаду. Це дає можливість стверджувати, що виділені смуги у спектрах ФЛ тонких плівок $\beta-Ga_2O_3$ та $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ з максимумами в області 3,15 та 3,00 еВ пов'язані з радіаційним розпадом збудження, локалізованого в межах релаксованого в найнижчий коливний стан структурного комплексу $(GaO_6)^{9-}$, який містить іон Ga^{3+} , октаедрично координований іонами O^{2-} .

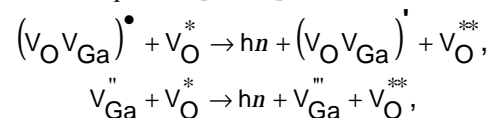
Розглянемо можливі моделі центрів самоактиваторного свічення в тонких плівках $\beta-Ga_2O_3$ та $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$. Виходячи з результатів роботи [14] впливає, що двоцентрова автолокалізація екситонів в оксидах малоїмовірні. Імовірність одноцентрової автолокалізації суттєво залежить від відношення іонних радіусів r^+/r^- і найбільш сприятлива у системах з великим значенням даного співвідношення. Це величина для Ga_2O_3 рівна 0,45, що вказує на малу імовірність автолокалізації екситона. Логічніше припустити, що люмінесценція зумовлена рекомбінацією екситонів на дефектах ґратки. Вивчення впливу атмосфери відпалу на півширині смуг свічення (таблиця 1) показує, що півширина смуги свічення з максимумом в області 3,15 еВ дуже слабо залежить від наявності і атмосфери відпалу. Незалежність півширини даної смуги і досить слабкий вплив атмосфери відпалу (нестехіометрія ґратки за киснем) на вихід самоактиваторної люмінесценції свідчить на користь асоціативної природи дефекта локалізації екситона.

При відпалі тонких плівок $\beta-Ga_2O_3$ і $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ при високих температурах частина іонів галію і кисню можуть залишити регулярні положення у вузлах кристалічної ґратки з утворенням вакансій кисню V_O , галію V_{Ga} і міжвузлового галію Ga_i . Міжвузлові атоми галію і оксигену в основному дифундують з об'єму на поверхню. Вакансії галію V_{Ga}''' і оксигену V_O^{**} , що володіють відповідно трикратним від'ємним і двократним додатнім відносно потенціалу в ідеальній ґратці зарядом, притягуються за рахунок кулонівських взаємодій. Електростатична взаємодія

приводить до того, що в умовах зростання рухливості вакансій при високих температурах створюються пари дефектів, що дозволяє частково скомпенсувати надлишковий електричний заряд. Об'єднуючись, V_O^{**} і V_{Ga}''' створюють однократно від'ємно заряджений відносно ґратки центр $(V_O V_{Ga})'$, який може захоплювати вільні дірки.

Враховуючи, що ширина забороненої зони в тонких плівках $\beta-Ga_2O_3$ становить 4,80 еВ [13], створені в процесі збудження в смугі з максимумом в області 5,05 еВ (245 нм) вільні дірки захоплюються акцепторними центрами $(V_O V_{Ga})'$. У подальшому на такому комплексі може захоплюватись електрон із зони провідності. Неглибока потенціальна яма для електрона виникає внаслідок порушення періодичності потенціалу в околі дефекту. Таку пару захоплених носіїв можна розглядати як екситон, пов'язаний з асоціатом $(V_O V_{Ga})'$. В результаті УФ випромінювання тонких плівок $\beta-Ga_2O_3$ і $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ можна розглядати як результат анігіляції зв'язаного екситона. Внаслідок взаємодії з фононами спектр люмінесценції розширюється і перетворюється у смугу. Можливо, що форма УФ смуги та її розширення зумовлені також наявністю нееквівалентних вакансій галію та оксигену. Це зумовлює дещо більшу півширину смуги випромінювання з максимумом в області 3,15 еВ у невідпалених плівках та відпалених у безкисневій атмосфері відносно плівок, відпалених у кисні.

Синя смуга люмінесценції $\beta-Ga_2O_3$ та $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ з максимумом в області 3,00 еВ пов'язується з рекомбінацією на донорно-акцепторних парах [15 - 17]. Донорними компонентами пари розглядають вакансії оксигену V_O^* або міжвузлові атоми галію Ga_i^{**} . Акцепторними компонентами спочатку розглядалися вакансії галію V_{Ga}'' [15], але пізніші і більш широкі дослідження вказують на більшу імовірність акцепторної компоненти у виді пари $(V_O V_{Ga})'$ [16, 17]. У результаті можливі, наприклад, наступні рекомбінаційні процеси [16, 17]:



Отримані нами результати підтверджують запропоновану модель центрів свічення синьої смуги люмінесценції в тонких плівках $\beta-Ga_2O_3$ та $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$. Зокрема, відносна інтенсивність даної смуги люмінесценції у невідпалених плівках значно вища ніж у відпалених. Крім того, вона вища у плівках, відпалених у безкисневій атмосфері відносно плівок, відпалених у атмосфері кисню. Зрозуміло, що невідпалені плівки, нанесені в атмосфері аргону та плівки, відпалені в аргоні чи водні мають більшу кількість вакансій оксигену, ніж такі плівки, відпалені у кисні. Це приводить до більшої кількості вакансій оксигену і надлишкової кількості міжвузлового галію, як можливих донорних складових пар і більшої кількості пар $(V_O V_{Ga})'$ як можливих акцепторних складових пар.

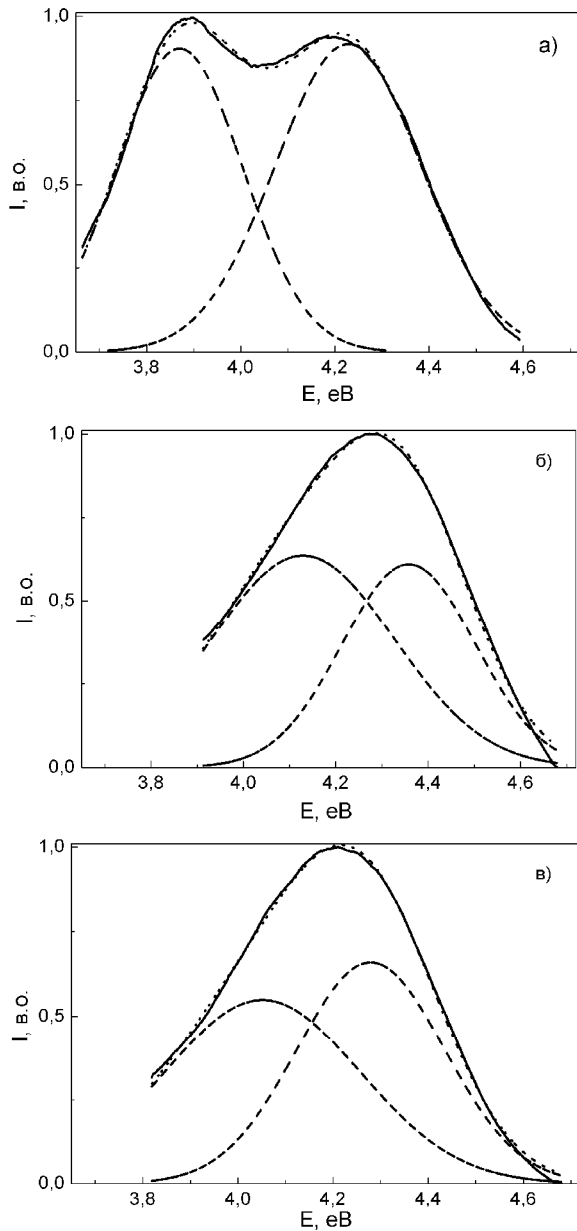


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції відпалених у кисні тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (а) та тонких плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ відпалених у кисні (б) та аргоні (в) при енергії збудження 4,95 eV, $T = 295$ К. Штриховими лініями показано гаусіани та загальна оцінююча лінія.

Крім того, при дослідженні спектрів люмінесценції невідпалених та відпалених у безкисневій та кисневій атмосферах тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$, встановлено, що при переході від спектрів люмінесценції тонких плівок, відпалених у кисні, до спектрів невідпалених плівок або відпалених у безкисневій атмосфері, спостерігається розширення смуги синьої люмінесценції (таблиця 1). За півшириною спектру випромінювання донорно-акцепторної люмінесценції $W_{1/2}$ (ширина спектру на рівні половини максимуму інтенсивності) можна визначити енергію донорно-акцепторної взаємодії $e^2/(\epsilon R)$, де ϵ – діелектрична проникливість, R – відстань між донорним і

акцепторним центрами. При цьому, при значних концентраціях донорів та акцепторів (характерно для власних центрів люмінесценції) справедлива рівність [18]:

$$W_{1/2} = \frac{0.76e^2}{\epsilon R_{\max}}$$

тобто розширенню смуг свічення відповідає зменшення відстані між донором і акцептором. Це узгоджується з експериментальними результатами, так як при відпалі у кисні проходить заповнення вакансій кисню і збільшення віддалі між вузлами кристалічної ґратки. При великій кількості вакансій ґратка ніби стискається, що і приводить до виявленого зменшення віддалей між донорним і акцепторним центрами.

На основі отриманих значень $W_{1/2}$ для смуги синьої люмінесценції, яка відповідає рекомбінації в донорно-акцепторних парах визначимо відстані R_{\max} між донорним і акцепторним центрами. При цьому враховуємо, що діелектрична проникність плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, отриманих високочастотним магнетронним розпиленням $\epsilon = 5,0 - 5,5$ [19]. Отримані величини для різних типів плівок наведені у таблиці 1.

Враховуючи, що кристалічна ґратка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ має моноклінну структуру з параметрами елементарної комірки $a = 12,214 \text{ \AA}$, $b = 3,0371 \text{ \AA}$, $c = 5,7981 \text{ \AA}$ і $\beta = 103,83^\circ$ [20, 21] видно, що віддалі між компонентами донорно-акцепторних пар перебувають у межах елементарної комірки, що свідчить про локальний характер електронних збуджень, які зазнають випромінювального розпаду. Це також підтверджує наявність сильної електрон-фононної взаємодії, яка для смуги синьої люмінесценції визначається великим Стоксовим зсувом і півшириною смуги. Такі ж міркування цілком тотожні і для плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ оскільки, як показали дифрактограми їх структура відповідає моноклінній структурі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Зазначимо також, що при слабкій і середній електрон-фононній взаємодії у спектрі випромінювальної рекомбінації на донорно-акцепторних парах спостерігаються фононні повторення основного максимуму. При сильній електрон-фононній взаємодії у спектрі випромінювання окремі фононні повторення вже не проявляються. Смуги люмінесценції мають дзвоноподібну форму, яка описується функцією Гауса [18]. Така ситуація має місце і для синьої смуги люмінесценції в отриманих нами плівках з максимумом в області 3,0 eV.

Відносно слабого люмінесцентного свічення отриманих плівок в більш високоенергетичній УФ області спектру 3,7 - 4,6 eV, то найбільш імовірно воно, згідно з [22], може бути пояснено за допомогою моделі квантових ям, сформованих акцепторними кластерами. Виходячи з даної моделі [22], в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ чи аналогічно в $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ відбувається групування ряду акцепторів у кластери і формування потенціальних ям, на яких локалізуються дірки. Коли електрон захоплюється діркою на більш глибокій акцепторній квантовій ямі, формується більш високоенергетичний екситон, який випромінює у

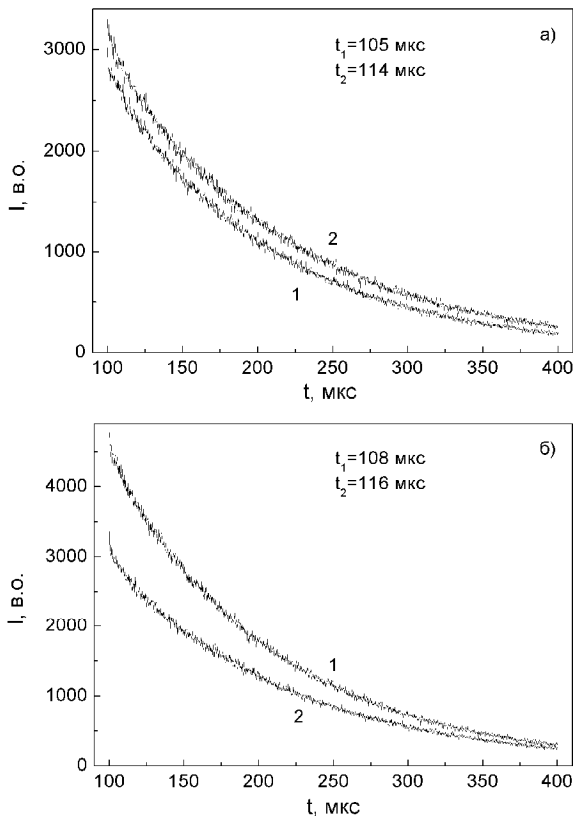


Рис. 4. Кінетика загасання люмінесценції тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (а) і $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ (б) після відпалу в кисні для УФ свічення з максимумами в області 3,15 eV (1) і для синього свічення з максимумом в області 3,0 eV (2).

більш високоенергетичній області УФ спектру. Детальні дослідження монокристалів Ga_2O_3 , проведені у [23], показали, що в даній спектральній області смуга випромінювання люмінесценції може бути описаною суперпозицією двох гаусіанів, що дозволило авторам зробити припущення, що дана смуга формується за рахунок емісії двох екситонів, сформованих у різних квантових ямах. Така ж ситуація, найімовірніше реалізується і в нашому випадку при люмінесценції тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, відпалених у кисні, де в спектральній області 3,7-4,6 eV проявляються два локальних максимуми і експериментальний спектр добре моделюється двома незалежними гаусіанами (модель лінійного електрон-фононного зв'язку) з максимумами в області 3,87 eV (320 nm) і 4,23 eV (293 nm) (рис. 3, а).

Зазначимо також, що згідно з [23], емісійна смуга, зумовлена випромінюванням екситонів з різних квантових ям, може визначатись об'єднанням окремих смуг випромінювання за рахунок термічного розширення або зміни структурної досконалості. По другій причині у спектрах невідпалених чи відпалених в аргоні плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ у даній спектральній області імовірно і проявляється доволі широка смуга випромінювання з максимумом в області 4,20 eV (295 nm), яка також добре моделюється двома незалежними гаусіанами з максимумами, наприклад, для плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ відпалених у кисні при 4,13 eV (300 nm) і 4,35 eV (285 nm) і відпалених у аргоні при 4,05 eV (305 nm) і

4,28 eV (290 nm) (рис. 3, б і в). Порівняння отриманих результатів для обох типів плівок показує, що у відпалених у кисні тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ за рахунок структурної досконалості енергетична віддаль між квантовими ямами 0,36 eV є дещо більшою ніж у плівках $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ – 0,23 eV і це пояснює наявність двох локальних максимумів на спектрі люмінесценції. У невідпалених плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ і плівках $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ у загальному спектрі внаслідок меншої енергетичної віддалі між квантовими ямами проходить досить сильне перекривання смуг свічення двох екситонів і у спектрі люмінесценції спостерігається широка смуга з одним максимумом.

Вимірювання часу загасання люмінесценції тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ проводилось для двох найбільш інтенсивних смуг свічення з максимумами в області 3,15 eV і 3,0 eV при збудженні у максимумі фотозбудження при 5,05 eV (245 nm). Було встановлено, що незалежно від типу плівки, кінетика загасання люмінесценції для обох смуг свічення у досліджуваних плівках добре апроксимується моноекспоненціальними функціями (рис. 4).

Постійна часу загасання в тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ для УФ смуги люмінесценції з максимумом в області 3,15 eV становить 105 мкс і для синьої смуги свічення з максимумом в області 3,0 eV – 114 мкс. Для плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ ці величини відповідно становлять 108 мкс і 116 мкс.

Досить близькі значення постійної часу загасання для обох смуг і для обох типів плівок найбільш імовірно зумовлені тим, що їх природа пов'язана з однаковим асоціатом $(\text{V}_\text{O}\text{V}_\text{Ga})'$. Зазначимо також, що одержані нами результати досить близькі до проведених раніше досліджень загасання люмінесценції в монокристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [16], де встановлено, що при гасінні спостерігається досить тривале після свічення з характерним часом біля 120 мкс.

Висновки

Отримані результати з використанням методу Аленцева-Фока показують, що спектри люмінесценції тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ складаються з двох інтенсивних смуг, які перекриваються між собою і максимумами яких розташовані в області 3,0 та 3,15 eV і двох більш слабких смуг в УФ області з максимумами в області 4,00 eV і 4,25 eV. Отримані результати підтверджують зв'язок смуги з максимумом в області 3,15 eV з анігіляцією зв'язаного екситона і смуги з максимумом в області 3,0 eV з рекомбінацією на донорно-акцепторній парі. При цьому обидві смуги пов'язуються з асоціатом, зумовленим взаємодією вакансій оксигену і галію $(\text{V}_\text{O}\text{V}_\text{Ga})'$. Це найімовірніше визначає близькість часів загасання для даних смуг. Смуги з максимумами в області 4,00 і 4,25 eV пов'язуються з рекомбінацією екситонів на квантових ямах, сформованих акцепторними кластерами.

Бордун О.М. – доктор фіз.-мат. наук, професор;
Кухарський І.Й. – канд. фіз.-мат. наук, асистент;
Медвідь І.І. – аспірант;
Бордун Б.О. – магістр.

- [1] K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 88 (9), 092106 (2006).
- [2] N. D. Cuong, Y. W. Park, S. G. Yoon, Sens. Actuat. B 140 (1), 240 (2009).
- [3] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 77 (25), 4166 (2000).
- [4] J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, E.-Q. Xie, Chinese Phys. Lett. 25 (10), 3787 (2008).
- [5] Y. Tokida, S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (10R), 101102 (2013).
- [6] P. Wellenius, A. Suresh, J.V. Foreman, H.O. Everitt, J.F. Muth, Mater. Sci. Eng. B 146, 252 (2008).
- [7] T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, T. Miyata, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (6A), L524 (2000).
- [8] K. Mishra, Y. Dwivedi, S. B. Rai, Appl. Phys. B 106 (1), 101 (2012).
- [9] C. Shang, X. Shang, Y. Qu, M. Li, Chem. Phys. Lett. 501 (4–6), 480 (2011).
- [10] T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, T. Honda, Appl. Phys. Lett. 103, 041910 (2013).
- [11] О. М. Бордун, І. Й. Кухарський, Б. О. Бордун, В. Б. Луцанець, Фіз. і хім. тверд. тіла 16 (2), 302 (2015).
- [12] М. В. Фок, Тр. ФИАН 59, 3 (1972).
- [13] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 70, 3561 (1997).
- [14] Ч. Б. Луцик, А. Ч. Луцик, Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах (Наука, Москва, 1989).
- [15] T. Harwig, F. Kellendonk, J. Solid State Chem. 24 (3–4), 255(1978).
- [16] L. Binet, D. Gourier, J. Phys. Chem. Solids 59 (8), 1241 (1998).
- [17] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, K. Aoki, Appl. Phys. Lett. 92 (20), 201914 (2008).
- [18] Т. П. Пека, В. Ф. Коваленко, В. Н. Куценко, Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов (Техника, Киев, 1986).
- [19] S.-A. Lee, S.-Y. Jeong, J.-Y. Hwang, J.-P. Kim, M.-G. Ha, C.-R. Cho, Integr. Ferroelectr. 74 (1), 173 (2005).
- [20] B. Liu, M. Gu, X. Liu, Appl. Phys. Lett. 91 (17), 172102 (2007).
- [21] M. Mohamed, C. Janowitz, I. Unger, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, R. Formari, J. R. Weber, J. B. Varley, C. G. Van der Walle, Appl. Phys. Lett. 97 (21), 211903 (2010).
- [22] L. Binet, D. Gourier, Appl. Phys. Lett. 77 (8), 1138 (2000).
- [23] J. Zhang, B. Li, C. Xia, G. Pei, Q. Deng, Z. Yang, W. Xu, H. Shi, F. Wu, Y. Wu, J. Xu, J. Phys. Chem. Solids 67 (12), 2448 (2006).

O.M. Bordun, I.I. Medvid, I.Yo. Kukharsky, B.O. Bordun

The Luminescent Centra in thin Films of β -Ga₂O₃ and (Y_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃

Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine,
 e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua

Photoexcitation and photoluminescence spectra of β -Ga₂O₃ and (Y_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃ thin films obtained by high-frequency ion-plasmas sputtering was investigated. Luminescence spectra were factorized on ultimate constituents using Alentsev-Fock method. The nature of two intensive luminescent band with maxima in region 3.00 and 3.15 eV and two faint intensive luminescent band with maxima in region 4.00 and 4.25 eV was discussion. Luminescence decay time for band with maximum in region 3.00 and 3.15 eV in different types of β -Ga₂O₃ and (Y_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃ thin films was established.

Keywords: gallium oxide, yttrium oxide, thin films, photoluminescence.

С.І. Будзуляк¹, Л.А. Демчина¹, В.М. Єрмаков¹, О.А. Капуш¹, Д.В. Корбутяк¹,
В.М. Томашик¹, З.Ф. Томашик¹, Л.І. Тріщук¹, С.Д. Борук²

Фотолюмінесцентні властивості НК CdTe в колоїдних розчинах та полімерних плівках

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна, тел./факс: (044) 525-57-55,
²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, Україна, 58012
e-mail: savchuk-olja@rambler.ru

Методом колоїдного синтезу отримано нанокристали кадмій телуриду у водних середовищах з використанням стабілізаторів і промоторів, та проведена їх подальша інкорпорація у полімерні плівки. Показано, що використання кополімеру вінілацетат-акрилату як матеріалу матриці для інкорпорації НК CdTe з колоїдних розчинів дозволяє отримати стійкі в часі нетоксичні наногетерогенні плівкові структури, що характеризуються задовільним значенням величини квантового виходу фотолюмінесценції. Проаналізовані фотолюмінесцентні характеристики досліджуваних матеріалів.

Ключові слова: кадмій телурид, нанокристал, кополімер вінілацетат-акрилат, спектри фотолюмінесценції, квантовий вихід фотолюмінесценції.

Стаття постуила до редакції 23.10.2015; прийнята до друку 15.12.2016.

Вступ

Дослідження напівпровідникових структур, в яких спостерігаються квантово-розмірні ефекти при зменшенні розміру структурних елементів є одним із важливих напрямків сучасної фізики, який інтенсивно розвивається. Оптичні, магнето- й електрооптичні властивості таких середовищ значною мірою визначаються ефектами розмірного квантування носіїв заряду у нанокристалах (НК). Ця особливість надає нульмірним структурам властивостей, які недосяжні для об'ємних кристалів, і відкриває перспективи їх практичного застосування в приладах оптоелектроніки, лазерної техніки, а також в якості основи для виробництва надмініатюрних світлодіодів, джерел білого світла, нелінійно-оптичних пристроїв, фоточутливих і фотогальванічних пристроїв. [1-3].

У більшості випадків спектр фотолюмінесценції (ФЛ) напівпровідникових нанокристалів визначається лише міжзонними переходами, широко описаними в літературі [4-6]. Тим не менш у спектрах люмінесценції нанокристалів халькогенідів кадмію може спостерігатися люмінесценція з участю рівнів, що асоціюються з дефектами [7]. При цьому варто зазначити, що формування тих чи інших дефектів кристалічної структури суттєво залежить від методу отримання

НК. Внаслідок наявності дефектів поблизу дна зони провідності та стелі валентної зони формуються локальні стани, що, в свою чергу, у значній мірі впливає на оптичні властивості досліджуваних систем, оскільки при зменшенні просторових розмірів напівпровідника і локалізації носіїв електронного збудження зменшується вклад власного поглинання та зростає вклад в поглинання та фотолюмінесценцію локальних станів. Низькоенергетичні електронні збудження та механізм їх локалізації визначають комплекс радіаційних, оптичних і люмінесцентних властивостей напівпровідників [8].

Типові спекти ФЛ напівпровідникових НК, отриманих методами колоїдної хімії, характеризуються невеликою напівшириною (порядка десятків нанометрів). Уширення смуг ФЛ зумовлене дисперсією частинок за розмірами. При цьому широкий спектр поглинання (від ближнього ультрафіолету до дальньої червоної області) дозволяє використовувати одне джерело збудження для декількох зразків з різними розмірами частинок. Перенесення даних нанокристалів на пористі матриці або їх інкорпорація у полімерні плівки розширює можливості керування формою спектру і дозволяє у перспективі створювати матеріали з наперед заданими оптичними та

іншими важливими для практичного застосування, властивостями [9-11].

Таким чином у колоїдних напівпровідникових НК є ряд переваг, що відрізняють їх від інших квантово-розмірних структур подібного роду. Проте широке застосування даних матеріалів в сучасних нанотехнологіях та недосконалість відомих методик їх отримання вимагає постійної оптимізації існуючих та розробки нових науково обґрунтованих методик отримання колоїдних розчинів та тонких плівок на основі сполук типу $A^{II}B^{VI}$, зокрема НК CdTe, придатних для використання при виготовленні оптоелектронних приладів для наноелектроніки.

В даній роботі показано, що використання кополімеру вінілацетат-акрилату у якості полімерної матриці для інкорпорації високолюмінесцентних НК CdTe є перспективним методом для

виробництва готових для застосування напівпровідникових оптоелектронних приладів та структур, отриманих у вигляді колоїдних розчинів, методом низькотемпературного синтезу.

I. Методика експерименту

НК CdTe були синтезовані методом низькотемпературного ($T=25^{\circ}C$) колоїдного синтезу в напівперіодичному реакторі повного змішування в присутності тіогліколевої кислоти (ТГК) як стабілізатора та, додатково, етиленгліколю (ЕГ) як промотора стабілізації. Деіонізована вода застосовувалася в якості дисперсійного середовища. Концентрації вихідних речовин та умови синтезу наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Номер	Прекурсори				Співвідношення концентрації іонів $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$	t синтезу, хв	t витримки, дні
	CdJ ₂ , моль	H ₂ Te, моль	ТГК, моль	ЕГ, %			
1	2×10^{-3}	$2,49 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-3}$	0	8:1	2	7
2				10			

Для формування плівкових структур змішували 51,5 % водний розчин кополімеру вінілацетат-акрилату (густина-10-70 мПа.с, розмір частинок 190-250 нм) із досліджуваними колоїдними розчинами НК CdTe у співвідношенні 3:1, наносили на скляну підкладку та витримували при температурі 30°C впродовж 5 годин за відсутності освітлення (мінімальна температура утворення плівок кополімеру +5°C). Зважаючи на те, що НК CdTe, синтезовані за даною методикою, характеризуються наявністю на їх поверхні негативного заряду [12], осадження наногетерогенних плівкових структур, сформованих на їх основі, проводили на скляні підкладки з нейтральним та позитивним зарядом поверхні. Теоретично можна припустити, що їх осадження на позитивно зарядженні підкладки дозволить отримати плівкові структури, що характеризуються значно кращою адгезійною здатністю до матеріалу підкладки, ніж за умови використання підкладки з нейтральним зарядом поверхні.

Контроль оптичних властивостей синтезованих запропонованим нами способом НК CdTe та плівкових структур на їх основі проводився за допомогою дослідження спектрів фотолюмінесценції. Збудження ФЛ здійснювалося діодним лазером з довжиною хвилі 405 нм і потужністю 30 мВт. Спектри ФЛ реєструвалися за допомогою автоматизованої установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного охолоджуваним фотомножувачем ФЭУ-100. При дослідженні плівкових структур для порівняння знімали характеристики підкладок та кополімеру, осадженого на

підкладки без НК CdTe. Спектри ФЛ вимірювали при кімнатній температурі.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Синтезовані нанодисперсії мають ряд відмінностей в залежності від природи та співвідношення вихідних компонентів (CdI₂, H₂Te, стабілізатор, промотор і т.д.). Аналіз літературних даних показує [1, 13, 14], що контролювати розміри утворених частинок кадмій телуриду та їх розкид за розмірами можна шляхом зміни співвідношення концентрацій $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$ в реакційному середовищі. Вихідна концентрація Cd^{2+} -іонів задається як початкова умова експерименту та є сталою величиною, а концентрація Te^{2-} -іонів змінюється шляхом зміни тривалості синтезу та сили струму, відповідно до закону Фарадея (необхідний для синтезу нанокристалів кадмій телуриду газоподібний H₂Te одержують електрохімічно у гальваностатичній кварцевій комірі). Відносне зменшення співвідношення $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$ шляхом збільшення тривалості синтезу дозволяє отримати частинки певного, наперед заданого, розміру, а за умови проведення процесу електролізу при різних значеннях сили струму можна отримати НК із заданими ФЛ властивостями – певним співвідношенням інтенсивностей екситонної ФЛ та ФЛ через поверхневі рівні. В даній роботі досліджено властивості колоїдних розчинів НК CdTe, отриманих при співвідношенні $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}] = 8:1$, а також НК,

інкорпорованих у плівки кополімеру вінілацетат-акрилату.

На рис. 1 наведено нормовані спектри ФЛ НК CdTe, стабілізованих індивідуально ТГК (рис. 1, I) та ТГК з додаванням ЕГ як промотора стабілізації

(рис. 1, II) безпосередньо після завершення синтезу (а) та через 7 днів витримки (б), а також інкорпорованих у плівки кополімеру вінілацетат-акрилату (в).

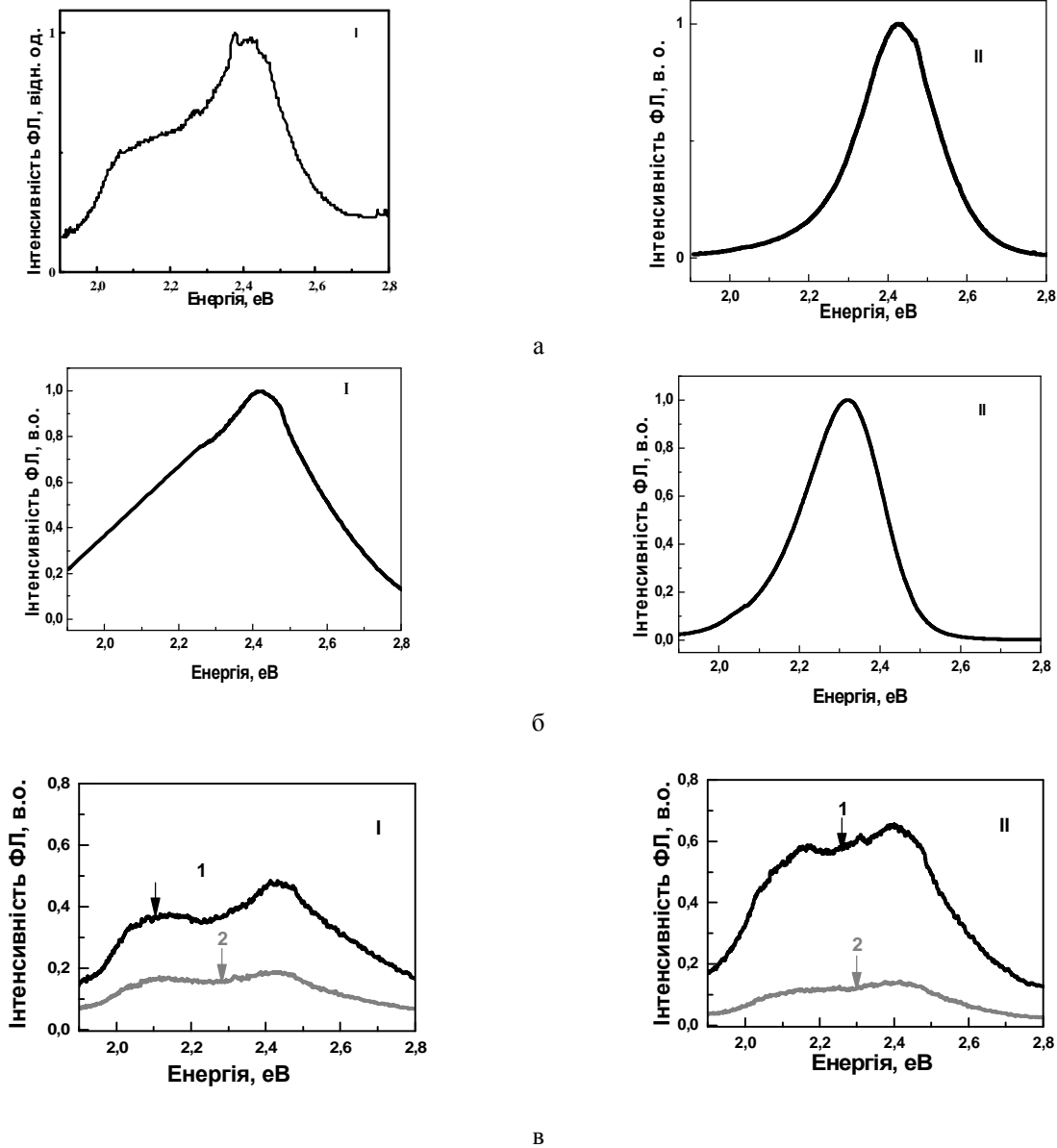


Рис. 1. Спектри ФЛ НК CdTe, стабілізованих індивідуально ТГК (рис. 1, I) та ТГК з додаванням ЕГ як промотора стабілізації (рис. 1, II) безпосередньо після завершення синтезу (а) та через 7 днів витримки (б), а також інкорпорованих в плівки кополімеру вінілацетат-акрилату (в) та осаджених на підкладки з нейтральним (1) та позитивним (2) зарядом поверхні.

З рис.1 видно, що максимум спектру ФЛ колоїдних розчинів НК CdTe безпосередньо після завершення синтезу (рис.1, а) дещо зміщений в низькоенергетичну область в порівнянні з відповідним максимумом спектру ФЛ для розчинів після 7 днів витримки (рис.1, б), що свідчить про те, що в розчині відбуваються процеси доутворення (дозрівання) НК які приводять до збільшення розмірів НК за нашими оцінками від $d_1=2,52$ нм до $d_2=3,1$ нм. Тому синтезовані розчини витримували 7 днів при температурі 18-20°C

для дозрівання частинок, після чого проводили подальші дослідження.

Спектр ФЛ НК CdTe/ТГК (рис. 1, а I, б I) є суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації, зумовлених анігацією екситонів та рекомбінацією через поверхневі рівні, створені дефектами. Спектр ФЛ НК CdTe/ТГК являє собою смугу, яка виникає в результаті перекривання двох індивідуальних смуг світіння, локалізованих у двох областях видимого діапазону. У високоенергетичній області реєструється смуга, зумовлена

екситонним механізмом рекомбінації, а в низькоенергетичній – смуга, пов'язана із дефектними станами. Колоїдний розчин НКCdTe/ТГК містить велику кількість частинок різного розміру, в результаті чого розмірний зсув лінії є неоднорідно уширеним.

Спектр ФЛ НК CdTe/ТГК, отриманих при використанні ЕГ як промотора ТГК являє собою відносно вузьку смугу, пов'язану з екситонним механізмом рекомбінації або рекомбінацією електронів, розміщених на мілких центрах рекомбінації, з дірками у валентній зоні, тобто має місце люмінесценція, обумовлена рекомбінаційними процесами в об'ємі нанокристалу (рис. 1, а II, б II). Таким чином аналіз отриманих спектрів ФЛ дозволяє зробити висновок, що використання ЕГ як промотора ТГК дозволяє зменшити дефектність та розкид за розмірами отриманих частинок кадмій телуриду. Гідроксильні групи етиленгліколю конкурують з молекулами тіоглікової кислоти в процесі модифікування поверхні НК CdTe, та створюють тим самим більш щільний ізолюючий шар навколо частинки і збільшують ступінь стабілізації за рахунок електричного та стеричного факторів.

З рис. 1, в. видно, що в обох випадках спектри ФЛ НК CdTe, інкорпорованих у плівки кополімеру вінілацетату-акрилату складаються з двох широких смуг в областях 496-539 нм (2,3-2,5 eВ) та 564-620 нм (2,0-2,2 eВ). Смуги, розміщені в короткохвильовій частині спектру, обумовлені екситонними переходами в НК, що і пояснює той факт, що вони характеризуються більшою інтенсивністю та меншою напівшириною випромінювання, ніж смуги, розміщені в довгохвильовій області.

Існування смуг ФЛ в низькоенергетичній частині спектру пояснюється впливом поверхневих дефектів, які проявляють себе як рівні захоплення всередині забороненої зони.

Положення максимумів ФЛ в обох випадках співпадають, з чого можна судити про однотипність структур, що утворюються. Проте за умови використання ЕГ як промотора ТГК інтенсивність ФЛ помітно збільшується.

Також з рис. 1 видно, що в обох випадках інтенсивність ФЛ отриманих наноструктур, осаджених на підкладки з нейтральним зарядом поверхні (рис. 1в, криві 1) в декілька разів перевищує інтенсивність ФЛ наноструктур, осаджених на підкладки з позитивним зарядом поверхні (рис. 1в, криві 2). В результаті того, що отримані методом колоїдного синтезу НК CdTe характеризуються наявністю на їх поверхні негативного заряду в процесі їх осадження на позитивно заряджені скляні підкладки, відбувається зміна оптичних властивостей системи, зокрема, зменшення інтенсивності та квантового виходу ФЛ. Можливо це відбувається в зв'язку з

тим, що оточуючий негативний заряд НК створює пасиваційні позитивні заряди на поверхні НК, які є безвипромінювальними каналами рекомбінації.

Робота містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень України за конкурсним проектом № Ф64/37-2015.

Висновки

1. В колоїдних розчинах НК CdTe під час витримки при температурі 18-20°C впродовж 7 днів відбуваються процеси доутворення (дозрівання) НК які приводять до збільшення розмірів НК за нашими оцінками від $d_1=2,52$ нм до $d_2=3,1$ нм.

2. Використання кополімеру вінілацетат-акрилату як матеріалу матриці для інкорпорації НК CdTe з колоїдних розчинів дозволяє отримати нетоксичні наногетерогенні плівкові структури, оптичні властивості яких залишаються практично незмінними протягом 1 року. При цьому використання даного полімеру дає можливість знизити собівартість отриманих структур у порівнянні із описаними в літературі за рахунок використання відносно дешевого матеріалу, що виробляється у промисловості великотонажними партіями.

3. В результаті проведених досліджень встановлено, що для інкорпорації в плівки кополімеру вінілацетат-акрилату з колоїдних розчинів доцільно використовувати НК CdTe, стабілізовані ТГК із використанням ЕГ як промотора стабілізації, який дозволяє зменшити дефектність та розкид за розмірами отриманих частинок кадмій телуриду, а осадження отриманих наногетерогенних плівкових структур проводити на підкладки з нейтральним зарядом поверхні.

Будзуляк С.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Демчина Л.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Єрмаков В.М. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Капуш О.А. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

Корбутяк Д.В. – доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу, професор;

Томашик В.М. – доктор хімічних наук, завідувач відділу, професор;

Томашик З.Ф. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Тришук Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Борук С.Д. – кандидат хімічних наук, доцент.

- [1] М. Воронцова, В. Скобеєва, В. Смитнин, Журнал фізичних досліджень 8(1), 89 (2004).
- [2] В.І. Федів, Вuk. Med. Herald 18(4), 187 (2014).
- [3] U. Resch Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere, Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, Nature methods, 5(9), 763 (2008).
- [4] T. Inoshita, H. Sakaki. Physica B: Condens. Matter 227, 373 (1996).
- [5] U. Bockelmann, T. Egeler. Phys. Rev. B 46(15) 574 (1992).
- [6] A.V. Fedorov, A.V. Baranov, I.D. Rukhlenko, T.S. Perova, K. Berwick. Phys. Rev. B 76, 045 332 (2007).
- [7] T. Orii, S. Kaito, K. Matsuishi, S. Onari, T. Arai. J. Phys.: Condens. Matter. 14, 9743 (2002).
- [8] С.В. Ремпель, А.Д. Левин, А.Ю. Садагов, А.А. Ремпель, Физика твердого тела 57(6), 1087 (2015).
- [9] Y. Wu, S.K. Campos, G.P. Lopez, M.A. Ozbun, L.A. Sklar, T. Buranda, Analyt. Biochem. 364(2), 180 (2007).
- [10] С.А. Тарасов, О.А. Александрова, И.А. Ламкин, А.И. Максимов, Е.В. Мараева, И.И. Михайлов, В.А. Мошников, Известия высших учебных заведений. Электроника 4(108), 21 (2014).
- [11] О.А. Александрова, А.И. Максимов, Е.В. Мараева, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников, С.Ф. Мусихин, С.А. Тарасов, Нано- и микросистемная техника 2, 19 (2013).
- [12] О.А. Капуш, Л.І. Трішчук, І.О. Мазарчук [та ін.], Науковий вісник Чернівецького національного університету. Серія хімія 581, 41 (2011).
- [13] О.А. Капуш, Л.І. Трішчук, V.N. Tomashik, Z.F. Tomashik, Inorganic Materials 50(1), 13 (2014).
- [14] О.А. Капуш, Л.І. Трішчук, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, І.С. Бабічук, С.Д. Борук, Оптоелектроника и полупроводниковая техника, 47, 91 (2012).

S.I. Budzulyak¹, L.A. Demchyna¹, V.M. Yermakov¹, O.A. Kapush¹, D.V. Korbutyak¹,
V.M. Tomashyk¹, Z.F. Tomashyk¹, L.I. Trishchuk¹, S.D. Boruk²

Photoluminescent Properties of CdTe Nanocrystals in Colloidal Solutions and Polymer Films

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 41 Nauka Ave., Kyiv, Ukraine
²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsyubynsky, Chernivtsi, 58012, Ukraine

Using stabilizers and promoters we have obtained colloidal CdTe nanocrystals (NCs) in aqueous solutions. Incorporation of the CdTe NCs into polymer films has been fulfilled subsequently. It is shown that the use of vinyl acetate-acrylate copolymer as the matrix material for CdTe NC incorporation from colloidal solutions allows to get stable and nontoxic nanoheterogeneous film structures, which are characterized by satisfactory values of the photoluminescence quantum yield. Photoluminescence characteristics of the studied materials have been analyzed.

Keywords: cadmium telluride, nanocrystal, vinyl acetate-acrylate copolymer, photoluminescence spectra, photoluminescence quantum yield.

Я.П. Салій, Н.І. Бушков, І.С. Биліна, В.І. Маковишин

Габітус, симетрія і орієнтація поверхневих структур парофазних конденсатів SnTe:Bi на ситалі

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: bushkovnazar@gmail.com

Проаналізовано, одержані методом атомно-силової мікроскопії, топограми наноструктур на поверхні парофазних конденсатів SnTe:Bi, осаджених відкритим випаровуванням у вакуумі на підкладках з ситалу. З розподілу азимутального та полярного кутів вектора нормалі до елементів поверхні конденсату виявлено об'єкти з плоскими гранями з переважуючою орієнтацією в просторі та симетрією.

Ключові слова: станум телурид, парофазний конденсат, орієнтація, поверхневі об'єкти.

Стаття поступила до редакції 12.11.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Станум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв оптоелектроніки інфрачервоної області спектра і термоелектрики середнього діапазону температур 500-850 К. Легування SnTe домішками p'ятої групи (Sb, Bi) періодичної системи зумовлює модифікацію електронної та фононної підсистем кристала, знижуючи концентрацію носіїв струму.

У бінарній системі Sn-Te існує тільки одна хімічна сполука SnTe, область гомогенності якої цілком зміщена відносно стехіометричного складу на бік надлишку телуру, а максимальна її протяжність від 50,0 до 50,85 ат.%. Те спостерігається при 1100 - 1200 °С. При кімнатній температурі і нормальному тиску станум телурид кристалізується в структурі типу NaCl (просторова група Fm3m) з параметром ґратки, який змінюється в межах області гомогенності і зменшується із ростом вмісту телуру [1].

Відомо, що ситали містять велику кількість дрібних (< 1 мкм) кристалів, пов'язаних між собою скловидним міжкристалічним прошарком, тому епітаксійні об'єкти на їх поверхні здатні формуватися на площинах окремих кристалітів полікристалічної підкладки. В структурі ситалу відсутні пори, пустоти і інші об'ємні дефекти. Вони характеризуються задовільною термостійкістю, яка зумовлена температурним коефіцієнтом лінійного

розширення (5 - 10) 10⁻⁷ К⁻¹, а також досить високою теплопровідністю 2,1-5,5 Вт/(м К). Зауважимо, що встановлено 12 поліморфних модифікацій кристалічного SiO₂, основні з них: α-кварц (тригональна сингонія, клас 32), β-кварц (гексагональна сингонія, клас 622), β₂-тридиніт, β-кристобаліт.

В роботі [2] встановлено, що епітаксійні парофазні структури PbTe:Bi на поверхні ситалу наслідують у певній мірі орієнтацію граней систем окремих кристалітів підкладки: {0010} – гексагональної призми, {10 $\bar{1}$ 1} – ромбоедра, {0001} – моноедра окремих кристалітів підкладки.

Кристали SnTe як і PbTe відносяться до речовин з переважаним іон-іонним зв'язком, а електрично-нейтральними шарами з найбільшими ретикулярними густинами є атомні площини систем {100} і {110}. Саме шість площин систем {100} і дванадцять – системи {110} за певних умов будуть утворювати наноб'єкти на поверхні конденсату. Що стосується кутів між нормаллями до граней цих простих кристалічних форм, то вони, як встановлено в роботі авторів [3], можуть набувати наступних величин: 45⁰, 60⁰, 90⁰, 120⁰ і 135⁰ [2, 4].

У даній статті досліджено поверхню парофазних конденсатів SnTe легуваних Bi осаджених на ситалі, з метою виявлення впливу вмісту домішки на закономірності орієнтації і симетрії поверхневих структур кристалічного габітусу.

Таблиця 1

Технологічні параметри отримання парофазних конденсатів SnTe:Bi

Змінний параметр	Матеріал	Значення змінного параметра	№ зразка
τ, с	SnTe-2%Bi	15	40
		60	38
		420	36
	SnTe-1.5%Bi	15	1
		60	12
		480	15
	SnTe-0.3%Bi	45	13
		60	12
		240	3
		360	2

Таблиця 2

Коефіцієнти апроксимації густини ймовірності полярного кута ρ

Вміст Bi, ат. %	№ зразка	τ, с	f _{max} , градус ⁻¹	ρ _{max} , градус	α	β
0,3	2	360	0,079±0,002	7,3±0,3	0,9±0,2	2,0±0,3
	3	240	0,074±0,002	6,5±0,3	0,8±0,2	1,6±0,2
	12	60	0,16±0,01	2,6±0,2	1,1±0,4	1,1±0,3
	13	45	0,18±0,01	2,7±0,2	1,2±0,5	1,3±0,5
1,5	1	480	0,029±0,001	26,4±0,3	0,8±0,1	3,6±0,1
	12	60	0,054±0,001	6,8±0,1	1,4±0,2	0,8±0,1
	15	15	0,041±0,001	8,3±0,2	0,9±0,1	0,9±0,1
2	36	420	0,061±0,001	9,0±0,2	0,7±0,1	2,2±0,2
	38	60	0,120±0,005	4,1±0,3	0,9±0,3	1,6±0,4
	40	15	0,120±0,004	4,3±0,2	0,9±0,2	1,7±0,3

I. Методика експерименту

Парофазні наноструктури на підкладках із ситалу отримували методом відкритого випаровування у вакуумі наперед синтезованої сполуки SnTe:Bi із вмістом 0,3; 1,5; 2 ат.% Bi. Температура випарника складала 600 °С, а температура конденсації T_п = 200 °С. Товщину конденсату задавали часом осадження пари τ від 15 до 480 с (табл. 1) та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4. Морфологічні особливості наноструктур у конденсатах досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм.

За результатами АСМ- досліджень у програмі Gwyddion визначено розподіл полярних ρ та азимутальних φ кутів для граней наноструктур, а також методом водорозділу проведено вимірювання латеральних розмірів D та висот h окремих поверхневих об'єктів. Апроксимацію та Фур'є - фільтрування проводили у програмі Origin.

II. Результати дослідження та їх аналіз

На АСМ- зображеннях поверхні конденсату SnTe на ситалі з вмістом легування 0,3; 1,5 та 2 ат. % Bi при часах осадження до 60 с на поверхні конденсату не виявлено об'єктів кристалічного габітусу кубічної сингонії (рис. 1). Згідно шкал на топограмах та величин одержаних методом водорозділу висота поверхневих структур становить менше 20 нм, а поперечний переріз біля 70 нм.

При збільшенні тривалості осадження з'являються утворення з плоскими гранями, у подальшому з часом кількість огранених об'єктів зростає. На поверхні конденсатів, осаджених понад 300 с, спостерігаємо кристалографічні форми з плоскими гранями (рис. 1). Спостерігаємо грані паралельні площині підкладки. Максимальні висоти об'єктів становлять 50 – 130 нм залежно від вмісту домішки. Збільшення вмісту Bi в SnTe зменшує поперечний розмір структур.

Розподіли азимутального кута згладжені пороговим фільтром Фур'є (рис. 2). З розподілу кута φ при часах осадження до 60 с (рис. 2 а)

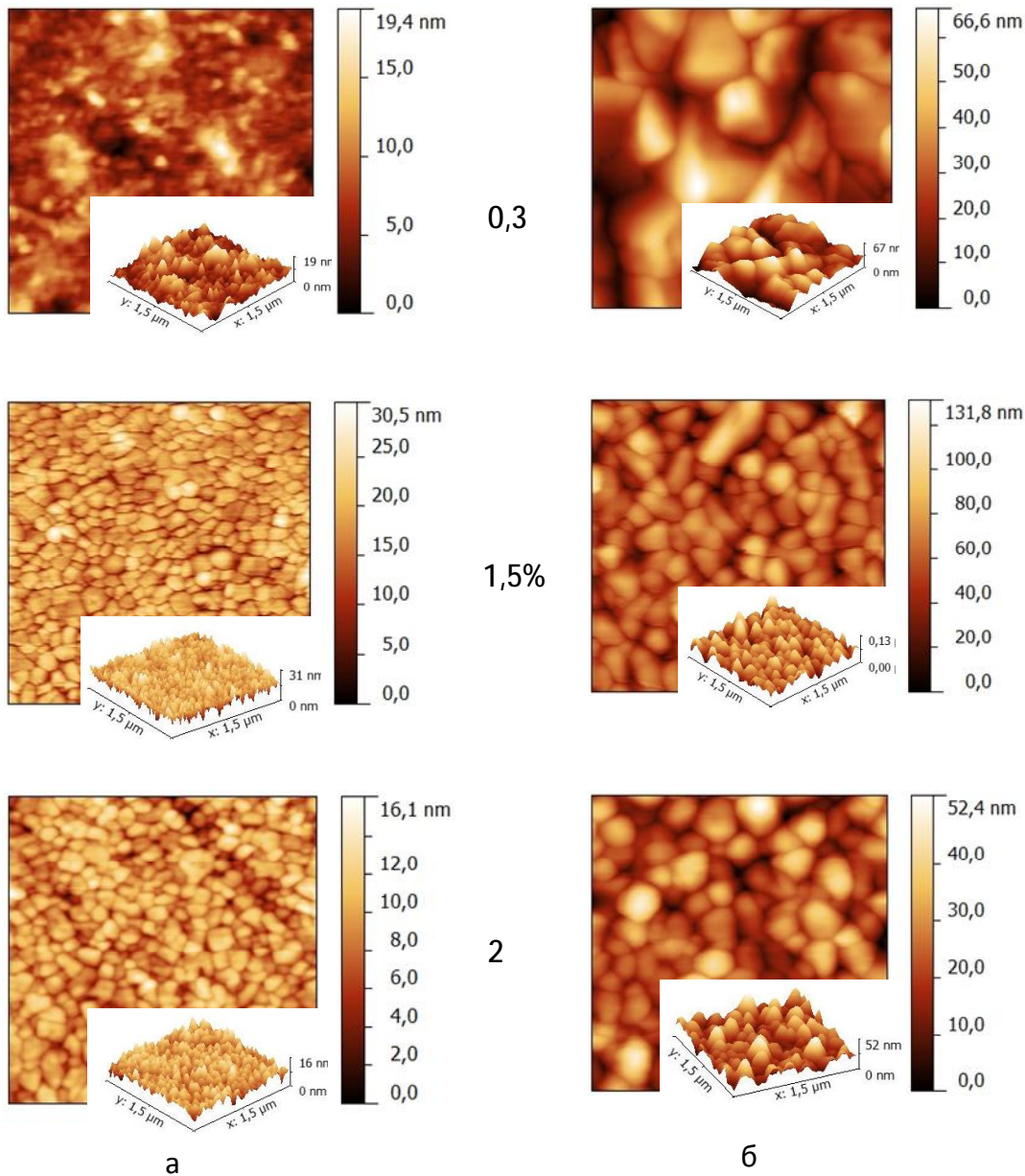


Рис. 1. АСМ- зображення конденсату SnTe:Bi на ситалі; а) для часу осадження 60 с та б) – понад 300 с. Вміст Bi у ат. % вказано біля зображень.

спостерігаємо переважаючу симетрію структур з віссю 2, із збільшенням тривалості осадження від 300 с (рис. 2 б) переважає симетрія з віссю 3.

Також як при збільшенні тривалості осадження, так і при збільшенні вмісту Bi максимум розподілу кута ρ зміщується від 3 до 10 градусів, тобто об'єкти стають стрімкішими (рис. 2).

Густина ймовірності f полярного кута ρ вектора нормалі до поверхні елементів конденсату (рис. 2) апроксимована запропонованою в [10] плавною одно-модальною функцією виду:

$$f(\rho) = f_{\max} (\rho/\rho_{\max})^{\alpha} \exp(\alpha/\beta (1 - (\rho/\rho_{\max})^{\beta})).$$

Коефіцієнти f_{\max} і ρ_{\max} вказують на положення максимуму розподілу, а α і β – на стрімкість зростання і спадання відповідно. В (таблиці 2) наведено коефіцієнти апроксимації, розраховані методом найменших квадратів.

Згідно даних таблиці для часу осадження до 60 с

при вмісті Bi 0,3; 1,5 і 2 ат. % ρ_{\max} набуває наступних приблизних значень 2,6; 7,5 і 4,2 градуса відповідно. Для вмісту 0,3% і часу 240 – 360 с $\rho_{\max} \approx 6,9$ градуса. Особливу поведінку спостерігаємо для вмісту 1,5% і часу 480 с – $\rho_{\max} \approx 26,4$ градуса, що вказує на утворення великої кількості пірамід.

Зі збільшенням часу осадження спостерігаємо збільшення як нормальних, так і латеральних розмірів об'єктів (рис. 3). Однак слід зауважити, що процес росту висот h наноструктур відбувався інтенсивніше у сполуках SnTe+1,5 ат. % Bi. В цих зразках спостерігалися більші значення висот (рис. 3. б), але одночасно менші латеральні розміри D для даної сполуки (рис. 3. а). Можливо це пов'язано з тим, що для сполуки SnTe+1,5 ат. % Bi переважає електронний (вагнерівський) процес росту, а для сполук SnTe+0,3 ат.% Bi та SnTe+2 ат. % Bi переважає дифузійний процес росту наноструктур.

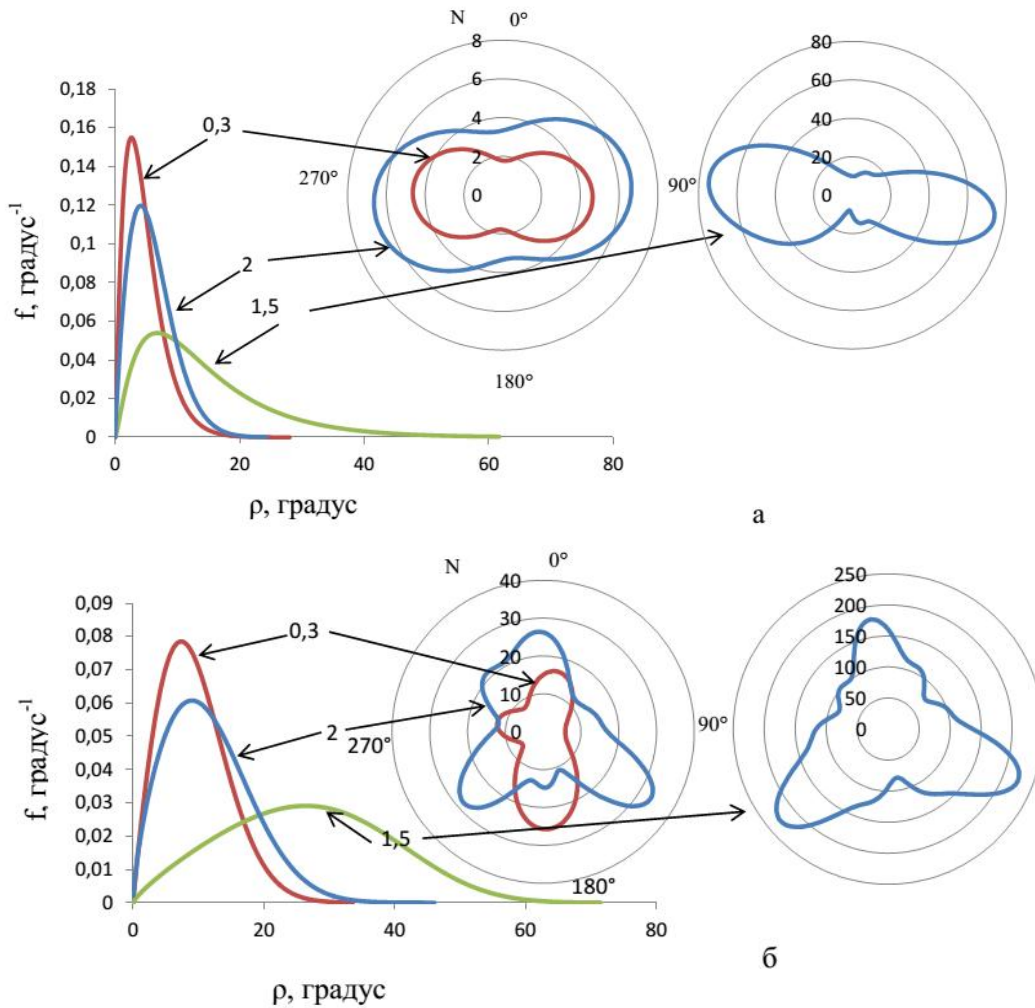


Рис. 2. Розподіл полярного ρ та азимутального кута φ (колові діаграми на вкладках) вектора нормалі до елементів поверхні конденсату SnTe:Bi на ситалі; а) для часу осадження 60 с та б) – понад 300 с. Вміст Bi у ат. % вказано біля зображень.

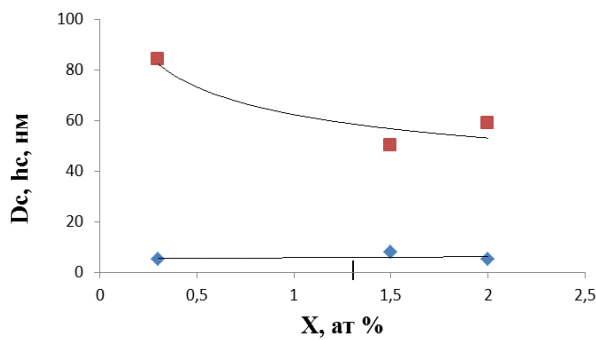


Рис. 3. Залежність середніх латеральних \blacksquare розмірів та середніх висот \blacklozenge наноструктур від ат.% вмісту Bi.

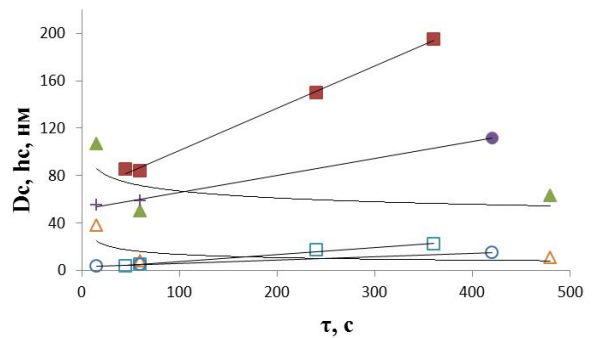


Рис. 4. Залежність середніх латеральних розмірів (\blacksquare 0,3%, \blacktriangle 1,5%, \bullet 2%) та середніх висот (\square 0,3%, \triangle 1,5%, \circ 2%) наноструктур від часу наплення.

На (рис. 4) зображено залежність значень середніх латеральних розмірів D_c та середніх висот h_c наноструктур від вмісту Bi при сталому часі $\tau = 60$ с. Бачимо, що діаметр об'єктів зі збільшенням вмісту зменшується, а висота об'єктів майже не змінюється.

Висновки

1. Представлено результати АСМ-дослідження топологічних особливостей наноструктур SnTe:Bi/ситал, отриманих відкритим

випаровуванням наважки синтезованої сполуки у вакуумі за різних технологічних факторів.

2. Проаналізовано залежність азимутальних φ та полярних ρ кутів від різних технологічних факторів, а саме від часу τ осадження та від відсоткового вмісту Ві. Виявлено що як при збільшенні тривалості осадження, так і при збільшенні відсоткового вмісту Ві максимум розподілу кута ρ зміщується в область більших значень, тобто об'єкти стають стрімкішими.
3. Вважаємо, що для сполуки SnTe+1,5at% Ві переважає вагнерівський процес росту, а для

сполук SnTe+0,3at% Ві та SnTe+2at% Ві переважає дифузійний процес росту наноструктур.

Салій Я.П. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Бушков Н.І. – аспірант;
Біліна І.С. – аспірант;
Маковишин В.І. – аспірант.

- [1] V.M. Shperun, D.M. Freyik, V.V. Prokopiv, Teluryd olova. Fyzyko-khimichni vlastyivosti. (Play, Ivano Frankivs'k, 2002).
- [2] Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, І.І. Чав'як, В.І. Маковишин, О.М. Матківський, Р.Я. Яремків. Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка, с. 106 Кременчук –2014
- [3] R.D. Venhorenovych, B.V. Ivans'kyu, A.V. Moskalyuk. Fyzyka i khimiya tverdoho tila, 10(1). 19, (2009).
- [4] M.O. Galushcak, D.M. Freik, I.M. Ivanyshyn, A.V. Lysak, M.V. Pyts, Journal of Thermoelectricity, #1, 43 (2000)
- [5] V.L. Kuznetsov, Neorhanycheskye materyaly, 32(3), 261 (1996).
- [6] О.М. Матківський, І.В. Хорічок, Д.М. Фреїк, Н.Я. Хурхула, Fyzyka i khimiya tverdoho tila. 15(3), 469 (2014).
- [7] D.M. Freyik, B.S. Dzunza, V.I. Makovyshyn, I.A. Arsenyuk, O.Yu. Kal'ka, Fyzyka i khimiya tverdoho tila. 15(3), 510 (2014).
- [8] D.M. Freyik, B.S. Dzunza, I.I. Chav"yak, V.I. Makovyshyn, I.A. Arsenyuk, Fyzychna inzheneriya poverkhni, 12(3), 405 (2014).
- [9] Ostwald W. Js. Physics Chemistry. 34, 495, (1900).
- [10] Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, І.С. Біліна, І.М. Фреїк, Наноструктурное материаловедение, 12, (1), 34, (2015).

Ya.P. Saliy, N.I. Bushkov, I.S. Bylina, V.I. Makovyshyn

Habit, Symmetry and Orientation of Surface Structures Vapor-Phase Condensation SnTe: Bi on Ceramics

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

The analysis was obtained by atomic force microscopy method of topograms nanostructures on the surface of vapor-phase condensation of SnTe: Bi, that were opened deposited by evaporation in a vacuum on substrates of ceramics. With the distribution of polar and azimuthal angles of the normal vector to the surface elements of condensate was found objects with flat faces with by dominant orientation in space and by symmetry.

Б.К. Остафійчук, Л.С. Кайкан, Ю.С. Кайкан, А.Б. Груб'як, М.О. Николук

Вплив рН реакційного середовища на структуру і властивості нанодисперсних феритів шпінельного типу

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: julia.kaykan@ukr.net

В роботі методом золь-гель автогоріння синтезовано однофазний магній-заміщений літєвий ферит при різних значеннях рН реакційного середовища. Синтезовані матеріали досліджувались рентгеноструктурним і мессбауєрівським методами. Показано, що рН реакційного середовища відіграє вирішальну роль у формуванні мікроструктури і властивостей синтезованих систем.

Ключові слова: Ферити-шпінелі, метод автоспалювання, мікроструктура.

Вступ

Шпінельні ферити є унікальними матеріалами, що виявляють феромагнітні і напівпровідникові властивості і їх можна розглядати як магнітні напівпровідники. Ці матеріали широко використовуються в ряді пристроїв, включаючи записуючі головки, антенні стержні, в записуючих пристроях, мікрохвильових пристроях, матеріалах сердечників для перетворювачів енергії в електронних і телекомунікаційних застосуваннях. Нанорозмірні ферити можуть мати надзвичайні електричні і магнітні властивості, що суттєво відрізняються від мікроструктурованих матеріалів, можливість адаптування їх до сучасних технологій таких як феромагнітна рідина, магнітні транспортувальники, інформаційні пристрої високої щільності, фотокаталізатори, газові сенсори, і таке інше [1] викликають підвищений інтерес до вивчення впливу умов синтезу на морфологію і властивості таких матеріалів.

Дослідження методів синтезу феритових наночастинок шпінельної структури призводять до розвитку різних хімічних технологій синтезу, які мають спільну характерну ознаку, що всі реагенти змішуються на атомному чи молекулярному рівні. Найбільш відомими методами вищевказаного синтезу є метод співсадження, золь-гель метод, метод мікроемульсій, гідротермальний, спрей-піроліз, оборотних міцелл, прекурсорний і т.ін.[2].

Метод синтезу золь-гель автогоріння (також ще називається низькотемпературним самоспалюванням, автозагоранням чи самопоширенням, а також гель-

термальною декомпозицією) де хімічний золь-гель і процес горіння є комбіновані виявляє великі можливості для приготування наноматеріалів феритів шпінельного типу. В цілому, цей метод можна розглядати як технологію згорання розчинів [3]. Протягом останнього десятиріччя застосування методу золь-гель автогоріння для синтезу нанорозмірних порошків феритових шпінелей використовується з все зростаючою інтенсивністю. Було використано для синтезу більш ніж 20 різних шпінельних феритових сполук MFe_2O_4 , де M може бути іонами $Ni, Zn, Co, Cu, Li, Mg, Cd, Mn$ чи їх комбінаціями. Недавно цей метод також виявив можливості для успішного синтезу шпінельних феритів у вигляді одновимірних (1D) і двовимірних (2D) наноструктур [4]. Отримані продукти придатні для застосувань у електроніці [1] та біології [5], як магнітні матеріали високої густини і в поглиначах випромінювання [6], і матеріалах для магнітоелектричних композитів [7]. Ці матеріали також виявляють чутливість до газу і вологості, а також як каталізатори виявляють фотокаталітичну активність [8].

Незважаючи на велику кількість робіт по синтезу феритових шпінелей методом золь-гель автогоріння, в літературі не зустрічається аналізу впливу комплексуючих/паливних агентів, кисневого балансу, добавок, для покращення реакції автогоріння, впливу атмосфери реакції і механізму відпау. В даній роботі досліджено вплив рН реакційного середовища на морфологію, структуру і властивості магній-заміщених літій-залізних шпінелей, отриманих методом золь-гель автоспалювання.

I. Методика експерименту

Магній-заміщені літєві ферити були синтезовані наступним чином: як вихідні реагенти використовувались водні розчини нітратів металів ($FeNO_3 \cdot 9H_2O$, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $MgNO_3 \cdot 3H_2O$), взяті у відповідному молярному відношенні згідно стехіометрії очікуваних сполук, і лимонна кислота. Нітрати металів і лимонна кислота змішувалися по крапельно на магнітній мішалці у молярному відношенні металів до лимонної кислоти 1:1. Для досягнення відповідного значення рН реакційного середовища до отриманого розчину додавали водний розчин аміаку. В результаті було отримано три системи, що відрізнялися значеннями рН (3, 7, 9). Розчин нітратів металів – лимонна кислота повільно випаровувався у сушильній шафі до форми в'язкого гелю. Наступне висушування проводилось для повного видалення адсорбованої води при $110^\circ C$. Отриманий ксерогель поміщали у піч, яку нагрівали до температури приблизно $200-220^\circ C$ після чого суміш спалахувала і в результаті реакції утворювався продукт, який досліджувався за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 у *СuKa* – випромінюванні. На рис.1 наведено висушений гелі і продукт, що утворився після спалювання.

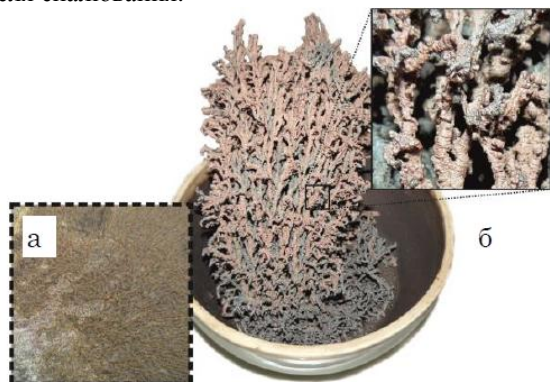


Рис. 1. Синтез літій-залізної шпінелі методом золь-гель авто спалювання а) висушений ксерогель; б) продукт, утворений після реакції.

Для аналізу експериментальних дифрактограм застосовувався повнопрофільний метод Рітвелда а також програма *PowderCell*. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} були отримані в режимі постійних прискорень на спектрометрі *ЯГРС-4М* з використанням джерела γ -квантів Co^{57} у хромовій матриці. Математична обробка отриманих спектрів проводилася з використанням універсальної комп'ютерної програми *Univem*.

II. Результати і обговорення

На рис. 2 представлені рентгенівські дифрактограми синтезованих сполук складу $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманих методом золь-гель автоспалювання при значеннях рН реакційного середовища рівних 3, 7 і 9 (тобто в кислому, нейтральному і лужному середовищах).

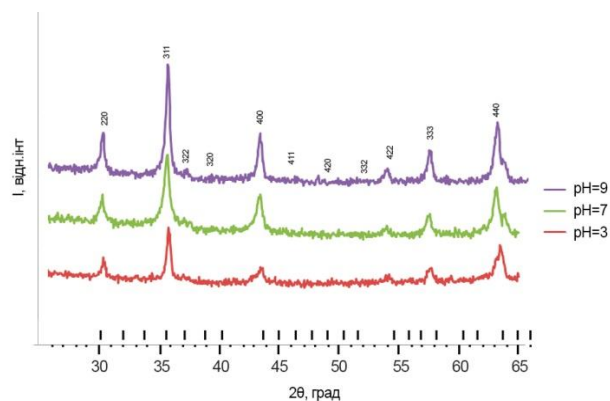


Рис. 2. Експериментальні дифрактограми системи $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманої при різних значеннях рН реакційного середовища (а – рН=3; б – рН=7; в – рН=9).

Аналіз дифрактограм всіх синтезованих зразків говорить про присутність фази оберненої шпінелі магній-заміщеного літєвого фериту з головними дифракційними площинами (220), (311), (400), (422), (511) і (440) (JCPDS-38-0259). Площина (311) має максимальне значення інтенсивності дифракції, що є свідченням того, що даний напрямок є переважаючим. Ніяких дифракційних піків, що відповідають іншим фазам таким як $\alpha - Fe_2O_3$, MgO чи нітроспо-

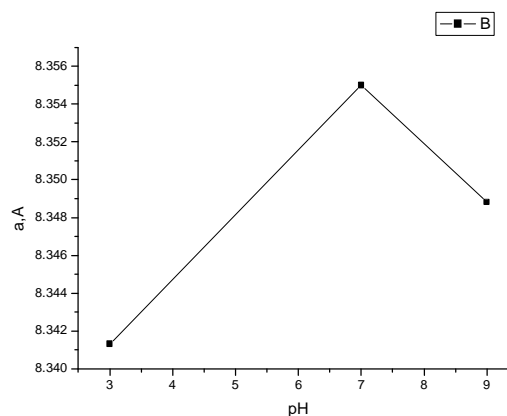


Рис. 3. Залежність сталі ґратки від рН реакційного середовища системи $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$.

лукам зазначених елементів не спостерігалось. Так, на підставі спостережень можна стверджувати, що магній повністю замістився в ґратку літєвого фериту при різних рН. Катіонний розподіл, отриманий з аналізу експериментальних рентгенівських дифрактограм за допомогою повнопрофільного методу Рітвелда можна представити як $[Mg_{0.40}Fe_{0.76}](Li_{0.5}Fe_{1.14}Mg_{0.12})O_4$, звідки видно, що катіони Li^+ займають тільки В-позиції, тоді як іони Fe^{3+} і Mg^{2+} займають як А- так і В-підґратку. Іони заліза перерозподіляються по А і В-підґратках у співвідношенні приблизно 4:6 а іони магнію 8:2, відповідно. Як свідчать результати рентгенівської дифрактометрії, переваги до В позиції вказаних іонів наступні: $Li^+ > Fe^{3+} > Mg^{2+}$. Таким

чином, магній-заміщений літєвий ферит являє собою змішану шпінель з ступенем оберненості $d = 0.24$ і відноситься до просторової групи $Fd3m$.

Залежність сталої ґратки від рН реакційного середовища наведена на рис.3.

Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) визначалися за методом Шеррера $\langle D \rangle = \frac{I}{b_{\frac{1}{2}} \cos q}$, де

I - довжина хвилі рентгенівського випромінювання, q - кут дифракції, $b_{\frac{1}{2}}$ - півширина відбивання, а

також за інтерполяційним методом Вільямсона-Холла, згідно якого будувалася залежність $b \cos q$ від

$\sin q$ рівняння $b \cos q = \frac{I}{D} + 4e \sin q$ (якщо наближення проводилось функціями Лоренца або Коші) або

рівняння $b^2 \cos^2 q = \left(\frac{I}{D}\right)^2 + (4e \sin q)^2$ (якщо на-

ближення здійснювалося функцією Гаусса). Якщо лінійно апроксимувати отриману залежність, то кут нахилу прямої буде пропорційний величині мікронапруг (e чи e^2), а перетин прямої з віссю ординат – величину, обернено пропорційну розміру ОКР (D чи D^2). В таблиці 1 наведені значення розмірів ОКР для систем складу $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ при значеннях рН=3, 7, 9 розраховані за обома методами.

Таблиця 1

рН	ОКР, нм Метод Селякова-Шеррера	ОКР, нм Метод Вільямсона Холла
3	30	28,5
7	20	19,0
9	25	23,4

Дані таблиці 1 свідчать про те, що всі синтезовані зразки є нанорозмірними і рН реакційного середовища відіграє суттєву роль у формуванні мікроструктури синтезованих зразків. Дещо більші значення ОКР в методі Селякова-Шеррера зумовлено тим, що до розрахунку брався тільки один пік інтенсивності (третій), а метод Вільямсона-Холла враховує всі рефлекси. Як відомо, із збільшенням кута відбивання збільшується півширина піку, тому врахування всіх рефлексів може дати усереднене значення, що може бути дещо меншим, ніж для одного, випадковим чином вибраного рефлексу. Також при визначенні величини $b_{\frac{1}{2}}$ врахо-

увалася інструментальне уширення, викликане розбіжністю рентгенівського пучка і шириною обмежуючих щілин, яке визначалося з використанням еталонного зразка. Таким зразком слугував добре відпалений зразок літій-залізної шпінелі, отриманий керамічним способом.

Вплив рН реакційного середовища на мікроструктуру синтезованих систем можна трактувати наступним чином: для встановлення відповідного значення рН у розчин прекурсорів додавали аміак (NH_4OH). Аміак збільшує хелатування катіонів металу з цитратами [9], який може допомогти контролювати кисне-

вий баланс [9] і сприяє утворенню пористої тривимірної (3D) структури в нітрат-цитратних ксерогелях

[11]. Було виявлено, що Fe^{3+} досягає повної комплектації з цитратами тільки коли значення рН є приблизно рівне 3 [9]. З цього можна зробити висновок, що без аміаку лимонна кислота працює тільки як паливо. Недостатня хелатація іонів металу з цитратами може призводити до недосконалої 3D структури гелю і, таким чином, оксидант нітрат, що впроваджується в ксерогель, легко розкладається як в процесі сушіння, так і протягом автогоріння. Це буде зменшувати кількість теплоти, що генерується внаслідок недостатчі оксиданту, так, що в результаті утворюється розглянута феритова сполука [9]. Оптимальне значення рН рівне 6 для формування шпінельних феритів, як було виявлено Waqas та ін. [10]. Також було виявлено, що із збільшенням рН до 6, розклад лимонної кислоти, що міститься в ксерогелі виникає при 220⁰С в одному етапі і як результат, формується однофазний шпінельний ферит. Розклад цитрат-нітратного ксерогелю без аміаку повністю відбувається тільки при 500⁰С. Нітрат-цитратні ксерогелі без аміаку спалахують локалізовано і в результаті формується аморфний порошок. Ксерогелі, отримані з розчину при рН>7 перешкоджають процесу спонтанного спалахування, таким чином навіть при формуванні однофазної структури фериту, його морфологія є доволі щільною і, як результат, сформована система характеризується більш високими значеннями ОКР. Однак, в більшості досліджень по синтезу феритових шпінелей з нітрат-цитратних гелів, вибирали рН рівний 7. Yue та ін. виявили, що коли значення рН більше, ніж 4, виникає кристалізована фаза NH_4NO_3 , яка розкладається на NH_3 , NO_x і H_2O протягом процесу сушіння і внаслідок виділення газу, формується 3D структура ксерогелю. Для рН=2 і 3 гелі виявляє щільну сітчасту мікроструктуру, в якій існує тільки поодинокі пори в структурі гелю. Якщо значення рН збільшувати, в гелі розвивається сітчаста структура. При рН=6 і 7 3D сітчаста структура є повністю сформована. Внаслідок пористої сітчастої структури більше кисню впроваджується в ксерогелі. Кисень прискорює процес горіння, таким чином, збільшується температура горіння і швидкість. Порувата структура робить горіння ксерогелю швидким і дуже сильним. Більше того, розклад NH_4NO_3 супроводжується виділенням O_2 , таким чином процес горіння прискорюється. Високі значення рН суміші розчинів є бажаними для синтезу феритових сполук із збільшеними значеннями початкової магнітної проникності. В той самий час із збільшенням значення рН зростають розміри кристалітів, що є атрибутом вищої температури горіння [11].

Рентгенівська густина синтезованих сполук розраховувалася за співвідношенням

$$d_x = \frac{ZM}{Na^3},$$

де Z – число молекул на елементарну комірку (для шпінельної ґратки $Z=8$), M - маса молекули феритового зразка, N - число Авогадро і a - стала ґратки.

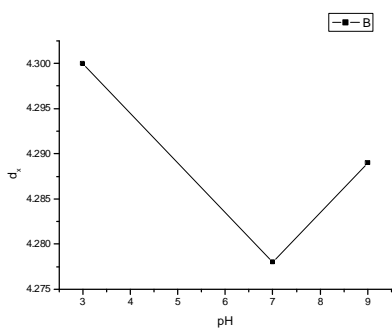


Рис.5. Залежність рентгенівської густини d_x від рН реакційного середовища

Як видно з рисунку, при значенні рН=7 значення рентгенівської густини має мінімум. Це, очевидно пов'язане з тим, що при даних умовах синтезу (реакційне середовище є нейтральним) процес горіння проходить найбільш інтенсивно з великою швидкістю. В результаті чого частинки не встигають агрегуватися що призводить до отриманні дрібнодисперсного порошку з розмірами кристалітів меншими за 20 нм. Відповідно для таких зразків сильно проявляється вплив поверхні і, як результат, зростає стала ґратки, що, в свою чергу, і призводить до зменшення рентгенівської густини.

Мессбауерівські спектри ^{57}Fe системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_4$, отриманої при значеннях рН=3;7;9 представлені на рис.6.

Всі отримані спектри є суперпозицією двох шестірок, що відповідають тетраедричному і октаедричному положенню заліза в підґратках шпінелі. Значення магнітних полів складають 490 і 447 кЕ, відповідно. Крім цього на мессбауерівських спектрах проглядається парамагнітний дублет з квадрупольним розщепленням $\sim 0,64$ мм/с. Виникнення дублету разом з секстиплетом можна пояснити наступним чином. Напряму зміни чи надобмінної взаємодії з магнітними сусідами є відповідальним за магнітне впорядкування. В досліджуваній системі заміщення магнітних атомів, включених в обмінну взаємодію з даним атомом заліза, на немагнітні іони Mg^{2+} , ізолює деякий атом заліза від інших магнітних іонів ґратки, що беруть участь у магнітній взаємодії. Ізольований іон зрідка релаксує відносно швидше, в той час як введення додаткового іона заліза в число сусідів розглядуваного іона збільшує час релаксації. В ряді робіт по мессбауерівському дослідженню подібний ефект відносять до так званого явища суперпарамагнетизму, інколи це явище називають «короткодійоче магнітне впорядкування».

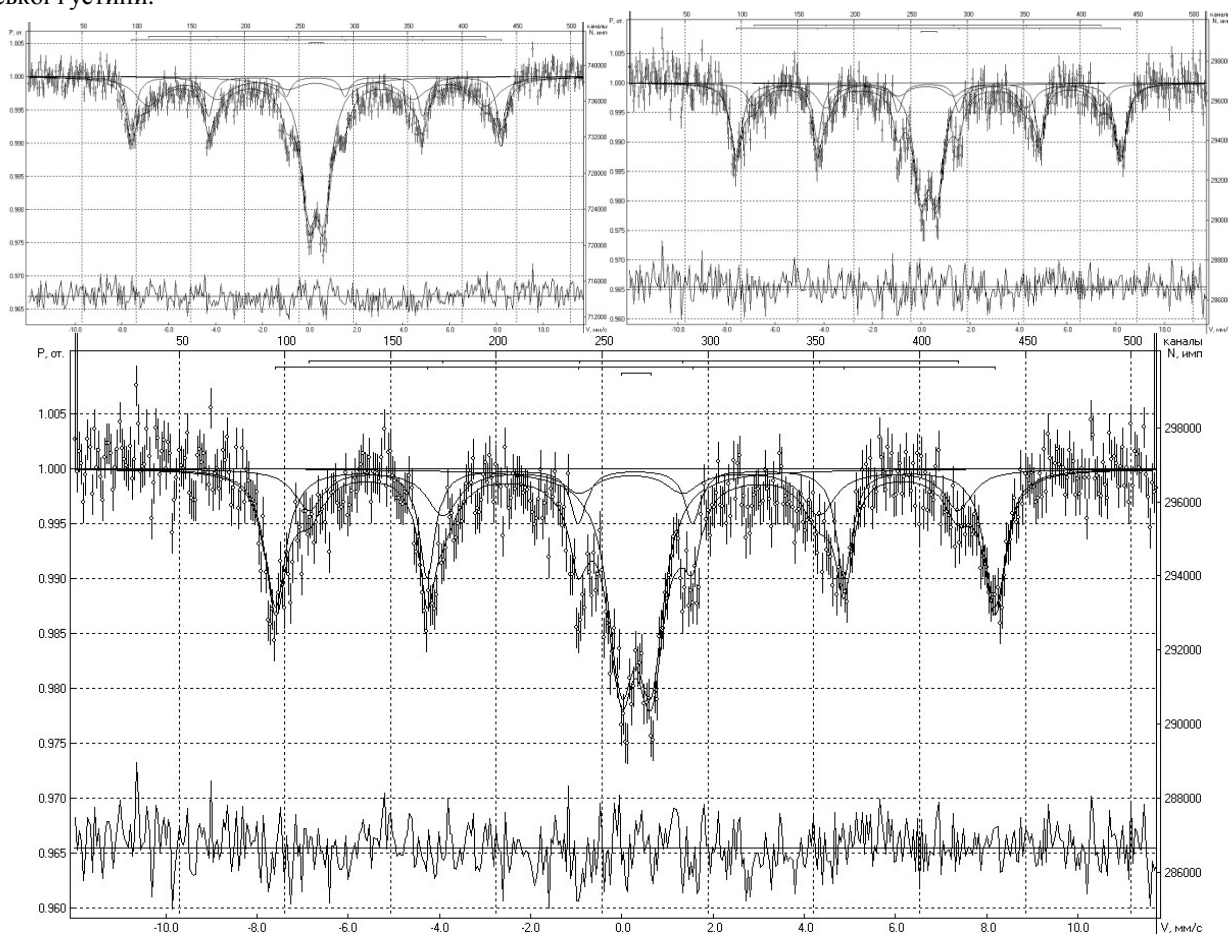


Рис.6. Мессбауерівські спектри ^{57}Fe системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_4$, отриманої при значеннях рН=3 (а);7(б);9(в) при кімнатній температурі.

Мессбауерівські спектри суперпарамагнітних систем подібні до парамагнітних систем внаслідок релаксацийних ефектів. В таблиці 2 наведені основні параметри мессбауерівських спектрів систем $Li_{0,5}Fe_{1,9}Mg_{0,6}O_4$, синтезованих при різних значеннях рН реакційного середовища.

Присутність добре вираженого дублету, накладеного на магнітний секстиплет для всіх магній-заміщених сполук можна пояснити наступним: а) основний вклад в парамагнітну частину спектру вносять атоми заліза в В-позиціях; б) зміни, викликані заміщенням кожного немагнітного атома в А-позиції в найближчому оточенні В позицій є суттєво більшим порівняно з відповідними змінами, викликані замі-

щенням іона заліза в В-позиції. Підставами для таких висновків є наступні факти:

1. Найбільш важливим типом взаємодій в шпінельних сполуках є А-В взаємодія.

2. Більшість атомів магнію заміщують атоми заліза в А-позиціях, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу.

Центроїд квадрупольного дублету є більш негативним порівняно з секстиплетом і тетраедричні позиції характеризуються більшою ковалентністю, тобто 4s-гібридизацією, таким чином, більш негативним ізомерним зсувом і меншими магнітними полями.

Таблиця 2

Значення рН		Ізомерний зсув I_s , мм/с	Квадрупольне розщеплення Q_s , мм/с	Магнітні поля на ядрах H , кЕ	Площа підспектру S , %	Ширина лінії G , мм/с
3	1-й секстиплет	0,295	0,078	447,51	34,82	0,840
	2-й секстиплет	0,295	0,022	490,75	23,73	0,469
	дублет	0,306	0,640	-	41,44	0,7982
	1-й секстиплет	0,220	0,040	440,00	20,12	0,766
	2-й секстиплет	0,306	-0,008	489,75	35,60	0,530
	дублет	0,313	0,660	-	44,28	0,695
9	1-й секстиплет	0,233	0,059	442,01	24,42	0,772
	2-й секстиплет	0,301	-0,006	490,24	40,17	0,568
	дублет	0,311	0,653	-	35,40	0,692

Розрахунки і спостережуване відношення площ під цими секстиплетами і дублетами добре узгоджуються якщо ми припустимо, що десять чи більше найближчих немагнітних В-позицій оточують атом заліза в А-позиції, утворюючи таким чином парамагнітний зразок; Вклад інших оточень дуже малий для парамагнітного дублету оскільки відповідні часи релаксації є надто великі, щоб дати ріст магнітного секстиплету. Зміни рН реакційного середовища викликають зміни і в картині мессбауерівських спектрів. Так, системи, отримані при рН=7 характеризуються відповідно меншими значеннями магнітних полів як в тетра-, так і в октапозиціях. Очевидно такі зміни спричинені відносно малим розміром частинок, що утворилися при синтезі, коли реакційне середовище було нейтральним. Тобто, при зменшенні розмірів кристалітів збільшується вклад в парамагнітну частину спектру, таким чином ми спостерігаємо як зменшення магнітних полів у підсистемах, так і ріст парамагнітної частини спектру.

Висновки

В результаті синтезу методом золь-гель автогоріння при різних значеннях рН реакційного середовища отримано однофазні шпінельні ферити просторової

групи $Fd3m$. Виявлено, що реакційне середовище значною мірою впливає на морфологію отриманого продукту. Так, розмір кристалітів, отриманих при рН=7 знаходиться в межах ~20 нм, тоді як при рН=3 і рН=9 кристаліти порівняно більш укрупнені і рівні ~25-35 нм. Це пояснюється впливом аміаку, який збільшує хелатування катіонів металу з цитратами і сприяє утворенню пористої тривимірної (3D) структури в нітрат-цитратних ксерогелях. Підвищення температури і швидкості екзотермічної реакції при рН=7 попереджує агломерацію кристалітів.

Мессбауерівські спектри ^{57}Fe системи $Li_{0,5}Fe_{1,9}Mg_{0,6}O_4$, отриманої при значеннях рН=3;7;9 також виявляють залежність від рН реакційного середовища, що викликається як особливостями морфології, так і розмірами кристалітів, оскільки зміни структурних параметрів викликають відповідні зміни магнітної мікросруктури. Збільшення параметру ґратки при рН=7 викликає збільшення довжин зв'язків $Me - Me$ і $Me - O$, які є відповідальними за магнітну взаємодію в феритах-шпінелях. Таким чином, умови синтезу, а зокрема значення рН реакційного середовища відіграє важливу роль у формуванні структури і властивостей матеріалі, синтезованих методом золь-гель автогоріння.

Остафійчук Б.К. – член-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри матеріалознавства та новітніх технологій, професор;

Кайкан Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Кайкан Ю.С. – аспірант;

Груб'як А.Б. - кандидат фізико-математичних наук;

Николюк М.О. – аспірант.

- [1] S. Sun, H. Zeng, Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 124,8204–8205 (2002)
- [2] Thapa D, Palkar V R, Kurup M B, et al. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Mater Lett*, 2004, 58(21): 2692—2694
- [3] Low-temperature synthesis of nanocrystalline powders of lithium ferrite by an autocombustion method using citric acid and glycine Seema Verma, Jayshri Karande, Arti Patidar, P.A. Joy* *Materials Letters* 59 (2005) 2630 – 2633.
- [4] Liu L, Kou H Z, Ling W, et al. Surfactant-assisted synthesis of α -Fe₂O₃ nanotubes and nanorods with shape-dependent magnetic properties. *J Phys Chem B*, 2006, 110(31): 15218—15223.
- [5] A.K. Gupta, M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*, 26, 3995–4021 (2005).
- [6] V.V.Ustinov, A.B.Rinkevich, D.V.Popovetc.. Giant antiresonance in the reflection of electromagnetic waves from the 3D-structure of the nanoparticle spinel ferrites *Technical Physics*, 2013, Volume 83, No. 4, 104-112.
- [7] Wang S B, Min Y L, Yu S H. Synthesis and magnetic properties of uniform hematite nanocubes. *J Phys Chem C*, 2007, 111(9): 3551—3554.
- [8] Chen J, Xu L N, Li W Y. α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Adv Mater*, 2005, 17(5): 582—586
- [9] Liu J, Zhang W, Guo C, et al. Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M). *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479 (1–2): 863–869
- [10] Waqas H, Qureshi A H. Influence of pH on nanosized Mn–Zn ferrite synthesized by sol-gel auto combustion process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 98(2): 355–360
- [11] Yue Z, Guo W, Zhou J, et al. Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of pH value of solution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 270(1–2): 216–223

B.K. Ostafiychuk, L.S. Kaykan, Y.S. Kaykan, A.B. Hrubyak, M.O. Nykoliuk

Effect of pH of the Reaction Medium on the Structure and Properties of Spinel-Type Ferrite Nano Powder

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: julia.kaykan@ukr.net*

In this work using sol-gel auto-combustion synthesis was synthesised single-phase magnesium-substituted lithium ferrite at different pH reaction medium. The synthesized materials were investigated by X-ray and Mossbauer methods. It was shown that the pH of the reaction medium plays a crucial role in the formation of the microstructure and properties of synthesized systems.

Keywords: spinel, ferrite, combustion synthesis, microstructure.

О.М. Дуда¹, І.Ю. Костів²

Взаємодія водної суспензії декарбонізованого доломіту з розчином сульфатної кислоти та діоксидом карбону

¹Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, м. Івано-Франківськ,

²Державне підприємство «Науково-дослідний інститут галургії», м. Калуш, ivankostiv@yahoo.com

Вивчено взаємодію водної суспензії кальцинованого за різної температури і тривалості природного доломіту та розчинів сульфатної кислоти, а також карбон діоксиду. Визначено умови одержання активної магnezії із вмістом баластного кальцій карбонату та сульфату, в які зв'язано розчинні сполуки кальцію пропусканням через суспензію карбон діоксиду чи нейтралізацією розчином сульфатної кислоти. Термічно активований доломіт, що містить активний магній оксид та різні форми інертного матеріалу, можуть бути використані для одержання магnezіальних в'язучих.

Ключові слова: декарбонізований доломіт, магnezіальні в'язучі, магnezії, сульфатна кислота, кальцій хлорид, карбон діоксид.

Стаття поступила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

З метою одержання активних форм магnezії на основі природних доломітів для виробництва магnezіальних в'язучих, а також важких магnezії для виробництва периклазу та вогнетривів проведено дослідження взаємодії декарбонізованого доломіту з різними реагентами, що переводять розчинні сполуки кальцію у нерозчинні сполуки. Такі компоненти відіграють роль наповнювачів або баластів у складі одержаних на основі доломіту магnezіальних цементів.

Вивчено взаємодію декарбонізованого доломіту з розчинами сульфатної кислоти, а також карбон діоксиду та проведено аналіз одержаних продуктів з метою встановлення можливості застосування цих матеріалів для виробництва магnezіальних в'язучих.

Мета та завдання дослідження полягає в одержанні активних форм магnezії на основі декарбонізованого доломіту та зменшення впливу розчинних сполук кальцію, які утворюються під час термічної декарбонізації природного доломіту і переходять в розчинну форму та перешкоджають подальшому застосуванню доломіту для виробництва магnezіальних в'язучих чи вогнетривів.

Оскільки утворені продукти є, в основному, магній оксид та кальцій сульфат або карбонат, то в процесі їх обробки можливо отримати суміш, яка є

активною магnezією, придатною для виробництва магnezіальних в'язучих, що містить інертний наповнювач у вигляді гіпсу або кальцій карбонату.

I. Теоретична частина

Найважливішими сполуками магнію, які використовують у різних галузях промисловості, є: магній хлорид і магnezії – магній оксид і основний магній карбонат, а також магній сульфат та деякі інші солі. В природі магній карбонати зустрічаються, в основному, у вигляді магnezиту $MgCO_3$ і доломіту $CaMg(CO_3)_2$.

В системі $MgO \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$ в інтервалі 273 – 383 К і за концентрації $MgCl_2$ менше 45 %, утворюються кристалогідрати магній оксихлориду $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ і $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$, які викристалізуються за температури менше 373К і $MgCl_2 \cdot 9Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ і $MgCl_2 \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$, які викристалізуються за температури вище 373К.

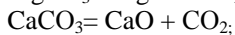
Магній оксид MgO зустрічається в природі в вільному стані у вигляді мінералу периклазу. Штучний – порошок густиною 3,65 – 3,9 г/см³; плавиться за температури 3073 К. Одержаний за невисоких температур – легко розчиняється у кислотах, утворюючи солі, взаємодіє з водою за підвищеної температури, утворюючи гідроксид. При

сильному прожарюванні стає дуже твердий і набуває кислото- і водостійкості. Рекристалізація магній оксиду починається за 773 К і за 1473 – 1873 К утворюються крупні кристали периклазу. Тому активність магній оксиду зменшується з підвищенням температури прожарювання до 1873 К. Активність матеріалу, одержаного за температури вище 1873 К, знову дещо збільшується [1].

Магній гідроксид зустрічається у природі у вигляді мінералів бруситу і немаліту. Штучно утворюється під час дії лугів на розчини солей магнію у вигляді об'ємистого білого осаду, величина рН осадження 10,5; густина осадженого гідроксиду 2,36 – 2,4 г/см³. Він легко поглинає з повітря карбон діоксид. За температури 293 К насичений водний розчин містить 0,019 г/дм³, а 373 К - 0,04 г/дм³ магній гідроксиду. Тиск водяної пари над магній гідроксидом за температури 573 К становить 10 мм вод. ст. Вище 773 К Mg(OH)₂ втрачає воду і переходить у MgO. [2]

Магній карбонат MgCO₃ зустрічається у природі в вільному стані у вигляді магнезиту, а також три- і п'ятиводних кристалогідратів. Густина магнезиту 3,0 – 3,12 г/см³. Тиск дисоціації: MgCO₃ = MgO + CO₂ - 28,1 ккал/моль становить 1 ат за температури 923 К. За температури 298 К і тиску CO₂ 0,0001 ат розчинність MgCO₃ в воді ~ 0,5 мг/дм³, 0,968 ат – 22 мг/дм³, а 15 ат – 55 мг/дм³. З підвищенням температури розчинність MgCO₃ зменшується. MgCO₃ виділяється з водних розчинів тільки, якщо в них є великий надлишок карбон діоксиду, в протилежному випадку виділяються основні солі, які утворюються і під час кип'ятіння водного розчину MgCO₃ і під час взаємодії розчинів солей магнію з карбонатами лужних металів. Основні солі перетворюються у нейтральний карбонат під час нагрівання з концентрованими розчинами гідрокарбонатів. [3]

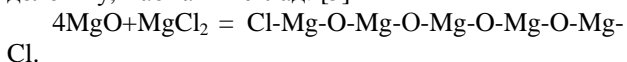
Доломіт починає розкладатися за температури 998 К, при цьому спочатку розкладається магній карбонат, потім кальцій карбонат:



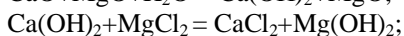
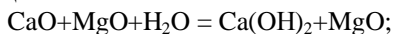
Загальна схема розкладу доломіту:



Цемент Сореля, який утворюється в результаті тужавіння магнезійного в'язучого на основі доломіту, має такий склад: [5]

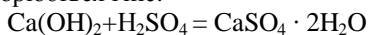


Крім того у водній суспензії протікають такі процеси:

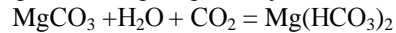


Добавлення сульфатної кислоти до суспензії призводить до переведення кальцій гідроксиду і кальцій хлориду в нерозчинну форму.

В результаті взаємодії із сульфатною кислотою утворюється гіпс:



При насиченні карбон діоксидом водної суспензії магній карбонату останній розчиняється з утворенням гідрокарбонату



Під час взаємодії MgCO₃ з карбонатами лужних металів утворюються малорозчинні подвійні солі, наприклад, K₂[Mg(CO₃)₂] · 4H₂O, KH[Mg(CO₃)₂] · 4H₂O, доломіт Ca[Mg(CO₃)₂].

При взаємодії в розчині еквімолекулярних кількостей магній хлориду і калій карбонату чи гідрокарбонату нижче 193 К, а також за тривалого нагрівання розчину Mg(HCO₃)₂ до 373 К утворюється метастабільна тверда фаза MgCO₃ · 3H₂O, стійка за 313 К і яка перетворюється за 333-353 К на аморфний основний карбонат 5MgO · 4CO₂ · nH₂O (де n = 6 – 7). Останній розкладається при 373 К з утворенням Mg(OH)₂ [17-19]. За більш високої температури (~ 473К) MgCO₃ · 3H₂O, а також MgCO₃ · 4H₂O розкладається до MgO.

Магній хлорид застосовують для виготовлення цементів, наприклад, цементу Сореля: 1 мас. ч. MgCl₂ + 2 мас. ч. MgO + вода, і на їх основі різних будівельних матеріалів. Магнезійний цемент складається з магній оксихлоридів, склад яких залежить від умов приготування і зберігання (температури і вологості атмосфери). Стійкими у звичайних умовах є 3MgO · MgCl₂ · 10H₂O, 5MgO · MgCl₂ · 12H₂O і 7MgO · MgCl₂ · 14H₂O [5]. Магнезійні цементи – основа багатьох будівельних матеріалів. Виробництво покриттів для підлог із ксилоліту (магнезійного цементу з опилками), стінних перегородок із фіброліту (магнезійного цементу зі стружками) та інших обходиться дешевше, ніж із деревини. Застосування магнезійних і гіпсо-магнезійних цементів викликає особливий інтерес для південних безлісових районів, багатих у той же час соляними озерами. Магнезійні цементи застосовуються також і в якості зв'язуючого в абразивній промисловості. [4]

II. Експериментальна частина

Відібрали зразки природного доломіту з Коржівського кар'єру Тернопільської області розміром 20-50 мм. Помололи до розмірів менше 3 мм і відсіяли фракцію 1-3 мм. Аналізували вміст Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻ об'ємними методами аналізу, SO₄²⁻ – ваговим методом.

Провели прожарювання наважок природного доломіту масою по 10 г кожна на протязі 2 год за температури 1023, 1073, 1123 і 1173 К, після чого 5 г кожного одержаного декарбонізованого продукту контактували з 10 мл води для визначення вмісту іонів кальцію та магнію в суспензії. Результати досліджень наведені в табл. 1.

Другу частину прожарених матеріалів по 5 г кожен змішали з 0,1 н. розчином сульфатної кислоти для того, щоб перевести кальцій оксид у сульфат. Після взаємодії фази розділяли декантуванням та

Таблиця 1

Залежність складу рідкої фази гашеного водою доломіту, одержаного прожарюванням протягом 2 год, від температури прожарювання

Температура прожарювання, К	Вміст Ca^{2+} , мг/л	Вміст Mg^{2+} , мг/л
1023	470	500
1073	560	520
1123	780	600
1173	900	670

фільтруванням. Одержану тверду фазу висушували та проводили її кількісний аналіз та аналіз фільтрату на вміст кальцій-, магній- та сульфат-іонів.

Осадження кальцій сульфату із суспензії декарбонізованого за температури 1173 К доломіту проводили поступовим осадженням кислотою до повного осадження та визначали концентрацію кальцій-іонів у розчині після кожного додавання по 5 мл розчину сульфатної кислоти. Кінець реакції встановлювали за допомогою фенолфталеїну.

5 г прожареного за температури 1173 К доломіту розмелювали до розміру зерна менше 0,3 мм та змішували з дистильованою водою об'ємом 100 мл з метою отримання вапняної суспензії, в якій встановили вміст утвореного кальцій гідроксиду об'ємним методом. Через неї пропускали під

невеликим надлишковим тиском діоксид карбону до повного осадження кальцій гідроксиду та зв'язування розчинних сполук кальцію, точку еквівалентності фіксували за допомогою фенолфталеїну. Рідку фазу аналізували щохвилини на вміст кальцію в розчині.

III. Результати та обговорення

Кальцинований доломіт, одержаний за температури 1023 К, складається з активного магній оксиду та нерозкладених карбонатів кальцію та магнію. За температури процесу 1073 К загальна кількість магній оксиду зростає, а магній карбонату знижується. За підвищення температури кальцинації доломіту до 1123 та 1173 К різко зростає вміст магній та кальцій оксиду. Ступінь декарбонізації кальцій карбонату α та магній карбонату β (відношення маси розкладеного кальцій або магній карбонату після прожарювання до маси кальцій або магній карбонату в природному доломіті) в доломіті за різних температур приведено на рис. 1.

Ступінь декарбонізації кальцій карбонату α визначаємо за формулою:

$$\alpha = m_{\text{CaCO}_3}^1 / m_{\text{CaCO}_3} \cdot 100\%; \quad (1)$$

де $m_{\text{CaCO}_3}^1$ – маса розкладеного кальцій карбонату в кальцинованому доломіті; m_{CaCO_3} – маса кальцій карбонату в природному доломіті.

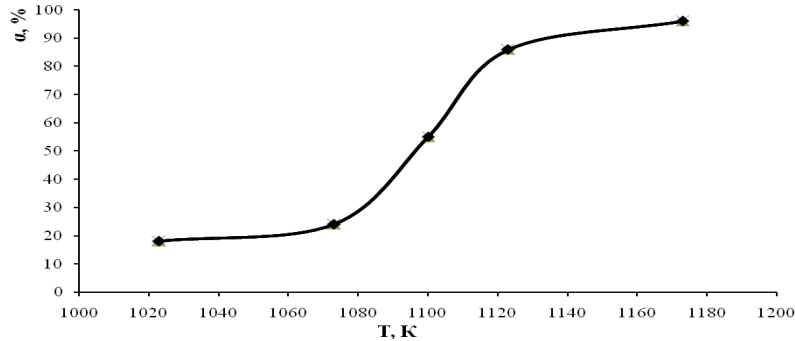


Рис. 1. Ступінь декарбонізації кальцій карбонату (α) в кальцинованому доломіті в залежності від температури кальцинації (T).

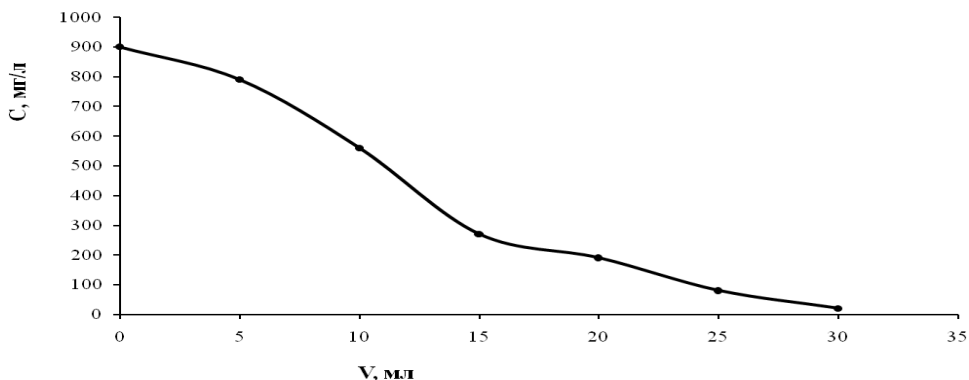


Рис. 2. Залежність концентрації (C) кальцій-іонів у розчині від кількості добавленої сульфатної кислоти (V) на 10 г прожареного доломіту.

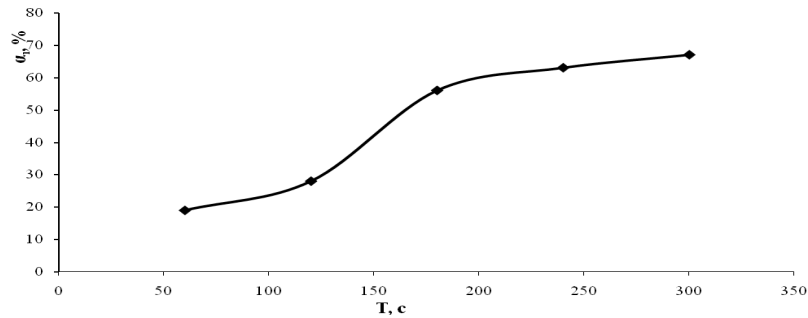


Рис. 3. Ступінь карбонізації кальцій гідроксиду (α_1) в суспензії кальцинованого доломіту в залежності від часу поглинання карбон діоксиду (τ) за його постійної витрати 100 дм³/год.

Із рис. 1 видно, що з підвищенням температури зростає ступінь декарбонізації кальцій і магній карбонату. В діапазоні температур 1080 К – 1120 К відбувається різкий скачок, а з подальшим підвищенням температури інтенсивність декарбонізації знижується та процес протікає зі сталою швидкістю.

5 г доломіту одержаного за температури 1173 К, добавляли до 100 мл води, нейтралізували 1М розчином сульфатної кислоти, рівними об'ємами по 5 мл до повного осадження кальцій сульфату, кінець реакції фіксували по фенолфталеїну. Під час нейтралізації проводили аналіз концентрації кальцій- та магній-іонів у рідкій фазі. Результати досліджень наведені на рис. 2.

Із рис. 2 видно, що процес нейтралізації кальцій оксиду в суспензії декарбонізованого доломіту сульфатною кислотою спочатку відбувається інтенсивно і після того, як прореагує основна кількість кальцій оксиду, реакція проходить менш інтенсивно.

В наступних експериментах було проведено осадження кальцій гідроксиду із суспензії кальцинованого доломіту карбон діоксидом.

Встановлено, що чим більше насичена суспензія іонами кальцію, тим більше утворюється осаду кальцій карбонату в результаті даної реакції, тобто можна таким чином весь утворений кальцій оксид перевести в нерозчинний карбонат. Ступінь карбонізації кальцій гідроксиду α_1 характеризується відношенням кількості іонів кальцію, що вступили у взаємодію із діоксидом карбону до початкової кількості іонів кальцію.

Результати досліджень приведені на рис. 3.

Ступінь карбонізації кальцій гідроксиду α_1 визначаємо за формулою:

$$\alpha_1 = [\text{Ca}^{2+}] / [\text{Ca}^{2+}]_0 \cdot 100\% \quad (2)$$

де $[\text{Ca}^{2+}]$ – концентрація кальцій-йонів у розчині, що прореагували з карбон діоксидом; $[\text{Ca}^{2+}]_0$ – початкова концентрація кальцій-йонів у суспензії кальцинованого доломіту.

Із рис. 3 видно, що процес нейтралізації суспензії декарбонізованого доломіту карбон діоксидом за

його сталої витрати відбувається нерівномірно. Спочатку швидкість реакції велика і коли прореагує основна частина кальцій оксиду вона різко зменшується.

В результаті досліджень встановили, що активний кальцій оксид утворюється під час кальцинації доломіту і кількість його залежить від температури та тривалості процесу, чим вища температура і більша тривалість прожарювання, тим повніше декарбонізується кальцій карбонат в доломіті. Отже кальцій та магній карбонати можна повністю розкласти до оксидів.

Встановлено, що для зв'язування із суспензії кальцій оксиду можна використати розчин сульфатної кислоти, за допомогою якої кальцій-іони перевести у малорозчинний кальцій сульфат, та одержати продукт, який містить активний магній оксид та наповнювач у вигляді гіпсу.

Також для переведення кальцій-йонів у нерозчинну форму з кальцій оксиду можна осадити карбонат за допомогою карбон діоксиду і таким чином отримати продукт, що складається з активного магній оксиду та кальцій карбонату.

Висновки

1. В результаті взаємодії кальцинованого за різних температур та тривалості прожарювання доломіту та розчину сульфатної кислоти можна перевести сполуки кальцію в сульфат, оскільки магній карбонат значно повільніше реагує із сульфатною кислотою. Магній оксид за різних умов одержання має різну активність, але швидкість взаємодії його з кислотою нижча за швидкість взаємодії кальцій оксиду.
2. Найбільше активної форми магній оксиду утворюється за недовготривалої кальцинації та за помірних значень температури близько 1023 К, під час збільшення тривалості процесу одержаний магній оксид утворює менш активну форму, а за температури 1173 К інтенсивно відбувається декарбонізація з повним перетворенням магній карбонату в

малоактивний оксид та утворенням великої кількості кальцій оксиду.

3. Під час осадження кальцій гідроксиду сульфатною кислотою концентрація кальцій-йонів у концентрованому розчині спочатку різко знижується. Далі, за невисокої концентрації кальцій-йонів, їх осадження відбувається повільно до завершення реакції.
4. Розчинні сполуки кальцію в водній суспензії декарбонізованого доломіту за температури вищої 1173 К можна повністю осаджувати

пропусканням стисненого карбон діоксиду та перетворювати їх в нерозчинні карбонати. В доломітах, одержаних за нижчої температури, значно менше активних сполук кальцію, але активність оксиду магнію дещо вища.

Дуда О.М. – аспірант;

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент.

- [1] М.Е. Позин, Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. I, изд. 4-е, испр. (Издательство «Химия», 1974).
- [2] М.А. Эйдензон, Магний (Металлургия, Москва, 1969).
- [3] О.М. Дуда, І.Ю. Костів, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія Випуск XII, 44 (2011).
- [4] О.М. Дуда, І.Ю. Костів, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія Випуск X, 45 (2010).
- [5] М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин, Общая и неорганическая химия (Химия, Москва, 1981).

О.М. Duda¹, I.J. Kostiv²

The Interaction of Water Suspension Incarbonic Dolomite with Sulfuric Acid and Carbon Dioxide

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

²*The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush*

The interaction of aqueous suspension of calcium chloride has been studied at different temperatures and at the duration of natural dolomite and solutions of sulfate acid and also carbon dioxide. Studied composition of formed products. Established that the reaction rate of magnesium oxide with acid or carbon dioxide is lower than calcium oxide. The conditions of obtaining of active magnesium with content ballast calcium carbonate and sulfate, which is connected to soluble calcium. For 1023 K temperature forms the most active magnesium oxide, increasing it to 1123 K, magnesium oxide is passivated and increasing the number of active calcium oxide. Soluble calcium compound completely pass into insoluble sulfates or carbonates by passing through a suspension of carbon dioxide or solution of sulfate acid neutralization. Thermo activated dolomite which containing active magnesium oxide and various forms of inert material can be used for obtaining magnesia binders.

Keywords: incarbonic dolomite, magnesia binders, magnesium, sulfate acid, calcium chloride, carbon dioxide.

A.V. Gaponov, O.V. Vorobiov, A.M. Vasyliiev

Electrical Parameters of SnO₂ Based Varistor Ceramics with CaO and BaO Additions

*Oles' Gonchar Dnipropetrovs'k National University, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovs'k, 49010,
Ukraine, e-mail: alexei_gaponov@ukr.net*

In the tested SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO varistor ceramics the adding of CaO or BaO oxides leads to the decrease of the electric conductivity in the low electric field and correlated increase of the potential barrier height at the SnO₂ grain boundaries (from 0.7 to 1.0 eV). The coordinated changes of electrical parameters with the increase of the burning temperature from 1520 to 1620 K (the increase of the linear shrinkage, a grain size, an electric conductivity, a nonlinear coefficient b , a normalized nonlinear coefficient b_E , a dielectric permittivity and the decrease of the qualifying electric field E_1 , an activation energy of electric conduction and a grain specific resistance) prove the barrier mechanism of electric conductivity in the SnO₂ based ceramics. The highest data $b = 58$ and $b_E = 0.02 \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$ has ceramics with CaO addition baked at 1620 K. According to the impulse experimental data in the high electric field the increase of burning temperature causes the increase of SnO₂ grain average size and the decrease of their grain specific resistance r_g . The obtained value $r_g = 1.1 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ for SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO ceramics is the lowest among those found in SnO₂ based ceramics. The addition of CaO or BaO increase the grain specific resistance and decrease their average size.

Key words: varistor, SnO₂, ceramics, grain boundary, CaO, BaO, electric conductivity, specific resistance, grain size.

Стаття постуила до редакції 30.08.2015 ; прийнята до друку 15.12.2015.

Introduction

Along with the widespread ZnO based ceramics applied for the overvoltage protection [1, 2] the SnO₂ based ceramics which can be used as a varistor material has intensively been investigated for the last two decades. SnO₂ based ceramics was found earlier [3]. It is characterized by the high nonlinearity of the voltage current characteristics [4-10]. Such ceramics has nonohmic electric conductivity which is caused by the potential barriers at the SnO₂ grain boundaries. The model of tin dioxide varistors assumes that the grain-boundary barriers are the double Schottky barriers (two Schottky barriers connected in opposite directions). These barriers are decreased with the increase of the voltage applied to the samples [7-10].

As voltage protective elements the varistors work in the impulse mode [11-17]. The characterization of the samples under impulse influence when the grain boundary resistance is close to the grain resistance is an important precondition for the creation of the high-quality varistors. Hence, the study of voltage current characteristics of the ceramics not only in low currents

10^{-8} - $10^{-1} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (these ones are described in many scientific works, for example [4-8]) but also in high currents 10^1 - $10^3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ are of great interest nowadays.

We have already investigated SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO varistor ceramics with alkaline-oxide metal additions CaO, SrO and BaO [18]. Tin dioxide is characterized by low densification during sintering (which is controlled by the evaporation-condensation mechanism [4]) due to its high vapour pressure at higher temperatures. In order to enhance density in the studied ceramics, Co₃O₄ is added. This oxide causes modifications in the oxygen vacancy concentration and promotes an increase in density of the ceramics [19]. At high temperatures, Co₃O₄ decomposes into CoO and Co₂O₃ [20]. Consequently, cobalt can exhibit both Co²⁺ and Co³⁺ oxidation states. The substitution of the Sn⁴⁺ ions by Co²⁺ and/or Co³⁺ leads to the formation of oxygen vacancies and can explain the high densification of ceramic materials.

The addition of Nb⁵⁺ in small amounts to the SnO₂ ceramics results in the electron concentration increase, which enhances the electronic conductivity in the SnO₂ lattice and leads to the higher conductivity of grains [21].

The addition of Cr_2O_3 into the SnO_2 lattice results in the substitution of Sn^{4+} by Cr^{3+} . The addition of Cr_2O_3 gives the more homogeneous microstructure of materials and the higher nonlinearity of voltage current characteristics [4].

The addition of CuO forms a liquid phase during the sintering process and enhances the sintering rate of ceramics [20]. At high temperatures (above 1300 K) in the Cu-based phase ions Cu^{2+} and Cu^+ appear [22]. After cooling the layers of Cu-riched phase cover the SnO_2 grains [23]. The thickness of Cu-riched intergranular phase is several nanometers. The liquid phase which exists during ceramics baking can improve the distribution of Cr_2O_3 throughout the sample and as a result enables to create high potential barriers on the SnO_2 grain boundaries. Then the low-field conductivity becomes lower [23].

The addition of CaO and BaO results in the segregation of ions with large ion radius Ca^{2+} (104 pm) or Ba^{2+} (138 pm) on the grain boundaries [18]. It enables to create the higher potential barriers on the grain boundaries of ceramics. The addition of SrO increases the qualifying electric field E_1 [18] which is defined at current density of $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Therefore in the further experiments only the materials with CaO or BaO additions will preferably be used.

The burning temperature is the factor which influences the characteristics and parameters of baked samples [8, 24]. The increase of burning temperature from 1375 to 1675 K causes the increase of grain size, electric conductivity and dielectric permittivity and the decrease of electric field E_1 and activation energy of electric conduction [24]. The largest values of nonlinear coefficient $b = (E/j)(dj/dE)$ have the ceramics baked at 1525 K but the largest values of the normalized nonlinear coefficient $b_E = b/E_1$ [7, 24] have the ceramics baked at 1600 K.

While testing different characteristics of SnO_2 based ceramics a special attention should be paid to the correlation of a great number of electrical parameters which influence the varistor properties of the obtained materials. Hence the aim of this work is to investigate the electrical parameters of $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ceramics with CaO or BaO additions baked at 1520 and 1620 K in the wide range of current densities $10^8\text{-}10^3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

I. Experimental details

The composition of ceramics (mol. %) (98.9- x) SnO_2 - 0.5 Co_3O_4 - 0.05 Nb_2O_5 - 0.05 Cr_2O_3 - 0.5 CuO - $x\text{ACO}_3$ ($x = 0$ or 0.5 mol. %, $A = \text{Ca}$ or Ba) was mixed with the addition of distilled water. After drying it was pressed into disks of 12 mm diameter and thickness approximately 0.9 mm under the axial pressure of 45 MPa. The pressed disks were heated with the speed of 300 K/h up to 1520 or 1620 K, kept at this temperature during 1 hour and cooled in the switched off furnace to the room temperature. While heating the decomposition of carbonates CaCO_3 or BaCO_3 with CO_2 emission took

place and these compounds changed into CaO or BaO [18].

The shrinkage of the samples g was calculated by the formula $g = (D_0 - D) \cdot D_0^{-1}$ where D_0 and D are the diameters of the sample before and after burning. The microstructure of ceramics was studied by the scanning electron microscopy Zeiss Supra 35VP.

After baking the samples were kept for a long time in the room conditions in order to achieve the stability of their electrical properties because during the first 6 months after burning the gradual evolution of electrical parameters took place [25]. Silver was used as electrode material. Silver-containing paste was applied to the plane-parallel surfaces of the samples which were slowly heated up to 1070 K with further cooling till the room temperature in the switched off furnace. The electrical measurements were made in a certain period of time after preparing the electrodes. It was required to achieve the stability of electrical characteristics of ceramics [25].

The voltage current characteristics in low currents were registered by applying the direct voltage and the measurement of the constant values of current. The possible sample self-heating which is peculiar to the SnO_2 based ceramics [9, 10, 23-26] is determined as the increase of current at fixed voltage. The results were registered avoiding the Joule heating of ceramics. The nonlinear coefficient $b = (E/j)(dj/dE)$ is estimated at the current density of $j = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. The qualifying electric field E_1 is evaluated at the same current density.

The activation energy of electric conduction of ceramics E_S was determined from the temperature dependence of electric conductivity in low electric fields, using the formula $S = S_0 \exp(-E_S/kT)$, where S_0 is a constant, k is the Boltzmann's constant, T is the absolute temperature.

In order to test the current voltage characteristics in high current field the single impulses with front approximately 8 μs and slow slope (for approximately 20 μs from the impulse beginning the current fell down up to the half of the amplitude) were given to the samples. So called 8/20 impulses are used during the testing of impulse impact on the varistors [11-18]. The interval between the impulses was 5 min. The oscillograms of voltage and current through the sample were registered with the help of storage oscilloscope C8-11. To build up the voltage current characteristics which were measured on the impulses the peak values of voltage and current were used.

The SnO_2 grain specific resistance and their average size were estimated using voltage current characteristics in high current range $j = 10^1\text{-}10^3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. With these values j specific resistance was calculated from the linear part slope of dependence built in coordinates $E \sim j$, using the formula $r_g = \Delta E/\Delta j$ [11-13], where ΔE is the growth of the electric field and Δj is the growth of the current density. In order to evaluate the grain average size l_g the linear part of voltage current characteristics

Table 1

Some parameters of SnO ₂ -Co ₃ O ₄ -Nb ₂ O ₅ -Cr ₂ O ₃ -CuO ceramics with CaO or BaO additions								
Addition	Linear shrinkage g , %	Grain average size l_g micr, μm	Nonlinear coefficient b	Electric field E_1 , $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normalized nonlinear coefficient $b_E = b/E_1$, $\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}$	Activation energy of electric conduction E_G , eV	Electric conductivity S , $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	Dielectric permittivity ε (1 kHz)
Baked temperature 1520 K								
–	10.9	6.2	37	2980	0.0124	0.66	$7.1\cdot 10^{-11}$	2147
CaO	10.6	3.8	42	7300	0.0058	0.86	$9.2\cdot 10^{-12}$	230
BaO	9.6	3.7	30	8160	0.0037	1.01	$5.2\cdot 10^{-12}$	253
Baked temperature 1620 K								
–	11.8	9.3	26	1860	0.0140	0.64	$2.4\cdot 10^{-10}$	4123
CaO	11.3	6.9	58	2960	0.0196	0.85	$6.4\cdot 10^{-11}$	1544
BaO	10.0	6.7	33	3880	0.0085	0.88	$3.6\cdot 10^{-11}$	1064

in high current field was extrapolated to the crossing with electric field axis. The obtained value E_0 was used to find l_g with the formula $l_g = E_g/E_0$ [11-13], where $E_g \approx 3.6$ eV is the width of SnO₂ energy gap [27].

The AC capacity C was measured at the 1 kHz frequency by LCRG measuring device Tesla BM 591. The dielectric permittivity of the ceramics was calculated with the formula $\varepsilon = Ch/(e_0S)$, where h is the sample thickness, S is the electrode area and e_0 is a dielectric constant.

II. Results and discussion

The small additions in SnO₂ can change the barrier formation conditions and, therefore, it can change electrical properties of SnO₂ varistors. The barrier formation process in SnO₂ varistor ceramics can be influenced by the grain-boundary phase formation.

In order to test the ceramics microstructure the surface microphotographs of the samples baked at 1520 K were presented in *fig. 1*. Cu-rich intergranular phases which were in liquid state during the burning cover SnO₂ grains in SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO ceramics (*fig. 1, a*). This Cu-rich phase occurs at grain boundaries rather inhomogeneously throughout the sample. The situation can be quite complicated due to possible conversion of CuO to Cu₂O in the process of synthesis [22].

Cu-riched intergranular phases are almost undetectable while adding CaO or BaO (*fig. 1, b and c*). It can be connected with Ca²⁺ or Ba²⁺ ion segregation with large ion radius (104 pm and 138 pm respectively) on the grain boundaries (Sn⁴⁺ ion radius is 67 pm). CaO or BaO interrelate with Cu-riched phase [18] and therefore it is almost impossible to find this phase on the grain boundaries.

The grain average size of SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO ceramics baked at 1520 K is 6.2 μm (*tab. 1*) and quite the great number of pores are observed in a sample (*fig. 1, a*). Such ceramics has a linear shrinkage of $g = 10.9$ %. While adding CaO or BaO the shrinkage of

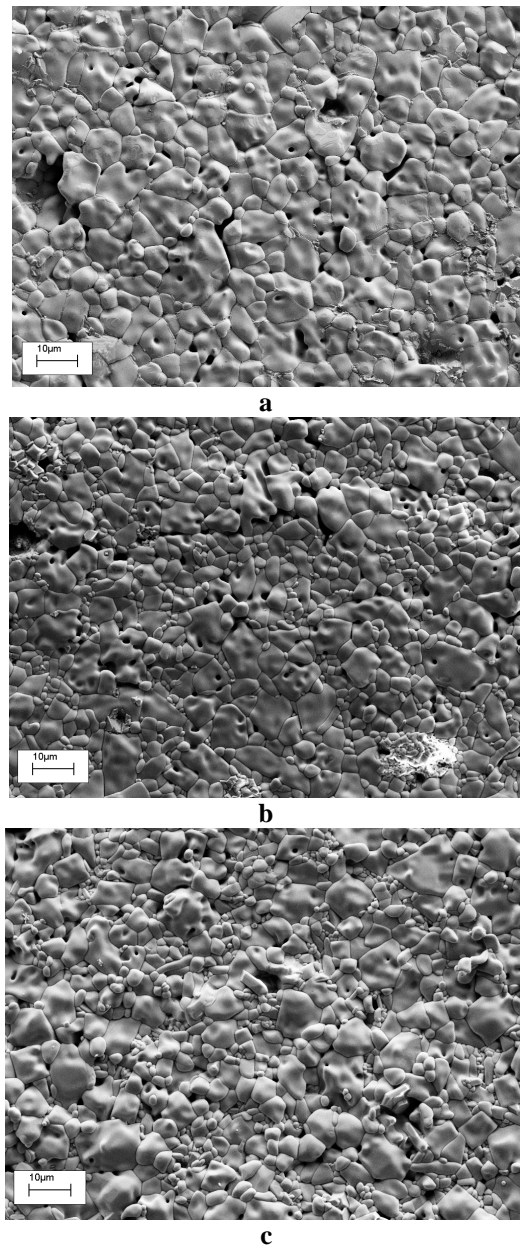


Fig. 1. SEM micrographs of the as-sintered surface of SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO varistor ceramics without (a) and with CaO (2) or BaO (3) additions baked at 1520 K.

samples decreases up to 10.6 or 9.6 % correspondingly and at the same time a grain average size decreases (*tab. 1*). It is probably connected with worsening of synthesis due to the ions with large ion radius and the emergence of the unfavourable conditions for SnO₂ grain growth.

When the burning temperature increases up to 1620 K the grains in three tested systems of ceramics grow greater and the shrinkage of the samples increases (*tab. 1*). The microstructure of such materials [18] is similar to the microstructure of corresponding samples baked at 1520 K. The increase of burning temperature leads to the formation of the more solid and less porous structure of varistors.

The dependences of current density on electric field for SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO ceramics with CaO or BaO additions are presented in *fig. 2*. The observed varistor properties can be explained in the frames of grain-boundary double Schottky barrier concept as a decrease of the barrier height with the increase of electric field.

The electric conductivity of ceramics S is connected with potential barrier height j_0 on the grain boundaries:

$S = S_0 \exp(-j_0 + h)/kT) = S_0 \exp(-E_S / kT)$, where h is the distance of Fermi level from the bottom of conduction band in the grain depth. In tin dioxide based varistor ceramics the Fermi level far from the SnO₂ grain boundary is located below the conduction band edge at about 0.1-0.2 eV [27]. Therefore, the barrier height j_0 is only slightly less than the activation energy of electrical conduction E_S which was evaluated with temperature dependence of electric conductivity (*fig. 3*) in high-temperature area. As a result, the obtained E_S values in SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO samples give quite correct estimation of the barrier height: $j_0 \cong E_S \cong 0.65 \text{ eV}$ (*tab. 1*).

With adding CaO or BaO in SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO ceramics the activation energy increases which leads to the decrease of electric conductivity in low electric field (*tab. 1*). With larger burning temperature the activation energy is somewhat less therefore the corresponding values of electric conductivity in low electric field are larger. It means that in the SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO ceramics and in the ceramics with CaO or BaO additions conduction is controlled by the grain-boundary barriers.

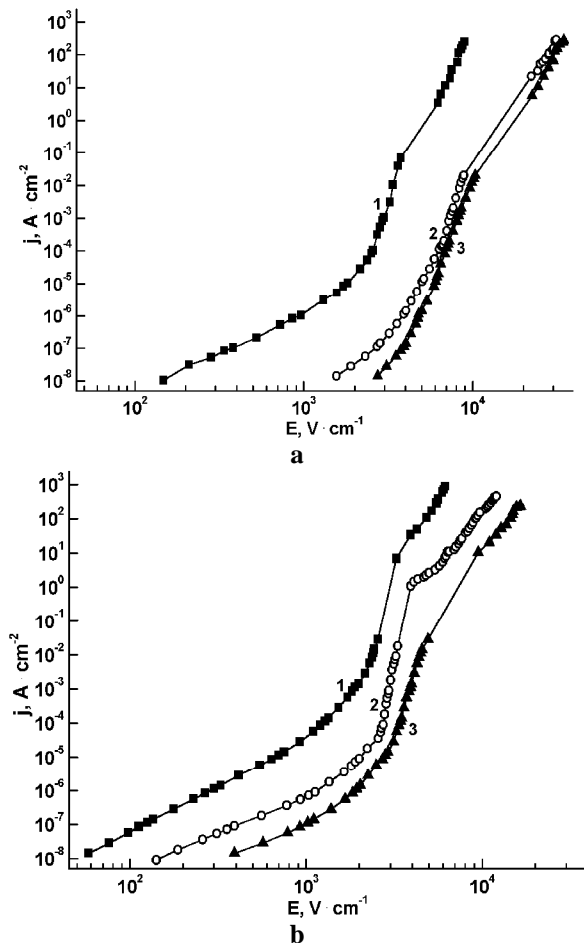


Fig. 2. Current density vs. electric field in SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO varistor ceramics without (1) and with CaO (2) or BaO (3) additions baked at 1520 K (a) and 1620 K (b).

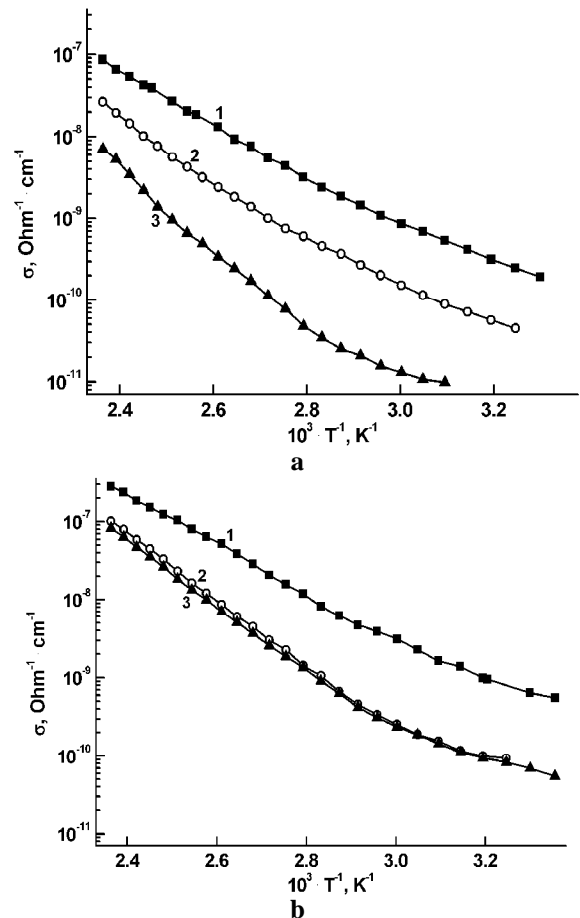


Fig. 3. Temperature dependences of dc low-field electric conductivity for SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO varistor ceramics without (1) and with CaO (2) or BaO (3) additions baked at 1520 K (a) and 1620 K (b).

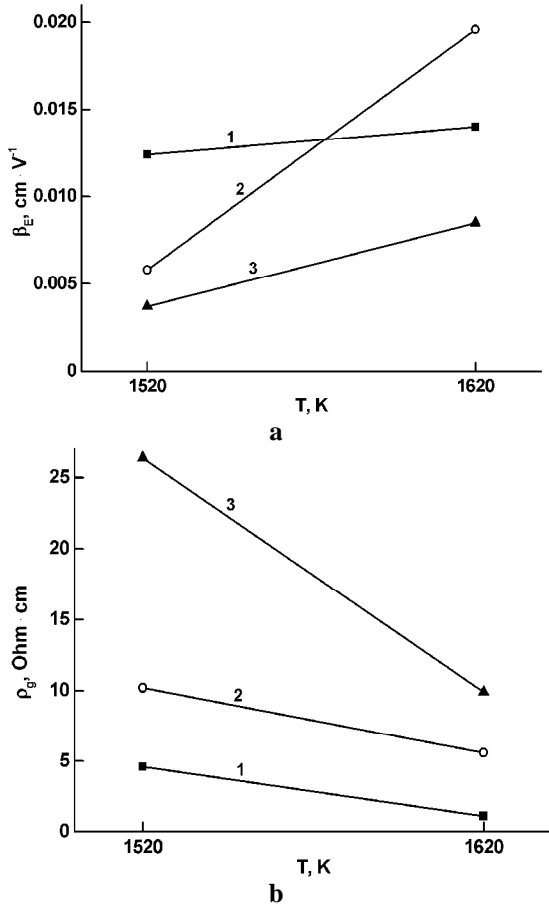


Fig. 4. Dependences of the normalized nonlinear coefficient (a) and grain specific resistance (b) on baked temperatures for SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO varistor ceramics without (1) and with CaO (2) or BaO (3) additions.

It is necessary to point out that SnO₂ grain structure, mutual orientation of neighboring grains, surface structure of SnO₂ grains, surface electronic structure, chemisorbed oxygen, used oxide additives and other factors determine the conditions for barrier formation during sintering in oxidizing atmosphere. This problem is quite complicated (see, for example, [27]) and, extends beyond the composition analysis discussed in this paper. On that reason the structure of grains and grain boundaries are not discussed in this paper.

The values of the qualifying electric field E_1 in SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO ceramics obtained during the experiments (*tab. 1*) are not too high (about $(2 - 3) \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$). These values increase with CaO addition and even more increase with BaO addition in samples obtained at both burning temperatures (*fig. 2*). The increase of E_1 is connected with the decrease of grain average size. The burning at larger temperature leads to the grain growth of the ceramics and less corresponding values of E_1 (*tab. 1*).

The values of dielectric permittivity of the samples ϵ are also specified by SnO₂ grain sizes: the less they are the less value of ϵ we have (*tab. 1*). Somewhat larger values of ϵ with BaO addition than those with CaO addition in the samples baked at 1520 K is

connected with close values of grain average size in such ceramics and, possibly, with some large grains in sample volume. Such grains were not taken into consideration while determining the grain average size at its surface. In this case the cross-section between large grains is significant and the number of in-series capacities of separate grain boundaries is less. Therefore the value of dielectric permittivity is somewhat larger (*tab. 1*).

In baked at 1520 K ceramics with CaO addition the nonlinear coefficient increases from 37 to 42 and in the same ceramics baked at larger burning temperature 1620 K it increases from 26 to 58 (*tab. 1*). The growth of voltage current characteristics nonlinearity takes place due to the quick decrease of potential barrier height on the grain boundaries at the quite great values of electric field [9] in the system with CaO addition. Baked at 1620 K ceramics with CaO addition has the largest value $b = 58$ at not too high electric field ($E_1 = 2960 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$). It allows to use this ceramics in commercial conditions. The value $b = 26$ is quite little for basic ceramics baked at 1620 K which is explained by the calculation of nonlinear coefficient at current density of $10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (*fig. 2, b*), when the voltage at the sample was still not enough to achieve high nonlinear area at voltage current characteristics. The BaO addition does not cause the increase of nonlinear coefficient (*tab. 1*) possibly due to the gradual decrease of the potential barrier height on the grain boundaries at quite large electric fields.

The normalized nonlinear coefficient $b_E = b / E_1$ decreases in baked at 1520 K ceramics with CaO addition and even more decreases with BaO addition (*fig. 4, a*). It takes place due to the large values of E_1 in such samples (*tab. 1*). In baked at larger burning temperature 1620 K ceramics the corresponding values of E_1 are almost two times as less as those of the ceramics baked at 1520 K. Hence the corresponding values of b_E will be larger (*fig. 4, a*). The largest normalized nonlinear coefficient $b_E = 0.02 \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$ has SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO ceramics with CaO addition baked at 1620 K. It is caused by a large nonlinear coefficient b at quite a moderate qualifying electric field E_1 . The obtained value of $b_E = 0.02 \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$ is among the largest ones for the samples of SnO₂ ceramics [7, 24].

At high electric currents $j = 10^1 - 10^3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ the potential barrier height on the grain boundaries decreases and the electric conductivity of ceramics is controlled both by low potential barriers and relatively conductive SnO₂ grains [14-18]. The evaluated with voltage current characteristics in high current densities (approx. up to $1000 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) the grain average size in ceramics baked at 1520 K decreases with CaO or BaO additions from 4.5 to 1.3 μm and in ceramics baked at 1620 K from 6.8 to 3.7 and 2.6 μm correspondingly (*tab. 2*). The decrease of grain average size correlates with the data obtained by electron scanning microscope. Possibly, the presence in ceramics the elements with large ion radius, as it was mentioned above, worsens the baking of ceramics. As a result the grains of such ceramics grow less.

Table 2

Grain specific resistance and grain average size obtained of pulse regime and of scanning electron microscopy for SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO ceramics with CaO or BaO additions

Addition	Grain specific resistance ρ_g , Ohm·cm	Grain average size (pulse regime) $l_{g \text{ pulse}}$, μm	Grain average size (scanning electron microscopy) $l_{g \text{ micr}}$, μm
Baked temperature 1520 K			
–	4.6	4.5	6.2
CaO	10.2	1.3	3.8
BaO	26.4	1.3	3.7
Baked temperature 1620 K			
–	1.1	6.8	9.3
CaO	5.6	3.7	6.9
BaO	9.9	2.6	6.7

It should be noted that all values of grain average size calculated with the help of impulse testing are less than those obtained by electron microscopy (*tab. 2*). It can be explained by more rapid grain growth on the surface of samples in direct contact with environment during burning. Within the samples there are the grains of less size which influence upon grain total average size calculated with voltage current characteristics at high currents. The increase of burning temperature on 100 K fosters the larger grain growth and it is resulted into larger grain sizes (*tab. 2*).

The SnO₂ grain specific resistance in the samples baked at 1520 K increases with CaO or BaO additions from 4.6 to 10.2 and 26.4 Ohm·cm correspondingly (*tab. 2*). Adding to the ceramics CaO or BaO with large ion radius elements (104 pm and 138 pm respectively) leads to their segregation on grain boundaries and the increase of grain specific resistance. The increase of burning temperature on 100 K causes the decrease of grain specific resistance in 2-4 times up to 1.1, 5.6 and 9.9 Ohm·cm (*fig. 4, b*). The larger burning temperature fosters both the increase of grain cross section and, possibly, the better spread of Nb₂O₅ (it is responsible for electric conductivity of grains) in presence of CuO based phase which is liquid during the burning [23]. Therefore the improvement of ceramics structure homogeneity is one of the most important tasks in the process of high-quality varistor development.

It should be pointed out that the obtained values of grain specific resistance correlates with the data as for their average size: the larger values of grain specific resistance correspond the less values of average size (*tab. 2*). It proves the influence of grain cross section on their specific resistance.

The obtained values of SnO₂ grain specific resistance are several times as large as those of ZnO grains (0.25-0.7 Ohm·cm) in ZnO based varistors [12, 13]. It limits the usage of SnO₂ based ceramics as a varistor material. But the obtained value of 1.1 Ohm·cm for SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO system almost coincides with the value 1.2 Ohm·cm which was found out earlier for

the SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Y₂O₃ system. The last one is the least for SnO₂ based varistors [17] and it allows to decrease the grain specific resistance in future.

Conclusions

The coordinated changes of a linear shrinkage, a grain average size, a qualifying electric field, an electric conductivity, activation energy of electric conduction, a nonlinear coefficient, a normalized nonlinear coefficient and a dielectric permittivity prove the barrier mechanism of electric conductivity in SnO₂ based ceramics. The CaO addition improves the nonlinearity of voltage current characteristics of SnO₂ based ceramics. The obtained normalized nonlinear coefficient $b_E = 0.02 \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$ for SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO-CaO system is the largest for the samples of SnO₂ based ceramics. The values of grain average sizes calculated from voltage current characteristics at high currents correlate with the data of electron microscopy. The estimated on the basis of impulse testing value of SnO₂ grain specific resistance 1.1 Ohm·cm is the lowest among those ones for SnO₂ based ceramics. The increase of burning temperature leads to the decrease of grain specific resistance. The SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO-CaO ceramics is a prospective material for a varistor production.

The authors are very grateful to A.B. Glot (Universidad Tecnológica de la Mixteca) and R. Bulpett (Experimental Techniques Centre, Brunel University) for organizing the scanning electron microscopy.

Гапонов О.В. - к.ф.-м.н., доцент кафедри радіоелектроніки;
Воробйов О.В. - магістр факультету фізики, електроніки та комп'ютерних систем;
Васильєв А.М. - магістр факультету фізики, електроніки та комп'ютерних систем.

[1] T.K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. 73, 1817 (1990).
 [2] D.R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc. 82, 485 (1999).

- [3] A.B. Glot, A.P. Zlobin, Inorg. Mater. 25 (2), 274 (1989).
- [4] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, J. Mater. Sci. Lett. 14, 692 (1995).
- [5] P.N. Santosh, H.S. Potdar, S.K. Date, J. Mater. Res. 12, 326 (1997).
- [6] W.-X. Wang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, G.-Z. Zang, Mater. Sci. Eng. B 99, 457 (2003).
- [7] A.B. Glot, I.A. Skuratovsky, Mater. Chem. Phys. 99 (2 – 3), 487 (2006).
- [8] P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (3), 505 (2008).
- [9] A.B. Glot, A.V. Gaponov, A.P. Sandoval-Garcia, Phys. B: Condensed Matter. 405, 705 (2010).
- [10] A.V. Gaponov, A.B. Glot, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 14 (1), 71 (2011).
- [11] A.I. Ivon, A.B. Glot, I.M. Chernenko, Fourth Euro-Ceramics. V. 5, Electroceramics (Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza, 1995), p. 475.
- [12] A.I. Ivon, A.B. Glot, A.V. Gaponov, S.V. Mazurik, Key Engineering Materials 132-136, 1289 (1997).
- [13] A.I. Ivon, Inorg. Mater. 36 (10), 1074 (2000).
- [14] M.A. Ramirez, W. Bassi, R. Parra, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, J. Am. Ceram. Soc. 91 (7), 2402 (2008).
- [15] M.A. Ramirez, W. Bassi, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 122002 (2008).
- [16] Z.-Y. Lu, Z. Chen, J.-Q. Wu, J. Ceram. Soc. Japan 117 (7), 851 (2009).
- [17] A.B. Glot, Z.Y. Lu, Z.Y. Zhou, A.I. Ivon, Superficies y Vacio 24(2), 61 (2011).
- [18] A.V. Gaponov, A.B. Glot, A.I. Ivon, R. Bulpett, Phys. Chem. Solid State 11 (3), 738 (2010), in Ukrainian.
- [19] J.A. Varela, J.A. Cerri, E.R. Leite, E. Longo, M. Shamsuzzoha, R.C. Bradt, Ceram. Int. 25, 253 (1999).
- [20] M.S. Castro, C.M. Aldao, J. Eur. Ceram. Soc. 18, 2233 (1998).
- [21] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, J.A. Varela, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 9, 159 (1998).
- [22] C. Wang, J. Wang, H. Chen, W. Su, G. Zang, P. Qi, M. Zhao, Mater. Sci. Eng. B, 116, 54 (2005).
- [23] A.B. Glot, A.P. Sandoval-Garcia, A.V. Gaponov, R. Bulpett, B.J. Jones, G. Jimenez-Santana, Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J. 10 (1), 21 (2008).
- [24] A.V. Gaponov, A.B. Glot, Vestnik Dnepropetrovsk University 16 (2), 119 (2008), in Russian.
- [25] A.V. Gaponov, A.B. Glot, A.V. Kovalenko, Phys. Chem. Solid State 10 (4), 939 (2009), in Ukrainian.
- [26] A.B. Glot, A.N. Bondarchuk, A.I. Ivon, L. Fuentes, J.A. Aguilar-Martinez, M.I. Pech-Canul, N. Pineda-Aguilar, XIX International Conference on Extractive Metallurgy (Saltillo, Mexico, 2010). P. 572.
- [27] M. Batzill, U. Diebold, Prog. Surf. Sci. 79, 47 (2005).

О.В. Гапонов, О.В. Воробйов, А.М. Васильєв

Електричні параметри варисторної кераміки на основі SnO₂ з домішками оксидів CaO і BaO

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010,
Україна, e-mail: alexei_gaponov@ukr.net

В дослідженій варисторній кераміці SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO додавання оксидів CaO або BaO призводить до зменшення електропровідності в слабкому електричному полі й корельованого збільшення висоти потенціальних бар'єрів на межах зерен SnO₂ (з 0,7 до 1,0 еВ). Координовані зміни електричних параметрів при підвищенні температури випалу з 1520 до 1620 К (збільшення значень лінійної усадки, розміру зерен, електричної провідності, коефіцієнта нелінійності b , нормалізованого коефіцієнта нелінійності b_E і діелектричної проникності та зменшення значень класифікаційної напруженості електричного поля, енергії активації електропровідності й питомого опору зерен) підтверджують бар'єрний механізм електропровідності в кераміці на основі SnO₂. Найбільші значення $b = 58$ і $b_E = 0,02 \text{ см} \cdot \text{В}^{-1}$ має кераміка з домішкою CaO, спечена при 1620 К. За даними імпульсних досліджень в області сильних електричних струмів підвищення температури випалу обумовлює збільшення середнього розміру зерен SnO₂ і зменшення їх питомого опору r_g . Отримане значення $r_g = 1,1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для кераміки SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO є найменшим серед визначених в оксидно-олов'яній кераміці. Додавання оксидів CaO або BaO збільшує питомий опір зерен і зменшує їх середній розмір.

Ключові слова: варистор, SnO₂, кераміка, межа зерен, CaO, BaO, електропровідність, питомий опір, розмір зерен.

І.С. Процак, Є.М. Пахлов, В.А. Тьортіх

Особливості хемосорбції диметилкарбонату поверхнею кремнезему

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ, e-mail: iryna_protsak@yahoo.com

Наведено результати досліджень взаємодії диметилкарбонату з центрами поверхні пірогенного кремнезему, проведених у вакуумній кварцовій кюветі із застосуванням методу ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що хімічна взаємодія диметилкарбонату з центрами поверхні дегідратованого кремнезему інтенсивно проходить при підвищенні температури до 200 °С, а процеси хемосорбції відбуваються як по структурним силанольним групам, так і по силосановим місткам поверхні.

Ключові слова: пірогенний кремнезем, диметилкарбонат, хемосорбція, силанольні групи, силосановий зв'язок.

Стаття постуила до редакції 21.10.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Для модифікації поверхні дисперсних кремнеземів, зокрема пірогенних, все ширше застосовують полідиметилсилоксані олігомери, що дозволяє одержувати гідрофобні наноматеріали із високим вмістом прищеплених органічних груп в поверхневому шарі. Такі продукти знаходять широке застосування як наповнювачі полімерів і загусники дисперсійних середовищ. Проте хемосорбція олігомерних полідиметилсилоксанів на поверхні частинок кремнезему потребує значних енергетичних витрат, а перебіг процесів хімічного модифікування відбувається при досить високих температурах (близько 400 °С) [1]. Для підвищення реакційної здатності полідиметилсилоксанів використовувалися різні підходи, зокрема з використанням лугів [2], кислот [3, 4], тіонілхлориду, аміаку і органічних амінів [1], застосування яких пов'язане з певними технологічними труднощами. При цьому зростає також і ризик наявності в одержаних хімічно модифікованих продуктах потенційних електролітів. Диметилкарбонат, який є ефективним алкілюючим і карбоксилюючим реагентом “зеленої” хімії [5-11], виявився активним і в процесах розщеплення силосанового зв'язку в поліорганосилоксанах [12, 13], що було використано для пом'якшення умов їхньої хемосорбції на поверхні кремнеземів [14, 15]. Становить інтерес дослідити також як особливості взаємодії диметилкарбонату із структурними силанольними групами кремнезему, так і можливості

розриву силосанових зв'язків, розташованих безпосередньо на дегідратованій поверхні.

І. Матеріали і методи дослідження

Для досліджень використовували непористий пірогенний аморфний кремнезем марки А-300 з питомою поверхнею близько 260 м²/г, який було одержано високотемпературним гідролізом прекурсору кремнію у воднево-кисневому полум'ї на державному підприємстві “Калуський дослідно-експериментальний завод” (Калуш, Україна).

Спектральні дослідження адсорбційних і хемосорбційних процесів на поверхні проводили у кварцевій кюветі, яка дозволяє здійснювати термічну обробку зразків в вакуумних умовах та містить ІЧ-прозорі вікна із флюориту. Для реєстрації ІЧ-спектрів поглинання використовували спектрофотометр Спекорд М-80 з діапазоном хвильових чисел 4000 - 200 см⁻¹. Обробку поверхні проводили парами диметилкарбонату (Sigma-Aldrich, молекулярна маса 90 Да, густина 1,107 г/см³, температура кипіння 90 °С). Розміщені в кюветі спресовані пластинки (28×8 мм і масою 25 мг) пірогенного кремнезему прогрівали і відкачували до тиску 10⁻² мм. рт. ст., після чого приводили в контакт з насиченими парами диметилкарбонату при різних температурах, починаючи з кімнатної. Попередню підготовку поверхні кремнезему здійснювали термовакuumуванням при 650 °С протягом 1 год.

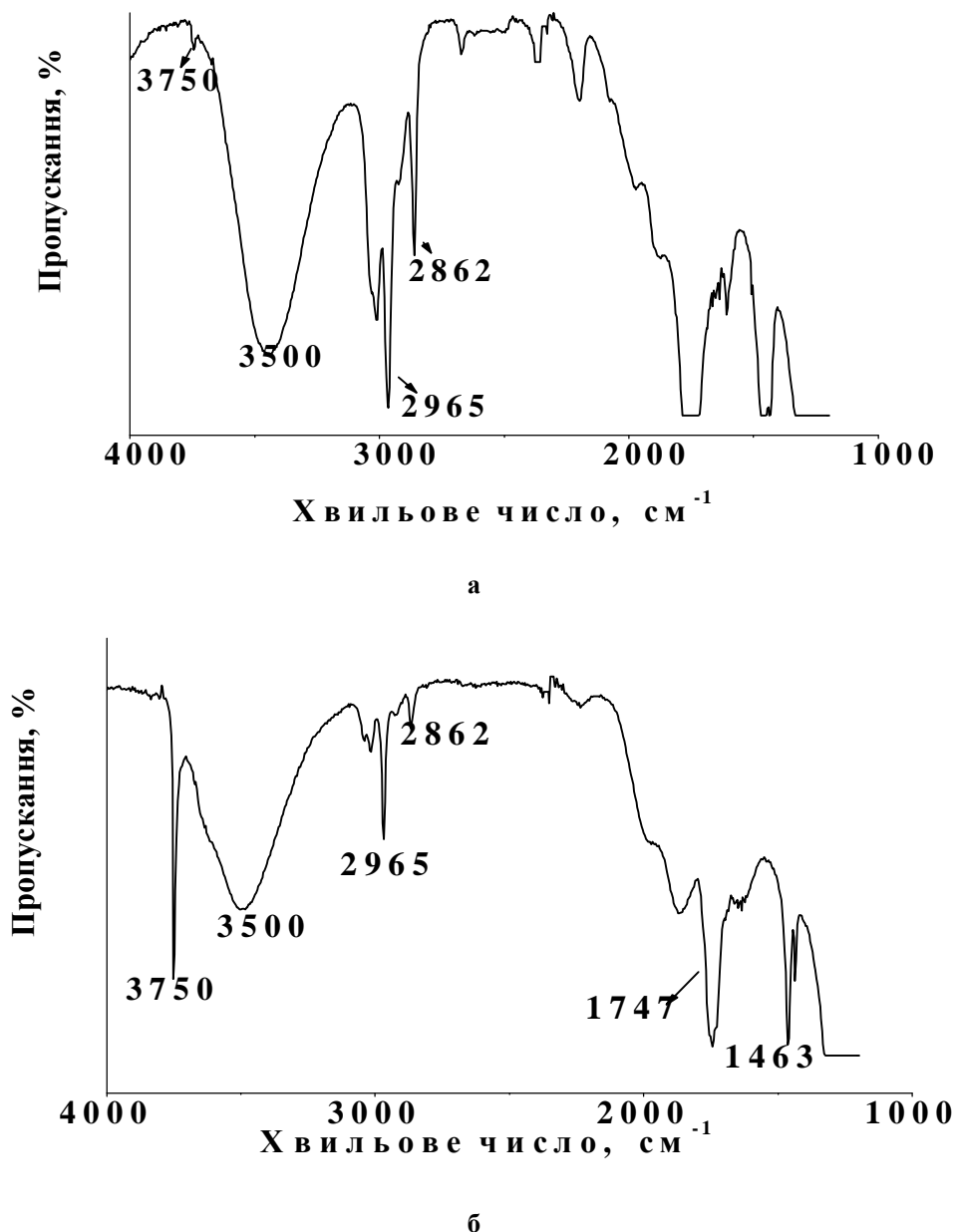


Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання пірогенного кремнезему, підготовленого в вакуумі при 650°C, після адсорбції насичених парів диметилкарбонату (а) та наступного вакуумування при кімнатній температурі (б).

II. Результати та їхнє обговорення

В ІЧ-спектрі кремнезему, після адсорбції при кімнатній температурі насичених парів диметилкарбонату (рис. 1,а) смуга 3750 cm^{-1} валентних коливань О-Н у вільних силанольних групах поверхні зміщується до 3500 cm^{-1} в результаті утворення сорбційних комплексів з молекулами адсорбата. Спостерігаються також інтенсивні смуги поглинання в області валентних коливань С-Н адсорбованого диметилкарбонату (найбільш інтенсивні смуги в області 2965 і 2862 cm^{-1}). Така поведінка силанольних груп поверхні кремнезему характерна для адсорбційних комплексів з водневим зв'язком за участю протонів силанольних груп і

атомів кисню молекул адсорбата.

Після відкачки кремнезему з адсорбованим диметилкарбонатом при кімнатній температурі в спектрі (рис. 1,б) частково відновлюється інтенсивність смуги поглинання при 3750 cm^{-1} , а інтенсивність смуги 3500 cm^{-1} значно зменшується. Суттєво зменшується також і інтенсивність смуг поглинання в області валентних коливань зв'язків С-Н, проте частина молекул адсорбованого диметилкарбонату ще утримується центрами поверхні дегідратованого кремнезему. У спектрах присутня також інтенсивна смуга поглинання в області 1747 cm^{-1} , що відповідає коливанням карбонільної групи С=О адсорбованих молекул диметилкарбонату. При більш високих температурах вакуумування і ці сорбційні комплекси руйнуються (рис. 2). Не виключено, що при адсорбції

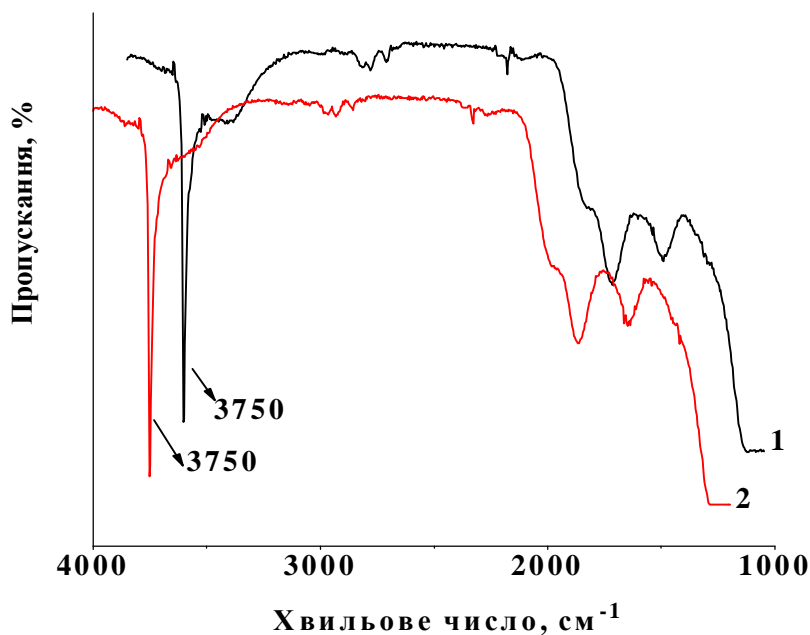


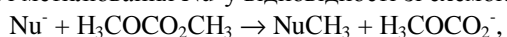
Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання пірогенного кремнезему з адсорбованим диметилкарбонатом після вакуумування при 100°C (1) та 200°C (2).

диметилкарбонату має місце утворення адсорбційних комплексів двох типів, що різняться міцністю зв'язків з центрами поверхні кремнезему.

Як вже відмічалось, диметилкарбонат є неагресивною і нетоксичною речовиною, що відповідає основним вимогам “зеленої хімії” [6]. Тому він широко використовується як метилюючий і карбоксиметилюючий реагент в багатьох хімічних процесах, де з успіхом може замінювати більш агресивні реагенти, наприклад фосген і метилгалогеніди [5, 6]. Диметилкарбонат є амбідентним електрофільним реагентом, в якому присутні як відносно жорсткий електрофіл (атом вуглецю групи С=О), так і м'який електрофіл (атоми вуглецю метоксигруп). При атаці жорстким електрофілом відбувається карбоксиметилювання нуклеофільного реагенту (Nu⁻), а відповідно при взаємодії з м'яким електрофілом - процес метилювання. Дуже важливо, що диметилкарбонат одночасно може використовуватися як реагент і розчинник, а в обох процесах, як карбоксиметилювання відповідного нуклеофіла:

$$\text{Nu}^- + \text{H}_3\text{COCO}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{NuCO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{CO}^-$$

так і метилювання Nu⁻ у відповідності зі схемою:



в результаті реакцій не утворюються неорганічні солі. На реакційну здатність диметилкарбонату можна впливати як за рахунок зміни умов реакції, так і шляхом використання каталізаторів, зокрема солей лужних металів [16]. Для пояснення можливих причин такого впливу корисно використати дані квантовохімічних розрахунків комплексів алкілкарбонатів з йонами лужних металів. Так в роботі [17], з використанням методу функціоналу густини досліджено будову комплексів йонів літію з

діетилкарбонатом. З проведених розрахунків випливає, що координація алкілкарбонату з катіоном лужного металу відбувається за участю атому кисню зв'язку С=О. При цьому в результаті такої донорно-акцепторної взаємодії підвищується електронна густина на атомі кисню та зменшується електронна густина на карбоксильному атомі вуглецю.

Дослідження взаємодії насичених парів диметилкарбонату з поверхнею дегідратованого кремнезему (650 °C) при температурах 200, 300 та 350 °C протягом 1 год з наступним вакуумуванням поверхні при обраних температурах впродовж 3 год показали, що в поверхневому шарі відбувається прогресуюча хемосорбція (H₃CO)₂CO (рис. 3).

Було встановлено, що хімічна взаємодія (H₃CO)₂CO з центрами поверхні дегідратованого кремнезему відбувається при підвищенні температури до 200 °C (рис. 3). При подальшому підвищенні температури в спектрах кремнезему відбувається часткове зменшення інтенсивності смуги валентних коливань О-Н ізольованих силанольних груп поверхні при 3750 см⁻¹ із одночасним зростанням інтенсивності смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням С-Н (2965 і 2862 см⁻¹) в прищеплених до поверхні метоксигрупах. При цьому хоча концентрація закріплених -OCH₃ груп суттєво зростає, повної участі силанольних груп поверхні кремнезему в хімічній реакції з диметилкарбонатом в цих умовах не спостерігається. Тому логічно було припустити, що хемосорбція (H₃CO)₂CO відбувається за участі силосанових зв'язків на поверхні кремнезему.

Для перевірки цього припущення і кращого розуміння процесів, що відбуваються при хемосорбції диметилкарбонату, з поверхні

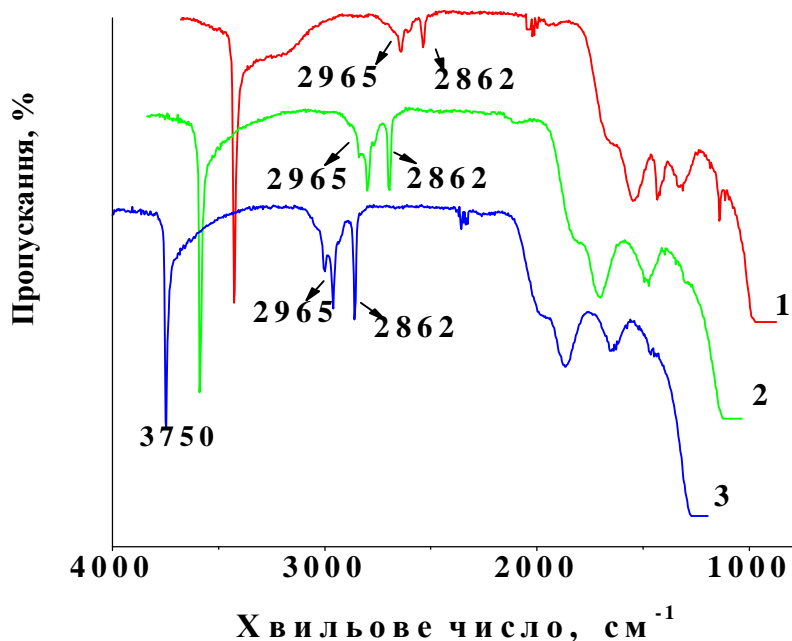


Рис. 3. ІЧ-спектри поглинання пірогенного кремнезему після контакту з насиченими парами диметилкарбонату при 200°C (1), 300°C (2) і 350°C (3) та наступного вакуумування зразків при тих же температурах.

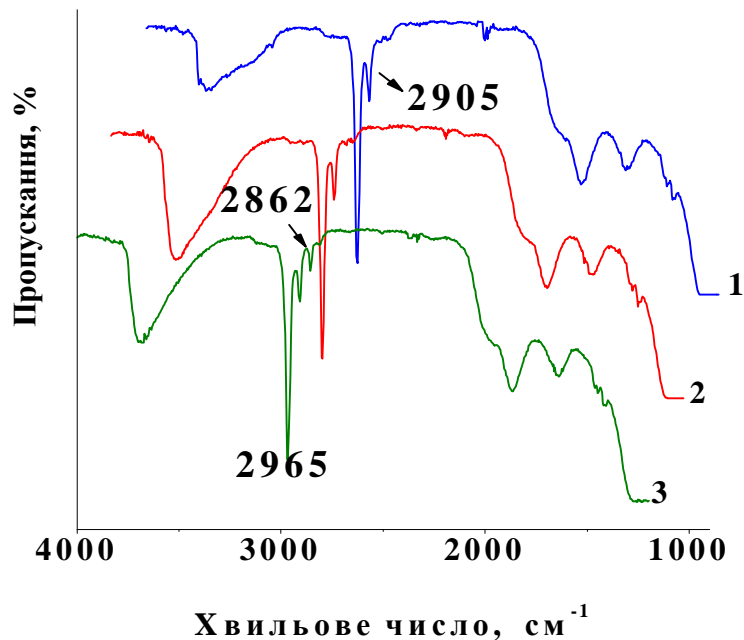


Рис. 4. ІЧ-спектри поглинання пірогенного кремнезему після реакції з парами гексаметилдисилазана при 120°C (1), наступного вакуумування при 300°C (2), контакту з парами диметилкарбонату та відкачки при 300°C (3).

кремнезему було видалено силанольні групи шляхом їх заміщення на триметилсилільні групи в результаті хімічної реакції з гексаметилдисилазаном (рис. 4). Як відомо [18], хемосорбція гексаметилдисилазану на поверхні пірогенного кремнезему відбувається за

участю ізольованих силанольних груп з прищепленням до поверхні триметилсилільних груп - $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$.

Як видно з ІЧ-спектрів, після проведення реакції з гексаметилдисилазаном при 120 °С вільні

силанольні групи поверхні кремнезему (3750 cm^{-1}) вдається повністю замінити на хімічно прищеплені триметилсилільні групи (інтенсивні смуги 2965 і 2905 cm^{-1}). Разом із тим після контакту з парами $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{CO}$ при $300\text{ }^\circ\text{C}$ і наступного вакуумування в спектрах чітко спостерігається смуга з максимумом поглинання при 2862 cm^{-1} (валентні коливання С-Н в поверхневих метоксигрупах). Ці дані підтверджують можливість розриву силоксанових зв'язків безпосередньо на поверхні кремнезему при взаємодії з алкілкарбонатами згідно із схемою:

центрами поверхні кремнезему інтенсивно проходить при підвищенні температури до $200\text{ }^\circ\text{C}$. При подальшому підвищенні температури відбувається прогресуюча хемосорбція $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{CO}$ як по силанольним групам, так і по силоксановим місткам поверхні.

Acknowledgement. The research leading to these results has received funding from the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013/ under REA grant agreement No°PIRSES-GA-2013-612484.

Висновки

Показано, що при адсорбції диметилкарбонату на дегідратованому кремнеземі має місце утворення адсорбційних комплексів двох типів, що різняться міцністю зв'язків з центрами поверхні. Встановлено, що хімічна взаємодія диметилкарбонату з активним

Процак І.С. - провідний інженер;
Тьортих В.А. - доктор хімічних наук, професор;
Пахлов Є.М. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] В.А. Тертых, Л.А. Белякова, Химические реакции с участием поверхности кремнезема (Наукова думка, Київ, 1991).
- [2] М.Г. Воронков, Гетеролитические реакции расщепления силоксановых связей (Изд-во АН СССР, Москва, 1961).
- [3] І.Ф. Миронюк, С.А. Курта, Т.В. Гергель, Є.М. Воронін, В.Л. Челядін, О.С. Курта, Фіз. і хім. тв. тіла 10(1), 157 (2009).
- [4] О.С. Курта, В.М. Кисленко, І.Ф. Миронюк, С.А. Курта, Схід-Європ. Журн. Перед. Техн. 3(6), 54 (2011).
- [5] P. Tundo, M. Selva, Acc. Chem. Res. 35(9), 707 (2002).
- [6] Л.М. Кустов, И.П. Белецкая, Рос. хим. ж. 48(6), 3 (2004).
- [7] Y. Ono, Appl. Catal. A, 155(2), 133 (1997).
- [8] G. Lamoureux, C. Aguerge, ARKIVOC (1), 251 (2009).
- [9] Y. Ono, Pure Appl. Chem. 68(2), 367 (1996).
- [10] Ф. Арико, П. Тундо, Усп. Хим. 79(6), 532 (2010).
- [11] P. Tundo, L. Rossi, A. Loris, J. Org. Chem. 70(6), 2219 (2005).
- [12] І.С. Процак, В.А. Тьортих, Ю.М. Больбух, Р.Б. Козакевич, ХПУ (4), 58 (2013).
- [13] M. Okamoto, S. Suzuki, E. Suzuki, Appl. Catal. A 261(2), 239 (2004).
- [14] І.С. Процак, В.А. Тьортих, О.В. Гончарук, Ю.М. Больбух, Р.Б. Козакевич Хім., фіз. та техн. повер. 5(2), 226 (2014).
- [15] I.S. Protsak, V.A. Tertykh, Y.M. Bolbukh, D. Sternik, A. Derylo-Marczewska, WJNSE (5), 152 (2015).
- [16] Y. Ono, M. Akiyama, E. Suzuki, Chem. Mater. (5), 442 (1993).
- [17] С.П. Муштакова, Ю.Б. Монахова, Т.М. Варламова, Изв. Саратов. ун-та. 8(1), 12 (2008).
- [18] W. Hertl, M. Hair, J. Phys. Chem. 75(14), 2181 (1971).

I.S. Protsak, E.M. Pakhlov, V.A. Tertykh

Peculiarities of Chemisorption of Dimethyl Carbonate on Silica Surface

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, e-mail: iryna_protsak@yahoo.com

This paper presents the results of studies of dimethyl carbonate interaction with sites of the fumed silica surface. The investigations were performed in a vacuum quartz cuvette using IR spectroscopy method. Chemical interaction of dimethyl carbonate with sites of the dehydrated silica surface was shown to occur at temperature of $200\text{ }^\circ\text{C}$ and higher, chemisorption processes take place involving both structural silanol groups and siloxane bridges on the surface.

Keywords: fumed silica, dimethyl carbonate, chemisorption, silanol groups, siloxane bond.

О.В. Крупко¹, Ю.Б. Халавка², Л.П. Щербак²

Вплив рН синтезу на оптичні властивості колоїдних розчинів наночастинок CdS/L-цистеїн

¹Буковинський державний медичний університет, 2, Театральна пл., м. Чернівці, Україна, 58002

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2, вул. Коцюбинського, м. Чернівці, 58012, Україна: e-mail: y.khalavka@chnu.edu.ua

За допомогою вимірювань абсорбційних спектрів та фотолюмінесценції, а також електронно-мікроскопічних досліджень встановлено межі концентрацій іонів кадмію і сульфуру та стабілізатора L-цистеїну, придатних для одержання стабільних колоїдних розчинів квантових точок (розміром 1 - 5 нм) CdS/L-цис з малим розкидом за розмірами та високим квантовим виходом. Показано вплив вихідних значень рН реакційної системи в межах 7 - 11 на край поглинання, фотолюмінесценцію і квантовий вихід колоїдних розчинів наночастинок CdS/L-цис. Результати систематизовано із застосуванням симплекс-граткового планування експерименту за методом Шефе.

Ключові слова: наночастинок, CdS/L-цистеїн, абсорбційні спектри, фотолюмінесценція, квантовий вихід, математичне планування експерименту, симплекс-гратковий аналіз.

Стаття постуила до редакції 20.05.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Різноманітні можливості використання в оптоелектроніці наночастинок (НЧ) широкозонного напівпровідника CdS [1, 2] зумовили інтенсивний пошук методів модифікації їх властивостей [3-5]. Крім природи і концентрації попередників і стабілізаторів та температури синтезу, важливим фактором керування розмірами, формою, стабільністю і оптичними характеристиками отриманих НЧ виявилась кислотність дисперсійного середовища [6].

Використання L-цистеїну (L-цис) як стабілізатора для НЧ CdS демонструє широкий діапазон люмінесцентних властивостей та сприяє біосумісності колоїдних розчинів CdS/L-цис у біомедичних дослідженнях [7]. Згідно з літературними даними, вибір складу реакційної системи Cd^{2+} - S^{2-} -L-цис у більшості випадків відбувався емпіричним шляхом. Крім того, синтез НЧ при використанні вищеназваних прекурсорів відбувався за різними методиками (порядок введення компонентів у реакційну суміш, із деаерацією чи без розчинів попередників, температура синтезу і ін.), що ускладнює можливість узагальнення результатів різних авторів. Робіт, присвячених систематичному дослідженню препаративних умов синтезу НЧ CdS/L-цис із високим квантовим виходом (QY) нами не

виявлено.

Метою нашої роботи було вивчення впливу вихідного рН реакційної системи (в межах 7-11) на розміри, абсорбцію та фотолюмінесценцію (ФЛ) і QY колоїдних розчинів CdS/L-цис за змінних співвідношень кристал-формуєчих компонентів. Для оптимізації експериментальних досліджень та узагальнення результатів дослідження адитивного впливу концентрацій прекурсорів на оптичні властивості НЧ та їх дизайн використано метод математичного планування, запропонованого Шефе [8] (метод симплексних граток).

I. Методика експерименту

Вихідними реагентами використано L-цистеїн (Sigma Aldrich) та $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, $Na_2S \cdot 9H_2O$ і натрій гідроксид NaOH аналітичного ступеню чистоти. Для кожного із значень рН реакційної суміші (7; 9 та 11) було проведено дві серії експериментів за методикою симплекс-граткового планування експерименту, в кожній із яких виготовлялось по 15 сумішей. Склад реакційної суміші відображає рис. 1.

Межі концентрації попередників спочатку було обрано із охопленням та перевищенням значень, використаних у більшості літературних джерел за різних значень рН (від 4 до 11,8). Тому вміст іонів

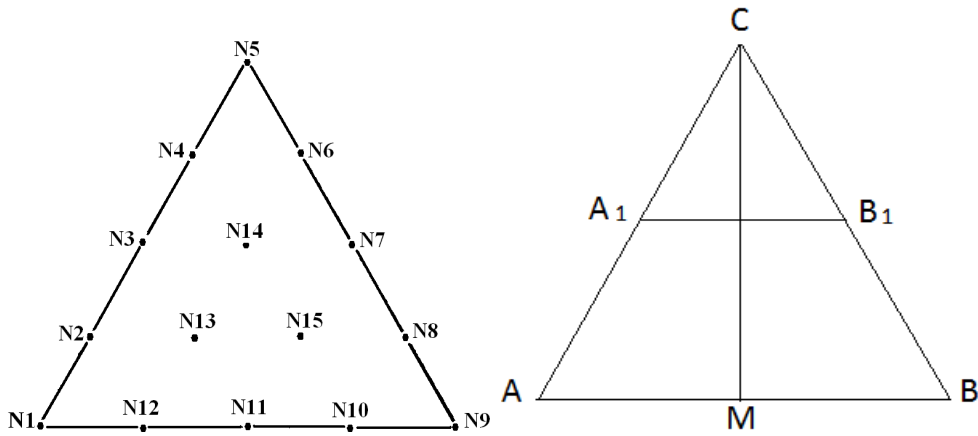


Рис. 1. Нумерація (а) і розташування у концентраційному трикутнику розчинів першої (ABC) та другої (A₁B₁C)серій (б), досліджених за симплекс-гратковим планом Шефе [8].

кадмію, сульфур та L-цис у першій серії експериментів складав: А – $6 \cdot 10^{-4}$ моль Cd^{2+} , $3 \cdot 10^{-4}$ моль L-цис, $1 \cdot 10^{-4}$ моль S^{2-} ; В – $1 \cdot 10^{-4}$ моль Cd^{2+} , $3 \cdot 10^{-4}$ моль L-цис, $6 \cdot 10^{-4}$ моль S^{2-} ; С – $1 \cdot 10^{-4}$ моль Cd^{2+} , $8 \cdot 10^{-4}$ моль L-цис, $1 \cdot 10^{-4}$ моль S^{2-} (рис.1, б, трикутник ABC).

У суміш розчинів $CdCl_2$ та L-цис додавали розчин NaOH до досягнення значень рН, рівних 7; 9 або 11, після чого вводили розраховану кількість розчину Na_2S . Значення рН

визначали за допомогою рН-метра LIDA220. Синтез НЧ здійснювався за кімнатної температури без деаерації вихідних розчинів.

Оскільки виявилось, що за низьких значень вмісту стабілізатора та високого надвишку іонів кадмію або сульфору розчини нестабільні, була проведена друга серія експериментів (трикутник A₁B₁C, рис. 1), у яких вміст попередників регулювався у межах $0,1 \div 0,35$ мМ для іонів Cd^{2+} , $0,55 \div 0,8$ мМ для L-цис та $0,1 \div 0,35$ мМ для іонів S^{2-} .

Спектри поглинання вимірювались за кімнатної температури спектрофотометром OceanOpticsUSB-650 в інтервалі 350 - 700 нм. Спектри фотолюмінесценції одержано на спектрофотометрі PerkinElmer LS55 (довжина хвилі збудження 360 нм) за кімнатної температури. Для розрахунку квантового виходу як еталон використовувався антрацен.

За положенням краю поглинання $\lambda_{гр}$, визначались ширина забороненої зони ΔE та розмір частинок у припущенні їх сферичності згідно з виразами:

$$\Delta E(R) = E_{gap} + [h^2/8R^2 (1/m_e^* + 1/m_h^*)] \quad (1)$$

звідки

$$R = h(8\mu\Delta E_g)^{-1/2}, \quad (2)$$

$$\mu = [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]^{-1}, \quad (3)$$

де R – середній радіус сферичних наночастинок напівпровідника, h – постійна Планка, $m_e^* = 0,21m_e$, $m_h^* = 0,8m_e$ – ефективні маси електронів та дірок в напівпровіднику, m_e – маса спокою електрона, ΔE_g – різниця значення ширини забороненої зони наночастинок та масивного кристалу напівпровідника (в еВ).

Електронно-мікроскопічні (ПЕМ) дослідження форми і розмірів НЧ проведено за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа EM-420.

Краплина досліджуваного розчину висушувалась струменем азоту на карбоновій підкладці, нанесеній на мідну сітку.

II. Результати і обговорення

Утворення НЧ CdS у всьому дослідженому діапазоні концентрацій доведено наявністю характерного чіткого максимуму на спектрах поглинання в інтервалі довжин хвиль від 390 до 430 нм, що відповідає блакитному зсуву по відношенню до об'ємного CdS ($\lambda_{тр} = 515$ нм).

За даними оптичних досліджень розчинів ідентичного складу встановлено, що збільшення рН на початку синтезу від 7 до 11 сповільнює ріст НЧ (рис. 2), який триває не менше 96 год., після чого значення $\lambda_{тр}$ стабілізуються.

Результати досліджень у першій серії експериментів наведено на рис. 3, на якому позначення вершин А, В і С концентраційного трикутника ABC відповідають компонентам Cd^{2+} , S^{2-}

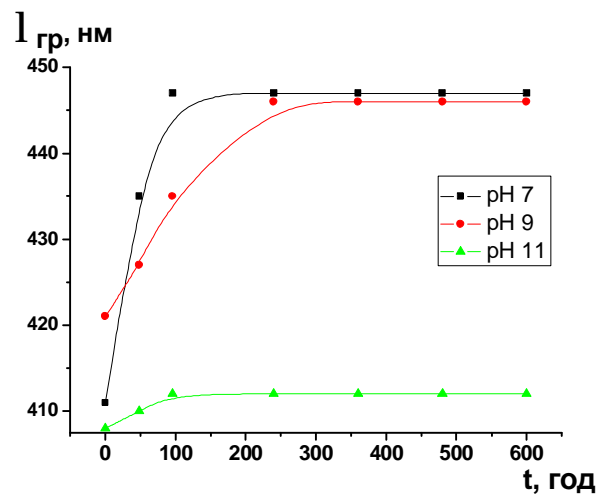


Рис. 2. Кінетика зміни краю поглинання як функції рН синтезу НЧ при складі системи №14 концентраційного трикутника A₁B₁C.

і L-цис, відповідно. Заштриховані ділянки, що прилягають до вершин А і В, ілюструють область складів реакційної суміші, в якій утворені НЧ швидко (за 24 – 40 год.) агрегують. Решта розчинів залишаються стабільними протягом щонайменше двох років спостережень. Як видно з рис. 3, основним

дестабілізуючим фактором виступає значне відхилення від стехіометричного співвідношення вмісту як катіона, так і аніона, особливо за малого вмісту стабілізатора.

Рис. 3 відображає також вплив рН середовища на початку синтезу на квантовий вихід ФЛ колоїдних

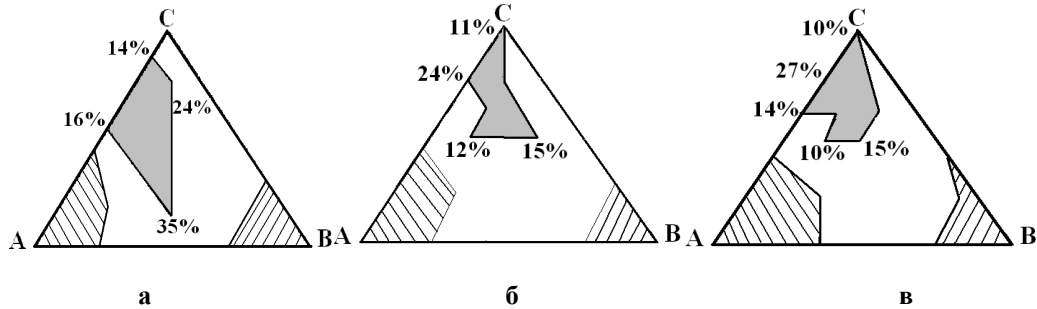


Рис. 3. Області концентрацій колоїдних розчинів НЧ CdS/L-Cys із високим квантовим виходом ФЛ (зафарбовані). Синтез за умови: а) рН = 7; б) рН = 9; в) рН = 11; (довжина хвилі збудження 360 нм). Заштриховані області відповідають складам нестабільних розчинів.

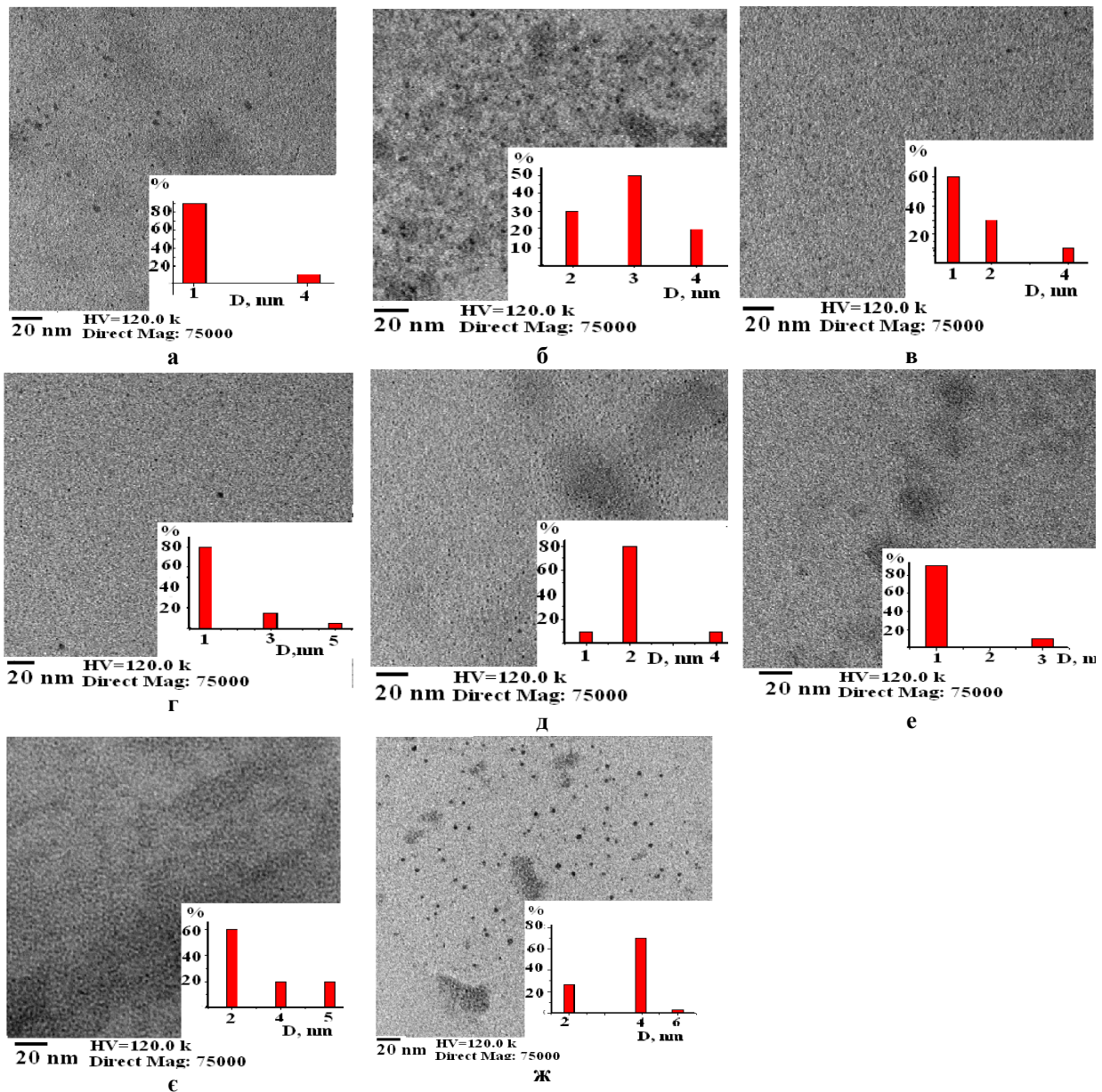


Рис. 4. ПЕМ- зображення НЧ із розчинів №: а – 1; б – 3; в – 5; г – 7; д – 9; е – 11; є – 13; ж – 15. Синтез проведено за умови рН = 9.

розчинів. Максимальні значення квантового виходу ФЛ ($QY = 35\%$) забезпечує синтез НЧ у середовищі, близькому до нейтрального, за умови стехіометричного співвідношення вмісту іонів кадмію та сульфору. При цьому більш позитивним є надвишок іонів кадмію у порівнянні із надвишком іонів сульфору. Відомо, що низький квантовий вихід переважно пов'язується із поверхневими дефектами НЧ, за участю яких відбувається безвипромінювальна рекомбінація носіїв заряду. Очевидно, основними пастками для фотогенерованих носіїв заряду виступають вакансії кадмію, вміст яких збільшується за надвишку іонів сульфору.

Зменшення у другій серії експериментів розмірів концентраційного трикутника за ознакою стабільності розчинів та вищих значень QY дало можливість встановити умови одержання розчинів також із низьким розкидом за розмірами. Електронно-мікроскопічні дослідження підтвердили сферичність наночастинок та показали добре узгодження їх розмірів, оцінених за формулами (2, 3), із визначеними за допомогою ПЕМ-аналізу. Рис. 4 ілюструє форму та розміри НЧ, синтезованих за початкового значення $pH = 9$ (у вставках наведено гістограми розкиду НЧ за розмірами, одержаних за допомогою програми ImageJ). Аналогічні результати спостерігаються і за початкових значень $pH 7$ та 11 .

Локалізація відносно невеликих ділянок концентраційного трикутника із $QY \geq 10\%$ НЧ поблизу вершини С (рис. 3) вказує також на важливу роль стабілізатора у формуванні НЧ бездефектних або із малим вмістом поверхневих дефектів. За усіх досліджених початкових значень pH важливим чинником керування властивостями НЧ CdS/L -цис є співвідношення між вмістом стабілізатора та іонів кадмію. Рис. 5, а демонструє залежність діаметра НЧ від цього параметра для НЧ, синтезованих за умови $pH = 7$, $[Cd^{2+}] = [S^{2-}]$ (переріз СМ, див. рис.1, б). Мінімальні за розміром НЧ отримуються за малих (2 ± 1) значень співвідношення $[L\text{-цис}]/[Cd^{2+}]$. Збільшення вмісту L-цистеїну до його майже 6-кратного перевищення над вмістом іонів Cd^{2+} стимулює збільшення розмірів

НЧ, після чого тенденція змінюється на протилежну. Залежність квантового виходу від $[L\text{-цис}]/[Cd^{2+}]$ (рис. 5, б) теж проходить через максимум: максимальні значення QY характерні для найменших частинок, а із збільшенням їх розміру QY зменшується.

Враховуючи, що за методикою синтезу вихідні іони кадмію перебувають у складі комплексу $[Cd(L\text{-цис})_n]^{2+}$, величина співвідношення $[L\text{-цис}]/[Cd^{2+}]$ характеризує координаційне число (к.ч.) комплексоутворювача n. Очевидно, за умови $n = 2$ зв'язок між комплексоутворювачем і лігандами міцніший, ніж за вищих значень n; вивільнення іонів кадмію відбувається повільно, формування і ріст зародків та покриття їх поверхні молекулами стабілізатора відбуваються за умов, що сприяють утворенню мало дефектних кристалів. Збільшення к.ч. ослаблює зв'язок всередині комплексного іона, взаємодія прекурсорів відбувається інтенсивніше з формуванням НЧ, більших за розміром і, за даними ФЛ, із більш дефектною поверхнею. Згідно з результатами оптичних та ПЕМ-досліджень, при к.ч. $= 5 \pm 0,5$ розмір НЧ сягає максимальних для даної системи значень, а колоїдний розчин характеризується найбільшим розкидом за розмірами.

Отже, за умови $[Cd^{2+}]/[S^{2-}] = 1$ величину квантового виходу НЧ можна регулювати по-різному за різних значень pH синтезу. Як видно з рис. 5, б, із збільшенням pH від 7 до 11 положення максимуму на залежності квантового виходу від $[L\text{-цис}]/[Cd^{2+}]$ зміщується вправо, демонструючи необхідність введення оптимальної кількості стабілізатора.

Результати експериментів другої серії із 15 стабільних розчинів меншого концентраційного трикутника A_1B_1C наочно показали відносно незначний вплив надвишку гідроксо-іонів на розміри та оптичні властивості отриманих наночастинок. Загалом мінімальні значення $\lambda_{тр.}$ складають 406 ± 2 у всіх трьох випадках. Максимальні значення варіюються від 456 ± 2 нм для синтезованих при $pH = 7$ до 466 ± 2 нм у випадку синтезованих при $pH = 9$ та 11 . За оцінкою у припущенні сферичності НЧ це відповідає розмірам від 1 до 5 нм, тобто

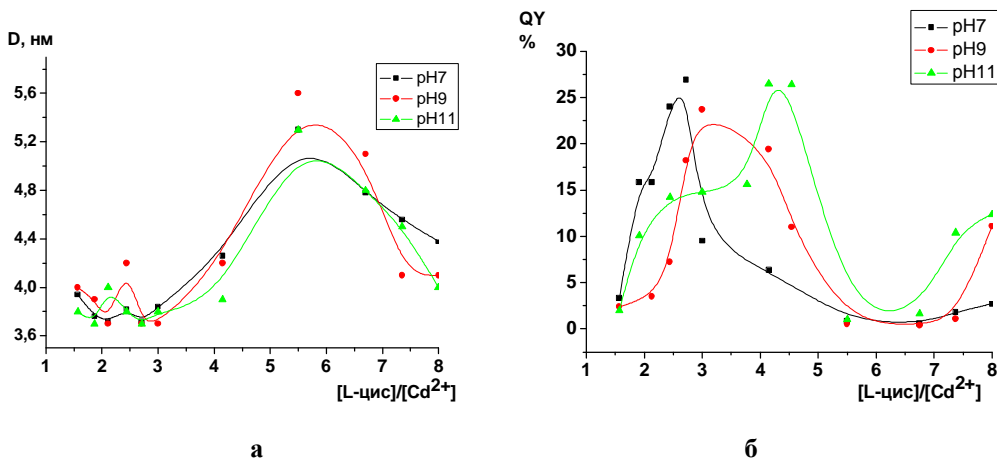


Рис. 5. Вплив співвідношення вмісту L-цистеїну до кадмію на розмір НЧ (а) і квантовий вихід (б) колоїдних розчинів, синтезованих за умови $pH = 7; 9; 11$; $[Cd^{2+}]/[S^{2-}] = 1$ (переріз СМ концентраційного трикутника АВС).

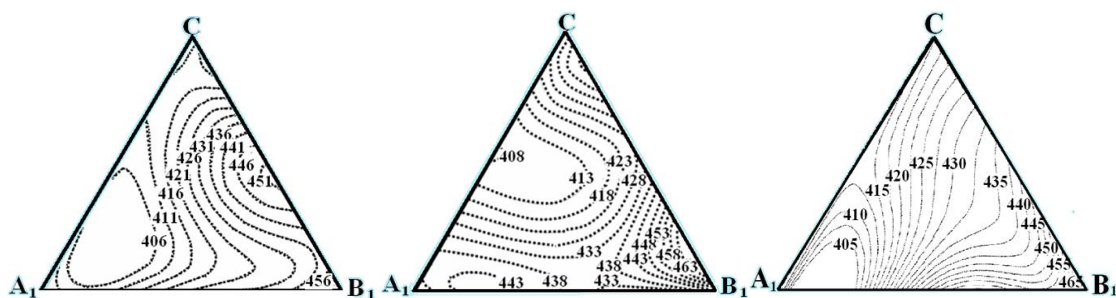


Рис. 6. Діаграма склад розчину – край поглинання для концентраційних трикутників A_1B_1C :
а) рН = 7, б) рН = 9, в) рН = 11.

дозволяє їх класифікувати як квантові точки (КТ).

Залежність краю поглинання (λ_{tr}) НЧ CdS/L-цистину від вмісту кожного із попередників у концентраційних трикутниках A_1B_1C за умови рН = 7; 9 і 11 показано на рис. 6. Як видно із цих даних, у всіх трьох випадках відхилення в бік надвишку іонів сульфору викликає зміщення λ_{tr} у бік найвищих значень, що зумовлено збільшенням розмірів НЧ. Цю тенденцію підтвердили результати ПЕМ-досліджень, суміщених із аналізом розкиду розмірів НЧ та побудовою відповідних гістограм. Асиметрію в розташуванні ізоліній краю поглинання в усіх трьох концентраційних трикутниках можна пояснити нелінійністю залежності λ_{tr} та розмірів НЧ від значення p (рис. 5). У сильно лужному середовищі (рН = 11) цей ефект ослаблюється.

Висновки

Систематизовані за допомогою математичного планування експерименту методом симплекс-

градатового аналізу результати вимірювань оптичних параметрів колоїдних розчинів НЧ CdS/L-цистину дозволили встановити концентраційні межі формування стабільних продуктів реакційної системи за різних значень рН (7; 9 та 11). Визначено препаративні умови одержання розчинів, що характеризуються малими значеннями розмірів НЧ (від 1 до 5 нм) та високими значеннями квантового виходу. Встановлена інгібуюча дія гідроксо-іонів високої концентрації (рН = 11) на процес росту НЧ. Виявлено нелінійний характер залежності між співвідношенням вмісту стабілізатора і іонів кадмію та краєм поглинання адсорбційних спектрів і, відповідно, розмірами НЧ.

Крупко О.В. – к.х.н., асистент кафедри медичної та фармацевтичної хімії;

Халавка Ю.Б. – к.х.н., асистент кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;

Щербак Л.П. – д.х.н., проф. кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів.

- [1] T. Lavanya, N. Victor Jaya, Trans. Ind Ceram. Soc. 70(3), 119 (2011).
- [2] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes [et al.], Science 295, 1506 (2002).
- [3] Shenglin Xiong, Baojuan Xi, Yitai Qian, J. Phys. Chem. C 114(33), 14029 (2010).
- [4] B.S. Rao, B.R. Kumar, V.R. Reddy [et al.], Chalcogenide Letters 8(3), 177 (2011).
- [5] Alireza Khataee, Ali Movafeghi, Fatemeh Nazari [et al.], J. Nanopart. Res. 16, 2774 (2014).
- [6] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller [et al.], J. Am. Chem. Soc. 109, 5649 (2005).
- [7] M.N. Kalasad, M. K. Rabinal and B. G. Mulimani, J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 305301 (2010).
- [8] H. Scheffe, J. R. Stat. Soc. B20 344 (1958).

O.V.Krupko¹, Yu. B.Khalavka², L.P.Shcherbak²

Effect of pH of Synthesis on CdS/L-cys Colloidal Solutions Optical Properties

¹Bukovinian State Medical University, 2, Theatralna sq., 58000, Chernivtsi, Ukraine

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsyubinsky str., 58012, Chernivtsi, Ukraine

The purpose of this paper is to summarize experimental data of CdS/L-cystine nanoparticles (NPs) colloid solutions optical properties as function of 3-component mixture ($Cd^{2+} - S^{2-} - L-cys$) content and pH. The NPs synthesis was carried out at pH=7, 9 and 11 in the wide composition range based on literature data. The influence of the solutions composition on the colloids stability and the CdS/L-cys NPs sizes was monitored by absorption and fluorescence spectra observation at room temperature and studied by TEM. A polynomial model was used for the responses produced from Scheffe's simplex lattice design with fourth degree terms.

Keywords: nanoparticles, CdS/L-cystine, absorption spectra, photo luminescence, quantum yield, mathematic experiments planning, simplex-lattice analyses.

М.Г. Мізілевська¹, В.О. Коцюбинський², О.Х. Тадеуш¹,
В.М. Сачко², О.Ю. Оренчук²

Гідротермальний синтез нанодисперсного діоксиду титану (Огляд)

¹ДЗ "Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д. Ушинського",
вул. Старопортофранківська, 26, м. Одеса, 65020, Україна, selti2109@gmail.com
²ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, kotsyubynsky@gmail.com

Здійснено огляд літературних даних в рамках проблематики гідротермального методу синтезу нанодисперсного діоксиду титану. Систематизація даних дозволила зафіксувати загальні тенденції розвитку взаємозв'язків між умовами синтезу та структурно-морфологічними характеристиками нанодисперсного діоксиду титану. Отримані результати повинні лягти в основу науково-обґрунтованих способів отримання функціональних матеріалів на основі ультрадисперсного діоксиду титану з набором наперед заданих, оптимізованих для застосування в певній галузі властивостями.

Ключові слова: діоксид титану, гідротермальний метод, морфологія, анатаз, брукіт, рутил.

Стаття поступила до редакції 12.10.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Функціональні властивості нанодисперсного TiO_2 визначаються його структурою, морфологією та станом поверхні, які в свою чергу, залежать від технологічних умов синтезу та пост обробки [1-2].

Нанокристалічний TiO_2 сьогодні знаходить нові застосування як функціональний матеріал для електродів сенсоризованих барвниками сонячних елементів [3-5], фотонних кристалів [6-8], плівкових електродних покриттів [9-11], газових сенсорів [12-14], абсорбентів водню [15-17]. Передбачається застосування оксидів титану в якості електродних матеріалів літєвих та літій-іонних електрохімічних джерел струму [18]. Їх перевагою повинні стати структурна стабільність при циклічних процесах заряду-розряду та відносно велика енергоємність [19-20].

На сьогодні розроблено широкий спектр методів, отримання нанодисперсного діоксиду титану як в лабораторних, так і в промислових масштабах. Серед них можна виділити: золь-гель метод [21-23], метод осадження з безводного рідинного середовища [24-26], гідротермальний [27-29], темплатний [30-32], сольвотермальний [33-35] методи, метод анодного окиснення [36], міцелярний метод [37-38], хімічне осадження з парової фази [39], сонохімічний [40-42], та мікрохвильовий [43-45] методи. Проте, саме гідротермальна обробка відкриває широкі можливості для керування морфологією TiO_2 та розміром і ступенем

кристалічності його частинок [46].

Метою роботи стало узагальнення можливостей гідротермального синтезу діоксиду титану зі встановленням основних закономірностей структуроутворення та виявленням факторів впливу на фазовий склад та морфологічні характеристики наночастинок TiO_2 .

I. Гідротермальний метод синтезу

Гідротермальний синтез являє собою окремий випадок сольвотермального синтезу, базований на отриманні сполук і матеріалів з використанням фізико-хімічних процесів в закритих системах, які протікають у водних розчинах при температурах вищих 100°C і тисках більших $0,1$ МПа. Метод базується на здатності води розчиняти при високих температурах (100 - 500°C) і тисках ($0,1$ - 100 МПа) речовини, слабо розчинні або нерозчинні при нормальних умовах – оксиди, силікати, сульфіді. Основними параметрами гідротермального синтезу, що визначатимуть як кінетику процесу, так і властивості утворених продуктів, можна вважати значення рН середовища, тривалість і температуру синтезу та величину тиску в системі [47].

Синтез типово проводиться в автоклавах при контролі температури і тиску насичених парів [34, 48-52]. Використовуючи гідротермальний метод синтезу можна отримати різні модифікації TiO_2 в

залежності від природи використаних прекурсорів та рН розчину.

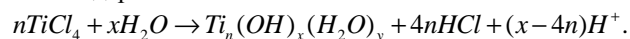
Традиційна схема процесу гідротермального синтезу полягає в нагріванні суміші вихідних компонентів (наприклад, співосадження суміші гідроксидів металів) при заданих температурі і тиску. Компоненти, які перейшли в розчинений стан, реагують між собою з утворенням нової сполуки, як правило, термодинамічно більш стабільної порівняно з вихідними прекурсорами: $A + B \rightarrow C$. Водночас, в гідротермальних умовах можуть формуватися метастабільні продукти (М), стійкість яких в даних умовах менша у порівнянні зі стійкістю стабільної фази С. Взаємодія вихідних компонентів в цьому випадку протікає за схемою: $M \leftarrow A + B \rightarrow C$. Зміна температури, тиску та рН середовища або варіювання розчинника дозволяє в ряді випадків ефективно управляти параметрами взаємодії та одержувати в якості кінцевих продуктів або стабільні, або метастабільні фази, що є ключовою перевагою гідротермального методу.

II. Отримання діоксиду титану з аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$

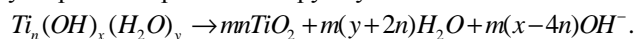
Зазвичай, низькотемпературні методи синтезу призводять до отримання аморфного TiO_2 або кристалізації фази анатазу. Зокрема, гідроліз тетрабутоксиду титану в суміші $H_2O - EtOH - HCl$ при високому вмісті прекурсорів призводить до формування аморфного гелю, а при високих – до утворення гелю з переважаючим вмістом анатазу [53]. Термообробка аморфних гідрогелів в температурному діапазоні 350-500°C призводить до кристалізації анатазу [54-56]. Прожарювання при температурах 500-1100°C веде до отримання суміші анатазу і рутилу або монофазного рутилу [54-55, 57-58].

У порівнянні з рутилом і анатазом, які є основними поліморфними модифікаціями TiO_2 , проблематиці синтезу брукіту в гідротермальних умовах присвячено обмежене число робіт [59-61]. Водночас, домішка фази брукіту часто спостерігається при гідротермальном отриманні анатазу [62]. В роботі [60] брукіт було синтезовано в гідротермальних умовах двома методами. У першому випадку в якості прекурсорів використовувалися розчин сульфату титанілу, в другому - хлориду титанілу. До водних розчинів $TiOSO_4$ і $TiOCl_2$ по краплях додавали розчин $NaOH$ у співвідношенні 1:5 до встановлення рН = 8. У першому випадку утворювався осад $TiO_2 \cdot nH_2O$, який потім промивався і піддавався гідротермальній обробці. У другому випадку проводили гідротермальну обробку отриманого колоїдного розчину при температурах 200, 250 і 300°C впродовж 24 годин. Рентгенофазовий аналіз продуктів синтезу виявив, що у випадку застосування $TiOSO_4$ при температурі 200°C не відбувається формування кристалічної фази, проте збільшення температури гідротермальної обробки до 250°C веде до кристалізації брукіту з розміром кристалітів >150 нм та >350 нм для температур синтезу 200 і 300°C,

відповідно. При гідротермальній обробці гелю, отриманого осадженням з розчинів $TiOCl_2$, закриталізований брукіт утворювався вже при 200°C. При збільшенні температури і часу синтезу спостерігається ріст розмірів кристалітів брукіту. Ймовірно, на першому етапі структуроутворення відбувається гідроліз титанілу з утворенням гідратованого $TiO_2 \cdot nH_2O$ з багатоядерними включеннями:



Наступник кроком стає дегідратація $TiO_2 \cdot nH_2O$ з утворенням кристалітів брукіту:



Складнішими є процеси кристалізації діоксиду титану з аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$, отриманого гідролізом алкоксидів або осадженням з розчинів солей титану. Незважаючи на значну кількість робіт з цієї тематики, на сьогодні немає загальноприйнятої точки зору стосовно механізмів зародкоутворення TiO_2 за таких умов з поясненням формування різних кристалічних модифікацій (анатаз, рутил, брукіт) та кардинально відмінних морфологічних варіацій частинок. Домінуючими в даному випадку можна вважати дві моделі – топотактичної кристалізації аморфного гелю зі структурою близькою до анатазу і брукіту [60, 62-63] та формування кристалічного TiO_2 в рамках механізму «розчинення-кристалізація» з перенесенням речовини через рідку фазу [64]. Основними параметрами, що визначають перебіг кристалізації аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$ і властивості кінцевого продукту, виступають характеристики реакційного середовища (величина рН, наявність домішок), температура і тривалість обробки [65].

Спостерігається залежність параметрів фази анатазу, кристалізованої з аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$, від умов гідролізу та поліконденсації у водних розчинах. Зокрема, авторами [62] для випадку синтезу ультрадисперсного анатазу з аморфного діоксиду титану на основі даних раман-спектроскопії зроблено висновок про формування фази анатазу як результат структурної реорганізації октаєдрів $[TiO_6]$ аморфної фази при гідротермальних умовах, причому, висувається припущення про каталітичний вплив H_2O .

Перебіг кристалізації і фазових переходів аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$ в гідротермальних умовах, отриманого гідролізом $TiCl_4$ при рН = 0,5-3,0 розглядався в роботі [66]. В усіх випадках в результаті синтезу утворювався анатаз. Водночас, було відзначено, що важливим фактором впливу на перехід анатаз \rightarrow рутил є присутність брукіту, яка прискорює утворення фазового переходу. Іншим важливим фактором можна вважати розмір частинок анатазу – з його зменшенням дефектність кристалічної структури, тобто потенційне число центрів кристалізації рутилу, зростає. Таким чином, анатаз, отриманий в гідротермальних умовах при значній тривалості процесу, менш схильний до перетворення в рутил.

Ріст частинок анатазу в гідротермальних умовах можна розділити на дві стадії: 1) швидке збільшення розмірів за твердофазно-епітаксійном механізмом; 2) повільний ріст, обумовлений рекристалізацією

[67]. Подібний результат отримано авторами [68] при гідротермальній синтезі гелів $TiO_2 \cdot nH_2O$ з структурою анатазу за умови застосування гідролізу тетраізопропілату титану.

III. Значення pH реакційного середовища

У більшості випадків, як початковий етап гідротермального синтезу TiO_2 , застосовується золь-гель підхід [66,69]. Зокрема, автори [69] золь-гель методом отримували аморфний $TiO_2 \cdot nH_2O$, з наступною кристалізацією в гідротермальних умовах. Варіюючи умови обробки, було отримано різні поліморфні модифікації TiO_2 чи їх суміші. Так, при проведенні обробки в нейтральному, слабкокислому та слабколужному середовищах утворювався анатаз, тоді як у кислому середовищі утворювався рутил. Формування рутилу в кислому середовищі також спостерігалось в роботі [66]. В кислому і нейтральному середовищах типово утворюються продукти, що містять в якості вторинної фази брукіт, який легко переходить в рутил при відпалі. При високому pH утворюється анатаз з високою стабільністю під час відпалу [70].

Висновки щодо впливу величини pH середовища на фазовий склад матеріалу знайшли підтвердження в роботі [71]. Автори здійснювали синтез діоксиду титану методом гідротермальної обробки розчину пероксокомплексу титанової кислоти з щавелевою кислотою, варіюючи значення pH в межах від 2 до 10 (табл. 1).

Вплив температури та pH реакційного середовища на фазовий склад і розмір кристалітів розглядався і в роботі [72], для випадку синтезу TiO_2 з золю, отриманого гідролізом $TiOCl_2$. Повільна зміна pH досягалась збільшенням концентрації NH_4OH в розчині. Отримані результати, загалом, узгоджуються з даними роботи [71]. Цікаво, що фазовий склад та розмір кристалітів різних фаз критично залежать від температури реакційного середовища (рис. 1).

Схема впливу pH середовища на перебіг фазового переходу наноструктур діоксид титану / титанат натрію побудована в роботі [73] Загалом можна виділити загальну тенденцію кристалізації рутилу в кислому середовищі, а анатазу – слабколужному, нейтральному та слабкокислому середовищах (рис. 2).

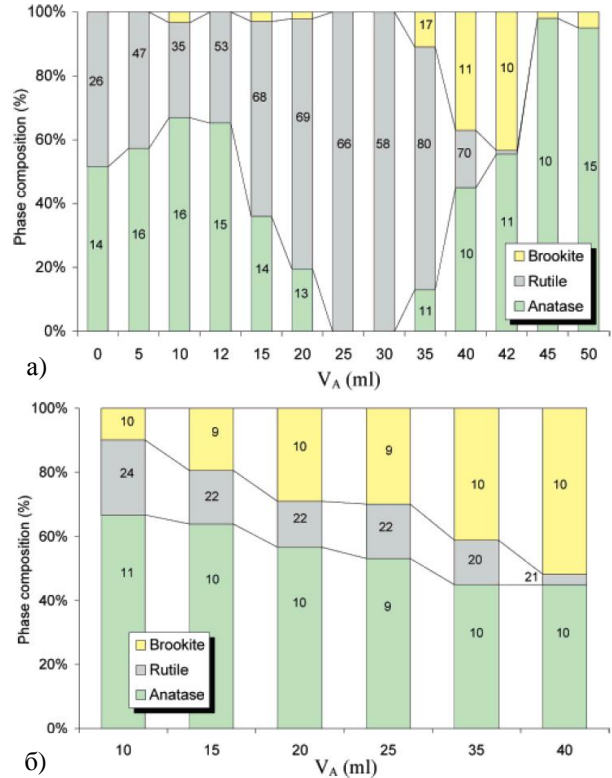


Рис. 1. Діаграма залежності фазового складу (стовпці), розміру кристалітів (числа всередині колон, нм) та фазового вмісту від концентрації аміаку зразків TiO_2 , отриманих при 161(а) та 220°C (б) протягом 2 год.

Таблиця 1

Хімічні та фізичні властивості синтезованих зразків TiO_2 [71].

pH	Фазовий вміст			Розмір кристалітів			Ширина забороненої зони	$S_{\text{птг}}$
	анатаз	брукіт	рутил	анатаз	брукіт	рутил		
2	97	0	3	12	-	-	3,10	62,3
4	100	0	0	11	-	-	-	
6	6	0	94	-	-	20	3,00	35,8
8	69	31	0	9	25	-	-	
10	73	27	0	9	25	-	2,85	50,3
1	0	0	100	-	-	33	3,00	30,7

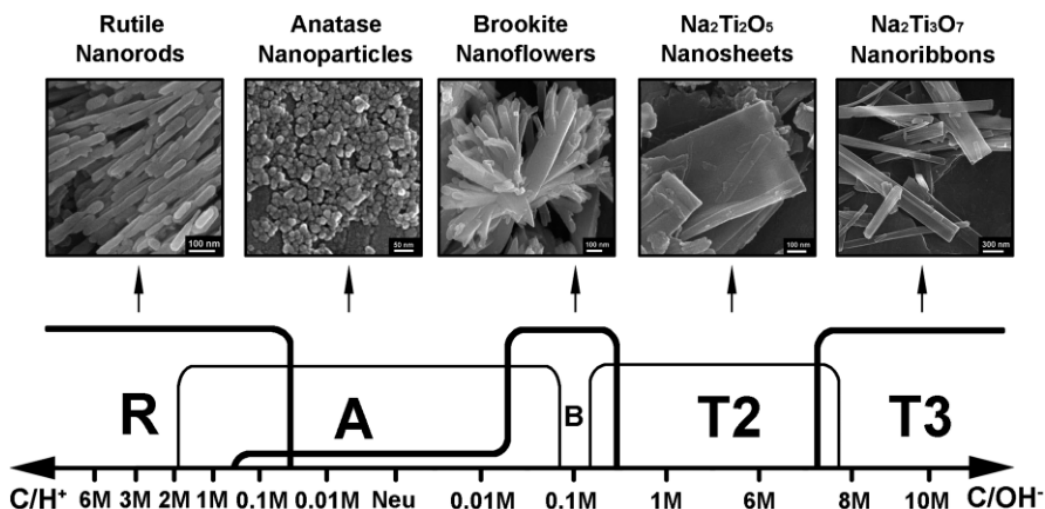


Рис. 2. Вплив концентрації кислоти / лугу при гідротермальній обробці на фазові та морфологічні переходи титан / титанат. R, A, B, T2 і T3 позначають фази рутилу, анатазу, брукіту, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ та $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, відповідно.

IV. Вплив поверхнево активних речовин

Добавки ПАР суттєво впливають на агрегативну стійкість суспензій оксидів металів. Молекули ПАР, адсорбуючись на поверхні зародків, визначатимуть перебіг росту частинок. При адсорбції ПАР зв'язуються з негативно зарядженими поверхневими групами $-\text{Me}-\text{O}^-$. Гідрофобізація поверхні сприяє коагуляції частинок і формуванню агрегатів. Зміни електроповерхневих властивостей різко впливають на агрегативну стійкість золів. Зі зменшенням радіусу частинок росте вплив ПАР на властивості їхніх суспензій. Загалом поверхнєве агрегування ПАР подібне до міцелоутворення в об'ємі розчину, проте воно починається при відносно нижчих концентраціях. Водночас, якщо формування моношарів ПАР на первинних частинках золю зменшує поверхневий заряд і знижує агрегативну стійкість суспензій, то формування бішарів, навпаки, зумовлює ріст величини поверхневих зарядів. Зокрема, авторами [74] досліджувався вплив добавок ПАР на агрегативну стабільність суспензій оксидів металів, в тому числі TiO_2 . Встановлено, що для водних суспензій наночастинок діоксиду титану, їх розмір зменшується майже у чотири рази за умови наявності домішки броміду цетилтриметиламонію (СТАВ). Вплив СТАВ як поверхнево активної речовин вивчався в [75], причому ПАР вводився безпосередньо в процесі гідролізу TiCl_4 . Встановлено, що як в присутності, так і при відсутності СТАВ, при $\text{pH} = 10$ і температурі реакційного середовища 200°C після 12 год реакції було отримано нанодисперсний брукіт. Проте, відмічається вплив ПАР на морфологію матеріалів – в присутності СТАВ формувалися частинки хризантемоподібної

морфології (рис. 3, а), тоді як в прилежному випадку частинки мали циліндричну морфологію (рис. 3, б).

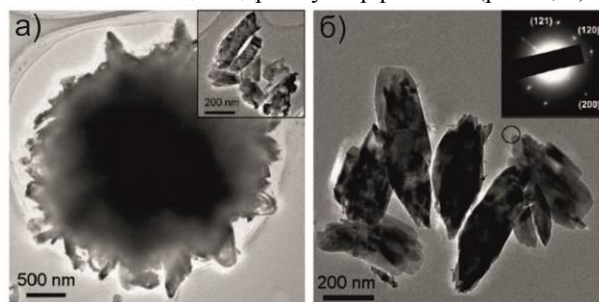


Рис. 3. ПЕМ зображення брукіту, синтезованого гідротермальним методом у присутності СТАВ (а) і без додавання СТАВ (б).

В роботі [76] продемонстровано як регулюванням швидкості гідролізу прекурсору-попередника і впливом ПАР можна контролювати розмір дендритних агломератів та морфологію первинних частинок у вигляді стержнів, стрічок і дротин. Наноструктури TiO_2 синтезувалися методом одностадійного гідротермального синтезу: водний розчин ізопропоксиду титану (ТТІР) змішувався з соляною кислотою і СТАВ з наступною гідротермальною обробкою в присутності етиленгліколю і сечовини. Зміна об'ємного співвідношення ТТІР / EG застосовувалася для корекції швидкості гідролізу прекурсорів і контролю перебігу структуроутворення. Варіація pH реакційного розчину відбувалася введенням сечовини. Авторами показано, що швидкість гідролізу ТТІР змінюється в порядку $\text{TITP}_{\text{водн}} > \text{TITP}_{\text{водн}} + \text{EG} > \text{TITP}_{\text{водн}} + \text{EG} + \text{сечовина}$, що є визначальним чинником на морфологічні особливості кристалітів (рис. 4).

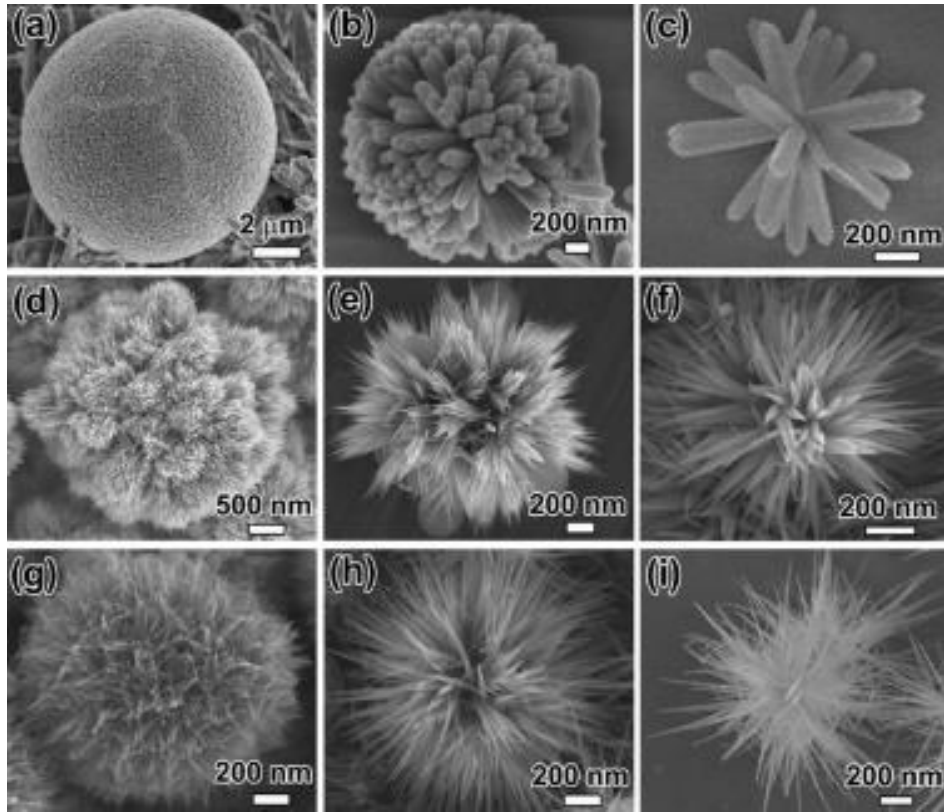


Рис. 4. СЕМ зображення 3D наноструктур TiO_2 : мікросфери, утворені з блоків наностержней, отриманих з водних розчинів ТТР, що мають у складі 0,05ТТР (а), 0,03ТТР (b) і 0,01ТТР (c). Мікросфери TiO_2 , утворені з блоків наносмужок, отриманих зі змішаних розчинів водного розчину: ТТР_{водн} : EG = 1 : 1 (d), ТТР_{водн} : EG = 1 : 2 (e) і ТТР_{водн} : EG = 1 : 3 (f). Мікросфери TiO_2 , утворені з блоків нанопроволок, отриманих з додаванням сечовини: ТТР_{водний} : EG = 1 : 1 (g), ТТР_{водний} : EG = 1 : 2 (h) та ТТР_{водний} : EG = 1 : 3 (i).

Можливість отримання різних поліморфних фаз діоксиду титану, застосовуючи ПАР в процесі гідротермального синтезу, розглядалась в роботі [77]. Нанорозмірний діоксид титану синтезувався методом гідротермальної обробки мікроемulsій тетрабутоксиду титану в соляній та азотній кислотах / ПАР (TritonX-100, n-гексанол або циклогексан).

Суміші піддавали гідротермальній обробці при 120°C впродовж 13 год. В присутності соляної кислоти кристалізувався рутил, тоді як анатаз отримувався при використанні азотної кислоти. Різниця в питомих площах поверхні рутилу та анатазу (39 та $256 \text{ м}^2/\text{г}$, відповідно) говорить про значні відмінності в морфології. Електронно-мікроскопічні зображення показують (рис. 5), що фаза анатазу формується з агломерованих сферичних частинок з вузьким розподілом за розмірами, тоді як частинки рутилу володіють голко видною морфологією. Авторами висувається гіпотеза, згідно якої, максимальний вплив на фазовий склад та морфологію чинять домішкові йони Cl^- або NO_3^- .

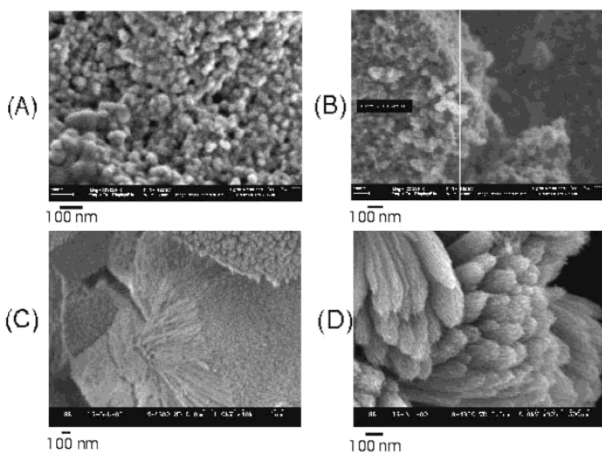


Рис. 5. СЕМ зображення частинок анатазу (A) і (B), отриманих з мікроемulsії, що містить HNO_3 ; та рутилу (C) і (D), отриманих з мікроемulsії, що містить HCl [77].

V. Час та температура гідротермальної обробки

Як вже згадувалося, тривалість та температура гідротермальної обробки є основними параметрами синтезу, які визначатимуть кінетику процесу і властивості отриманих продуктів, зокрема чітко простежується їх кореляція з розміром частинок (рис. 6) [72, 78-79].

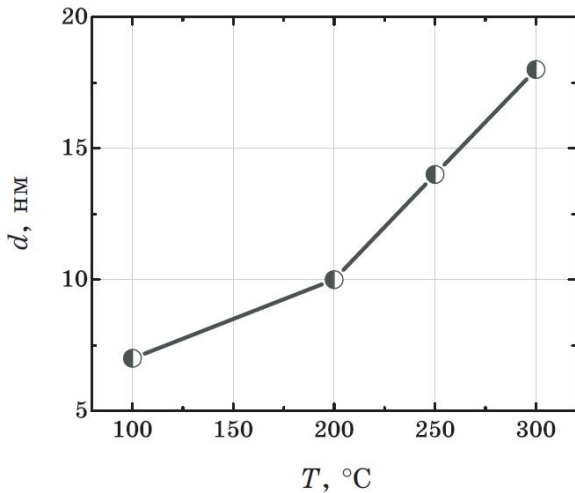


Рис. 6. Залежність розміру d наночастинок TiO_2 від температури T гідротермальної обробки [78].

Водночас, авторами [62, 80] для випадку отримання нанодисперсного TiO_2 гідротермальною обробкою продуктів гідролізу ізопропоксиду титану ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) у водному розчині етанолу при варіаціях температури та часу процесу, показано, що збільшення температури обробки не суттєво впливає на фазовий склад матеріалу (у всіх випадках отримано анатаз з домішками брукіту), проте підвищує термодинамічну стабільність матеріалу щодо фазової трансформації в рутил. Для матеріалів, отриманих при температурах 80 та 180°C розмір кристалітів анатазу росте з 6 до 11 нм, з одночасним зменшенням питомої площі поверхні з 253 до 150 $\text{m}^2/\text{г}$. Зміна тривалості синтезу (з 12 до 96 год) мало впливає на його результати. Кореляції між структурно-морфологічними характеристиками та умовами синтезу розглядалися у роботах [81-84] для випадків гідротермальної обробки розчинів титанілсульфату (TiOSO_4), нітрату титану ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) і титанілу ($\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) та H_2TiCl_6 . Загалом, можна стверджувати, що, незалежно від типу прекурсору, навіть короткочасна (десятки хвилин) гідротермальна обробка призводить до утворення нанокристалічного анатазу. Розмір кристалітів анатазу росте зі збільшенням температури і тривалості процесу. При збільшенні часу гідротермальної обробки до 6 год, розглянуті системи проявляють різну поведінку – анатаз, отриманий гідролізом TiOSO_4 , виявився максимально стійким при термообробці, тобто ймовірним є стабілізуючий вплив на сульфат-іони. Зафіксовані загальні тенденції збільшення розмірів первинних частинок при рості температури синтезу та його тривалості. В роботі [85] зазначено трансформацію призматичних частинок анатазу в сферичні при збільшенні часу гідротермальної обробки.

Рядом авторів розглядається можливість отримання діоксиду титану з титанатів різного типу [86], при цьому шляхом інгібування зародкоутворення анатазу можна отримати монофазний брукіт. Зокрема, в роботі [87] синтез передбачав зміни часу гідротермальної обробки при фіксованій концентрації домішки NaCl . Встановлено, що з ростом тривалості гідротермальної обробки від 0 до 72 год за інших рівних умов

відносний вміст брукіту в продукті синтезу зростає, причому при відсутності гідротермального впливу матеріал є рентгеноаморфним (рис. 7).

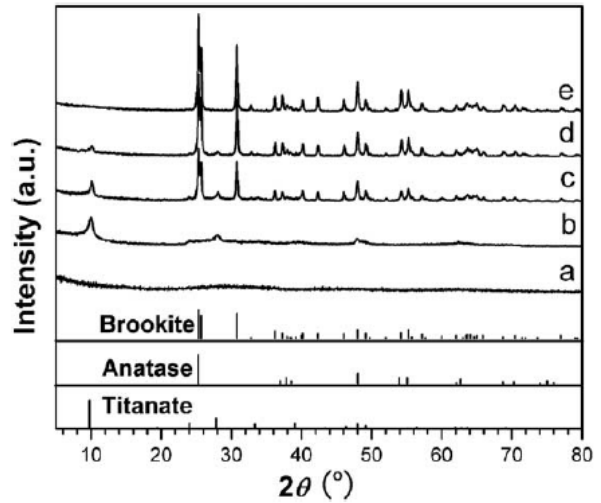


Рис. 7. Дифрактограми зразків, синтезованих при 180°C протягом (a) 0 год, (b) 6 год, (c) 24 год, (d) 48 год та (e) 72 год, концентрація NaCl 0,5 М.

Отриманий результат пояснюється стабілізаційним впливом NaCl на шарувату структуру титанату, який перешкоджатиме його фазовому переходу в анатаз.

VI. Інші фактори

Умови осадження під час рідкофазного гідролізу багато в чому визначатимуть розмір і форму частинок діоксиду титану. Авторами [56] виявлено, що при гідротермальном осадженні TiO_2 з розчину TiOSO_4 площа поверхні залежить від концентрації прекурсору і впливає на форму наночастинок, яка змінюється від голкоподібної до сферичної. Відмінності у формі частинок обумовлена різними механізмами їх росту при різних концентраціях продуктів гідролізу прекурсорів [85]. Додавання електролітів, як вже згадувалося, також істотно впливає на морфологію частинок TiO_2 , зокрема, ріст концентрації сульфат-йонів викликає збільшення розмірів кристалітів. Гідроліз тетрабутоксиду титану у водному розчині аміаку з додаванням NaCl та подальшій гідротермальній обробці [88] призводить до формування композиту анатаз/брукіт, причому частинки володіють морфологією агрегованих наностержнів (рис. 8). Залежність фазового складу діоксиду титану від концентрації NaCl досліджувалась в роботі [89] за умови використання в якості прекурсору слаболужного TiCl_3 . Показано, що при отриманні композиту анатаз/брукіт відсотковий вміст останнього росте зі збільшенням концентрації хлориду натрію. Питома площа поверхні набувала максимального значення (185 $\text{m}^2/\text{г}$) для монофазного брукіту. В той же час для монофазного анатазу, отриманого за відсутності NaCl , питома площа поверхні мінімальна (42 $\text{m}^2/\text{г}$).

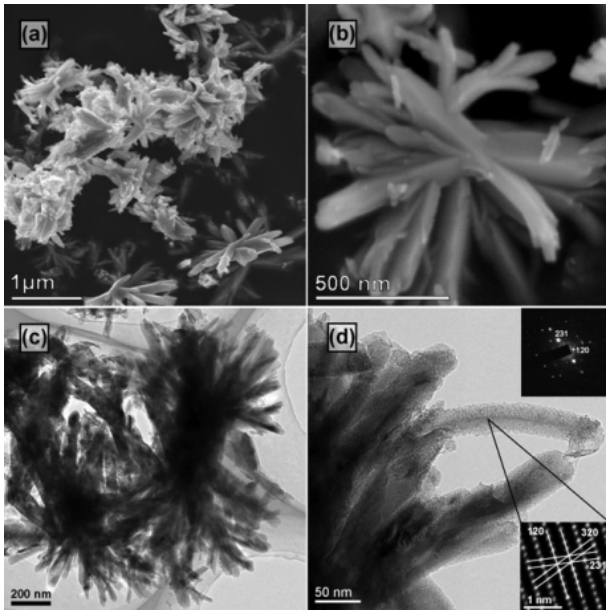


Рис. 8. FESEM (a) і (b), TEM (c) та HRTEM (d) зображення частинок композиту анатаз / брукіт.

Вплив електролітів (розчини KCl, NH₄Cl, LiCl, CH₃COONa, NaNO₃, Na₂B₄O₇) на процес еволюції кристалічної фази діоксид титану / титанат під час гідротермальної обробки розглянуто в роботі [87] (рис. 9). При температурі 180°C, не залежно від концентрацій іонів NH₄Cl, формується анатаз зі слідами брукіту. При використанні домішки LiCl утворювався анатаз, при збільшенні концентрації LiCl – титанат. Продукти, отримані в присутності KCl були аналогічні до отриманих в присутності LiCl: анатаз при низькій концентрації KCl і титанат при високій концентрації KCl, фаза брукіту не спостерігалась. Таким чином, катіони Li⁺ та K⁺, сприяють конденсації [TiO₆] і стабілізують титанат, що робить їх незасосовними при синтезі брукіту, тоді як Na⁺ сприяє формуванню брукіту [88]. Іони Li⁺, схильні до формування частково ковалентних зв'язків [90], тому їх інтеркаляція іонів в міжшарові проміжки структури титанату сприяє конденсації октаєдрів [TiO₆]. Чистий брукіт TiO₂ можна отримати шляхом зміни концентрації солей натрію і часу реакції. У присутності розчину CH₃COONa в продуктах реакції спостерігаються фази титанату, анатазу і брукіту.

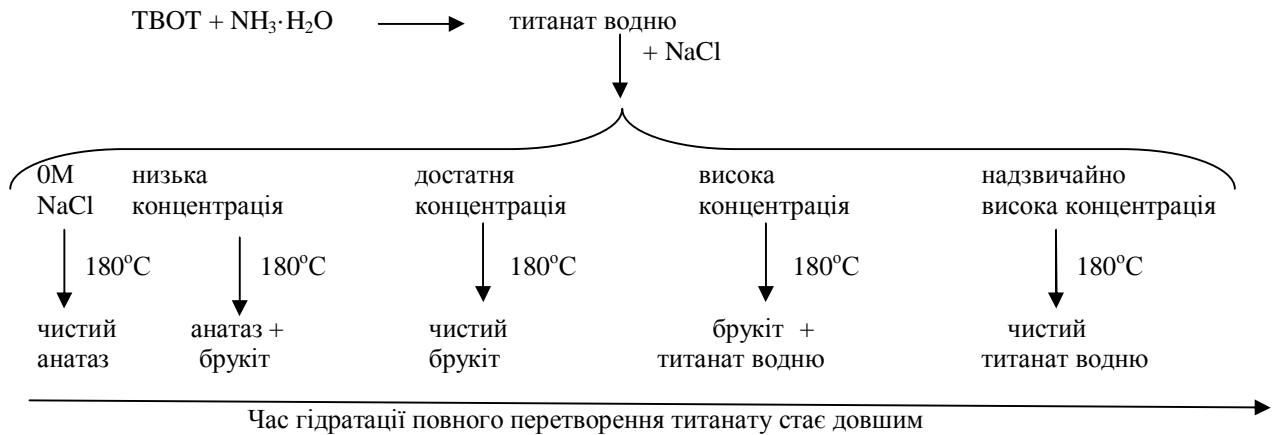


Рис. 9. Фазовий склад продуктів в залежності від концентрації NaCl.

Висновки

Проведено літературний огляд, який узагальнює результати експериментальних досліджень впливу умов гідротермального синтезу на структурно-морфологічні характеристики нанодисперсного діоксиду титану. Встановлено основні закономірності впливу параметрів синтезу (рН та температура реакційного середовища, наявність тривалість синтезу, домішкових іонів) фазовий склад діоксиду титану. Гідротермальний синтез є перспективним і зручним практичним методом отримання ультрадисперсного TiO₂, його перевагами є гнучкість та відтворюваність результатів з можливістю

керувати складом, ступенем дисперсності і морфологією наночастинок.

Мізілевська М.Г. – аспірант кафедри фізики;
Коцюбинський В.О. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Тадеуш О.Х. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;
Сачко В.М. – інженер кафедри органічної та аналітичної хімії;
Оренчук О.Ю. – студентка фізико-технічного факультету.

- [1] . S.M. Lam, J.C. Sin, A.R. Mohamed, *Recent Pat. Chem. Eng.* 1(3), 209 (2008).
- [2] X. Chen, S. S. Ma., *Chem. Rev.* 107(7), 2891(2007).
- [3] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature.* 353(6346), 737 (1991).
- [4] R. Katoh, A. Furube, M. Kasuya, N. Fuke, N. Koide, L Han, *J. Mater. Chem.* 17(30), 3190 (2007).
- [5] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, F. Weissörtel, J. Salbeck, M.Grätzel, *Nature.* 395(6702), 583(1998).
- [6] L. Ji, J. Rong, Z. Yang, *Chem. Commun.* 9, 1080 (2003).
- [7] W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Advanced Materials.* 14(20), 1457 (2002).
- [8] L.I. Halaoui, N.M. Abrams, T.E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B.* 109(13), 6334 (2005).
- [9] G. Hodes, *Electrochemistry of Nanomaterials* (Wiley-VCH, New York, 2001).
- [10]K.-S. Ahn, S.J. Yoo, M.-S. Kang, J.W.Lee, Y.E. Sung, *J. Power Sources.* 168(2), 533 (2007).
- [11]M.J. Chen, H. Shen, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.).* 18(3), 275 (2005).
- [12]P.I. Gouma, M.J. Mills, K.H. Sandhage, *J. Am. Ceram. Soc.* 83(4), 1007 (2000).
- [13]E. Traversa, M.L. Di Vona, S. Licoccia, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19(1-3), 193 (2000).
- [14]M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, K.G. Ong, *Nanotechnology.* 17(2), 398 (2006).
- [15]S.H. Lim, J. Luo, Z. Zhong, W. Ji, J.Lin, *J. Inorg. Chem.* 44(12), 4124 (2005).
- [16]D.V. Bavykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, *J. Phys. Chem. B.* 109(41), 19422 (2005).
- [17]X. Hu, B.O. Skadtchenko, M. Trudeau, D. M.Antonelli, *J. Am. Chem. Soc.,* 128(36), 11740 (2006).
- [18]R. Pitchai, M. Mack, *The BIG batteries industry guide.* 4 (2010).
- [19]M. Hibino, K. Abe, M. Mochizuki, M. Miyayama, *J. Power Sources.* 126(1), 139 (2004).
- [20]Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, J. Maier, *Adv. Mater.* 18(11), 421 (2006).
- [21]R.F. de Farias, *Quim. Nova.* 25(6), 1027 (2002).
- [22]P. Pookmanee, S. Phanichphant, *J. Ceram. Process. Res.* 10(2), 167(2009).
- [23]A. Karam, *J. Iran. Chem. Soc.* 7(2), S154 (2010).
- [24]M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 14(10), 4364 (2002).
- [25]H. Parala, A.Devi, R. Bhakta, R.A. Fischer, *J. Mater. Chem.* 12(6), 1625 (2002).
- [26]T.J. Trentler, T.E. Denler, J.F. Bertone, A. Agrawal, L.V. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* 121(7), 1613 (1999).
- [27]K.M. Reddy, D. Guin, S.V. Manorama, *J. Mater. Res.* 19(9), 2567 (2004).
- [28]X. Huang, C. Pan, *J. Cryst. Growth.* 306(1), 117 (2007).
- [29]S.-J. Liu, J.-Y. Gong, B. Hu, and S.-H. Yu, *Cryst. Growth Des.* 9(1), 203 (2009).
- [30]P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature.* 396(6707), 152 (1998).
- [31] Y. Yue, Z. Gao, *Chem. Commun.* 18, 1755 (2000).
- [32]H.-S. Yun, K. Miyazawa, H. Zhou, I. Honma, M. Kuwabara, *Adv. Mat.* 13(18), 1377 (2001).
- [33]Z.-Y. Yan, W.-J. Zheng, *Chin. J. Inorg. Chem.* 22(9), 1679 (2006).
- [34] B.-M. Wen, C.-Y. Liu, *New J. Chem.* 29(7), 969 (2005).
- [35], S.W. Yang, L. Gao, *Mater. Chem. Phys.,* 99(2), 437 (2006).
- [36] G. L. Li, G. H. Wang, *Nanostruct. Mater.* 11 (5), 663 (1999).
- [37]K. D. Kim, S. H. Kim, H. T. Kim, *Colloids Surf. A.* 254(1-3),99 (2005).
- [38]K. T. Lim, H. S. Hwang, W. Ryoo, K. P. Johnston, *Langmuir.* 20(6), 2466 (2004).
- [39]S. Seifried, M. Winterer, H. Hahn, *Chem. Vap. Deposition.* 6(5), 239 (2000).
- [40]W. Huang, X. Tang, Y. Wang, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Chem. Commun.* 15, 1415 (2000).
- [41] Y. Zhu, H. Li, Y. Kolytyn, Y. R. Hacoheh, A. Gedanken, *Chem. Commun.* 14, 2616 (2001).
- [42] J. C. Yu, L. Zhang, J. Yu, *Chem. Mater.* 14(11), 4647 (2002).
- [43]A. B. Corradi, F. Bondioli, B. Focher, A. M. Ferrari, C. Grippo, E. Mariani, C. Villa, *J. Am. Ceram. Soc.* 88(9), 2639 (2005).
- [44] E. Gressel-Michel, D. Chaumont, D. Stuerger, *J. Colloid Interface Sci.* 285(2), 674 (2005).
- [45]Yamamoto, Y. Wada, H. Yin, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *Chem. Lett.* 10, 964 (2002).
- [46]K.L. Yeung, S.T. Yau, A.J. Maira, J.M. Coronado, J. Soria, P.L. Yue, *J. Catal.* 219, 107 (2003).
- [47]H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.* 7(4), 663 (1995).
- [48]S.Y. Chae, M.K. Park, S.K. Lee, T.Y. Kim, S.K. Kim, W.I. Lee, *Chem. Mater.* 15(17), 3326 (2003).
- [49]X.L. Li, Q. Peng, J.X. Yi, X.Wang, Y.D. Li, *Chem.sEur. J.* 12(8), 2383 (2006).
- [50] J. Xu, J.P. Ge, Y.D. Li, *J. Phys. Chem. B.* 110(6), 2497 (2006).
- [51]X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y.D. Li, *Nature.* 437(7055), 121 (2005).
- [52]C. S. Kim, B.K. Moon, J. H. Park, S. T. Chung, S. M. Son, *J. Cryst. Growth.* 254(3-4), 405 (2003).

- [53] J.W. Gao, H. Yang, *Rare Metal Mat. Eng.* 36, 303 (2007).
- [54] K.Y. Jung, S.B. Park, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 127, 117 (1999).
- [55] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Appl. Catal. B: Environ.* 26, 207 (2000).
- [56] V.A. Yasir, P.N. Mohandas, K.K.M. Yusuff, *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 593 (2001).
- [57] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* 94, 829 (1990).
- [58] N.R.C.F. Machado, V.S. Santana, *Catal. Today.* 107-108, 595 (2005).
- [59] Y.Q. Zheng, E.W. Shi, S.X. Cui, W.J. Li, X.F. Hu, *J. Am. Ceram. Soc.* 83(10), 2634 (2000).
- [60] Z. Yanqing, S. Erwei, C. Suxian, L. Wenjun, H. Xingfang, *J. Mater. Scien. Lett.* 19, 1445 (2000).
- [61] T. Nagase, T. Ebina, T. Iwasaki, K. Hayashi, Y. Onodera, M. Chattejee, *Chem. Lett.* 9, 911 (1999).
- [62] Ch. Wang, J.Y. Ying, *Chem. Mater.* 11, 3113 (1999).
- [63] K. Yanagisawa, Y. Yamamoto, Q. Feng, N. Yamasaki, *J. Mater. Res.* 13(4), 825 (1998).
- [64] В.А. Кузнецов, Кристаллизация окислов металлов подгруппы титана (TiO₂, ZrO₂, CrO₂). Исследование процессов кристаллизации (Наука, Москва, 1970).
- [65] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *J. Phys. Chem. B.* 103(37), 7781 (1999).
- [66] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *Chem. Mater.* 11, 2770 (1999).
- [67] S. Ito, S. Yoshida, T. Watanabe, *Chem. Lett.* 1, 70 (2000).
- [68] W.W. So, S.B. Park, K.J. Kim, S.J. Moon, *J. Coll. Interf. Sei.* 191, 398 (1997).
- [69] K. Byrappa, K.M. Lokanatha Rai, M. Yoshimura, *Environ. Technol.* 21(10), 1085 (2000).
- [70] Y. Li, N.H. Lee, D.S. Hwang, J.S. Song, E.G. Lee, S.J. Kim, *Langmuir.* 20(25), 10838 (2004).
- [71] Q.D. Truong, T.H. Le, J.-Y. Liu, C.-C. Chung, Y.-C. Ling, *Appl. Catal. A.* 437, 28 (2012).
- [72] A. Testino, I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, F. Morazzoni, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 3564 (2007).
- [73] B. Zhao, L. Lin, D. He, *J. Mater. Chem. A.* 1(5), 1659 (2013).
- [74] Р. Петришин, З. Яремко, М. Солтис, Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 52, 322 (2011).
- [75] Y. Zou, X. Tan, T. Yu, Y. Li, Q. Shang, W. Wang, *Mater. Lett.* 132, 182 (2014).
- [76] Z. Sun, J.H. Kim, Y. Zhao, F. Bijarbooneh, V. Malgras, Y. Lee, S.X. Dou, *J. Am. Chem. Soc.* 133(48), 19314 (2011).
- [77] M. Andersson, L. Österlund, S. Ljungstroem, A. Palmqvist, *J. Phys. Chem. B.* 106(41), 10674 (2002).
- [78] T.P. Chou, Q. Zhang, G. Cao, *J. Phys. Chem. C.* 111(50), 18804 (2007).
- [79] S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B.* 107(33), 8607 (2003).
- [80] Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, *J. Phys. Chem. B.* 102(52), 10871 (1998).
- [81] Y.V. Kolen'ko, A.A. Burukhin, B.R. Churagulov, N.N. Oleinikov, *Inorg. Mater.* 40(8), 822 (2004).
- [82] Y.V. Kolen'ko, A.A. Burukhin, B.R. Churagulov, N. N. Oleinikov, *Mater. Lett.* 57(5), 1124 (2003).
- [83] S. Karvinen, R.J. Lamminmäki, *Solid State Sci.* 5(8), 1159 (2003).
- [84] M. Inagaki, Y. Nakazawa, M. Hirano, Y. Kobayashi, M. Toyoda, *Int. J. Inorg. Mater.* 3(7), 809 (2001).
- [85] D.V. Bavykin, V.P. Dubovitskaya, A.V. Vorontsov, V.N. Parmon, *Res. Chem. Intermed.* 33, 449 (2007).
- [86] B. Zhao, F. Chen, Y. Jiao, J. Zhang, *J. Mater. Chem.* 20(37), 7990 (2010).
- [87] Y. Jiao, B. Zhao, F. Chen, J. Zhang, *CrystEngComm.* 13(12), 4167 (2011).
- [88] B. Zhao, F. Chen, Q. Huang, J. Zhang, *Chem. Commun.* 34, 5115 (2009).
- [89] X. Shen, B. Tian, J. Zhang, *Catal. Today.* 201, 151 (2013).
- [90] A.N. Kozyrev, T.J. Dougherty, R.K. Pandey, *Chem. Commun.* 4, 481 (1998).

M.G. Mizilevska¹, V.O. Kotsyubynsky², O.H. Tadeush¹, V.M. Sachko²,
O.Yu. Orenchyuk²

Hydrothermal Synthesis of Nanodispersed Titanium Dioxide (Review)

¹South Ukrainian National Pedagogical University named after K.D. Ushynsky, 26, Staroportofrankivs'ka Str., 65020 Odesa, Ukraine, selti2109@gmail.com

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, kotsyubynsky@gmail.com

The paper is an overview of published data within the perspective method of hydrothermal synthesis of nanodispersed titanium dioxide. Organizing data allowed to capture the general trends of the relationships between the conditions of synthesis and structural morphological characteristics Nanodispersed titanium dioxide. Literature data are systematized to select a universal method for revealing the relationship between the conditions of synthesis and structural, morphological properties of nanomaterials.

Keywords: titanium dioxide, hydrothermal method, morphology, anatase, brookite, rutile.

І.Т. Когут, М.В. Котик

Сенсорні елементи і пристрої оперативної діагностики рівня глюкози в крові (Огляд)

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

Проблема моніторингу цукрового діабету зумовлена як значною поширеністю захворювання, так і розвитком на цій основі складних супутніх ускладнень, ранньої інвалідності та смертності [1]. Тому актуальним є оперативний та безперервний контроль рівня глюкози в крові (РГК), що підвищить показники лікування цукрового діабету.

На даний час розроблені малогабаритні системи діагностики РГК, як для умов клінік, так і особистого користування. Такі системи в більшості є інвазивними, що вимагають безпосереднього забору крові. Водночас, набувають розвитку діагностичні пристрої в основі яких лежить неінвазивний метод, які за точністю поступаються інвазивним, але є більш перспективними, оскільки володіють більшими функціональними можливостями з точки зору простоти вимірювань, накопичення і обробки результатів. Такі системи містять вимірювальний пристрій та сенсорні елементи. В роботі проведено огляд методів та аналізу базових принципів роботи пристроїв вимірювання РГК з метою вироблення схемотехнічних рішень для створення сенсорних та мікросистемних елементів для неінвазивного контролю РГК.

Ключові слова: цукровий діабет, сенсори, інвазивні та неінвазивні методи, рівень глюкози в крові.

Стаття постуила до редакції 29.10.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Розробка та вдосконалення пристроїв для безперервного моніторингу глюкози в крові (БМГК) в даний час є важливим напрямком досліджень в діагностиці діабету. Актуальною залишається проблема, вдосконалення приладів для цілодобового контролю РГК. Найбільш відомі дослідження в цьому напрямку включають різні методи, в тому числі: проведення інфрачервоної спектроскопії глюкози в біосередовищах, спектрофотометрію вмісту глюкози в поті, вимір часу спін-граткової релаксації крові людини методом магніто-резонансного поглинання, використання спеціальних полімерів, які змінюють колір залежно від концентрації глюкози в крові. Достовірність одержуваних результатів піддається сумніву, оскільки недостатньо дослідженими є фізіологічні процеси, на яких заснована робота сенсорних елементів [2].

Передбачається, що пристрої БМГК дозволять попередити пацієнта про загрозу гіпоглікемічних / гіперглікемічних ситуацій і пацієнт зможе уникнути

критичних станів, а також звести до мінімуму відхилення за межами нормального діапазону глюкози, запобігаючи, як небезпечні для життя ситуації, так і важливі ускладнення, пов'язані з діабетом. Передбачається, що пристрої БМГК будуть використовувати постійний зворотний зв'язок аналітичної інформації від сенсора глюкози, щоб активувати доставки інсуліну, тим самим, в кінцевому результаті реалізації концепції штучної підшлункової залози. Залежно від того, чи проникає пристрій БМГК в розриви шкіри і/або зразок РГК вимірюється екстракорпорально, ці пристрої можуть бути класифіковані як повністю інвазивні, частково інвазивні та неінвазивні. Крім того, пристрої БМГ класифікуються відповідно до механізмів транздукції, що використовуються для зондування глюкози (тобто електрохімічний, оптичний і п'єзоелектричний). Тим не менш, у даний час, більшість з цих технологій мають супутні недоліки, які впливають на їх точність і тривалу роботу.

I. Методи визначення рівня глюкози в крові

На даний час існує досить багато методів визначення рівня глюкози в крові (РГК). Всі методи поділяються на два види: інвазивні та неінвазивні. Неінвазивні методи включають в себе: спектральний аналіз в ІЧ області; Раман-спектроскопію; фотоакустичну спектроскопію; за допомогою розсіювання; поляризаційний. Інвазивні поділяються на три напрямки: ферментивний; редуктометричний; колометричний.

Переваги неінвазивних методів: - виключають внесення до організму хвороботворних вірусів і бактерій, чужорідних речовин (ксенобіотиків); - відсутнє променеве навантаження на організм, наприклад, при проведенні рентгенологічних, радіоізотопних та ультразвукових методів дослідження; звільняють пацієнта від комплексу болючих і неприємних відчуттів. Неінвазивні методи моніторингу рівня глюкози поділяються на підшкірні, дермальні, епідермальні та комбіновані - дермальні і епідермальні. За видом досліджуваної тканини неінвазивні методи можна поділити на ті, які аналізують тканинну рідину, рідини ока та піт. Досліджуються такі частини тіла як кінчики пальців, кутикула, передпліччя і мочки вуха [2].

Неінвазивні методи ґрунтуються на використанні сенсорів і пристроїв передачі сигналів та вирішують два великі медико-соціальні завдання: моніторинг основних біохімічних і функціональних показників і створення дистанційних систем сповіщення, які можуть бути корисними як засіб постійного стеження з центру, наприклад з лікарні чи поліклініки, за певними групами хворих (хворими з небезпекою раптової кардіальної смерті, гіпертонічною хворобою, цукровим діабетом та ін.) і надання своєчасної допомоги у критичних станах [2]. Ці методи включають спектральний аналіз в інфрачервоній (ІЧ) області, раманівську спектроскопію, фотоакустичну спектроскопію, властивості поляризації та розсіювання. Оптичні методи визначення РГК є найбільш перспективними та прогресуючими на даний час. Основні методи неінвазивного моніторингу РГК та їх короткі характеристики :

- Спектральний аналіз в ІЧ області: поглинуте чи відбите випромінювання даних на довжині хвилі ІЧ діапазону;
- Раманівська спектроскопія: використовується лазерний промінь для того, щоб викликати випромінювання поблизу рівнів збудження;
- Фотоакустична спектроскопія: використовується лазерне збудження рідин для того, щоб створити акустичну відповідь і спектр відповідно до того, як налаштований лазер;
- Розсіювання: використовується розсіювання світла для того, щоб визначити зміни у речовині, що досліджується;

- Поляризація: відомо, що наявність глюкози в крові спричиняє поляризацію світла, що проходить крізь неї.

II. Пристрої інвазивного контролю РГК

Для проведення експрес-аналізу РГК в домашніх умовах використовують глюкометри. Їх основне призначення - відстежити динаміку зміни РГК, тобто "нижче норми", "в межах допустимого" або "вище норми", а також стежити, щоб РГК не виходив за рамки допустимого рівня і своєчасно реагувати на ці зміни. Діапазон похибки глюкометрів становить до 20%. Загальний вигляд сучасних глюкометрів зображено на рис. 1.1.



а) б) в) г)

Рис. 1.1. Загальний вигляд сучасних глюкометрів і тест-смужок: а) пристрій проколювання шкіри з регульованим викидом лез; б) - електронний блок з рідкокристалічним дисплеєм; в) тест-смужка. г) – тест-смужка у збільшеному вигляді яка містить: контактні електроди; контрольне віконце, абсорбційний каналець.

III. Неінвазивні пристрої

Неінвазивне оптичне визначення РГК здійснюється за допомогою фокусування променя світла на тіло пацієнта. Світло модифікується тканиною після проходження через певну частину тіла чи орган. Оптичний слід чи відбиток вмісту тканини утворюється за допомогою розсіювання світла, що виходить з неї. Абсорбція світла шкірою спричиняється внаслідок наявності в ній таких хімічних елементів як вода, гемоглобін, меланін, жири і глюкоза. Передача світла на кожній довжині хвилі залежить від товщини, кольору і структури шкіри, кісток і інших тканин, через які проходить світло. Принцип дії неінвазивних глюкометрів оптичного типу полягає в наступному:

Відомо, що спектр оптичного поглинання глюкози в крові людини складний: він має ряд смуг поглинання у видимій та інфрачервоній областях спектра, за інтенсивністю яких можна вимірювати концентрацію глюкози в крові людини (рис.3.1) [3].

В оптичному діапазоні спектра поглинання глюкози характерні три максимуму: 840, 940 і 1045 нм. Водночас максимум в спектрі поглинання води

становить 960 нм. Найбільш прийнятний максимум поглинання глюкози 940 нм. Цьому максимуму не заважає поглинання шкіри людини, поглинання води, що міститься в різних шарах шкіри, наявність інших компонентів, що входять до її складу. Для цієї області можна використати спеціальні світлодіоди і фотоприймачі.

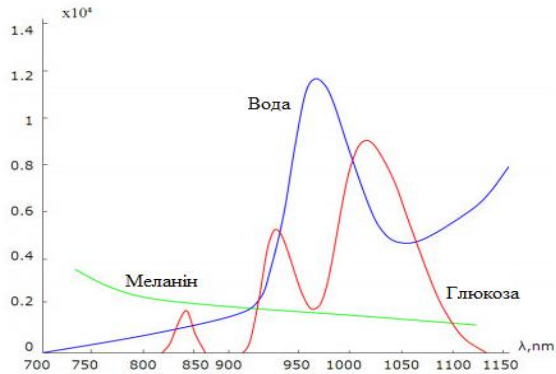


Рис. 3.1. Оптичний спектр поглинання глюкози в крові людини.

Поглинання світла на певній довжині хвилі підпорядковується експоненціальному закону Ламберта – Бера, за допомогою якого можна розрахувати концентрацію глюкози. Промисловість випускає світлодіоди, що випромінюють світло на цій довжині хвилі. Інфрачервоне світло проходить через біологічний об'єкт, глюкоза поглинає частину світла з цією довжиною хвилі в залежності від її концентрації, а інша частина світла, яку не поглинула глюкоза, потрапляє на фотоприймач. Але головною перешкодою є те, що фотоприймачі, що реєструють світло, яке пройшло через біологічний об'єкт, мають низьку чутливість реєстрації. Тому для цього необхідно застосовувати підсилювачі сигналів, що надходять з фотоприймачів на реєстратор.

На основі цих принципів нами було розроблено експериментальний зразок пристрою для вимірювання РКГ (рис. 3.2.а), який складається із мультиметра, світловипромінювального та фотоприймального сенсорних елементів, а також електрична схема під'єднання до вушної кліпси (рис.3.2.б).

Пристрій містить персональну вушну кліпсу, на кінцях якої розташовані світловипромінювальний і фотоприймальний сенсори із захистом впливу зовнішнього освітлення. В експериментальному пристрої були застосовані: світлодіод типу ВІR ВМ 1331 з параметрами: довжина хвилі – 940 нм, струм споживання – 50 мА при напрузі 1,25-1,5 В, потужність випромінювання при I = 50 мА становить близько 2 мВт/см². Фотоприймач - фототранзистор типу ВІR ВР 0331, з параметрами – довжина хвилі становить 940 нм, струм споживання – I = 0,35 мА при напрузі U = 5 В, темновий струм – 100 нА, а потужність – 0,5 мВт/см². Для реєстратора вибрано мультиметр типу М830А з додатковим джерелом живлення для світлодіода.

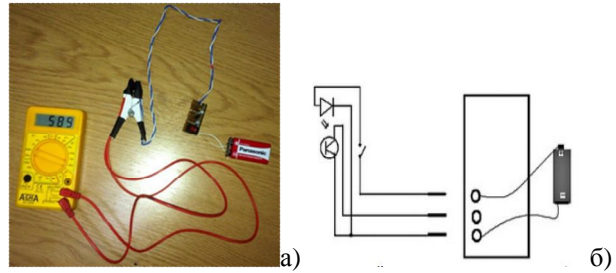
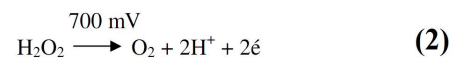
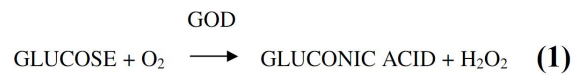


Рис. 3.2. Загальний вигляд експериментального пристрою для визначення РКГ (а) та електрична схема приєднання вушної кліпси і батареї типу АА до мультиметра (б).

IV. Принципи електрохімічного аналізу інвазивних глюкометрів

Електрохімічний (ензимний) тест базується на амперометричних та потенціометричних принципах. Амперометричні електроди покривають ферментами глюкозооксидази (GOD) для підвищення чутливості сенсора [4].

Розчин глюкози з киснем виробляє глюконову кислоту та перекис водню, згідно рівняння 1. Якщо ж до розчину подається потенціал 700 мВ, то концентрація глюкози може бути виміряна за допомогою спеціальних напівпровідникових мембран, які контролюють проходження кисню в електричному контакті згідно рівняння 2 [5].



Сенсори ферменту глюкози зазвичай використовують 3 електроди, як показано на рис. 4.1. Контакт де здійснюється вимірювання називається робочим електродом (РЕ). (Pt-платина) Електрод порівняння (ЕП) (Ag/AgCl) використовується для усунення коливань системи, що має постійну напругу на його контактах (зазвичай 700 мВ). Терміналом служить лічильний або допоміжний електрод (ЛЕ або ДЕ) (Pt) і використовується для пропускання струму в робочий електрод.

Інший спосіб полягає у вимірюванні зміни локального рівня рН, через отриманий на сенсорі водень (рівняння 2), де зазвичай покривається дріт рН селективного електроду. Така вибіркова мембрана, при використанні польового транзистора утворює потенціометричний сенсор, який також відображає рівень глюкози [6].

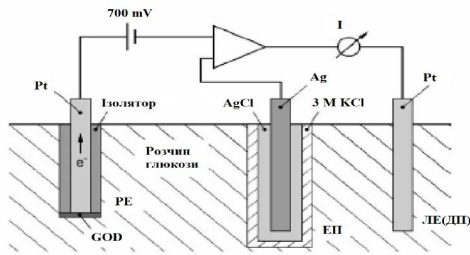


Рис. 4.1. Принципова схема електрохімічного сенсора глюкози на основі ферментів.

V. Оптичний аналіз

В оптичних сенсорах глюкози можна використовувати як підкладку (лектин конканвалін А) з флуоресцентним індикатором (ізотіоціанат флуоресцеїну – декстран), щоб виявити різні концентрації аналізованих речовин, як зображено на рис. 5.1. Збуджуюче світло проходить у розчин, флуоресцюючи з непов'язаним індикатором, і флуоресцентне світло повертається по тому ж волокну до вимірювальної системи [7].

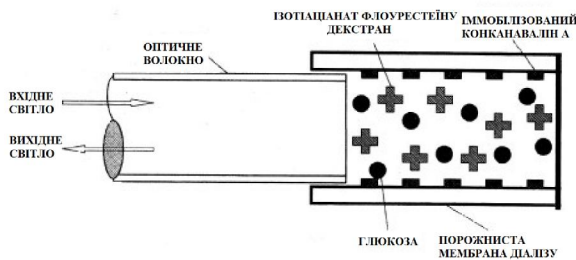


Рис. 5.1. Принципова схема оптичного сенсора для вимірювання глюкози.

VI. Електронна елементна база неінвазивних систем на прикладі пристрою GlucoTrack [8]

У цьому пристрої реалізовано новий підхід з використанням методу комбінацій, де в режимі реального часу працюють три незалежних інтегрованих технології: ультразвукова, електромагнітна і тепла. Кожна технологія вимірює різні параметри тканини, які залежать від однієї і тієї ж зміни концентрації глюкози. Незалежність передбачається за рахунок невтручання у змінні будь-якої пари каналів вимірювання, в тій мірі, що вони дозволяють ефективне усереднення за сукупністю вимірювань. Пристрій містить головний модуль (ГМ), до якого підключено три різні пари датчиків (кожен за певною технологією), розташовані на персональній вухній кліпсі (ПВК) (рис. 6.1).

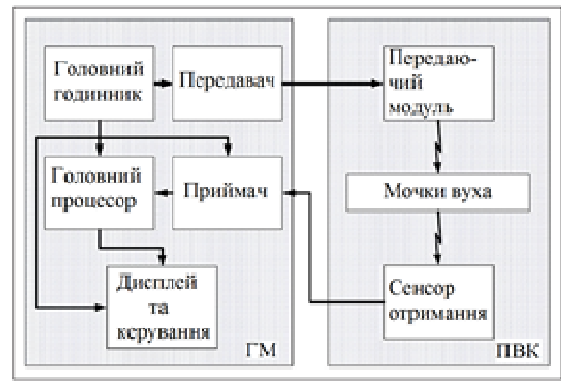


Рис. 6.1. Концептуальна блок-схема пристрою GlucoTrack.

Для вимірювання РГК, ПВК причіпляється зовні мочки вуха користувача на час вимірювання, після чого знімається (рис. 6.3, в). Мочка вуха – це легко доступна частина тіла, яка має великий запас крові та не заважає звичайній роботі. Крім того, капілярні концентрації рівня глюкози вух і пальців добре корелюють, і дві ділянки можуть бути використані взаємозамінно з отриманням аналогічних результатів у конкретного пацієнта.

Електромагнітна технологія. Принцип, що лежить в техніці електромагнітного порушення балансу трансмембранного електроліту зрушенням рідини індукованої глюкозою призводить до зміни клітинного мембранного потенціалу. Окрім того, варіації метаболічно активного енантиомеру -D-глюкози впливають на проникність і провідність клітинних мембран. Таким чином, глюкозо-індукована вода і перенесення іонів через клітинну мембрану призводять до зміни електричних властивостей клітинних і, отже, позаклітинних відсіків. Ці зміни відбуваються в зміні імпедансу тканини, представленій на еквівалентній електричній схемі згідно рис. 6.2.

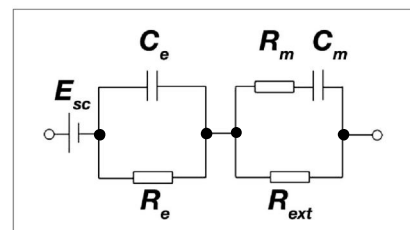


Рис. 6.2. Еквівалентна електрична схема епідермісу і основної тканини.

E_{sc} , C_e , R_e , C_m , R_m і R_{ext} відповідно позначені – потенціал поверхні шкіри, епідермальну ємність, опір епідермісу, ємність тканини клітинної мембрани, опір тканини клітинної мембрани, і позаклітинний опір.

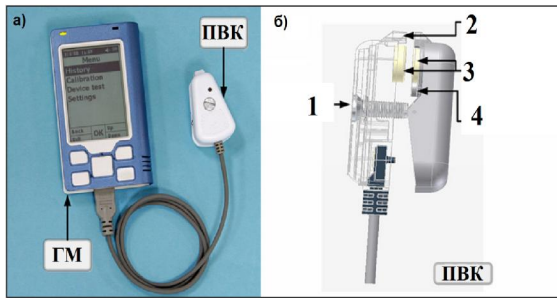


Рис. 6.3. Головний модуль з ПВК (а) та вид збоку (б) ПВК; 1- гвинт регулювання; 2 – тепловий сенсор; 3 – ультразвуковий та електромагнітний сенсор; 4 – сенсор відстані.

Теплова технологія. Базовий принцип теплової технології описується рівнянням:

$$r_t c_t \frac{\partial U_t}{\partial t} = k_t \nabla^2 U_t + h_m + h_b + h_{ext}$$

де r_t , c_t і k_t відповідно щільність, теплоємність і теплопровідність тканини. U позначає температуру в точці вимірювання в мочці вуха. Метаболічне тепло, теплообмін між тканиною і кров'ю, і будь-якого ступеня зовнішнього нагріву позначаються h_m , h_b , і h_{ext} , відповідно.

Зміна концентрації РГК на теплопередавальні характеристики через зміни r_t , c_t і k_t в воді / електроліті. Таким чином, РГК бути оцінено побічно за допомогою вимірювання змін в характеристиках теплопередачі у відповідь на певну кількість енергії, яка подається до тканини протягом заданого періоду часу. Варіації РГК впливають на теплопередавальні характеристики внесенням змін до теплоємності, щільності і теплопровідності тканин внаслідок зміни співвідношення вода/електроліт. Таким чином, зміна процесів теплопередачі, що відбуваються в багатоваршівній структурі механічних тканини-сенсора (рис. 6.4.) є прямим результатом до змін концентрації РГК.

Чим вище концентрація глюкози в крові, тим менше теплоємність і тим нижче теплопровідність, тим самим викликаючи більше підвищення температури в зовнішніх шарах тканини у відповідь на підігрів. Оскільки датчик (термістор) встановлений на епідермісі, виміряна швидкість і величина зміни температури при нагріванні вище, ніж у внутрішніх тканинах.

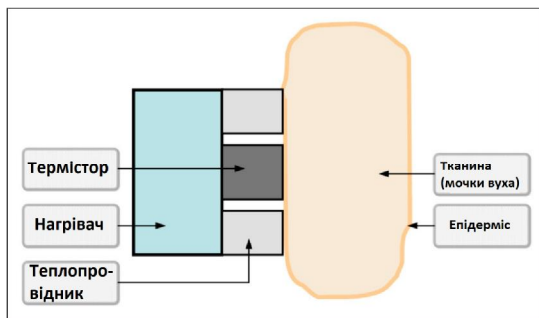


Рис. 6.4. Схематична механічна конструкція сенсора тканин.

Ультразвукова технологія. Суть цієї технології полягає в тому, що швидкість звуку (c) в рідинах і м'яких тканинах залежить від стискуваності (β), яка визначає міжмолекулярні сили зв'язку, і середньої щільності (ρ), у відповідності з наступним рівнянням:

$$c = \left(\frac{1}{\beta * \rho} \right)^{1/2}$$

Зміна концентрації глюкози може бути побічно оцінена шляхом вимірювання швидкості звуку через тканину. Коли концентрація глюкози зростає, збільшується швидкість поширення, а також, оскільки швидкість поширення лінійно залежить від концентрації глюкози, тим вище вміст глюкози в тканині, чим швидше ультразвукова хвиля проходить через неї, таким чином, зменшуючи час поширення.

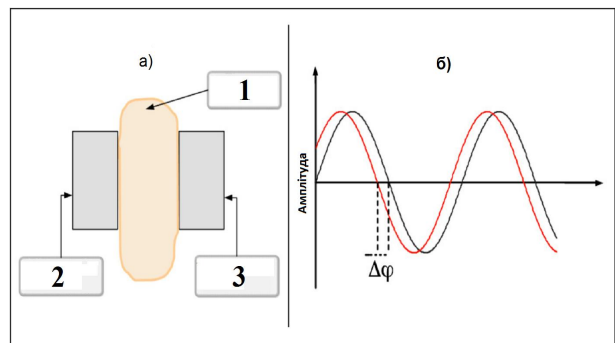


Рис. 6.5. Схематичне представлення мочки вуха між двома ультразвуковими п'єзоелементами (а) і фазовий зсув між переданою і отриманою хвилями (б); 1 – тканина (мочки вуха); 2 – ультразвуковий передавач; 3 – ультразвуковий приймач.

Висновки

Значне поширення захворювань цукровим діабетом вимагає постійного моніторингу РГК для аналізу та забезпечення найефективнішого лікування хворих. Інвазивні технології, не зважаючи на вищу точність, не можуть задовольнити потреб сучасної медицини та хворих, оскільки мають ряд недоліків, головними з яких є дискомфорт та необхідність постійного забору зразків крові пацієнтів. Дорогими є тестові смужки. Сам інвазивний метод теж психологічно може впливати на достовірність результатів. На відміну від інвазивного типу, неінвазивні пристрої не потребують проколювання і забору крові, тому є безпечніші та комфортніші, але є менш точними, вимагають спеціальних схематичних рішень щодо сенсорних елементів, схем обробки результатів вимірювання, підвищення точності. Якщо інвазивні пристрої відносно зручні для пацієнта тільки з періодичними (1-3 рази на рік) амбулаторними відвідуваннями для забору крові, то неінвазивні технології дозволяють уникнути цих недоліків та створити принципово нові системи, які будуть базуватись на оптико-електронній елементній базі та оптичних властивостях глюкози, чим досягається значне підвищення функціональності та

ефективності глюкометрів, дозволять простіше реалізувати постійний моніторинг РГК як в процесі досліджень, так і оперативно вживати необхідні лікувальні заходи хворим. Проведений аналіз показує, що найбільш доцільними видаються дослідження зі створення неінвазивних пристроїв визначення РГК на основі оптичних спектрів поглинання глюкози в крові людини.

Козут І.Т. – доктор технічних наук, завідувач кафедри радіофізики і комп'ютерної інженерії, професор;
Котик В.М. – аспірант.

- [1] Е.Г. Бутолин, В.Г. Иванов, Клиническая информативность показателей биологических жидкостей организма, (Ижевск, Экспертиза, 1998).
- [2] В.Л. Герасименко, Обзор методов определения глюкозы, (Наука, М. 2005).
- [3] Y. Kim, S. Hahn and G. Yoon, Determination of Glucose in Whole Blood Samples by Mid-Infrared Spectroscopy, (Appl. Opt. 2003).
- [4] El. Wilkins, P. Atanasov, Glucose monitoring: state of the art and future possibilities, (Med Eng Phys. 1996).
- [5] PU Abel, T. von Woedtke, Biosensors for in vivo glucose measurement: can we cross the experimental stage, (Biosens Bioelectron 2002).
- [6] S. Zimmermann, D. Fienbork, B. Stoeboer, A.W. Flounders, D. Liepmann, A Microneedle-Based Glucose Monitor: Fabricated on a Wafer-Level Using in-Device Enzyme Immobilization. Proceedings of the 12th International Conference on Solid State Sensors, (Actuators and Microsystems; Boston, MA, USA. 2003).
- [7] Y. Mendelson, J.D. Bronzino, Optical Sensors in The Biomedical Engineering Handbook, (Boca Raton, 1995).
- [8] M.D. Ilana Harman-Boehm, A. Gal, A.M. Raykhman, Ph.D. Eugene Naidis, M. Sc., and Y. Mayzel, Noninvasive Glucose Monitoring: Increasing Accuracy by Combination of Multi-Technology and Multi-Sensors, (Journal of Diabetes Science and Technology Volume 4, Issue 3, May 2010).

I.T. Kogut, M.V. Kotyk

Sensory Elements and Devices Operational Diagnostic Blood Glucose (Review)

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

The problem of monitoring diabetes is caused as a significant prevalence of the disease, and development on this basis of complex related complications, early disability and mortality. [1] So important is operational and continuous monitoring of blood glucose (MBG), which will increase rates treatment of diabetes.

Currently developed compact diagnostic system CMG for both the clinic and personal use. These systems are the most invasive, requiring immediate blood sampling. At the same time, become of diagnostic devices which are based on non-invasive method that the accuracy inferior invasive, but is more promising, because they have more functionality in terms of ease of measurement, storage and processing results. These systems include a measuring device and sensor elements. This paper will review methods and analysis of the basic principles of measurement devices MBG to develop circuit solutions for the creation of sensor and microsystem elements for noninvasive monitoring MBG.

Keywords: diabetes, sensors, invasive and noninvasive methods, blood glucose levels.

І.В. Горічок¹, Л.І. Никируй¹, М.О. Галушак², М.А. Лоп'янок¹,
Т.О. Семко¹, О.Л. Соколов¹

Структура і властивості матеріалів на основі систем Ag-Pb-Sb-Te з високою термоелектричною добротністю (Огляд)

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,
Івано-Франківськ, 76001, Україна

Проведено огляд робіт присвячених дослідженню термоелектричних, термодинамічних і механічних властивостей високоефективних термоелектричних матеріалів у системі Ag-Pb(Sn)-Sb-Te. Показано, що на їх основі можна отримувати як p-, так і r-вітки термоелектричних перетворювачів з параметром безрозмірної термоелектричної добротності $ZT \approx 1,5-2,0$.

Ключові слова: LAST, плюмбум телурид, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 23.11.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Одним із найбільш важливих та пріоритетних напрямків світових наукових досліджень є розробка нових енергозберігаючих технологій, створення ефективних відновлювальних джерел енергії, використання теплових відходів, автономних джерел енергії, тощо. Це зумовлено усвідомленням вичерпності викопних видів палива та значними викидами в атмосферу при їх спалюванні шкідливих газів, які забруднюють оточуюче середовище, пошкоджують озоновий шар Землі та викликають глобальні зміни клімату. При цьому на одне із перших місць виходять дослідження, пов'язані із прямим перетворенням теплової енергії в електричну. Одним з основних аргументів при цьому є те, що термоелектричні перетворювачі є одними з найнадійніших джерел електроенергії з ресурсом безперервної роботи десятки років [1-6].

Ефективність термоелектричних матеріалів визначається безрозмірною термоелектричною добротністю (ZT):

$$ZT = \left(\frac{S^2 \sigma}{k} \right) T,$$

де S, σ , k, T – коефіцієнт Зеебека, питома електропровідність, коефіцієнт теплопровідності та абсолютна температура, відповідно [1-6].

Параметр Z пов'язаний із коефіцієнтом корисної дії залежністю [7]

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_c}{T_h}}$$

Тут T_h , T_c – температура гарячого та холодного кінців термоелемента.

Найбільш поширені сучасні термоелектричні генератори працюють на основі матеріалів, для яких $ZT \approx (0.5-1.0)$ [1, 2, 8]. Збільшення даного параметра до значень $ZT \approx (1.5-2.0)$ дозволить суттєво розширити область використання перетворювачів. Значною перешкодою на цьому шляху є взаємопов'язаність величин S, σ , k, що не дозволяє покращувати один з параметрів, не погіршуючи при цьому інший [6].

Основними шляхами отримання матеріалів з високими значеннями ZT є пошук нових матеріалів або модифікація властивостей вже відомих. Причому, другий спосіб має ряд переваг, оскільки, можна використовувати вже розроблену технологію базового матеріалу.

Серед термоелектричних матеріалів, що вже використовуються для виготовлення генераторів електричної потужності, слід відзначити плюмбум телурид PbTe. Використовуючи нелегований матеріал, можна досягнути $ZT \approx (0.7-0.8)$ [5-6]. Проте, основні його параметри можна ефективно змінювати шляхом легування та створення твердих розчинів [9-15]. Особливо перспективною домішкою при цьому є сурма [11-14]. Заміщуючи йони плюмбуму, стибій (Sb), який у валентній оболонці має на один електрон більше у порівнянні з атомом Pb, віддає його у зону

провідності, що зумовлює ріст концентрації вільних носіїв n-типу та питомої електропровідності. У твердих розчинах $PbTe-Sb_2Te_3$, термоелектричні властивості можуть бути додатково покращеними за рахунок зменшення теплопровідності внаслідок ефективного розсіювання фононів на точкових дефектах кристалічної ґратки [15].

В останні роки значного приросту термоелектричної ефективності матеріалів на основі північного телуриду досягнуто завдяки створенню нового класу сполук $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$ (LAST) [16-20]. Атоми аргентуму та стибію у цих матеріалах займають позиції у катіонній підґратці (рис.1) [18] і, оскільки, перший є акцептором, а інший донором, скомпенсовують електричну дію одного, не впливаючи суттєвим чином на концентрацію носіїв. Проте, створювані нанорозмірні порушення періодичності кристалічної ґратки в областях збагачених Ag і Sb [16] ефективно розсіюють фонони, що призводить до значного зменшення теплопровідності. При цьому, термоелектричні властивості різко залежить від величин m , x та умов експерименту, при якому матеріали були отримані [20]. Крім того, згідно [21], LAST матеріали характеризуються неоднорідним електронним розподілом, у якому зустрічаються фази з концентрацією носіїв $0,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $2,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Перша з них характерна для областей збагачених аргентумом, а друга – стибієм. Причому, якщо у другому випадку встановлено, що за високу концентрацію носіїв відповідає фаза $PbTe:Sb$, то у першому – існують труднощі з однозначною інтерпретацією. Зокрема встановлено, що це точно не є фаза $AgSbTe_2$. Можлива фаза, присутність якої могла б пояснити спостережувану збільшену електронну область – Ag_2Te , експериментально не спостерігалася, хоча, варто відзначити, що межа ідентифікації фаз обраним авторами [21] методом становить $\approx 2\%$. Також автори відзначають можливість існування у кристалах фази Sb_2Te_3 .

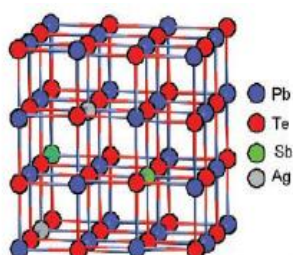
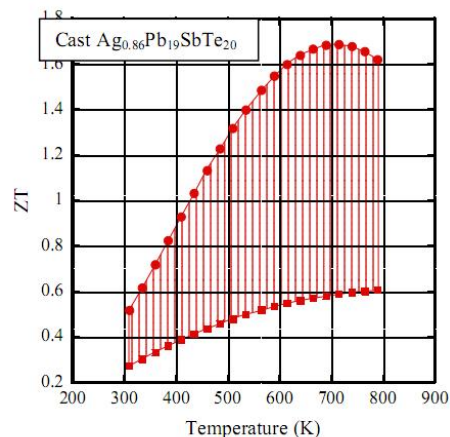


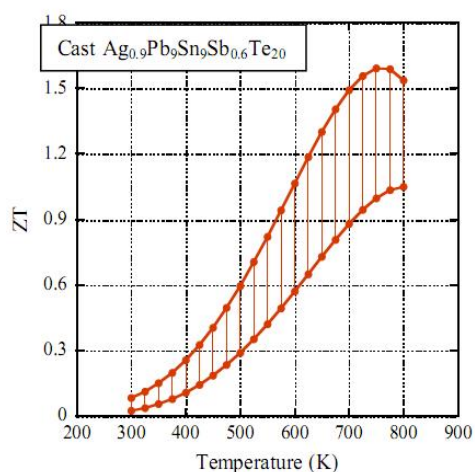
Рис. 1. Кристалічна структура сполук $AgPb_mSbTe_{2+m}$ [21].

Варто звернути увагу на той факт, що зміною температурних режимів синтезу, охолодження та ін. можна змінювати величину ZT в межах 0,6-1,7 для n-LAST ($AgPbSbTe$), та 1.0-1.6 для p-LAST ($AgPbSnSbTe$) (рис. 2) в діапазоні температур (700-800) К [23]. Також, не менш важливим з практичної точки зору, є той факт, що за найбільш оптимальних умов безрозмірна термоелектрична добротність пресованих зразків мало відрізняються від злитків (рис. 3).

Таким чином, зважаючи на наявність значної кількості робіт присвячених дослідженню сполук



a)



b)

Рис. 2. Діапазон значень ZT для LAST ($Ag_{0.86}Pb_{19}SbTe_{20}$) і LASTT ($Ag_9Pb_{19}Sn_9Sb_{0.6}Te_{20}$) отриманих за різних хімічних складів та технологічних умов [23].

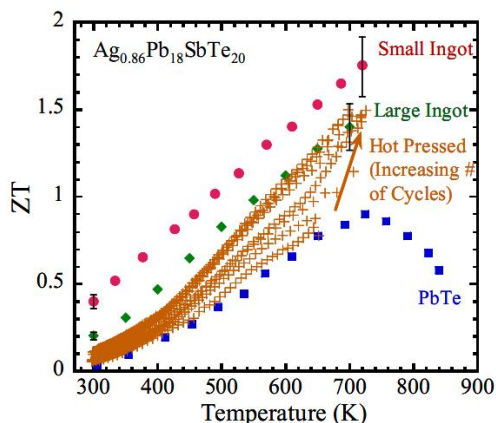


Рис. 3. Порівняння значень ZT для зразків LAST вирізаних зі злитка і гаряче пресованих [23].

LAST та перспективність їх практичного використання, актуальним є проведення аналізу можливих методів отримання вискоелективних термоелектричних матеріалів, а також встановлення впливу технологічних факторів на їх властивості.

I. Термодинамічні властивості і енергетична структура Pb-Ag-Sb-Te

Фазова діаграма системи PbTe-AgSbTe₂ представлена на рис. 4. Видно, що область розчинності AgSbTe₂ у PbTe є відносно неширокою, особливо при низьких температурах в області кімнатної, що й зумовлює виникнення значної кількості преципітатів. Їх можливий тип аналізується у роботах [36], на основі результатів яких можна стверджувати, що основними утвореннями є Ag₂Te та Sb₂Te₃ різних структурних типів.

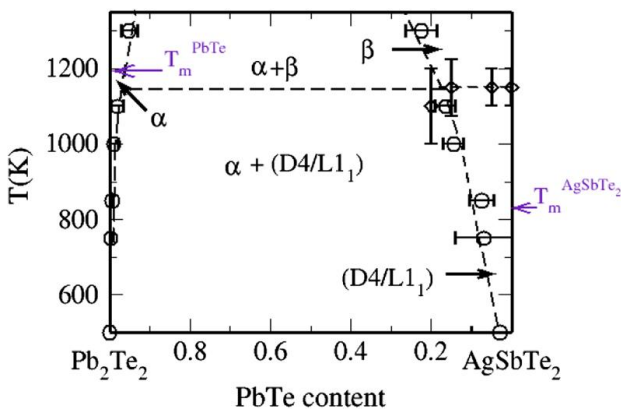


Рис. 4. Фазова діаграма квазі-бінарної системи PbTe-AgSbTe₂ [34].

Дослідження пружних властивостей сполук LAST здійснено у роботах [38, 41-42]. Так у роботі [38] встановлено, що коефіцієнт пружності значно відрізняється від відповідних значень для бездомішкового плумбум телуриду (табл. 1). Аналогічні результати отримано і для мікротвердості (табл. 2). Зміна хімічного складу матеріалів (LAST) зумовлює зміну його мікротвердості у кілька разів. Варто зазначити, що значні зміни параметра H спостерігаються і при варіації технологічних параметрів отримання зразків. Наприклад, для зразків N43 та N48 однакового хімічного складу мікротвердість відрізняється у 2,5 рази [41].

Таблиця 1

Пружні сталі (в ГПа) і температури Дебая (в К) для PbTe і AgPb₁₄SbTe₁₆ з атомами Ag-Sb розміщеними у найближчих вузлах [38].

	PbTe (Expt.)	PbTe (Calc.)	AgPb ₁₄ SbTe ₁₆ (Calc. ^a)
C ₁₁	128.1, ^b 105.3 ^c	110.2, ^a 115.7 ^c	63.7
C ₁₂	4.4, ^b 7.0 ^c	5.7, ^a 4.2 ^c	33.5
C ₁₃			9.0
C ₂₂			53.9
C ₂₃			9.1
C ₃₃			100.6
C ₄₄	15.1, ^b 13.2 ^c	14.3, ^a 14.3 ^c	9.6
C ₅₅			13.1
C ₆₆			34.0
Θ _D	168 K ^b	209 K ^a	189 K

У роботах [41-42] досліджено також температурні залежності мікротвердості, модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона (рис. 5). Зокрема встановлено, що при охолодженні/нагріванні зразка з швидкістю ≥ 5 К/хв температурна залежність модуля Юнга характеризується наявністю гістерезису. При охолодженні/нагріванні зразка з швидкістю 2 К/хв такий ефект відсутній.

Таблиця 2

Хімічний склад (моль. част.), середні значення мікротвердості H_{mean} та стандартне відхилення H_{stdev} для 17 зразків n-типу Ag_aPb_bSb_cTe_d [41].

Spec. ID	Ag a	Pb b	Sb c	Te d	H _{mean} (GPa)	H _{stdev} (GPa)
N33	0.030	0.422	0.042	0.506	0.922	0.174
N35	0.043	0.427	0.034	0.496	0.798	0.068
N37	0.017	0.427	0.043	0.513	0.727	0.107
N39	0.015	0.467	0.017	0.501	0.740	0.126
N40	0.006	0.480	0.011	0.503	0.526	0.063
N41	0.008	0.464	0.021	0.506	0.592	0.057
N42	0.011	0.454	0.030	0.505	0.855	0.186
N43	0.011	0.454	0.030	0.505	0.641	0.071
N48	0.025	0.446	0.028	0.501	0.768	0.053
N49	0.020	0.455	0.024	0.502	0.687	0.060
N50	0.009	0.472	0.016	0.503	0.578	0.039
N51	0.016	0.442	0.034	0.509	0.652	0.095
N52	0.021	0.450	0.026	0.502	0.660	0.061
N53	0.015	0.468	0.016	0.501	0.645	0.073
N54	0.043	0.427	0.034	0.496	0.743	0.102
N55	0.017	0.417	0.050	0.517	0.772	0.108
N58	0.011	0.454	0.030	0.505	0.548	0.075

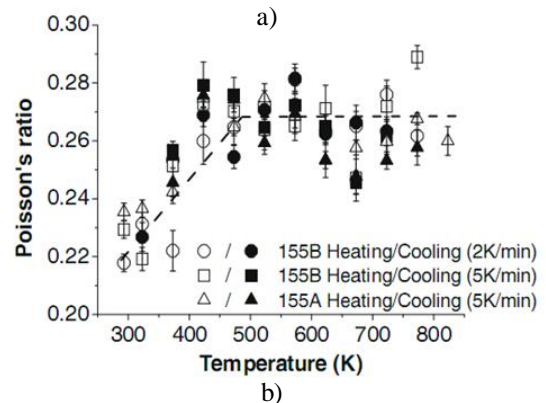
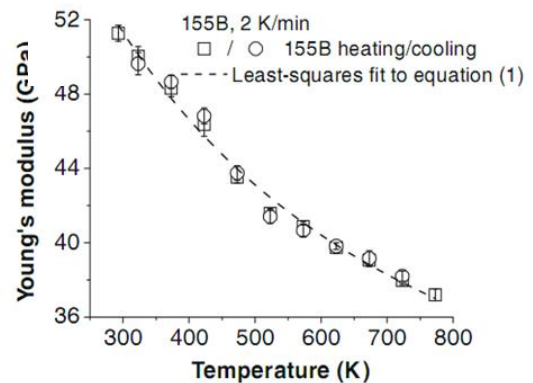


Рис. 5. Температурна залежність модуля Юнга (а) та коефіцієнта Пуассона (б) зразків LAST [41].

Дослідження механічних і термоелектричних властивостей та впливу на них пористості, добавок нанопорошків SiC, ZnO та технологічних факторів гарячого пресування здійснено у роботі [7]. Синтез

сполук складу $Ag_{0.86}Pb_{19}SbTe_{20}$ проводили при температурі ≈ 1350 K протягом ≈ 10 год, охолодження – протягом 24 год. Пресування проводили подаючи та знімаючи навантаження у кілька етапів; максимальний тиск пресування – 60 МПа (витримка – ≈ 1 год), максимальна температура – 823 K.

Значення модуля Юнга при кімнатній температурі ($58,4 \pm 0,6$) ГПа, а коефіцієнт термічного розширення – $20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ для злитка та $24 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ для пресованого зразка $Ag_{0.86}Pb_{19}SbTe_{20}$ (для злитку PbTe дана величина становить $20,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Встановлено, що температурні залежності модуля Юнга, модуля усеосто-

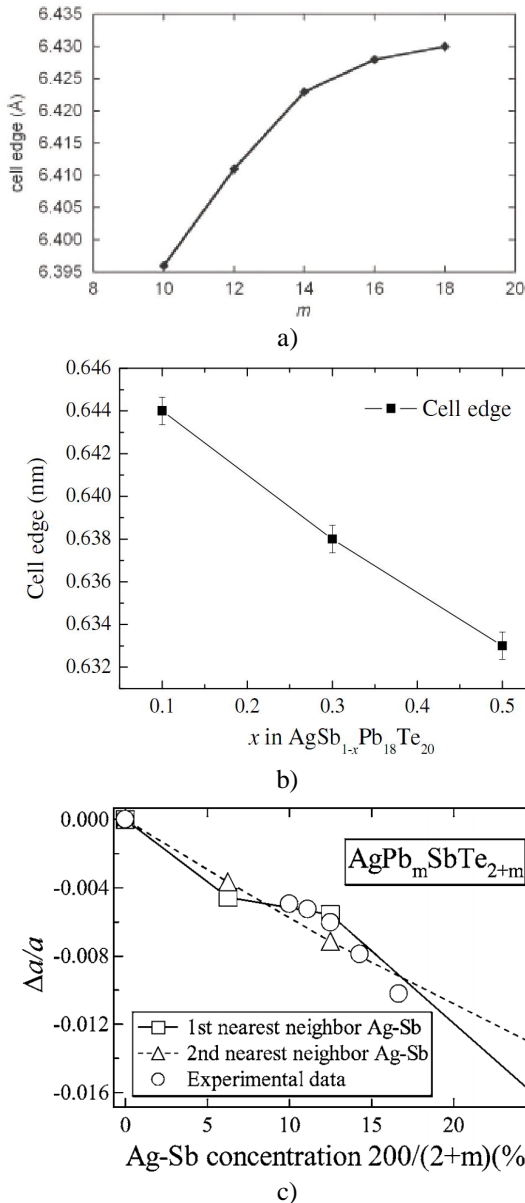


Рис. 6. а – залежність параметра ґратки $AgPb_mSbTe_{2+m}$ від числа m [22]; б – зміна параметра ґратки $AgSb_{1-x}Pb_{18}Te_{20}$, як функції від x [27]; с – залежність параметра ґратки $AgPb_mSbTe_{2+m}$ від співвідношення (AgSb)/(PbTe) для двох можливих випадків розташування атомів аргентуму та стибію (у найближчих вузлах та наступними за найближчими) [38].

роннього стискування та коефіцієнта Пуассона практично співпадають як для злитків, так і пресованих зразків з різною пористістю. З іншого боку, термоелектрична добротність Z з ростом пористості зростає. На рис. 6.а представлено залежності параметра елементарної комірки сполук LAST від величини параметра m, а на рис.6.б – від кількості стибію. Спостережувані залежності виглядають логічними, зважаючи на те, атомні радіуси атома стибію є меншим за атомний радіус плюмбуму. Зазначимо, що атомні радіуси аргентуму та і плюмбуму є практично однакові [40].

З рис. 5.в бачимо, що суттєвою є залежність параметра елементарної комірки і від відносного місця розташування у ній атомів Ag і Sb. Якщо один з них перебуває у другій координаційній сфері відносно першого то відносна зміна сталої ґратки при зміні величини m характеризується практично лінійною залежністю. Якщо ж ці атоми є найближчими сусідами, то спостерігається відхилення від лінійності, яке підтверджується експериментально. Такі закономірності знаходять пояснення у роботі [38]. На основі

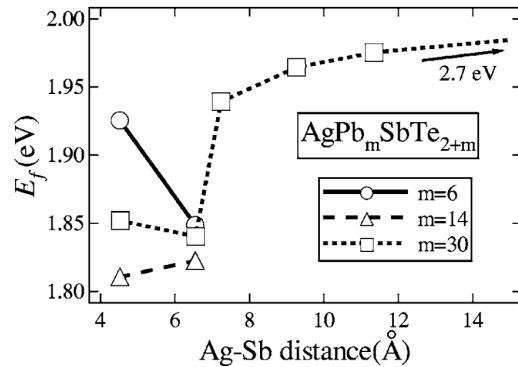


Рис. 7. Енергія утворення E_f $AgPb_mSbTe_{2+m}$ (m=6, 14, і 30) в залежності від відстані між Ag і Sb атомів визначена з врахуванням іонної релаксації [38].

розрахунків енергій утворення LAST сполук з атомами у різних координаційних сферах, встановлено, що при малих та великих m ($m = 6$ і $m = 30$) найменшою є енергія при розміщенні пари Ag-Sb у наступній за найближчою координаційній сфері (рис.7). Для проміжних значень, зокрема $m = 14$, енергії розміщення зазначених атомів у першій та другій координаційній сфері один відносно одного є приблизно однаковими.

Структура енергетичних зон досліджуваних систем вивчалась у роботах [33-38] і представлена на рис.8, рис. 9. Встановлено, що ізольовані атоми Аргентуму створюють у валентній зоні резонансні акцепторні стани, а атоми стибію – донорні у зоні провідності (рис.8). В той же час, наявність у кристалічній ґратці одночасно Ag і Sb призводить до змін енергетичної структури, які, окрім хімічного складу, проявляють сильну чутливість і до взаємного розміщення атомів [33].

З рис. 9 видно, що збільшення вмісту $AgSbTe_2$ у сполуці призводить до значних змін у структурі країв головних зон, що й визначає суттєві відмінності у термоелектричних властивостях матеріалів з різним значенням параметра m.

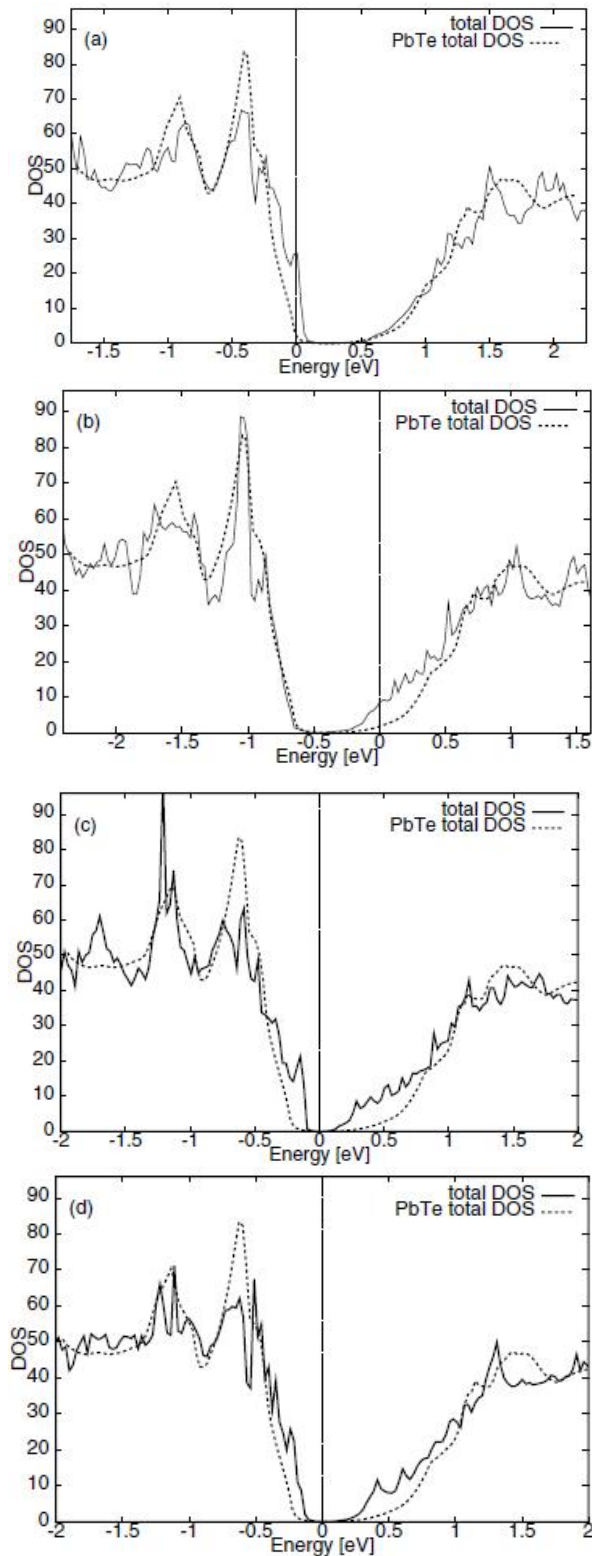


Рис. 8. Густина станів сполуки у випадку наявності у ґратці 1-го атома Ag (a), 1-го атома Sb (b), пари атомів Ag-Sb на відстані 11,19 Å (c) та 4,57 Å (d). Для порівняння штриховою лінією представлено густину станів бездомішкового PbTe [33].

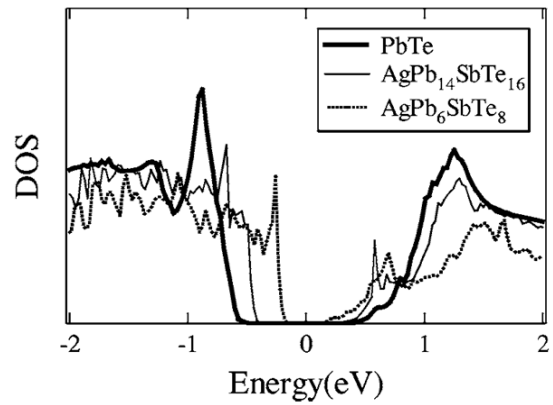


Рис. 9. Густина станів сполуки PbTe, AgPb₁₄SbTe₁₆ та AgPb₆SbTe₈ [36].

II. Термоелектричні властивості LAST

Вже перші дослідження [22,24] систем Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2} дали підстави вважати, що найбільш оптимальними значеннями величини m є 18 (Рис.10). В діапазоні температур (300-800) К питома електропровідність зменшується від ≈ 1800 (Ом см)⁻¹ до ≈ 200 (Ом см)⁻¹. Коефіцієнт Зеебека при цьому зростає від ≈ 120 мкВ/К до ≈ 380 мкВ/К, що є досить хорошим показником. Коефіцієнт теплопровідності у вказаному температурному діапазоні зменшується від $\approx 2,1$ Вт/(м К) до $\approx 1,0$ Вт/(м К). Такі значення основних термоелектричних параметрів забезпечують отримання безрозмірної термоелектричної добротності $ZT > 2$.

Збільшення вмісту свинцю у сполуці LAST понад $m=18$, зменшує його термоелектричну потужність внаслідок зменшення як питомої електропровідності, так і коефіцієнта Зеебека [23].

Дослідження матеріалів системи складу Pb_xAg₂₀Sb_{30-x}Te₅₀ ($x = 3, 4, 5, 6$) також продемонстрували значно нижчу ефективність ($ZT < 1,0$ [2]) у порівнянні з LAST-18.

Варіюванням відношення Ag/Sb можна ефективно змінювати як провідність, так і коефіцієнт Зеебека матеріалу [28]. Як видно з рис. 11, такого роду залежність для AgPb₁₈Sb_{1+x}Te₂₀ характеризується екстремальними точками в діапазоні вмісту сурми від $x = 0$ до $x = 1$. Питомий опір при максимальному вмісті Sb зменшується практично на порядок, а коефіцієнт Зеебека – втричі. Коефіцієнт теплопровідності при цьому зростає, ймовірно, за рахунок електронної складової, оскільки концентрація носіїв при цьому зростає всемоєро. Подальше збільшення вмісту стибію призводить до часткового зменшення величини n та її стабілізації (табл. 3), що ймовірно зумовлено досягненням меж розчинності Sb в PbTe.

Варто зазначити, що у роботі [30] при аналогічному до [27] вмісті Sb отримано значно нижчі концентрації носіїв. Також встановлено, що якщо різниця між коефіцієнтами z та y у формулі Ag_{1-y}Pb₁₈Sb_{1+z}Te₂₀ є меншою $((1+z)-(1-y)) < 0,5$ то концентрація носіїв є

практично незмінною і становить $\approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. У області значень вказаної різниці 0,5-1,0 концентрація носіїв зростає лінійно

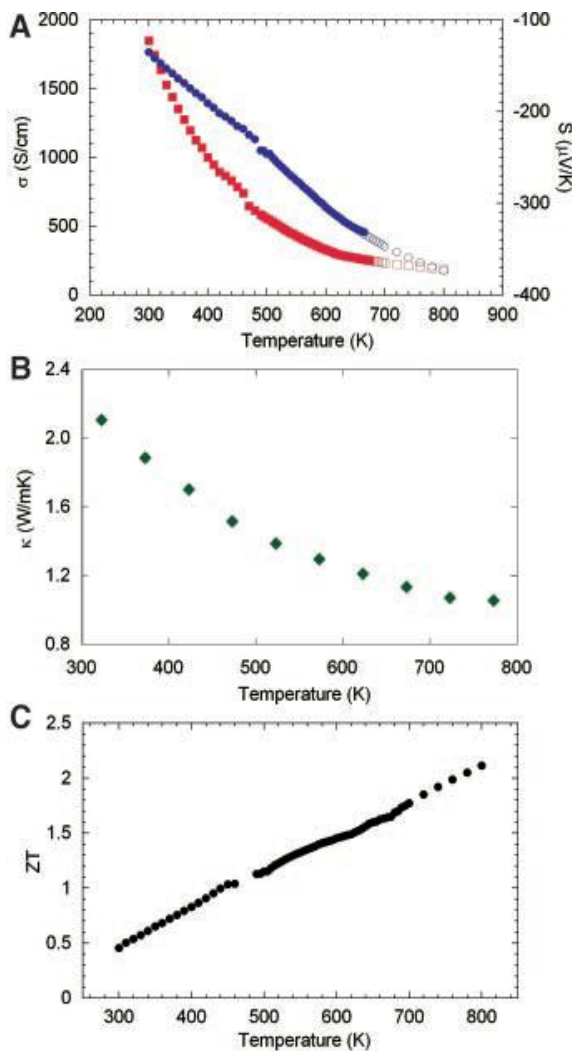


Рис. 10. Температурні залежності питомої електропровідності (А), коефіцієнта Зеебека (А), коефіцієнта теплопровідності (В) та безрозмірної термоелектричної добротності (С) $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ [22].

до $\approx 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таблиця 3

Концентрація носіїв та їх рухливість для зразків $\text{AgPb}_{18}\text{Sb}_{1+x}\text{Te}_{20}$ при різних значеннях x [28]

Samples	Carrier concentration (10^{19} cm^{-3})	Carrier mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
$x = 0$	0.36	401
$x = 0.2$	2.75	637
$x = 0.5$	1.61	564
$x = 1$	1.06	507

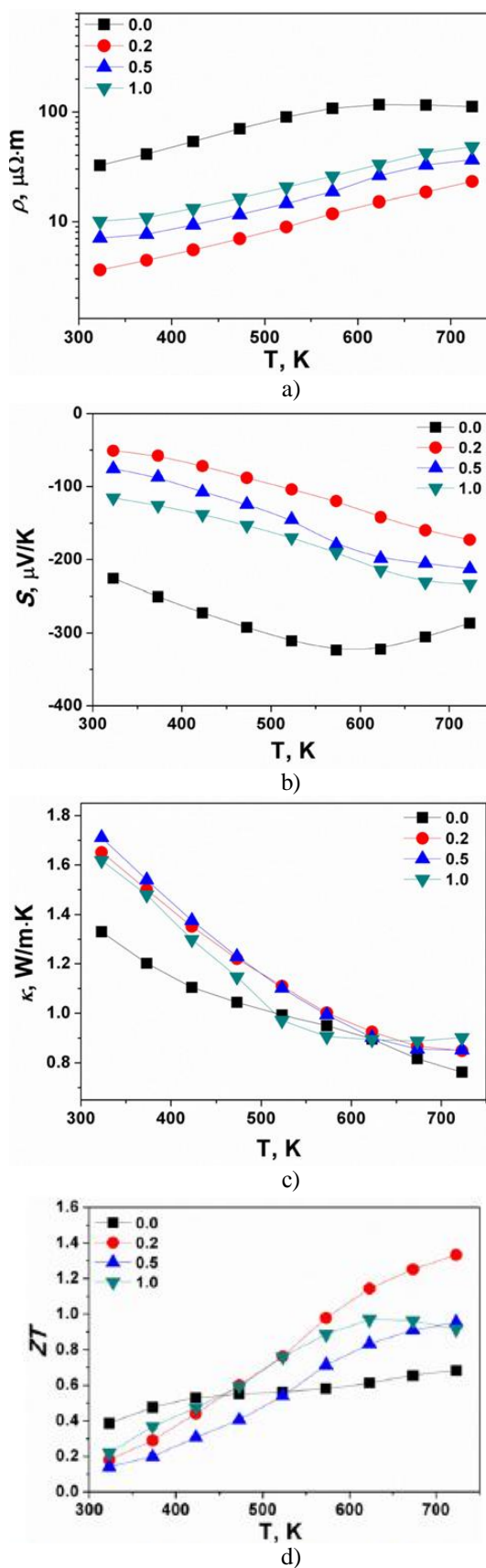


Рис. 11. Температурні залежності питомого опору (а), коефіцієнтів Зеебека (б), теплопровідності (с) та безрозмірної термоелектричної добротності (д) сполук $\text{AgPb}_{18}\text{Sb}_{1+x}\text{Te}_{20}$ при різних значеннях x [28].

Такі відмінності у властивостях зумовлені значним впливом на них технологічних факторів отримання дослідних зразків [28-32]. Зокрема у роботі [31] досліджено вплив відпалу кристалів LAST на їх структурні і термоелектричні властивості. В результаті встановлено, що при однаковій кількості введених атомів Ag та Sb і температурі відпалу до 500°C у матричній фазі більше розчиняються атоми срібла (рис. 12, а), тоді як надлишкові атоми стибію утворюють численні преципітати (рис. 13). Також показано, що при збільшенні вмісту Sb об'ємна кількість преципітатів зменшується (рис. 12, б). При відпалі кристалів за $T > 500^\circ\text{C}$, співвідношення між концентраціями Ag/Sb стає практично рівним одиниці.

Вплив збільшення температури відпалу на термоелектричні властивості є дуже вагомим. Так підвищення температури відпалу від 360 С до 580 С зменшує величину питомої електропровідності у всьому діапазоні температур вимірювання (Рис.14). Особливо суттєвим це зменшення є в області кімнатних температур. Коефіцієнт теплопровідності теж монотонно зменшується з ростом температури відпалу, а коефіцієнт Зеебека зразків відпалених при 505°C є найвищим. Цей максимум величини S і визначає оптимальність температури 505°C для отримання матеріалу з максимальним ZT .

У випадку отримання зразків шляхом пресування існує ряд додаткових технологічних факторів, що впливають на властивості сполук LAST. Зокрема, у роботі [48] досліджено зміну термоелектричних параметрів гарячопресованих зразків в залежності від тиску пресування для сполук складу $\text{AgPb}_{10}\text{SbTe}_{12}$. Результати представлено у табл.4-5 та на рис. 15. Встановлено, що зі збільшенням тиску пресування густина ρ монотонно зростає, тоді як стала ґратки практично не змінюється. При цьому, теплопровідність, розрахована як $k = D \rho C_p$, де D – термічна дифузія, до тиску 4 ГПа практично не змінюється, а при вищих тисках – суттєво зростає. Також вище вказаного тиску суттєво зростає концентрація носіїв, що призводить до збільшення електропровідності, та одночасного зменшення коефіцієнта Зеебека.

Автори [48] такі закономірності у зміні властивостей кристалів пов'язують зі змінами в об'ємі кристаліту. Проте, на нашу думку, значними можуть бути і зміни у міжкристалічних контактах, які з підвищенням тиску можуть покращуватись. Підтвердженням таких припущень може бути той факт, що стала ґратки, яка характеризує внутрішній об'єм кристаліту, при збільшенні тиску пресування не змінюється, тоді як густина, яка характеризує зразок в цілому, зростає.

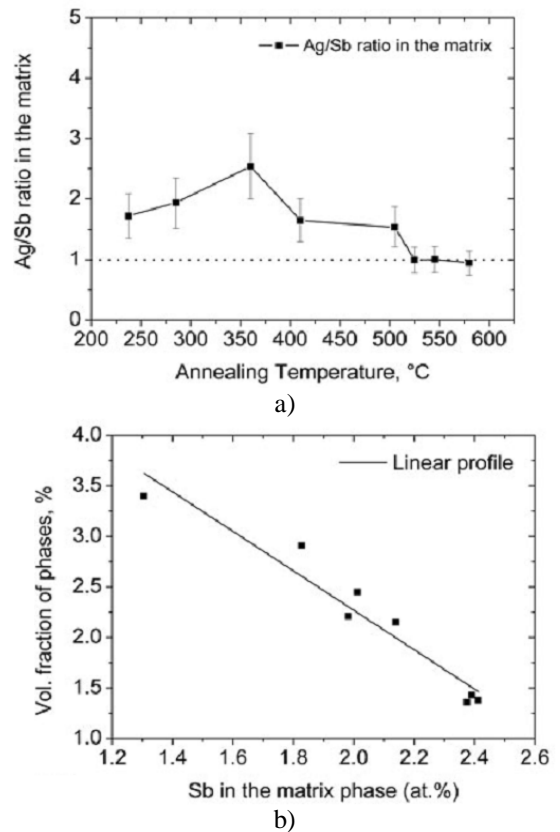


Рис. 12. Зміна співвідношення між Ag і Sb в матричній фазі (а) і об'ємна частка вторинних фаз в основній фазі в залежності від вмісту Sb в матриці [31].

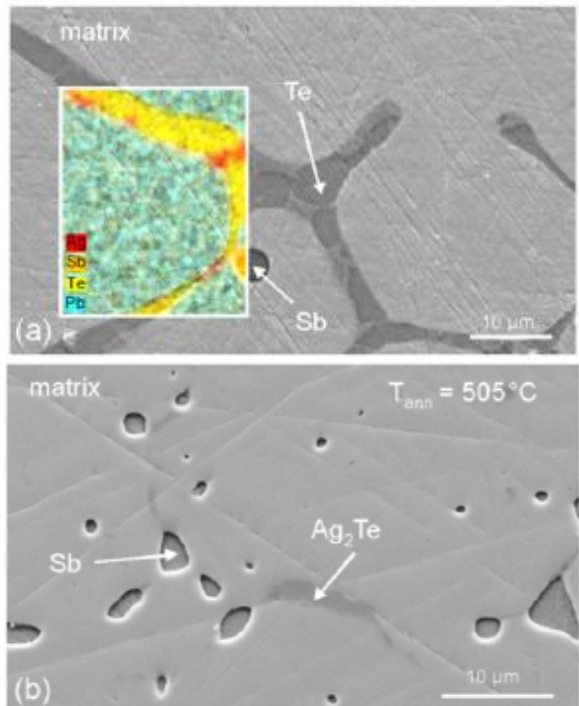
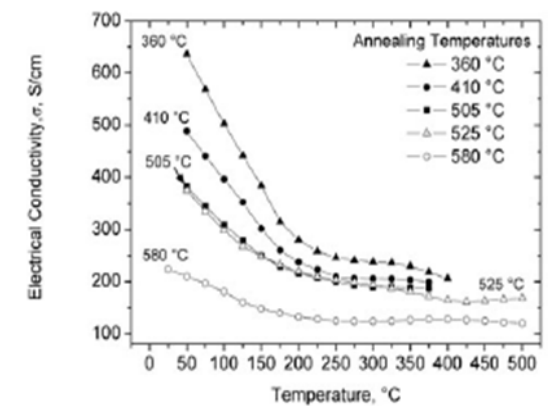
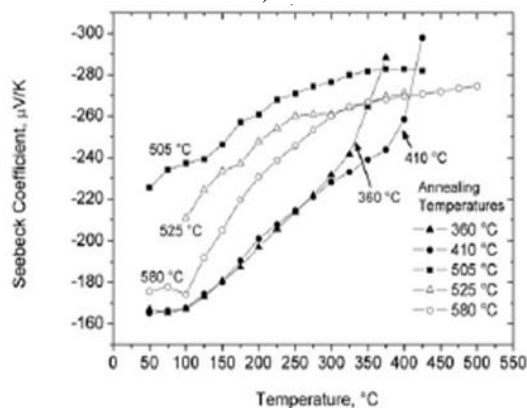


Рис. 13. SEM зображення, що демонструють матричні і вторинні фази об'ємних матеріалів. [29].

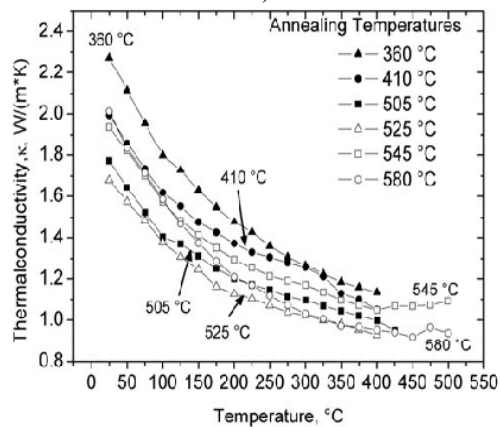
a)



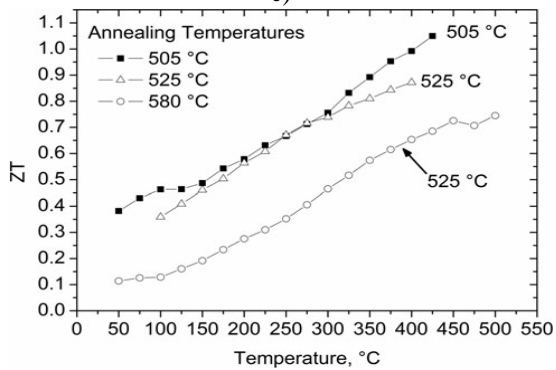
a)



b)



c)



d)

Таблиця 4

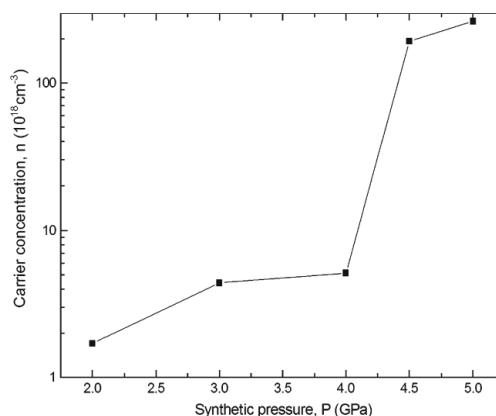
Параметр ґратки і густина для $Ag_{0,8}Pb_{10}SbTe_{12}$ отриманих пресуванням під високим тиском [48].

Synthetic pressure (GPa)	Lattice constant (nm)	Density (g/cm ³)
2	0.6454	8.01
3	0.6452	8.12
4	0.6452	8.28
4.5	0.6456	8.33
5	0.6453	8.34

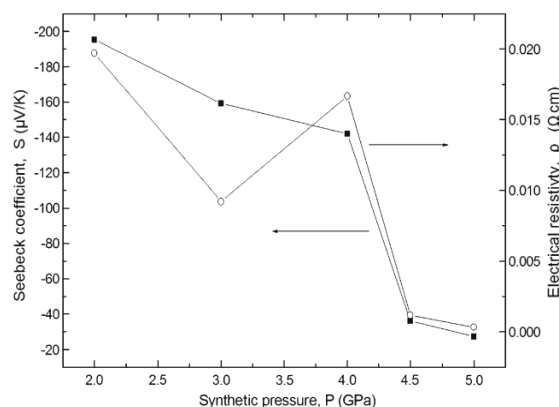
Таблиця 5

Коефіцієнт теплопровідності і показник добротності $Ag_{0,8}Pb_{10}SbTe_{12}$ отриманих пресуванням під високим тиском [47].

Properties	2.0 GPa	3.0 GPa	4.0 GPa	4.5 GPa	5.0 GPa
κ_{total} (W/mk)	1.67	1.74	1.66	2.28	3.94
κ_{ph} (W/mk)	1.63	1.66	1.62	1.65	1.64
$Z(10^{-4}K^{-1})$	1.16	1.59	0.73	0.49	0.59



a)



b)

Рис. 15. Залежність концентрації носіїв (а) та коефіцієнта Зеебека (б) від тиску пресування зразка $Ag_{0,8}Pb_{10}SbTe_{12}$ [48].

Рис. 14. Температурні залежності питомої електропровідності (а), коефіцієнтів Зеебека (б), теплопровідності (с) та безрозмірної термоелектричної добротності (д) сполук $AgPb_{18}SbTe_{20}$ різних температур відпалу [31].

III. Альтернативні чотирикомпонентні системи

Окрім систем Ag-Pb-Sb-Te активно досліджувались також системи Na-Pb-Sb-Te [43] р-типу провідності і евтектики PbTe-NiSb [44], у яких атоми нітрогену та нікелю є акцепторами, а також Ag-Pb-Bi-Te, у яких вісмут – донор [45,46].

Зокрема у [44], в результаті структурних досліджень, встановлено, що як для евтектик PbTe-NiSb, так і для PbTe-Sb проявляються регулярні пластинчато-волокнисті структури, які для PbTe-NiSb є (рис.16). Аналогічні наноутворення автори [43] виявили і у системі Na-Pb-Sb-Te (рис. 17). Саме їх наявність зумовлює низьку теплопровідність матеріалів (рис. 18). На цьому рисунку також приведена теплопровідність PbTe_{0,9}Se_{0,1} і Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te. У цих твердих розчинах атоми Селену та Стануму є центрами ефективного розсіювання фононів. Оскільки атомна маса Se, Sn і Sb є близькими, то можна було б припустити, що й теплопровідність Na-Pb-Sb-Te повинна б бути близькою до PbTe_{0,9}Se_{0,1} і Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te. Проте, саме завдяки нановключенням величина κ є значно нижчою.

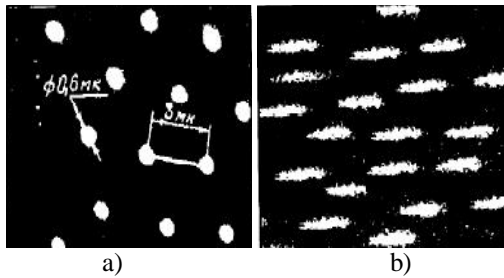


Рис. 16. Мікроструктура поперечних (а) і повздовжніх (б) блоків PbTe-NiSb [43].

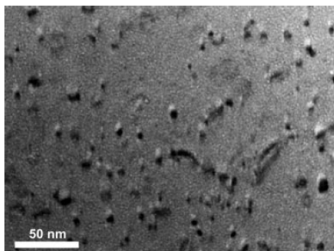


Рис. 17. Мікроструктура поверхні зразка Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂. [43].

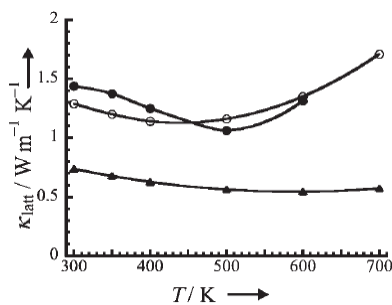


Рис. 18. Граткова теплопровідність зразка Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂ (▲) та PbTe_{0,9}Se_{0,1} (○) і Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te (●) [43].

Електропровідність системи Na-Pb-Sb-Te зі збільшенням вмісту PbTe слабо зростає, а термо-ЕРС – слабо зменшується. Зміна ж вмісту Sb при фіксованій концентрації Na, зумовлює незначне зменшення електропровідності при відчутно виразнішому рості коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 19, б,с). В результаті величина термоелектричної потужності зростає зі збільшенням вмісту Sb. Відмінність величин граткової теплопровідності для зразків з різними вмістами Na і Sb у області робочих температур не є суттєвою (рис. 5, а). Величина ZT є найвищою для складу Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂ і становить 1,7 при 650 К.

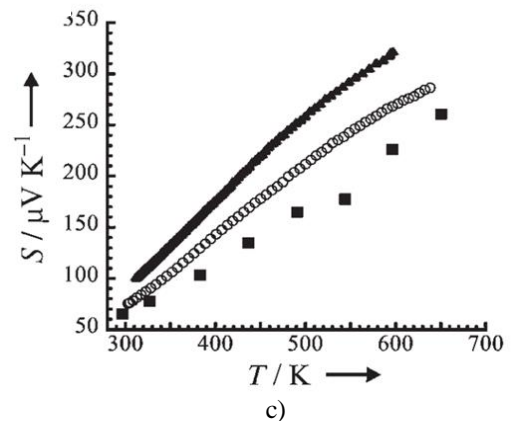
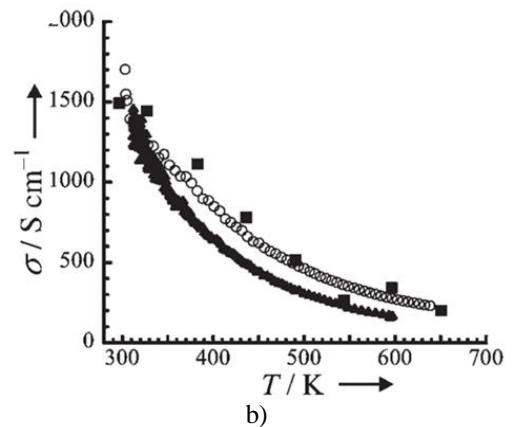
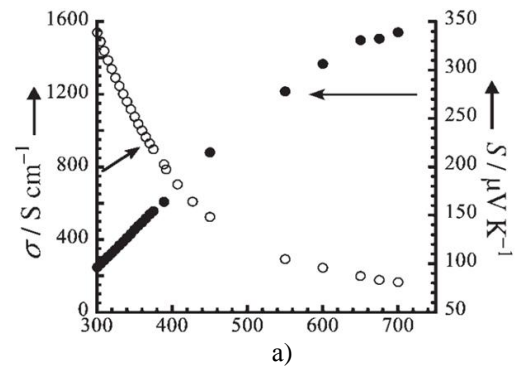


Рис. 19. а – температурна залежність електричної провідності і коефіцієнта Зеебека Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂. Температурна залежність електричної провідності (б) та коефіцієнта Зеебека (с) для Na_{0,8}Pb₂₀Sb_yTe₂₂ при y = 0,4 (■), y = 0,6 (○), y = 0,8 (▲)[43].

У [44] проведено порівняльний аналіз термоелектричних властивостей вирізаних з полікристалічного злитку зразків $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ та $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$. Встановлено, що обидва матеріали містять нанороз-

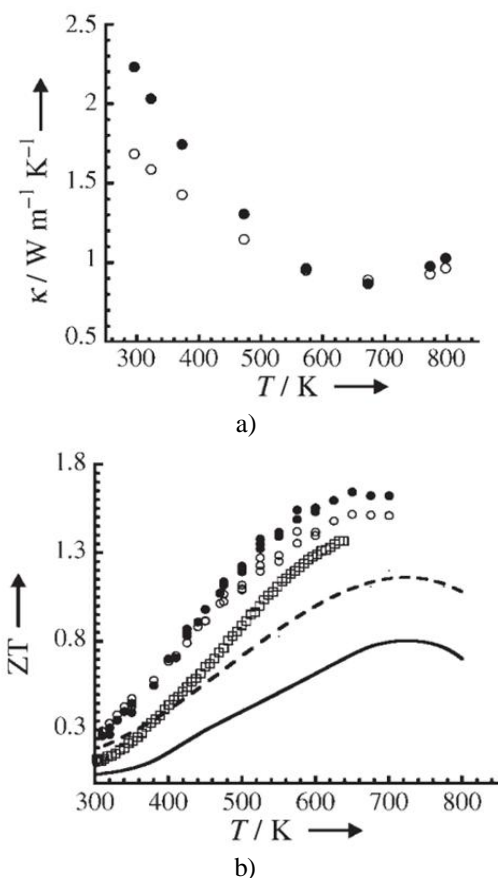


Рис. 20. а – температурна залежність коефіцієнту теплопровідності $Na_{0,95}Pb_{19}SbTe_{21}$ (\circ) і $Na_{0,8}Pb_{20}Sb_{0,6}Te_{22}$ (\bullet). б – температурна залежність термоелектричної добротності $Na_{0,95}Pb_{19}SbTe_{22}$ (\bullet), $Na_{0,95}Pb_{19}SbTe_{21}$ (\circ), $Na_{0,8}Pb_{20}Sb_{0,6}Te_{22}$ (\square) [43]. Для порівняння приведено також дані для р-PbTe (суцільна крива) та системи р-TAGS (штрихова лінія) [43].

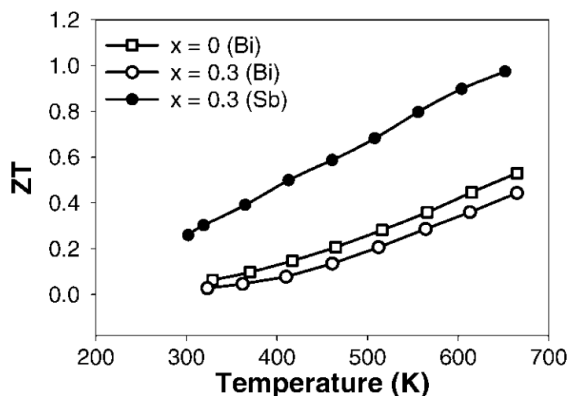


Рис. 21. Температурна залежність безрозмірної термоелектричної добротності для $Ag_xPb_{18}BiTe_{20}$ ($x = 0; 0,3$) та $Ag_xPb_{18}SbTe_{20}$ ($x = 0,3$) [45].

мірні включення, що зумовлює їх низьку теплопровідність. Проте, як було встановлено, безрозмірна термоелектрична добротність матеріалу, що містить стибій є вищою, ніж у випадку коли матеріал містить бісмут (Рис. 21). Це зумовлено тим, що, поперше, коефіцієнт Зеебека $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$ є практично вдвоє нижчим, ніж у випадку $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ (рис. 22). По-друге, теплопровідність Ві-вмісного матеріалу є вищою, ніж Sb-вмісного. На думку авторів, це зумовлено тим, що різниця атомних мас стибію і свинцю є більшою ніж різниця атомних мас бісмуту і свинцю. Тому, у другому випадку

Таблиця 6
Властивості $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$ при 300 К у порівнянні із $PbTe$ та $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$ [45].

sample	type	carrier concentration (n) (10^{19} $1/cm^3$)	mobility ($cm^2/V \cdot s$)	ref
PbTe	n	0.5	$1-1.5 \times 10^3$	22
$Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$				
$x = 0$	n	0.54	778	this work
$x = 0.14$	n	0.51	783	this work
$x = 0.33$	n	1.9	~ 800	7
$Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$				
$x = 0$	n	4.19	192	this work
$x = 0.14$	n	3.04	222	this work
$x = 0.30$	n	5.04	178	this work

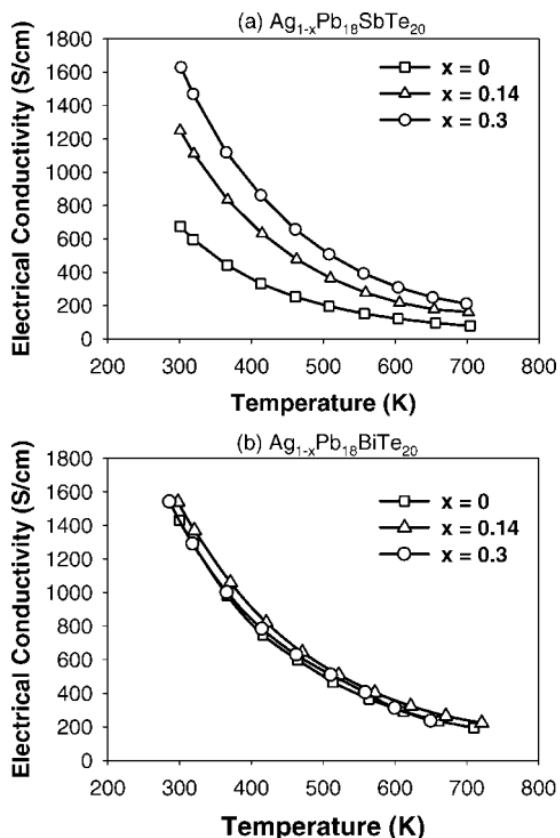


Рис. 22. Температурні залежності питомої електропровідності сполук складу $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ (а) та $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$ (б) [45].

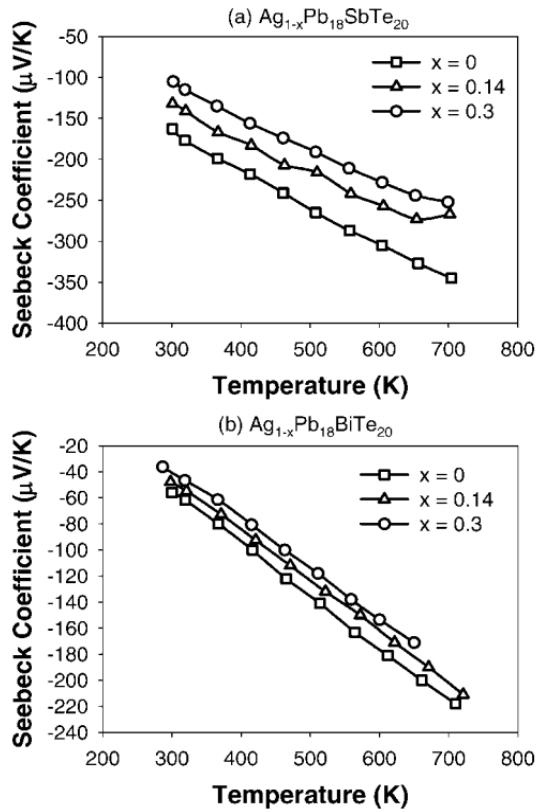


Рис. 23. Температурні залежності коефіцієнта Зеебека сполук складу $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (а) та $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{BiTe}_{20}$ (б) [45].

зменшення графової теплопровідності буде вагомішим. Електропровідність обох матеріалів є приблизно однаковою (рис. 22). При вищій концентрації носіїв у $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{BiTe}_{20}$ їх рухливість є нижчою (табл. 6).

На відміну від [45], у [46] проведено дослідження пресованих зразків. Авторами досліджено зразки, отримані холодним пресуванням ($T = T_{\text{кім}}$, $P = 867$ МПа, 15 хв, відпал – CPA), гарячим пресуванням ($T = 473$ К, $P = 434$ МПа, 15 хв – HP), а також зразки, отримані короткотерміновим спіканням ($T = 673$ К, $P = 56$ МПа, 11 хв – STS).

Для таких матеріалів коефіцієнт Зеебека є вищим, а питома електропровідність нижчою у порівнянні з полікристалічними зразками. Проте безрозмірна термоелектрична добротність для обох матеріалів є практично однаковою і її максимальне значення становить $ZT \approx 0,9$ (рис. 24).

В значній мірі встановлені у [45-46] закономірності зумовлено відмінностями енергетичної зонної структури Sb чи Bi вмісних матеріалів (Рис. 25). З порівняльного аналізу енергетичної структури можна зробити висновок, що для PbAgSbTe густина станів в околі країв головних зон є вищою ніж для PbAgBiTe , що пояснює, зокрема, більший коефіцієнт Зеебека, оскільки $S \sim \ln(v^2 \cdot g \tau / d(E))$ [3]. Тут v – швидкість носіїв, τ – час їх релаксації, g – густина станів.

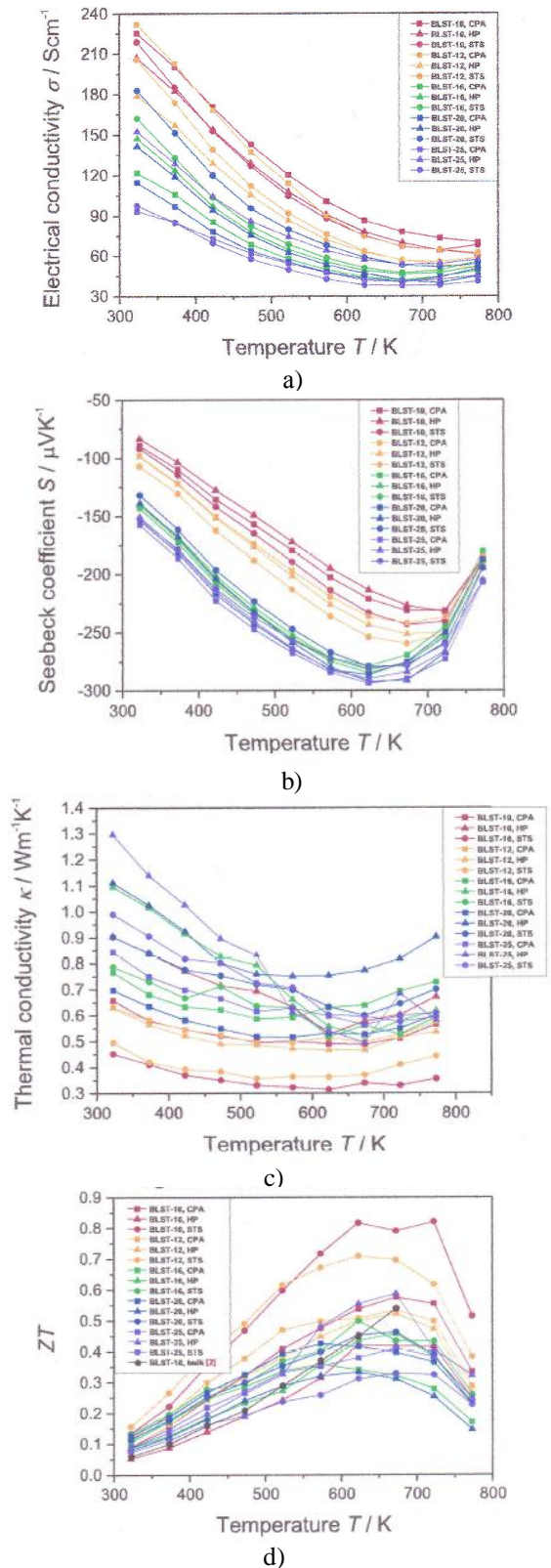


Рис. 24. Температурні залежності питомої електропровідності (а), коефіцієнта Зеебека (б), теплопровідності (в) та безрозмірної термоелектричної добротності (г) сполук $\text{AgPb}_m\text{BiTe}_{m+2}$ отриманих холодним пресуванням (CPA), гарячим пресуванням (CP) та іскроплазмовим спіканням (STS) [46].

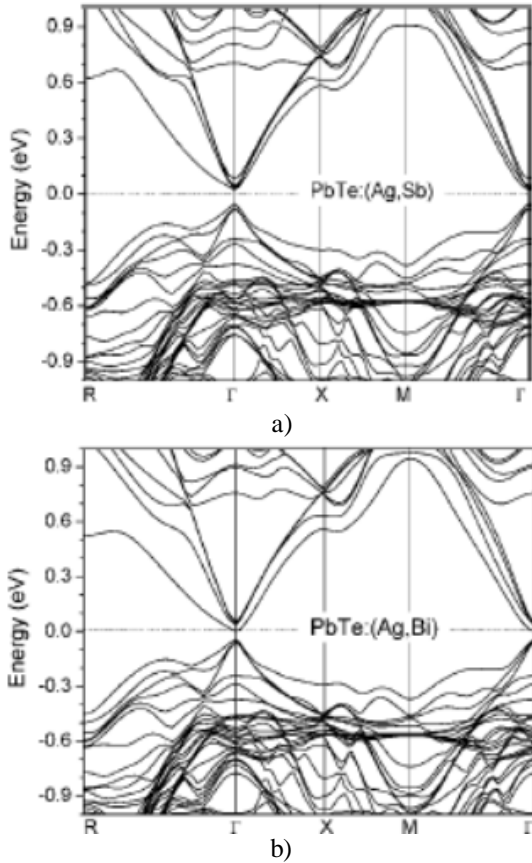


Рис. 25. Зонна структура PbTe (а), PbAgSbTe (b) та PbAgBiTe (в).

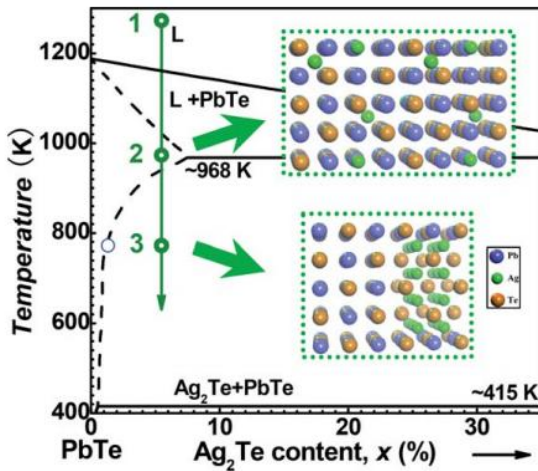
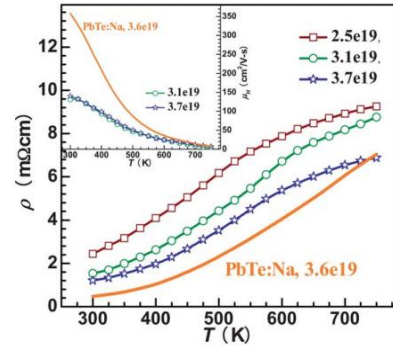
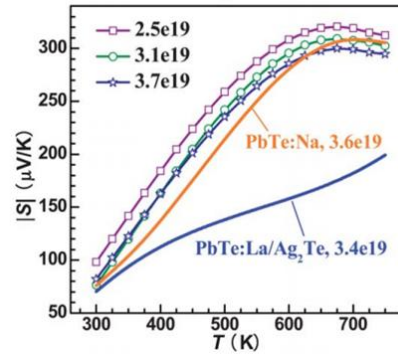


Рис. 26. Фазова діаграма системи PbTe-Ag₂Te і процедура отримання матеріалу з преципітатами на етапі низькотемпературного відпалу [47].

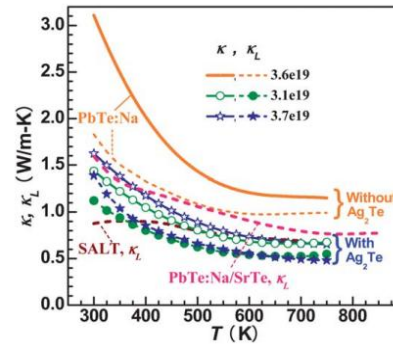
Високі значення безрозмірної термоелектричної добротності було досягнуто у системі PbTe-Ag₂Te при додатковому сильному легуванні Na для отримання матеріалу р-типу чи La для отримання матеріалу n-типу провідності [47]. При заданих умовах синтезу та охолодження матеріалу (рис. 26), Ag₂Te утворює нанорозмірні преципітати які ефективно розсіюють фонони, зменшуючи теплопровідність матеріалу. А домішка Натрію чи Лантану, при цьому, сприяє покращенню величини питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека (рис. 26).



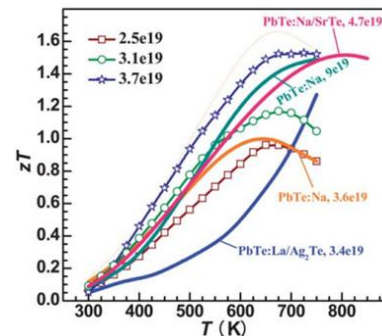
a)



b)



c)



d)

Рис. 27. а – температурні залежності питомої електропровідності PbTe:Na-Ag₂Te та PbTe:Na; б – коефіцієнта Зеебека PbTe:Na -Ag₂Te та теоретично розраховані за формулою Писаренко криві для PbTe:Na і PbTe:La-Ag₂Te. с – коефіцієнт теплопровідності та його граткова компонента PbTe:Na-Ag₂Te та, для порівняння, SALT (PbNaSbTe); д – безрозмірна термоелектрична добротність PbTe:Na-Ag₂Te, PbTe:La-Ag₂Te [47].

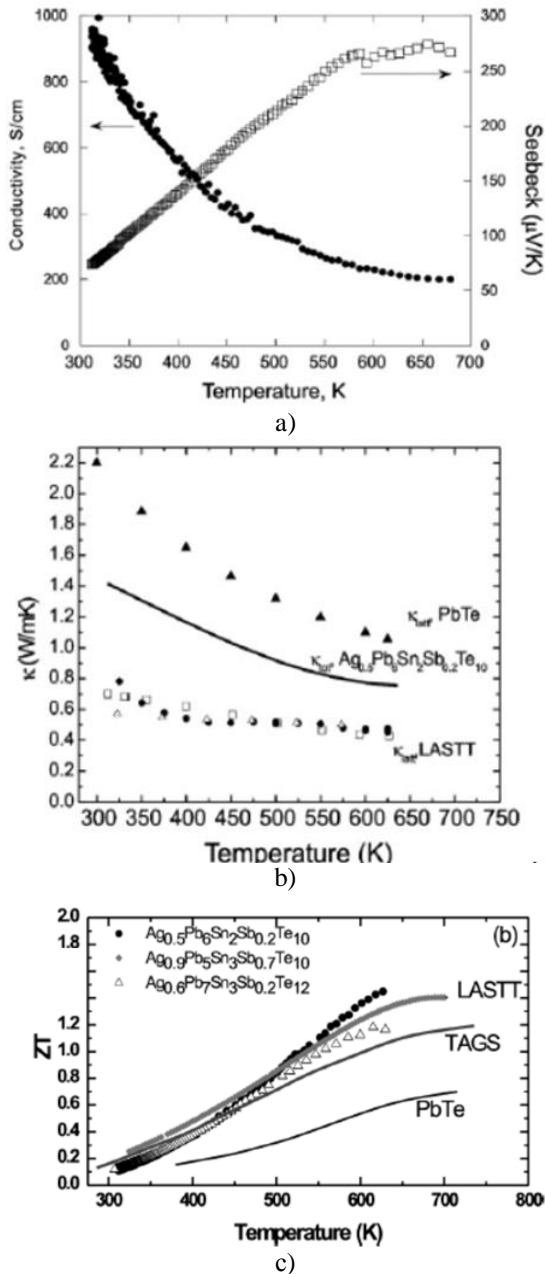


Рис. 28. Температурні залежності: а – питомої електропровідності і коефіцієнта Зеебека сполук $Ag_{0.5}Pb_6Sn_2Sb_{0.2}Te_{10}$; б – коефіцієнта теплопровідності (\square – $AgPb_{12}Sn_4Sb_{0.4}Te_{20}$, Δ – $AgPb_{14}Sn_6Sb_{0.4}Te_{24}$, \bullet – $AgPb_{10}Sn_{10}Sb_{0.67}Te_{22}$); в – безрозмірної термоелектричної добротності [46].

Для отримання високоефективного термоелектричного матеріалу р-типу провідності у роботах [49, 50] запропоновано систему $Ag(Pb_{1-y}Sn_y)_mSbTe_{2+m}$. Дослі-

дження даних сполук у широких межах зміни величини m та y ($8 \leq m \leq 36$, $0.1 \leq y \leq 0.6$) дало можливість встановити оптимальний хімічний склад для досягнення найвищих значень ZT (рис. 28). Для складів $p-Ag_{0.5}Pb_6Sn_2Sb_{0.2}Te_{10}$ та $n-Ag_{0.86}Pb_{18}SbTe_{20}$ досягнуто значень безрозмірної термоелектричної добротності ZT , відповідно, 1,5 та 1,7, в околі 700 К [49].

Висновки

1. Аналіз результатів досліджень чотирикомпонентних сполук LAST, а також альтернативних їм систем, свідчить про перспективність практичного використання даних матеріалів у якості віток як n -, так і p -типу провідності для створення високоефективних термоелектричних генераторів з параметром безрозмірної термоелектричної добротності $ZT \approx 1,5-2,0$.
2. Високі характеристики даних матеріалів зумовлені можливістю відносно незалежного зменшення коефіцієнта теплопровідності без значних змін у електронній підсистемі, що зумовлено наявністю великої кількості преципітатів, які активно розсіюють фонони.
3. Додатковими ефективними методами оптимізації властивостей сполук LAST є варіація технологічних факторів отримання пресованих зразків та отримання нанокомпозитів, шляхом додавання нанопорошків SiC, ZnO та ін.

This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO.NUKR.SFPP 984536) and carried out in particular by scientific projects of Ministry of Education and Science of Ukraine (state registration number 0115U002303).

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Галушак М.О. – доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри загальної та прикладної фізики, професор;
Лоп'янок М.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Семко Т.С. – аспірант;
Соколов О.Л. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

- [1] Li-Dong Zhao, Vinayak P. Dravid, and Mercouri G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* 7, 251 (2014).
- [2] Joseph R. Sootsman, Duck Young Chung, and Mercouri G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 8616 (2009).
- [3] А.В Дмитриев, И.П. Звягин, *УФН* 180 (8), 821 (2010).
- [4] Hongchao Wang, Je-Hyeong Bahk, Chanyoung Kang, Junphil Hwang, Kangmin Kim, Jungwon Kim, Peter Burke, John E. Bowers, Arthur C. Gossard, Ali Shakouri, and Woochul Kim, *PNAS*, July 29, 111(30), 10949 (2014).
- [5] Terry M. Tritt, Harald Böttner, Lidong Chen, *MRS Bulletin* 33, 366 (2008).
- [6] Jin-cheng Zheng, *Front. Phys. China* 3(3), 269 (2008).

- [7] Jennifer Elisabeth Ni, Powder processing and mechanical properties of $\text{Ag}_{0.86}\text{Pb}_{19}\text{SbTe}_{20}$ (LAST) and $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te} - \text{PbS}$ 8% (PbTe-PbS) thermoelectric materials (A dissertation doctorate of philosophy Materials Science Engineering. Michigan State University, 300 (2012).
- [8] А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян, International scientific journal for alternative energy and ecology 5(25), 7 (2005).
- [9] A.V. Shevelkov, Russian Chemical Reviews 77(1), 1 (2008).
- [10] Yanzhong Pei, Aaron LaLonde, Shiho Iwanaga and G. Jeffrey Snyder, Energy Environ. Sci. 4, 2085 (2011).
- [11] L.D. Borisova, Phys. stat. sol. (a) 53, K19 (1979).
- [12] Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans, Physical Review B. 80, 125208 (2009).
- [13] D.M. Freik, C.A. Kryskov, I.V. Horichok, T.S. Lyuba, O.S. Krynitsky, O.M. Rachkovsky, Journal of Thermoelectricity 2, 42 (2013).
- [14] D.M. Freik, S.I. Mudryi, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, O.S. Krunutcky, T.S. Lyuba, Ukr. J. Phys. 59(7), 706 (2014).
- [15] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou. Chin.Phys.Lett. 22(8), 2103 (2005).
- [16] K-F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G.Kanatzidis. Science 303(5659), 818 (2004).
- [17] H. Hazama, U. Mizutani, Phys. Rev. B. 73, 115108 (2006).
- [18] E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. 127, 9177 (2005).
- [19] J. Sootsman, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M.G. Kanatzidis, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 886, 0886-F08-05 (2006).
- [20] D. Bilc, S.D. Mahanti, E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, M.G. Kanatzidis, Phys. Rev. Lett. 93, 146403 (2004).
- [21] E.M. Levin, B.A. Cook, K. Ahn, M.G. Kanatzidis, and K. Schmidt-Rohr1, Physical Review B 80, 115211, 2009.
- [22] Kuei Fang Hsu, Sim Loo, Fu Guo, Wei Chen, Jeffrey S. Dyck, CtiradUher, Tim Hogan, E.K. Polychroniadis, Science 303(6), 818 (February 2004).
- [23] Harold Schock, et al., Thermoelectric Conversion of Waste Heat to Electricity in an IC Engine Powered Vehicle (Michigan State University Iowa State University Northwestern University NASA Jet Propulsion Laboratory Cummins Engine Company, P.178, April 30, 2011).
- [24] J. Sootsman, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M.G. Kanatzidis. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 886, 0886-F08-05 (2006).
- [25] Hsin-jay Wu, Sinn-wen Chen, Teruyuki Ikeda, G. Jeffrey Snyder, Acta Materialia 60, 6144 (2012).
- [26] E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. 127, 9177 (2005).
- [27] F. Yan, T.J. Zhu, S.H. Yang and X.B. Zhao, Physica Scripta 129, 116 (2007).
- [28] J.K. Lee, M.W. Oh, S.D. Park, B.S. Kim, B.K. Min, M.H. Kim, and H.W. Lee, Electronic Materials Letters, 8(6), 659 (2012).
- [29] S. Perlt, Th. Hoche, J. Dadda, E. Muller, P. Bauer Pereira, R. Hermann, M. Sarahan, E. Pippel, R. Brydson, Journal of Solid State Chemistry.
- [30] Jayaram Dadda, Eckhard Muller, Benedikt Klobes, Paula Bauer Pereira, and Raphael Hermann, Journal of Electronic Materials 41(8), (2012).
- [31] Jayaram Dadda, Eckhard Müller Susanne Perlt, Thomas Höche, Paula Bauer Pereira, Raphaël P. Hermann, 26(15), 1800 (Aug 14, 2011).
- [32] Lijun Wu, Jin-Cheng Zheng, Juan Zhou, Qiang Li, Jihui Yang, and Yimei Zhu, Journal of Applied Physics 105, 094317 (2009).
- [33] Bilc. Resonant States in the Electronic Structure of the High Performance TE $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$.
- [34] Hoang. Electronic Structure of $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ Compounds – Implications on Thermoelectric.
- [35] Hoang... Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe.
- [36] Jayaram Dadda, Eckhard Müller, Susanne Perlt, Thomas Höche, Raphael Hermann, and Achim Neubrand, Phys.Status Solidi A 211(6), 1276.
- [37] Barabash. Thermoelectric AgPbSbTe Alloys.
- [38] Hirofumi Hazama and Uichiro Mizutani, Ryoji Asahi, Physical Review B 73, 115108 (2006).
- [39] Б.И. Болтакс, Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках (Наука, Ленинград, 1972).
- [40] Paula Bauer Pereira, Structure and Lattice Dynamics of Thermoelectric Complex Chalcogenides (Dissertation presentee par Paula Bauer Pereira en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences Année academique. P.133, 2011-2012).
- [41] Rev. Ren, Hardness as a function of composition for n-type LAST thermoelectric material.pdf.

- [42] Rev. Ren, Anomalous temperature-dependent Young's modulus of a cast.pdf.
- [43] Poudeu, High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$.
- [44] K.Sh. Kagramanov, S.Sh. Kagramanov, E.D. Moroudor, M.G. Pishkin, CILD XII(3), 38 (2006).
- [45] Mi-Kyung Han, Khang Hoang, Huijun Kong, Robert Pcionek, Ctirad Uher, Konstantinos M. Paraskevopoulos, S. D. Mahanti, and Mercouri G. Kanatzidis, Chemistry. Materials 20, 3512 (2008).
- [46] Oliver Falkenbachr', Andreas Schmitzz, David Hartung³, Torben Dankworf, Guenter Koch, Lorenz Kienlea, Peter J. Klar, Eckhard Muellerr'² and Sabine Schlechtr, The 2014 International Conference on Thermoelectrics, July 6-10, , Nashville, Tennessee, USA (2014).
- [47] Yanzhong Pei, Nicholas A. Heinz, Aaron LaLonde and G. Jeffrey Snyder, Energy & Environmental Science 4, 3640 (2011).
- [48] Taichao Su, Hongyu Zhu, Xiaolei Li, Shangsheng Li, Le Deng, Shizhao Zheng, Hongan Ma and Xiaopeng Jia, Bull. Mater. Sci. 34(6), 1209 (2011).
- [49] John Androulakis, Kuei Fang Hsu, Robert Pcionek, Huijun Kong, Ctirad Uher, Jonathan J. D'Angelo, Adam Downey, Tim Hogan, and Mercouri G. Kanatzidis, Adv. Mater. 18, 1170 (2006).
- [50] Dr. Terry Hendricks Dr. Tim Hogan Dr. Eldon Case, Advanced Soldier Thermoelectric Power System for Power Generation from Battlefield Heat Sources (Technical Report SERDP Project EW-1652, 2010).

I.V. Horichok¹, L.I. Nykyruy¹, M.O. Galushchak², M.A. Lopyanko¹,
T.O. Semko¹, O.L. Sokolov¹

Structure and Properties of Materials on the Basis of Ag-Pb-Sb-Te with High Thermoelectric Figure of Merit (Review)

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

²*Ivano-Frankovsk State University of the Oil and Gas, Karpatska Str., 15, 76000, Ukraine*

The review of works devoted to the study of thermoelectric, thermodynamic and mechanical properties of highly efficient thermoelectric materials in the system Ag-Pb (Sn) -Sb-Te. It is shown that based on them can be obtained as n-, and district branches of thermoelectric converters with parameter dimensionless thermoelectric figure of merit $ZT \approx 1,5-2,0$.

Keywords: LAST, Lead telluride, thermoelectric properties.

О.В. Галочкін¹, С.Г. Дремлюженко², З.І. Захарук², В.М. Склярчук²,
В.З. Цалий¹, А.А. Ащеулов¹

Одержання однорідних кристалів ртутно-індієвого телуриду

¹Буковинський державний фінансово-економічний університет, вул. М. Штерна 1, м. Чернівці,
Україна e-mail: bdfa_kkd@mail.ru

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. М. Коцюбинського 2, м. Чернівці,
Україна e-mail: microel-dpt@chnu.edu.ua

Модифікованим методом зонної плавки одержані великоблочні монокристали ртутно-індієвого телуриду. Проведений диференціально-термічний, рентгеноструктурний аналізи.

Ключові слова: ртутно-індієвий телурид, твердий розчин, диференційно-термічний аналіз, зонна плавка.

Стаття поступила до редакції 13.10.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Кристали напівпровідників групи $A_2^{III} B_3^{VI}$ такі, як наприклад, In_2Te_3 та тверді розчини на їх основі володіють надвисокою радіаційною стійкістю електрофізичних та фотоелектричних параметрів [1]. Особливість електричних властивостей напівпровідникових кристалів $A_n^{III} B_m^{VI}$ з ґратками типу сфалериту та з гексагональною структурою полягає в тому, що введення домішок в напівпровідники $A_2^{III} B_3^{VI}$ не приводить до появи домішкової провідності у всіх випадках легування. Природа явища високої радіаційної стійкості цих матеріалів також визначається наявністю в ґратках стехіометричних пустот (СП) [1, 2].

Найбільш вигідною в таких структурах є локалізація домішок в СП в неіонізованому, атомарному стані, так що атоми домішок (так само, як зайві, надстехіометричні атоми) не вступають в хімічний зв'язок з атомами ґратки, що було теоретично і експериментально показано на основі термодинамічних даних про розчинність домішок, досліджень ядерного гамма-резонансу і вивчення провідності, концентрації носіїв заряду, термо-е.р.с. і т.п. [2]. Тому, незалежно від концентрації і хімічної індивідуальності домішок, провідність в кристалах $A_2^{III} B_3^{VI}$ залишається власною. Залишається вона власною і при опроміненні цих кристалів з сумарною радіаційною дозою швидких нейтронів, протонів, електронів з флюенсом до 10^{19} см^{-2} [1].

Цікавим у цьому напрямі є отримання та

дослідження твердих розчинів цих сполук, виготовлення на їх основі приладів. Завдяки гігантській радіаційній стійкості особливу увагу привертає склад, що відповідає $Hg_3In_2Te_6$ (МІТ – mercury-indium-tellurium) [3].

З підвищенням температури до 350 К, рухливість носіїв струму в МІТ зростає, що не характерно для класичних напівпровідників групи A^{IV} та $A^{III}B^V$. Крім того, на відміну від германію, в якого ширина забороненої зони близька до ширини забороненої зони МІТ, останній має прямі оптичні переходи з максимумом fotocутливості на $\lambda = 1,5 \text{ мкм}$. Це дозволяє застосовувати прилади на основі МІТ в швидкодіючих фотоелектронних системах, наприклад, у волоконних оптичних пристроях передачі і детектування інформаційних сигналів [4].

Для отримання кристалів з кращими електрофізичними характеристиками синтез МІТ проводили з бінарних компонент. Їх сплавлення відбувалося у вакуумованих кварцових ампулах з мінімальним вільним об'ємом. Для повного заповнення вільного об'єму ампули та запобіганню розігріву компонент при відпаюванні ампули над шихтою розміщувались суцільні циліндри з кварцового скла (рис. 1). Розплав витримували при температурі $\sim 720 \text{ }^\circ\text{C}$. Компоненти сплавливались при неперервному вібраційному перемішуванні ампули.

Після синтезу кристалів $Hg_3In_2Te_6$ проводилось їх вирощування методом модифікованої зонної плавки (ампула оберталась навколо своєї осі під кутом до горизонту), при температурі зонного нагрівача $T_3 = 720 \text{ }^\circ\text{C}$, а фонового – $T_\phi = 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Швидкість

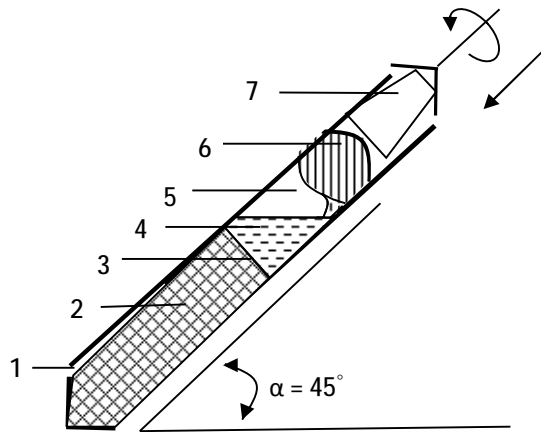


Рис. 1. Схема вирощування монокристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ зонною плавкою під кутом до горизонту: 1 – ампула; 2 – монокристал після зонної плавки; 3 – фронт кристалізації; 4 – розплавлена зона; 5 – парогазовий проміжок; 6 – кристал до зонної плавки; 7 – кварцовий штабик (тепловий екран).

проходження зонного нагрівача дорівнювала 2 мм/год. Неперервне обертання ампули і

перемішування розплаву біля фронту кристалізації вирівнювало склад розплаву по всьому об'єму і на фронті кристалізації, що давало можливість позбутись гравітаційної сегрегації молекул телуриду ртуті [5].

Слід зазначити, що у багатьох напівпровідникових сполуках до досягнення певної температури, яка є вище точки плавлення, частково зберігається кластерний або молекулярний склад розплаву. Тому ампули з МІТ витримувались при температурі не вищій за 720°C , що дозволило зберегти в розплаві молекули In_2Te_3 та HgTe . Ці молекули є основними структурними елементами для подальшої побудови кристалічної ґратки при охолодженні мікрооднорідних кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ і запобігають утворенню в розплаві молекул інших складів. Можливість таких утворень при кристалізації свідчить із $T-x$ діаграми стану систем In-Te [6] і $3\text{HgTe} - \text{In}_2\text{Te}_3$ [3].

При перегріві розплаву ($T > 720^\circ\text{C}$) підвищується ймовірність кристалізації такого розплаву у вигляді суміші мікрофаз In_2Te_3 і InTe з включеннями вільного телуру та інших сполук з системи In-Te [6]. У системах $\text{In} - \text{Te}$, $\text{In}_2\text{Te}_3 - 3\text{HgTe}$ [3] багато перитектичних сполук. Отже, в процесі кристалізації

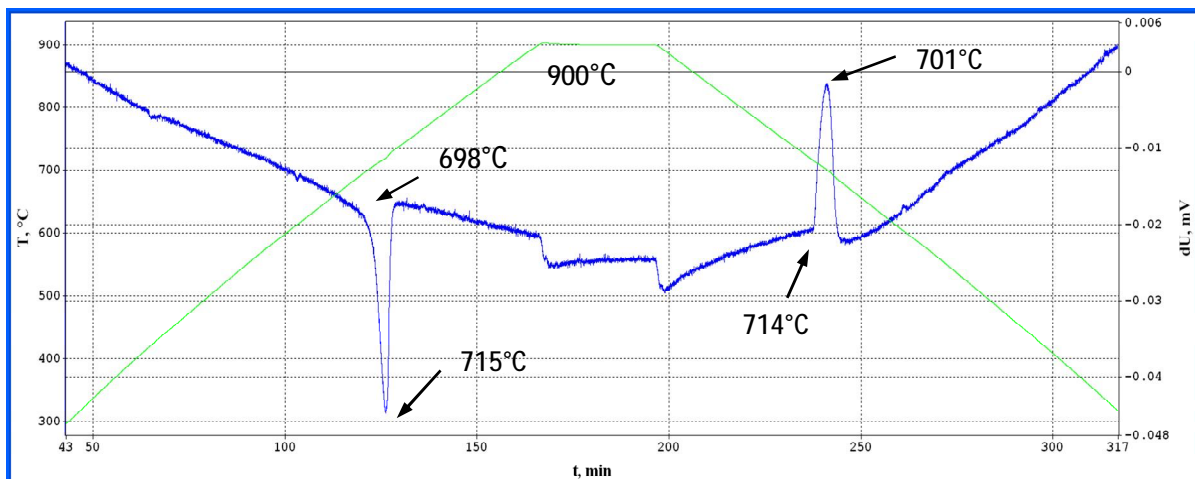


Рис. 2. Термограми диференційно-термічного аналізу зразків $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$.

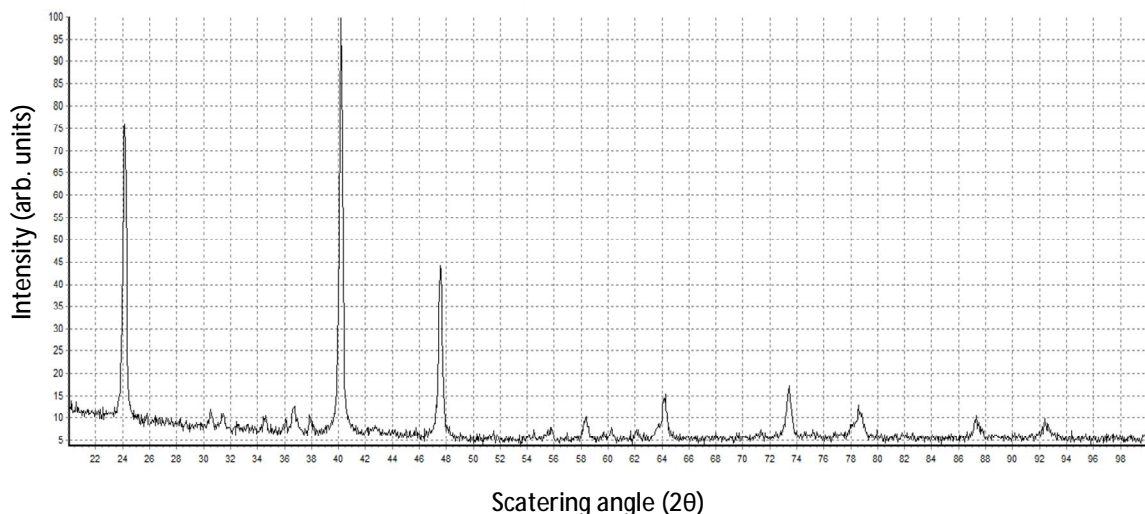


Рис. 3. Рентгенограма кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

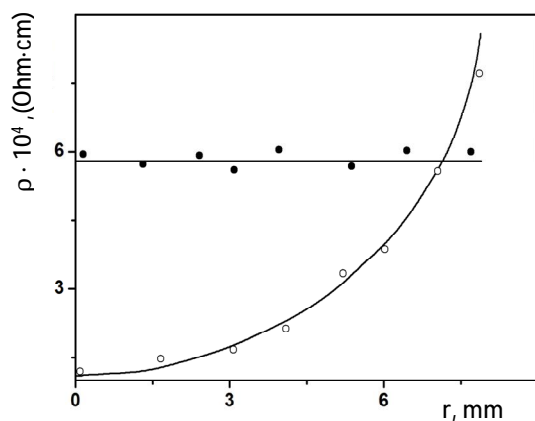


Рис. 4. Зміна питомого опору з відстанню від центра кристалу $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$: ● – кристал, вирощений модифікованим методом зонної плавки; ○ – кристал, вирощений вертикальним методом зонної плавки.

слід чекати утворення кристалітів цих сполук. Надалі, при охолодженні таких мікронеоднорідних кристалів проходять процеси релаксації, перебудови їх мікроструктури, що може приводити до зміни електрофізичних властивостей матеріалів [7].

Кристалічні ґратки In_2Te_3 і HgTe є гранецентрованими кубічними, а їх постійні рівні $a_{\text{HgTe}} = 6,44 \text{ \AA}$ та $a_{\text{In}_2\text{Te}_3} = 6,16 \text{ \AA}$, відповідно [3,6]. Ці ґратки мають однакову структури з дуже близькими постійними. Це і є основою утворення твердих розчинів на їх базі і серед них складу $\text{In}_2\text{Te}_3 - 3\text{HgTe}$, що плавиться конгруентно, як хімічна сполука $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

Наведені особливості враховувались при визначенні температурних режимів синтезу і кристалізації кристалів $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$. З метою правильного вибору температурних режимів одержання кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, було проведено диференційно-термічний аналіз (ДТА) зразків цих матеріалів, попередньо синтезованих з окремих компонентів. Вимірювання проводилось на установці ДТА, основною частиною якої був герметизований пічний блок. Термопару установки попередньо калібрували за допомогою високочистих зразків еталонних матеріалів [8].

Як слідує з рис. 2, на термограмах спостерігаються чіткі ендо- та екзотермічні ефекти, що відповідають точкам плавлення та кристалізації досліджуваного складу, чим підтверджуються конгруентні фазові перетворення в досліджуваних

зразках. З термограм визначено, що температури плавлення і кристалізації для $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ рівні $715 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для проведення рентгеноструктурних досліджень отримані кристали $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ розтирались в агатовій ступці і розміщувались в кварцовій кюветі тримача зразка. Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивання від полікристалічних зразків отримували при кімнатній температурі з використанням дифрактометра Seifert URD-6 за схемою $\theta-2\theta$ з фокусуванням по Брегг-Брентано. Використовувалось CuK_α -випромінювання (Ni фільтр). Потужність рентгенівської трубки складала 0,7 кВт (35кВ, 20 мА). Сканування здійснювалось в інтервалі кутів від 5 до $100^\circ 2\theta$ з кроком $0,05^\circ 2\theta$. Атестація апаратури проводилась згідно стандарту NIST SRM 640b (Si).

Обробку дифракційних масивів проводили з використанням програми WinPLOTR (версія 2010) [9] з пакету програм FullProf (версія 2.00) [10].

Розшифровку рентгенограм (рис. 3) здійснювали шляхом порівняння експериментально визначених міжплощинних відстаней d з розрахованими теоретично. Передбачалось, що структура $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ є кубічною типу сфалериту (пр. гр. $F\bar{4}3m = T_d^2$) з параметром елементарної комірки $a = 6,289 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [11], $a_{25} = 6,2934 \text{ \AA}$ [12], $a = 6,2930 \text{ \AA}$ [13].

Враховувалася також можливість існування фаз HgIn_2Te_4 і $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Te}_8$ [11]. Згідно [11] фаза HgIn_2Te_4 має структуру халькопірита (пр. гр. $I\bar{4}2d = D_{2d}^{12}$) з

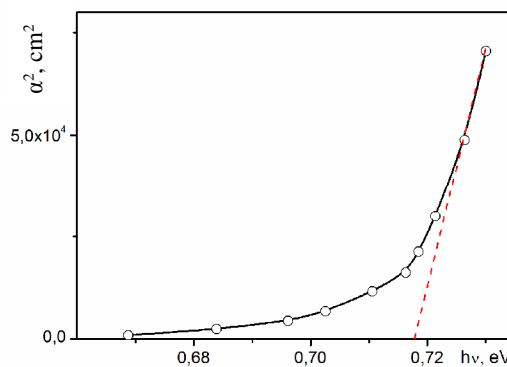


Рис. 5. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання кристалів $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$ ($E_{g1} = 0,72 \pm 0,02 \text{ eV}$).

Електричні параметри типових зразків $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

Таблиця 1

$T=295 \text{ K}$			$\lg r = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$	$\lg\left(R_x T^{3/2}\right) = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$
$\sigma, (\text{Om}\cdot\text{cm})^{-1}$	$R_x, \text{cm}^3/\text{Kл}$	$\mu_n = \sigma R_x, \text{cm}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	E_I, eV	E_D, eV
$7,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^5$	275	0,35	0,30

параметрами решітки $a = 6,21 \text{ \AA}$ і $a = 12,42 \text{ \AA}$. В [14] вказуються дещо інші параметри $a = 6,174 \text{ \AA}$ і $a = 12,35 \text{ \AA}$. Фаза $\text{In}_2\text{Hg}_5\text{Te}_8$ є впорядкованою структурою сфалериту з параметром ґратки $a = 12,66 \text{ \AA}$ [11].

Встановлено, що отриманий матеріал складається в основному з фази $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ з параметром решітки $a = 6,2900 \text{ \AA}$. Кілька досить слабких ліній (3-6 відн.од.) можна віднести до $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Te}_8$. Щодо фази HgIn_2Te_4 , то достовірно стверджувати її наявність немає можливості. Якщо вона і присутня, то в кількостях, недостатніх для ідентифікації рентгенофазовим аналізом.

Вимірювання питомого опору (ρ) і постійної Холла (R_H) кристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ проводилося електрометричним методом на зразках з двома струмовими і чотирма потенціальними контактами по загально прийнятій методиці [15].

Однорідні кристали $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, вирощені методом Бріджмена або модифікованим методом зонної плавки, мають електричну провідність близьку до власної. Питомий опір r цього матеріалу і концентрації носіїв заряду n при кімнатній температурі відповідно рівні $(1 \div 6) \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ та $(3 \div 5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Рухливість носіїв заряду знаходиться в діапазоні від $(40 \div 50)$ до $(200 \div 500) \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ і, в більшості випадків, слабо змінюється з температурою.

Радіальна однорідність кристалів підтвердилась порівняльними дослідженнями залежності величини питомого опору з відстанню від центра кристалів отриманих методом Бріджмена та модифікованим методом зонної плавки (рис. 4).

Виявлено, що усі зразки володіли електронною провідністю. В таблиці 1 приведені електропровідність, постійна Холла та рухливість електронів (μ_n), що визначені при 295 К, а також обчислені енергетичні параметри.

Дослідження оптичних параметрів проводилися на модернізованому спектральному комп'ютерному комплексі КСВУ-12.

Кристали $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ володіють досить високим оптичним пропусканням випромінювання в ІЧ-області. Ширина забороненої зони напівпровідника $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ була визначена з кривих оптичного пропускання полірованих пластин з товщиною менше 100 мкм. Величина коефіцієнта поглинання α була визначена з виразу, де враховувалися багаторазові відбивання усередині зразка [15].

Спектральна залежність α^2 від фотонної енергії $h\nu \approx E_g$ для напівпровідника з прямозонними переходами: $\alpha = \alpha_0 \sqrt{h\nu - E_g}$, де α_0 кількісно не залежить від $h\nu$.

При більших величинах коефіцієнта поглинання, спектральна залежність для трьох температур може добре апроксимуватись прямими лініями. Лінійна температурна залежність $E_g(T)$, яка узгоджується з одержаними експериментальними результатами, може бути виражена як: $E_g(T) = E_{g0} - g \cdot T$, де $E_g = 0,7715 \text{ eV}$, $g = dE_g/dT = 1,7 \times 10^{-4} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$. Таким чином, температурна залежність забороненої зони $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ набагато менша ніж в германія, для якого $g = 4,4 \times 10^{-4}$

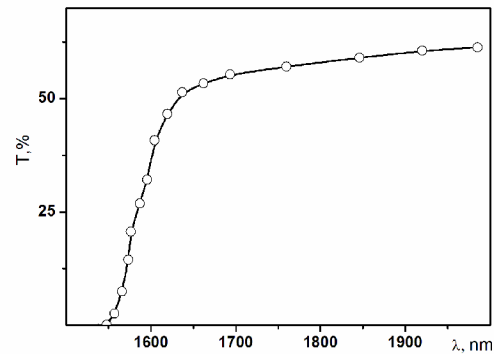


Рис. 6. Залежність оптичного пропускання кристалів $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$ від довжини хвилі.

$^4 \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$.

Коефіцієнт поглинання α у широкій області фундаментального поглинання $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ ($h\nu > E_g$) отримано шляхом вимірювання відбивання поляризованого світла при різних кутах падіння. Проведені дослідження дозволили нам одержати криву поглинання для $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ в широкій спектральній області.

Визначення ширини забороненої зони одержаних кристалів проводилось на зразках різної товщини стандартним оптичним методом по залежності пропускання від довжини хвилі випромінювання. Згідно рис. 5, ширина забороненої зони $\text{In}_2\text{Hg}_3\text{Te}_6$, при 300 К рівна $0,72 \pm 0,02 \text{ eV}$. Крім того, досліджувалось оптичне пропускання зразків товщиною 0,8 мм у спектральному діапазоні $\lambda = 800 \div 2000 \text{ nm}$. Краї поглинання кристалів мають чітку форму, а за краєм власного поглинання спостерігається високе пропускання (рис. 6). Це підтверджує, з одного боку, структурну досконалість, відсутність високої концентрації вільних домішкових носіїв заряду в цих кристалах, з другого – придатність їх безпосереднього застосування для довгохвильових радіаційостійких фільтрів інфрачервоного діапазону та в якості підкладок для інтерференційних фільтрів в широкому інфрачервоному діапазоні спектру.

Запропоновано і здійснено метод вирощування радіально однорідних кристалів ртутно-індієвого телуриду зонною плавкою, яка проводиться в ампулах, що рухаються поступально під кутом до вертикалі ($\alpha \sim 45^\circ$) вздовж нагрівників з одночасним обертанням навколо своєї осі. При цих умовах забезпечується висока однорідність складу та температури розплаву по всьому його об'ємі, досягається плоский фронт кристалізації, послаблюються умови концентраційного переохолодження на ньому. Проведено рентгенографічні та оптичні дослідження та ДТА сплавів.

Ащеулов А.А. – доктор технічних наук;
Галочкін О.В. – аспірант;
Дремлюженко С.Г. – кандидат хімічних наук;
Захарук З.І. – старший науковий співробітник;
Склярчук В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Цалий В.З. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] В.М. Кошкин, И.Н. Воловичев, Ю.Г. Гуревич, Л.П. Гальчинский, И.М. Раренко, Диэлектрики и полупроводники в детекторах излучения (Институт монокристалов, Харьков, 2006).
- [2] V.M. Koshkin, Yu. Dmitriev, Chemistry and Physics of Compounds with Loose Crystal Structure, Ser. Chemical Reviews (Harwood Acad, Publishers, England – Switzerland, 1994).
- [3] Detlev Weitze, Volkmar Leute, Journal of Alloys and Compounds 236, 229 (1996).
- [4] L.A. Kosyachenko, I.S. Kabanova, V.M. Sklyarchuk, O.F. Sklyarchuk, I.M. Rarenko, Phys. Stat. Sol. A206 (2), 351 (2009).
- [5] О.В. Галочкін, В.М. Годованюк, З.І. Захарук, М.Г. Колісник, Г.І. Раренко, І.М. Раренко, М.М. Русковолошин, М.Д. Паранський, Нові технології. Науковий вісник КУЕІТУ (1), 10 (2010).
- [6] Ф.А. Шанк, Структуры двойных сплавов (Металлургия, осква, 1973).
- [7] В.З. Цалий, Науковий вісник ЧНУ. Фізика. Електроніка 133, 103 (2002).
- [8] Я. Шестак, Теория термического анализа (Мир, Москва, 1987).
- [9] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 20-23 May (Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer. Barcelona, 2001). P. 118.
- [10] J. Rodriguez-Carvajal, Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter 26, 12 (2001).
- [11] Г.Г. Грушка, Е.Д. Скулиш, З.М. Грушка, Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 18(8), 1388 (1982).
- [12] L. Wang, W. Jie, Y. Yang, L. Fu, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 085411 (2008).
- [13] L. Wang, W. Jie, Journal of Crystal Growth 290, 203 (2006).
- [14] В.Н. Томашик, В.И. Грыщив, Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}$. Справочник (Наукова думка, Киев, 1982).
- [15] J.I. Pankove, Optical processes in semicndctors (Prentice Hall, Englewood, New Jersey, 1971).

O.V. Galochkin¹, S.G. Dremluzhenko², Y.D. Zakharuk², V.M. Sklyarchuk²,
V.Z. Tsaliy¹, A.A. Asheulov¹

Growing of Mercury-Indium Telluride Perfect Single Crystals

¹Bukovyna State Finance and Economics University, ul. M. Stern 1, m. Chernivtsi, Ukraine e-mail: bdfa_kkd@mail.ru

²Chernivtsi University Street. Kotsyubinsky 2, m. Chernivtsi, Ukraine e-mail: microel-dpt@chnu.edu.ua

The perfect single crystals of mercury-indium telluride were grown by the modified method of zone melting. The differential thermal analysis (DTA) and X-ray structure analysis are performed.

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис

Явище удосконалення турбостратної структури вуглецевих волокон під час динамічного контакту поверхонь твердих тіл

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 вплив хемо-механічної активації дисперсних вуглецевих волокон на їх турбостратну та квазікристалічну структуру в умовах модельного фрикційного контакту. Показано, що зміни параметрів структури активованих вуглецевих волокон залежать від температури кінцевої термообробки та технології отримання волокон, а також від часу механічного впливу.

Ключові слова: вуглецевий волокнистий матеріал, вуглецеві волокна, хемо-механічна активація, фрикційний контакт, кульовий млинок, температура термообробки, час подрібнення.

Стаття поступила до редакції 15.11.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Світ природніх та штучних матеріалів, які містять вуглець, різноманітний: це різного роду карбонізати полімерів та інших органічних речовин, нафтові, кам'яновугільні та полімерів кокси, вугілля, графіти, згури (сопухи), фулерени тощо [1-5]. Структура таких матеріалів або аморфна, або частинно кристалічна, квазікристалічна, правдиво кристалічна (тривимірноупорядкована), або змішана [1-7].

Серед цих матеріалів чільне місце займають вуглецеві (карбовні) волокна (ВВ) на основі вихідних природніх або органічних волокон з двовимірноупорядкованою (турбостратною) структурою [6-9]. Вуглецеві волокнисті матеріали (ВВМ) та вуглецеві волокна класифікують так [6]:

1. За текстильною (тканною і нетканною) формою розрізняють: нитки, ленти, жмути, шнури, волокна, тканини, бинди, стрічки, штапель, тасьма, трикотаж, повсть, пряжа, фетр, папір, картон, мати, тканні рівниці тощо [10-12].

2. За вихідною сировиною органічних волокон: гідратцелюлозні (ГЦ), поліакрилонітрильні (ПАН), кополімерні ГЦ + ПАН, ПВХ, ПВС, нафтового або кам'яновугільного пеків, ФФС, ФФС + ЕС тощо.

3. За кінцевою температурою термообробки (T_k): частинно-карбонізовані ($T_k=473-923$ К); карбонізовані ($T_k=1073-2073$ К) із вмістом вуглецю 90-98%; квазіграфітовані ($T_k=2123-2573$ К); графітовані ($T_k=2623-3473$ К) із вмістом вуглецю 98-99,9%. Межею між карбонізованими та графітованими волокнами прийнята температура $T_k=2073-2173$ К, за якою

спостерігаються перші чіткі ознаки графітаїї: тривимірноупорядкована мікрофібрилярна структура.

4. За вмістом Карбону: тип 1 (до 90%); тип 2 (90-98%); тип 3 (вище 98%) [13].

5. За механічними властивостями [10, 13-15]:

а) за міцністю під час розтягу: низькоміцні ЛТ ($\sigma < 0,5$ ГПа; $E = 4-60$ ГПа, де σ – міцність під час розриву; E – модуль пружності під час розриву); середньої міцності МТ ($\sigma = 0,5-1,5$ ГПа; $E = 30-240$ ГПа); високої міцності НТ ($\sigma > 2,35$ ГПа; $E = 190-280$ ГПа);

б) за модулем пружності під час розтягу: низькомодульні ЛМ ($E = 30-140$ ГПа; $\sigma = 0,4-1,2$ ГПа); високомодульні, особливоміцні, які, у свою чергу, розділяються на високомодульні НМ (типу I) ($E = 300-850$ ГПа; $\sigma = 1,2-2,5$ ГПа); середньомодульні ММ (типу А) ($E = 230-300$ ГПа); високоміцні (типу II) ($E = 190-280$ ГПа; $\sigma = 2,35-6,91$ ГПа); високомодульні високоміцні НМНТ (типу III) ($E \geq 300$ ГПа; $\sigma \geq 2,35$ ГПа).

6. За формою поперечного перерізу: кругла та бібна форма характерна для ВВ на основі ПАН, а колова зі зрізаною крайкою – на основі ГЦ. Розрізняють: «гомогенну» структурну шарувату форму, пов'язану з технологією отримання ВВ і природою вихідних волокон, та «гетерогенну» шарувату форму поперечного перерізу у вигляді покриття вуглецевих волокон металами, піровуглецем, пірографітом, нітридами бору, вольфраму, алюмінію, карбідами вольфраму або кальцію, сполуками вкорінення $FeCl_2$, $FeCl_3$, CrO_3 , $MoCl_5$ тощо, сполуками фторування,

оксидати або змішаними багатошаровими покриттями [2, 16].

7. За призначенням: виходячи із механічних та спеціальних властивостей ВВМ розділяють на: конструкційні (загального призначення) і для армування полімерної, керамічної та металічної матриць, теплозахисні, електротехнічні, сорбційні тощо. Ретельно досліджено механічні [8, 14, 16, 19, 20, 22, 24, 30, 33-37, 41-43, 47], теплофізичні [7, 13, 14, 24, 26, 27, 31, 32, 35, 39, 40, 44, 46, 47, 48], поверхневі [13, 17, 21, 25, 27, 37, 45, 47, 49], електрофізичні та електрохімічні [8, 18, 19, 24, 37], втомні [18, 19, 23, 29, 38, 48], термостійкісні [14, 18, 23, 31] та хемостійкісні [23, 27] тощо властивості ВВМ і ВВ.

Відносно трибологічних властивостей відоме лише дослідження пар тертя ВВ – ВВ, ВВ – волокно із сталі, ВВ – кварцеве волокно, ВВ – скловолокно (СВ), ВВ – мідне волокно, ВВ – волокно з аліфатичного поліаміду за нормальних навантажень $N=10^{-5}$ Н, при цьому знайдено, що коефіцієнт статичного тертя змінюється від 0,20 до 0,50, а динамічного тертя – від 0,05 до 0,45 [50]. Виявлено також, що для пари тертя ВВ – ВВ [високомодульне графітоване (за $T_k=2773$ К) волокно] сила тертя змінюється від $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ Н під час зміни нормального навантаження від $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ Н [50]. У [51] приведені дані, що коефіцієнти тертя пар ВВ – ВВ та СВ – СВ дорівнюють 0,25 і 0,80

відповідно. Досліджень зміни структурних параметрів ВВ під час тертя не виявлено.

Мета роботи полягала у дослідженні змін структурних параметрів ВВ, підданих хемо-механічній активації, від ТТО та часу механічної дії в модельному динамічному контакті твердих поверхонь сталі ШХ-15 – сталь 45.

I. Матеріали та методи досліджень

1.1. Матеріали досліджень. Процес отримання вуглецевих волокнистих матеріалів (ВВМ) із вихідних гідратцелюлозних (ГЦ) волокнистих матеріалів (ВМ) складається з таких стадій: 1) обробка антипіренами – В, Р-сполуками вихідних органічних волокон; 2) частинна карбонізація за $T_k=723$ К; 3) карбонізація за $T_k=1123-2023$ К; 4) квазіграфітація за $T_k=2073-2223$ К; 5) графітація за $T_k=2273-2673$ К; 6) додаткова обробка готових виробів ВВМ В, Р-сполуками (модифіковане ВВ) (де T_k – температура кінцевої термообробки ВВМ) в інертному середовищі CH_4 або N_2 шляхом протягування вихідної, а згодом вуглецевої тканини, через піч «Таммана» зі швидкістю 10-150 м за год. Час проведення частинної карбонізації, карбонізації, квазіграфітації та графітації коливається від декількох секунд до 2,5 год. Одержували ВВМ

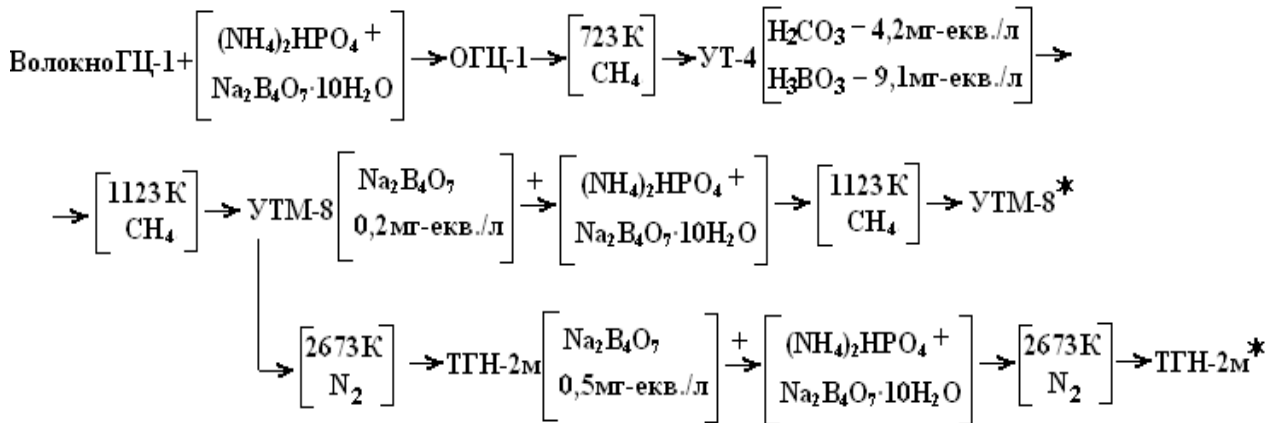


Рис. 1. Перша технологічна схема одержання вуглецевих тканин з ГЦ-волокнистих матеріалів.

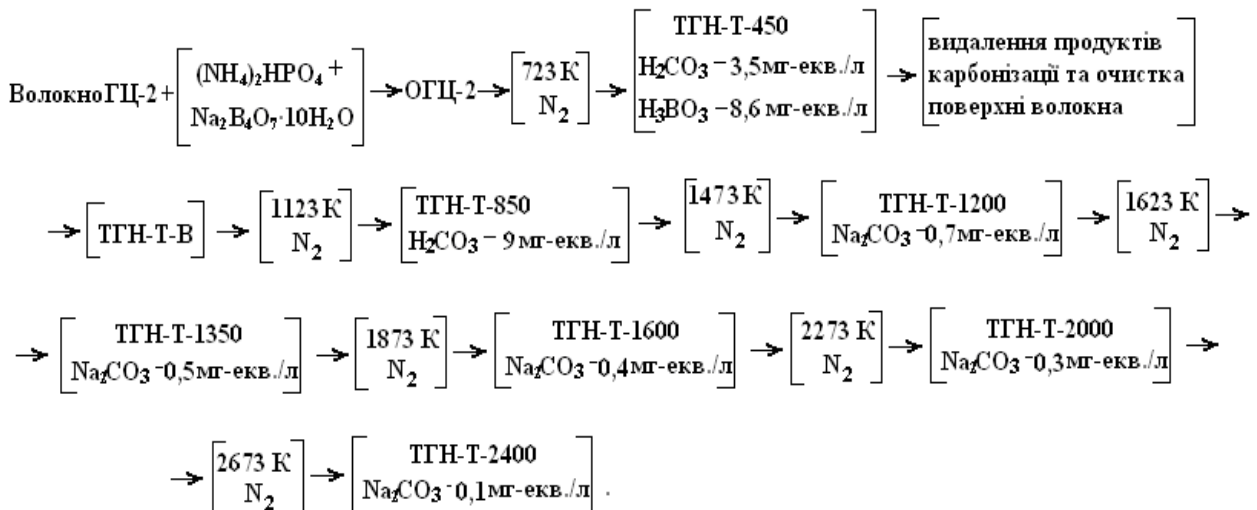


Рис. 2. Друга технологічна схема одержання вуглецевих тканин з ГЦ-волокнистих матеріалів.

для досліджень із ГЦ-волокнистих матеріалів за двома технологічними схемами (рис. 1 та рис. 2).

На рис. 1 позначено: УТМ-8-М, ТГН-2м-М – модифіковані антипіренами кінцеві карбонізовані (УТМ-8) та графітовані (ТГН-2м) вуглецеві матеріали. Частинно карбонізовані волокна (ЧКВ) УТ-4 та карбонізовані волокна (КВ) УТМ-8 не піддавали (н/в) (1-ша технологічна схема) або піддавали (в) (2-га технологічна схема) спеціальній операції видалення з поверхні волокон золи та продуктів карбонізації шляхом промивки дистильованою водою за 293-373 К та 20% NaOH і 20% HCl за 293 К.

За обома схемами (рис. 1 та рис. 2) отримані частинно-карбонізовані (УТ-4; ТГН-Т450), карбонізовані (УТМ-8; ТГН-Т850; ТГН-Т1200; ТГН-Т1350; ТГН-Т1600), квазіграфітовані (ТГН-Т1800; ТГН-Т1900), графітовані за $T_k=2673$ К (ТГН-2м; ТГН-Т2000; ТГН-Т2300; ТГН-Т2400) волокна [всі волокна типу LM – низькомодульні (низькопружні)]. У 1-шій технологічній схемі за температури 723 та 1123 К термообробки газовим середовищем був природний газ CH_4 , а за 2673 К – N_2 . У 2-гій технологічній схемі та всіх технологічних режимах 723-2673 К використовували N_2 .

Для порівняння властивостей цих волокон досліджували також низку ВВМ, отриманих з поліакрилонітрильних волокон за $T_k=2673$ К (ПАН), графітовані високомодульні (НМ) волокна та графіти: висококристалічний, низькодисперсний КЛЗ та квазікристалічний, високодисперсний колоїдний С-1.

Дисперсії вуглецевих волокон отримували за ХМА-технологією та подальшої модифікаційної хемо-механічної активації: **а) для попереднього подрібнення вуглецевої тканини** (грубий помел) застосовували модифіковану дробарку КДУ 2,0 «Українка» з рухомими молотками, сепаруючим пристроєм у вигляді змінної ґратки з діаметром отворів 1,5-5,0 та 0,8-1,5 мм і вентилятором, який гнав повітря через ґратки. Діаметр робочих органів з молотками дробарки становив 0,48 м, число обертів – 2700 за хвилину, що визначало частоту обертання 45 с^{-1} та максимальну лінійну швидкість 67 м/с. Дробарка КДУ 2,0 забезпечувала тонину помелу волокон 2-20 мм; **б) для більш тонкого подрібнення волокон** та їх хемо-механічної активації використали млинок МРП-1 з подовими ножами, які оберталися за 7000 обертів за хвилину, діаметр ножів 0,205 м, частота обертання $116,67\text{ с}^{-1} \approx 117\text{ с}^{-1}$, максимальна лінійна швидкість 75,14 м/с. Після подрібнення волокна мали широкий розподіл за довжинами від 20 до 2500 мкм з основною широкою фракцією 50-200 мкм та вузькою фракцією 150-160 мкм. У результаті технологічних операцій отримали волокна, що мали об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла або гамма розподіл за довжинами після подрібнення довгих (3-15 мм) волокон у млинку МРП-1 протягом 2-30 хв.

1.2. Методи досліджень. Моделювання фрикційного контакту: за [52, 53] складний напружений стан фрикційного контакту можна моделювати в кульовому млинку (КМ) під час переміщення та удару кульок, при цьому в контакті шорстких поверхонь кульок спостерігаються всі види деформацій і напружень (стиск, розтяг, зсув, ковзання, кручення,

зріз, удар тощо), які властиві фрикційному шорсткому контакту твердих тіл під час ковзання вуглецевого волокна, які попередньо 2-30 хв. були подрібнені в МРП-1 (7000 об./хв.) до насипної маси 40-160 кг/м³, завантажували у стані дисперсії у камеру кульового млинка, робоча частина якої була виконана об'ємом 92,66 см³ зі сталі 45 (HRC 45-48) з внутрішнім діаметром 65,5±0,3 мм, висотою 27,5±0,2 мм. У камеру засипали 35 кульок із сталі ШХ-15 (HRC 60-64) діаметром 12,7±0,05 мм (48 об.% заповнення робочої частини млинка). Число обертів млинка становило 20-30 та 125-175 за хвилину. Час випробувань – 5-2050 год., газове середовище – вологе повітря.

X-променевий аналіз. Для проведення фазового аналізу зразків ВВ і порошоків графітів використовували дифрактометр ДРОН-3.0 (Cu та Cr K_α -випромінювання; селективно-поглинаючий ніколевий фільтр товщиною 20 мкм). Реєстрація спектрів проводилася в інтервалі подвійних 2θ -кутів від $4...^{\circ}$ до $100...^{\circ}$ з кроком $0,02...^{\circ}$. Аналіз профілю спектру (із знаходженням положення ліній та їх індиціювання (hkl) у відповідності з вибраною кубічною моделлю елементарної чарунки) був проведений з використанням програми PCW-2.3. Положення піків на дифрактограмах вимірювалися з точністю до $0,02...^{\circ}$ за кутом 2θ . Періоди чарунок зразків уточнювалися за допомогою програми LATCON. Похибка під час визначення величин: d_{002} не перевищувала 0,03%; L_c і L_a – 5%. Форми і розміри турбостратних квазікристалітів (пакетів шарів гексагонів) характеризуються (рис. 3) товщиною пакету L_c (у напрямку вісі c); протяжністю пакету L_a (у напрямку вісі a) та міжшаровою відстанню d_{002} . Розміри d_{002} [нм] і L_c [нм] визначали за відбиттям X-променів від площини (hkl) 002; L_a – від площин (hkl) 100, 101, 110 за формулами Воррена:

$$L_c = \frac{0,9l}{d_{002} \cdot \cos j}; \quad (1)$$

$$L_a = \frac{1,8l}{d_{hkl} \cdot \cos j}, \quad (2)$$

де $d_{hkl}=d_{100}, d_{101}, d_{110}$;
 λ – довжина хвилі X-променевого випромінювання;
 $d_{100}, d_{101}, d_{110}$ – кутова напівширина ліній;
 φ – бреггівський кут.

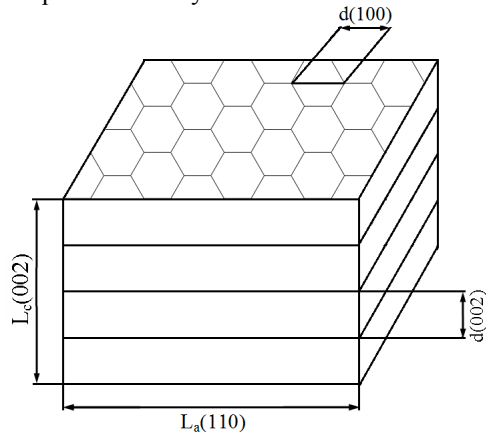


Рис. 3. Модель двовимірноупорядкованої (турбостратної) структури ділянки вуглецевого волокна.

Так як у вуглецевих матеріалах перехідних форм (турбостратна структура, аморфний вуглець, надмолекулярні утворення низького, високого та надвисокого порядків, які властиві і ВВ), міститься набір пакетів шарів гексагонів різних розмірів, тому експериментально визначали величини d_{002} , L_c , L_a як середньостатистичні, що є зрозумілим, оскільки турбостратна структура ВВ відрізняється від кристалічної (тривимірноупорядкованої) структури графітів двовимірним порядком у шарах гексагонів, яку можна назвати, певною мірою, наближеною до квазіграфітової з параметрами: $d_{002}=0,336-0,347$ нм і більше; $L_c=1,0-17,5$ нм; $L_a=1,7-13,6$ нм (для графітів $d_{002}=0,335-0,338$ нм; $L_c=15-40$ нм і більше; $L_a=70-300$ нм і більше). Таке осереднене означення турбостратного квазікристалу пов'язано з особливостями ВВ, які успадкували морфологічну структуру вихідних органічних волокон.

II. Результати та обговорення

2.1. Графіти.

Під час отримання графіту із карбонізованих матеріалів зменшення дефектності структури спостерігається за 1473 К, а за 1873 К виникають змішані структури з графітовим та турбостратним упакованням шарів. Утворення турбостратної структури відбувається з поглинанням енергії, графітової – з виділенням енергії [4]. При цьому перетворення турбостратної структури у графітову розглядається як фазовий перехід 1-го роду з розмитотою ділянкою переходу з-за наявності аморфного вуглецю, який протікає самочинно за температури, яка перевищує 2700 К [4].

Для переходу з двовимірноупорядкованої до тривимірноупорядкованої структури необхідне подолання потенціальної перешкоди, що досягається за високих температур 2673-3273 К, при цьому висоту потенціальної перешкоди можна знизити добавкою каталізатора графітації або проведення графітації під високим тиском [4].

Аналогічні уявлення про процес графітації блокових карбонізованих матеріалів можна перенести на вуглецеві волокна з тим застереженням, що ВВ характеризуються значною концентрацією дефектів паковки шарів гексагонів та у самому шарі.

За результатами дослідження [54, 55] (табл. 1) при критичних навантаженнях блокового графітового та квазіграфітового матеріалів за схемою контакту «площина – площина» вихідна тривимірноупорядкована структура поверхні перетворюється у турбостратну: якщо для графітованого матеріалу після тертя мало змінюється $d(002)$ і у 3,3 рази зменшується $L_c(002)$, то для квазіграфітованого матеріалу міжшарова відстань $d(002)$ зростає від 0,3342 до 0,3374, а товщина пакета зменшується у 2,1 рази.

Аналогічні зміни спостерігаються під час 200 год. дроблення графітів КЛЗ (ГЛ-1) та С-1 у КМ (рис. 4): середній розмір кристалітів зменшується у 1,5 рази (для колоїдного графіту С-1) та у 2,7 рази (для кристалічного графіту КЛЗ) (табл. 2).

Таблиця 1

Вплив тертя на параметри структури блокового графіту [54, 55]

Температура термообробки вихідного матеріалу, Т, К	$d(002)$, нм		$L_c(002)$, нм	
	до тертя	після тертя	до тертя	після тертя
3273 (графітований)	0,3365	0,3361	28,0	8,6
2073 (квазіграфітований)	0,3342	0,3374	12,5	6,0

Таблиця 2

Зміни розмірів тривимірноупорядкованої (графіти) та двовимірноупорядкованої (вуглецеві волокна) структур

№ з/п	Вуглецевий матеріал	Середній розмір кристаліту, нм		
		до хемо-механічної активації	після 200 год. подрібнення в КМ	аморфне гало
1	Колоїдний графіт С-1	15	10	0,855
2	Кристалічний графіт КЛЗ	30	11,1	1,0
3	Графітоване ($T_k=2673$ К) високомодульне вуглецеве волокно на основі ПАН	$L_c = 2,01$ $L_a = 4,55$	$L_c = 2,56$ $L_a = 5,85$	1,1
4	Графітоване ($T_k=2673$ К) низькомодульне вуглецеве волокно на основі ГЦ	$L_c = 0,958$ $L_a = 5,26$	$L_c = 0,975$ $L_a = 5,37$	–

2.2. Вуглецеві волокна.

На рис. 5 приведена дифрактограма вихідного (після МРП-1) високомодульного графітованого вуглецевого волокна ВМН-4 ($T_k=2673$ К; $\sigma=1,43$ ГПа; $E=250$ ГПа) на основі ПАН-волокна (крива 1). Це волокно має порівняно упорядковану турбостратну структуру з параметрами: товщина пакету $L_c(002)=2,01$ нм; протяжність пакету $L_a(100)=4,55$ нм + малу кількість аморфної фази. Після 200 год. механічного впливу в КМ (крива 2) структурні параметри цього волокна змінюються: $L_c(002)=2,56$ нм; $L_a(100)=5,85$ нм, що свідчить про певне удосконалення турбостратної структури, але разом з тим суттєво зростає частка аморфної фази – на що вказує

аморфне гало в ділянці ~ 1,1 нм. Наявність рефлексів d(004) і d(006) у таких волокнах вказує (разом з d(002)), на суттєву товщину структурного пакету.

Для низькомодульного графітованого волокна [L_c(002)=0,958 нм; L_a(100)=5,26 нм] спостерігається менший ефект 200 год. механічного впливу КМ на удосконалення структури [L_c(002)=0,975 нм; L_a(100)=5,37 нм] (табл. 2).

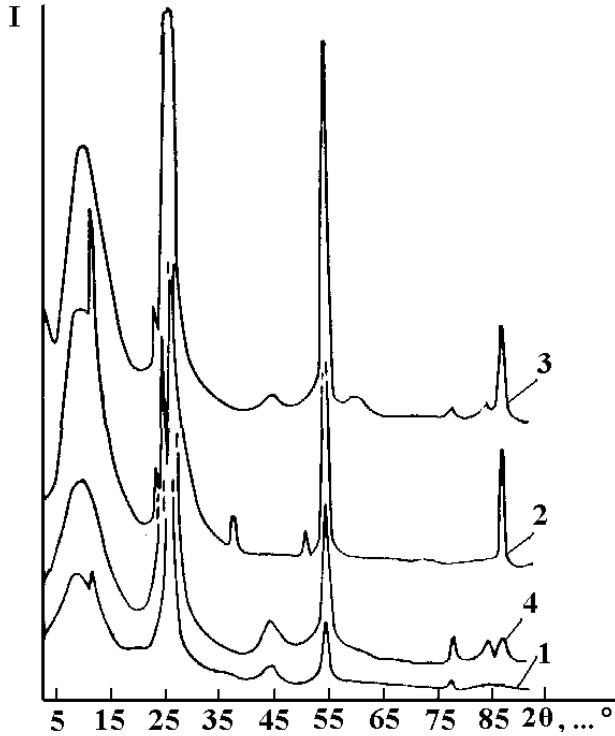


Рис. 4. Дифрактограми кристалічного ливарного графіту КЛЗ (ГЛ-1) (1, 2) та колоїдного графіту С-1 (3, 4) до (2, 3) та після (1, 4) 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ.

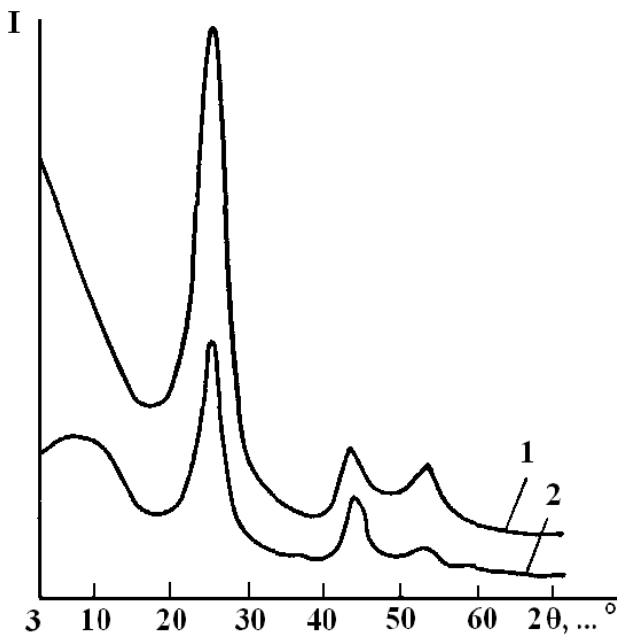


Рис. 5. Дифрактограми високомодульного графітованого за 2673 К ПАН-волокна (вуглецеве волокно ВМН-4): 1 – вихідне волокно після 15 хв. подрібнення в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – (1) + 200 год. механічної активації у КМ.

Термомеханічний вплив на низькомодульне графітоване вуглецеве волокно ТГН-2м на основі ГЦ (T_к=2673 К) приводить до удосконалення структури: L_c(002) зростає від 0,718 до 1,089 нм; L_a(100) – від 2,05 до 2,71 нм, але термічний вплив на волокно, після 350 год. механічного впливу в КМ, незначний порівняно з суто механічним впливом, особливо ізотермічного відпалу порівняно з динамічним відпалом (табл. 3, рис. 6, криві 1, 2, 3, 4).

Таблиця 3

Зміна розмірів турбостратної структури графітованого волокна ТГН-2м на основі ГЦ під час хемомеханічної та термомеханічної дії

Дія на вуглецеве волокно	Розміри структурних елементів, нм			
	d(002)	d(100)	L _c (002)	L _a (100)
1) вихідне	0,351	0,210	0,718	2,000
2) після подрібнення 350 год. в КМ	0,351	0,210	1,089	2,670
3) те ж саме, що й (2) + ізотермічний відпал 12 год. за 473 К	0,351	0,210	1,089	2,650
4) те ж саме, що й (2) + динамічний відпал від 273 до 813 К зі швидкістю 0,025-0,042 К/с	0,351	0,210	1,089	2,710

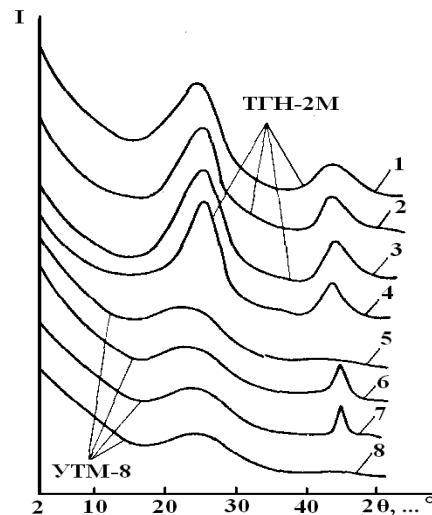


Рис. 6. Дифрактограми графітованого (за T_к=2673 К) волокна ТГН-2м на основі ГЦ (1, 2, 3, 4) та карбонізованого (за T_к=1123 К) волокна УТМ-8 на основі ГЦ (5, 6, 7, 8): 1, 5 – вихідні волокна після 11 хв. подрібнення в МРП-1; 2, 6 – (1, 5) + 350 год. механічної обробки в КМ; 3, 7 – (2, 6) + ізотермічний відпал за 473 К протягом 12 год.; 4, 8 – (2, 6) + динамічний відпал від 293 до 813 К зі швидкістю 0,025-0,042 К/с.

Таблиця 4

Вплив кінцевої температури термообробки (T_k) та хемо-механічної активації (200 год. подрібнення) у КМ на параметри турбостратної структури низькомодульного вуглецевого волокна ТГН-Т на основі ГЦ-волокна [друга технологічна схема (рис. 2)]

Кінцева температура термообробки вуглецевого волокна, К	Параметри структури, нм					
	d(002)		d(100)		L _a (100)	
	вихідне	після подрібнення	вихідне	після подрібнення	вихідне	після подрібнення
1123	0,436	0,422	0,207	0,207	—	—
1473	0,429	0,392	0,205	0,208	4,379	15,020
1623	0,436	0,398	0,207	0,202	2,991	10,542
1873	0,436	0,398	0,207	0,202	2,845	11,716
2273	0,422	0,380	0,205	0,208	5,260	7,030
2573	0,422	0,352	0,208	0,205	5,249	6,585

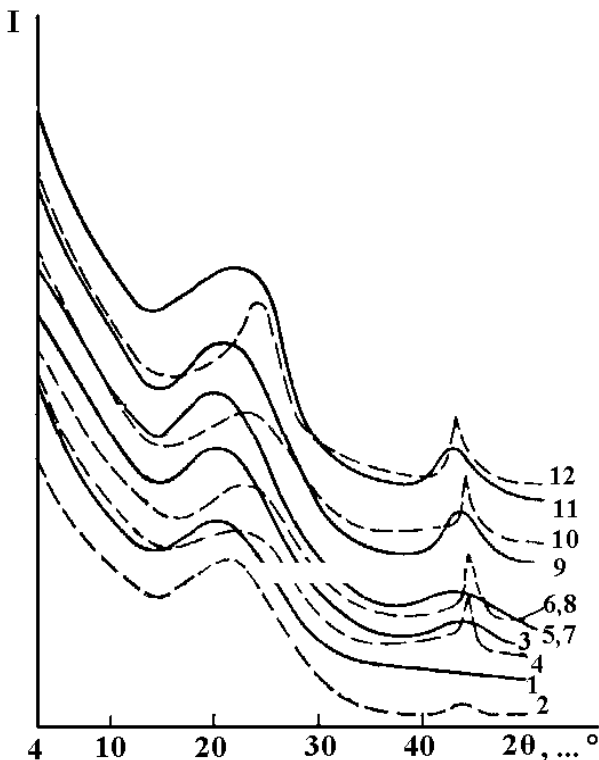


Рис. 7. Дифрактограми карбонізованих та графітованих вуглецевих низькомодульних волокон ТГН-Т на основі вихідних ГЦ-волокон з кінцевою температурою термообробки (T_k): 1, 2 – 1123 К; 3, 4 – 1473 К; 5, 6 – 1623 К; 7, 8 – 1873 К; 9, 10 – 2273 К; 11, 12 – 2573 К (суцільні лінії – вихідні вуглецеві волокна після 3, 6 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.); крисковані лінії – те ж саме, після 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ).

Ще менший вплив термомеханічної дії спостерігається для карбонізованого (за 1123 К) низькомодульного волокна УТМ-8 на основі ГЦ (рис. 6, криві 5, 6, 7, 8).

Вельми цікаві результати можна очікувати від структурних перетворень механічного впливу на вуглецеві волокна, які, поруч з турбостратною структурою, мають значну частку неупорядкованого вуглецю на будь-якому ступені термообробки (рис. 7). Як видно із рис. 7 та табл. 4, із збільшенням

кінцевої температури термообробки вуглецевих волокон, отриманих за другою технологічною схемою (рис. 2), від 1123 К до 2573 К міжшарова відстань d(002) зменшуються для вихідного волокна (рис. 8, крива 1), а після 200 год. механічного впливу в КМ, це зменшення стає значно суттєвим і тим більше, чим вища температура кінцевої термообробки (рис. 8, крива 2). Під час збільшення температури термообробки ВВ від 1123 до 2573 К протяжність структурного пакету повільно зростає (рис. 9, крива 1), а після 200 год. механічного впливу на ВВ у КМ, значно зростає, але цей ефект зменшується із збільшенням T_k (рис. 9, крива 2).

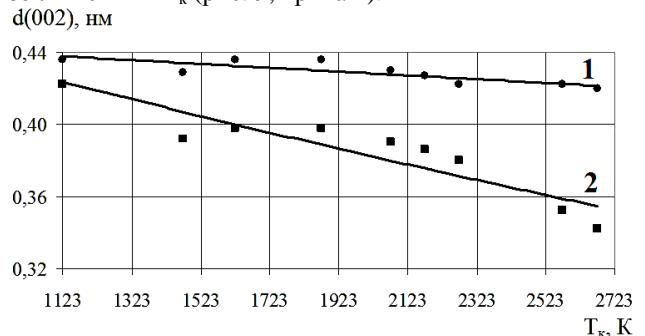


Рис. 8. Залежність міжшарової відстані гексагонів вуглецевого волокна ТГН-Т (друга технологічна схема) від кінцевої температури термообробки: 1 – вихідне волокно (●); 2 – після 200 год. механічного впливу в КМ (■).

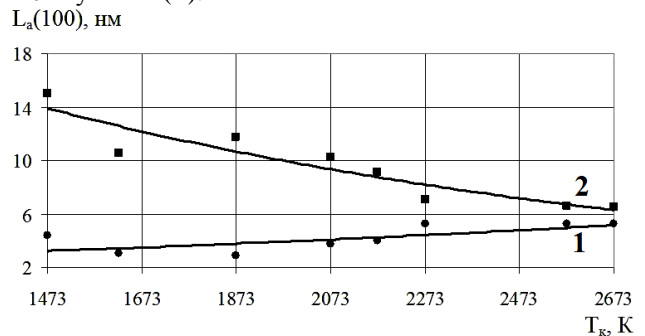


Рис. 9. Залежність протяжності структурного пакету вуглецевого волокна ТГН-Т (друга технологічна схема) від кінцевої температури термообробки: 1 – вихідне волокно (●); 2 – після 200 год. механічного впливу в КМ (■).

Таблиця 5

Вплив часу подрібнення низькомодульних вуглецевих волокон у кульовому млинку на параметри турбостратної структури частинно-карбонізованого УТ-4, карбонізованого УТМ-8 та графітованого ТГН-2м волокон на основі ГЦ [перша технологічна схема (рис. 1)]

Час подрібнення у кульовому млинку, год.	Розміри турбостратної фази, нм			
	параметр структури	УТ-4 (T _к =723 К)	УТМ-8 (T _к =1123 К)	ТГН-2м (T _к =2673 К)
0	d (002)	0,396	0,386	0,351
200	d (002)	0,386	0,380	0,351
1050	d (002)	0,380	0,365	0,347
0	d (100)	–	–	0,210
200	d (100)	0,209	0,200	0,209
1050	d (100)	0,205	0,204*	0,208 (0,202*)
0	L _с (002)	–	0,614	0,958
200	L _с (002)	0,905	0,918	0,975
1050	L _с (002)	1,800	1,850	1,440
0	L _а (100)	–	–	4,37
200	L _а (100)	18,0	18,0	5,26
1050	L _а (100)	53,0**	53,0**	8,8 (8,75**)

* d (101), решта d (100); ** L_с (101), решта L_а (100).

За результатами рис. 7-9 та табл. 4 можна зробити висновки, що із збільшенням кінцевої температури термообробки волокон відбувається формування двомірних шарів вздовж вісі С, тобто формування певних відстаней між атомами карбону у площині шарів гексагонів. Зростання різкості двомірного максимуму (100) підтверджує ефект взаємної упорядкованості формуючих сіток у пакеті певної товщини. Механічна активація таких волокон у КМ значно сприяє подальшому утворенню сіток, за структурою близьких до графітових, та їх взаємної укладки у пакети, при цьому певна частина турбостратної структури стає аморфною.

На рис. 10, 11, 12 приведені дифрактограми вихідних вуглецевих волокон на основі ГЦ (після 3,3 хв. подрібнення в МРП-1): частинно-карбонізованого за 723 К волокна УТ-4 (рис. 10), карбонізованого за 1123 К волокна УТМ-8 (рис. 11) та графітованого за 2673 К волокна ТГН-2м (рис. 12), отриманих за першою технологічною схемою.

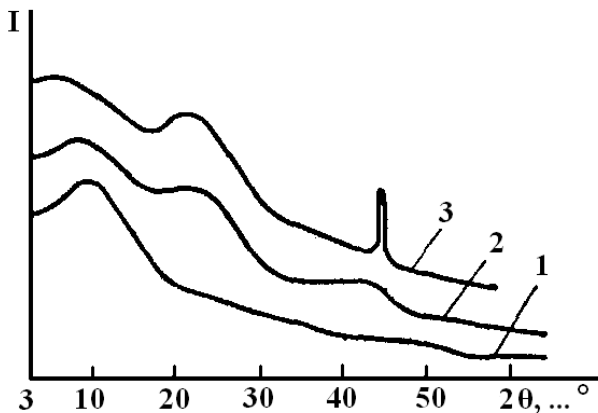


Рис. 10. Дифрактограми частинно-карбонізованого за 723 К вуглецевого волокна УТ-4 на основі ГЦ: 1 – вихідне [після 3,3 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)]; 2 – (1) + 200 год. механічного впливу на ВВ в КМ; 3 – (1) + 1050 год. механічного впливу на ВВ в КМ.

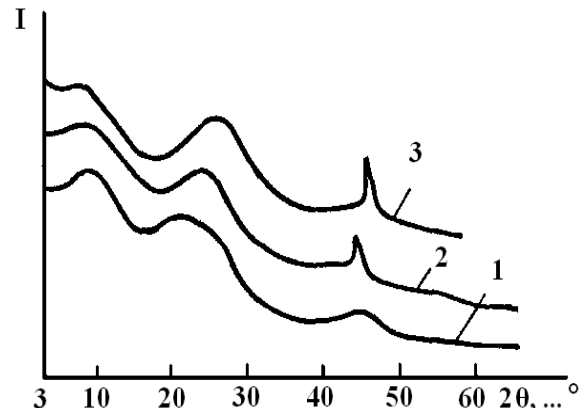


Рис. 11. Дифрактограми карбонізованого за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8 на основі ГЦ: 1 – вихідне [після 3,3 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)]; 2 – (1) + 200 год. механічного впливу на ВВ в КМ; 3 – (1) + 1050 год. механічного впливу на ВВ в КМ.

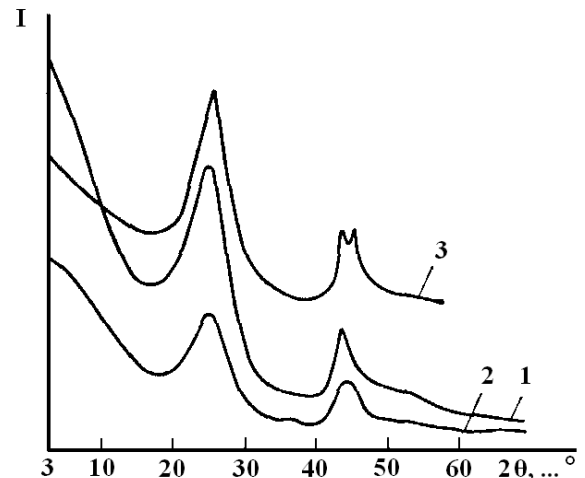


Рис. 12. Дифрактограми графітованого за 2673 К вуглецевого волокна ТГН-2м на основі ГЦ: 1 – вихідне [після 3,3 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)]; 2 – (1) + 200 год. механічного впливу на ВВ в КМ; 3 – (1) + 1050 год. механічного впливу на ВВ в КМ.

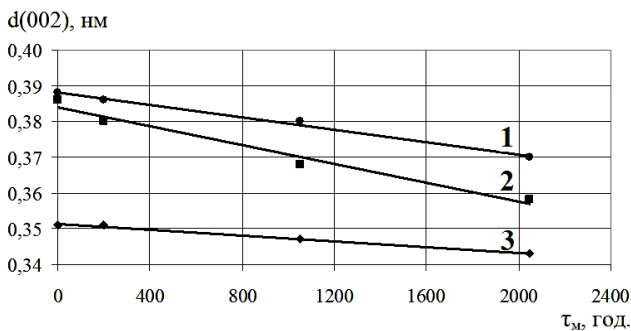


Рис. 13. Залежність міжшарової відстані структурних пакетів вуглецевих волокон на основі ГЦ (перша технологічна схема) від часу механічного впливу на них у кульовому млинку: 1 – частинно-карбонізоване за 723 К волокно УТ-4 (●); 2 – карбонізоване за 1123 К волокно УТМ-8 (■); 3 – графітоване за 2673 К волокно ТГН-2м (◆).

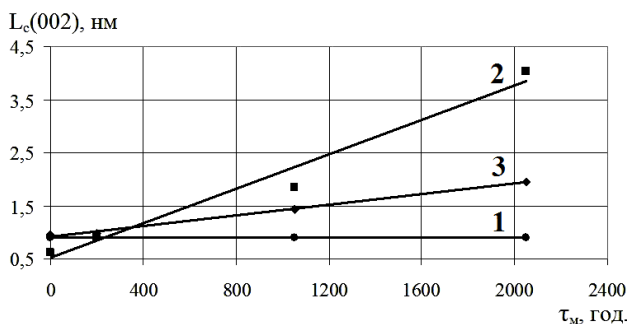


Рис. 14. Залежність товщини пакету шарів гексагонів вуглецевих волокон на основі ГЦ (перша технологічна схема) від часу механічного впливу на них у кульовому млинку: 1 – частинно-карбонізоване за 723 К волокно УТ-4 (●); 2 – карбонізоване за 1123 К волокно УТМ-8 (■); 3 – графітоване за 2673 К волокно ТГН-2м (◆).

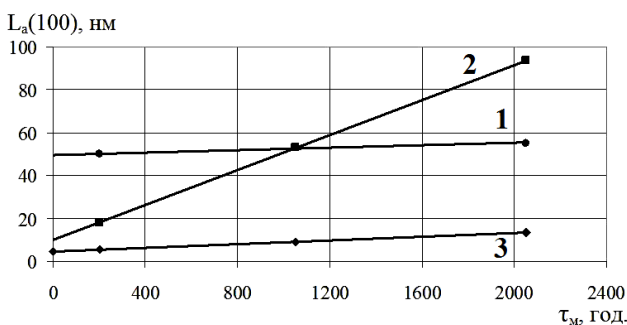


Рис. 15. Залежність протяжності пакету шарів гексагонів вуглецевих волокон на основі ГЦ (перша технологічна схема) від часу механічного впливу на них у кульовому млинку: 1 – частинно-карбонізоване за 723 К волокно УТ-4 (●); 2 – карбонізоване за 1123 К волокно УТМ-8 (■); 3 – графітоване за 2673 К волокно ТГН-2м (◆).

Із результатів (рис. 13, 14, 15 та табл. 5) витікає, що зростання часу механічного впливу на вуглецеві волокна в КМ від 0 до 2050 год. приводить до значного удосконалення турбостратної структури волокон, але разом з тим частина її стає аморфною. Для повною мірою аморфного частинно-карбонізованого за 723 К вуглецевого волокна (аморфне гало

за $\sim 0,85$ нм), після 200 год. механічного впливу в КМ, з'являється дифузний рефлекс (рис. 10) з $d(002)=0,386$ нм та $d(100)=0,209$ нм, що свідчить про появу турбостратної структури малого ступеня упорядкованості, але зростання часу механічного впливу приводить до: зменшення міжшарової відстані (цей ефект зростає у ряду: ТГН-2м < УТ-4 < УТМ-8) (рис. 13); збільшення товщини пакету $L_c(002)$ (цей ефект зростає у ряду: УТ-4 < ТГН-2м < УТМ-8) (рис. 14); зростає протяжність пакету $L_a(100)$ (цей ефект зростає в ряду: УТ-4 < ТГН-2м < УТМ-8) (рис. 15).

Для ВВ УТ-4 судити про розміри структурних елементів утруднено тому, що присутній значний вміст аморфного вуглецю, на що вказує аморфне гало в ділянці $\sim 1,0$ нм (після 200 год. механічного впливу) та $\sim 0,44$ нм (після 1050 год. механічного впливу) тощо.

Структура вихідного карбонізованого за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8 близька до структури частинно-карбонізованого волокна УТ-4 після механічного впливу в КМ. Після механічного впливу на карбонізоване волокно УТМ-8 в КМ розмір структурних елементів $L_c(002)$ та $L_a(100)$ зростає (рис. 14 і рис. 15).

Зауважимо, що процес удосконалення структури карбонвмісних матеріалів був відомий лише на стадіях метаморфізму або термічного впливу за надвисоких температур та надвисоких тисків [4, 56].

Висновки

1. Тривимірноупорядковані кристалічні структури графітів під час хемо-механічної дії, зокрема при терті та зношуванні, частина стає аморфною, а більша частина перетворюється у двовимірноупорядковану (турбостратну) структуру.

2. Відкрито явище удосконалення турбостратної структури (зменшення міжшарової відстані та зростання товщини та протяжності пакетів шарів гексагонів) вуглецевих волокон, отриманих за термо-хемо-механічною технологією у присутності борвмісних і фосфорвмісних сполук, під час інтенсивної механічної дії, зокрема під час тертя та зношування. Цей ефект найбільше проявляється для карбонізованих за температур 1123-2073 К вуглецевих волокон.

3. Висунута гіпотеза: ймовірно, що лише за певної досконалості турбостратної структури вуглецевих волокон і графітів (міжшарової відстані, товщини та протяжності пакетів шарів гексагонів) та одночасно під час протікання трибохімічних, хемофізико-механічних та інших трибопроцесів можливо досягнути ефекту низького тертя.

Сіренко Г.О. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АТНУ, професор, доктор технічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії;

Солтис Л.М. – член-кореспондент АТНУ, кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] Е.Р. Брейтуэйт, Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия (Химия, Москва, 1967).
- [2] Ю.Н. Васильев, Применение межслойных соединений графита в качестве сухой смазки в осушенном азоте. Конструкционные материалы на основе графита (Металлургия, Москва, 1969).
- [3] А.Р. Уббеллоде, Ф.А. Льюис, Графит и его кристаллические соединения (Мир, Москва, 1965).
- [4] С.В. Шулепов, Физика углеграфитовых материалов (Металлургия, Москва, 1972).
- [5] Конструкционные и углеграфитовые материалы в цветной металлургии (Цветметинформация, Москва, 1970).
- [6] Г.А. Сиренко, Антифрикционные карбопластики (Техніка, Киев, 1985).
- [7] Г.А. Сиренко, В.П. Свицерский, В.Д. Герасимов, Антифрикционные термостойкие полимеры (Техніка, Киев, 1978).
- [8] А.А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы (Химия, Москва, 1974).
- [9] В.Я. Варшавский, В.О. Горбачова, А.И. Мелешко, Н.П. Родимов, Структура, свойства и применения углеродных волокон (Изд-во ВНИИВ, Мытищи, 1975).
- [10] Т. Исикава, Х. Тэраниси, Нихон фукую дзайре гаккайси, 2 (2), 65 (1976).
- [11] А. Нисимура, Н. Сибати, Кека пурасутиккусусу, 19 (12), 529 (1973).
- [12] А.А. Конкин, М.Т. Азарова, Н.С. Волкова и др., Химические волокна, (3), 65 (1977).
- [13] D.L. Schmidt, Chemical Engineering progress, 10, 42 (1962).
- [14] А.А. Конкин, Н.Ф. Коннова, Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 23 (3), 259 (1978).
- [15] Кунио Тикениси, Коге дзайре, 29 (5), 29 (1981).
- [16] Е.Г. Кендал, Композиционные материалы с металлической матрицей, армированной высокопрочными и высокомодульными углеродными волокнами. В кн.: Композиционные материалы. Т. 4. (Машиностроение, Москва, 1978).
- [17] А.И. Бабер, Н.В. Ковалева, Г.А. Мишина, Л.П. Семенова, Хим. волокна, (1), 54 (1977).
- [18] М.Т. Азарова, Т.Н. Козиорова, В.О. Горбачева, Углеродные волокна и композиционные материалы на их основе (НИИТЭХИМ, Москва, 1977).
- [19] В.Я. Варшавский, Композиционные материалы на основе углеродных волокон. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. (Итоги науки и техники). Т. 9. (ВИНИТИ, Москва, 1977).
- [20] А.С. Фиалков, В.А. Михайлова, Н.В. Полякова, Е.Д. Гурвиц, Механика полимеров, (3), 533 (1973).
- [21] О.А. Новикова, В.П. Сергеев, В.Ф. Литвинов и др., Пласт. массы, (11), 37 (1980).
- [22] Л.П. Кобец, Д.К. Хакимова, Л.А. Голикова, Н.В. Полякова, Механика полимеров, (6), 1036 (1976).
- [23] В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко, Графитированная ткань. В кн.: Применение синтетических материалов (Картя Молдовеняскэ, Кишинев, 1975).
- [24] Т. Исикава, Хемэн, 8 (9), 543 (1970).
- [25] А.И. Бавер, Л.Л. Дембург, А.В. Киселев и др., Химия твердого топлива, (2), 149 (1971).
- [26] Г.Е. Мостовой, Н.Н. Дергунов, Ю.Н. Работнов, Ю.П. Ануфриев, Механика полимеров, (4), 626 (1977).
- [27] Л.П. Кобец, М.А. Чубарова, Д.К. Хакимова и др., Механика композит. материалов, (1), 3 (1981).
- [28] А.Т. Каверов, В.Г. Морозов, И.И. Паталах, Углеродные волокнистые материалы и углепластики. В кн.: Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии / Под общ. ред. В.П. Соседова, Г.А. Соккера (Цветметинформация, Москва, 1970).
- [29] Карбоцепные синтетические волокна / Под ред. К.Е. Перепелкина (Химия, Москва, 1973).
- [30] Д.М. Карпинос, В.И. Олейник, Полимеры и композиционные материалы на их основе в технике (Наук. думка, Киев, 1981).
- [31] Ц.З. Каррол-Порчинский, Материалы будущего (Химия, Москва, 1966).
- [32] Л.П. Кобец, Г.М. Гуняев, Л.М. Терентьева, Авиацион. материалы, (2), 88 (1977).
- [33] Л.П. Кобец, Механика полимеров, (3), 430 (1975).
- [34] Л.П. Кобец, Механика полимеров, (6), 1005 (1975).
- [35] Л.П. Кобец, Г.Е. Мостовой, Л.Н. Тимошина, Механика композит. материалов, (3), 547 (1981).
- [36] Композиционные материалы. Т.3. Применение композиционных материалов в технике / Под ред. Б. Нотона (Машиностроение, Москва, 1978).
- [37] А.А. Конкин, Н.Ф. Коннова, Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 17 (6), 632 (1972).
- [38] Г.И. Кудрявцев, И.В. Жмаева, Органические волокна - армирующие материалы (Химия, Москва, 1978).
- [39] К.Е. Перепелкин, А.Б. Геллер, В.Я. Варшавский, Механика композит. материалов, (1), 134 (1981).
- [40] К.Е. Перепелкин, А.Б. Геллер, Механика композит. материалов, (2), 350 (1980).
- [41] К.Е. Перепелкин, Физико-хим. механика материалов, (2), 73 (1972).
- [42] В.П. Тамуж, М.Т. Азарова, В.М. Бондаренко и др., Механика композит. материалов, (1), 34 (1982).
- [43] Ю.Г. Корабельников, В.М. Бондаренко, А.Н. Ширяев и др., Механика композит. материалов, (6), 963 (1980).
- [44] Современные композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока (Мир, Москва, 1970).
- [45] Г.М. Гуняев, И.Г. Жигун, Т.Г. Сорина, В.А. Якушин, Механика полимеров, (3), 492 (1973).
- [46] К.И. Портной, С.Е. Салибеков, И.Л. Светлов, В.М. Чубаров, Структура и свойства композиционных материалов (Машиностроение, Москва, 1979).
- [47] Л.С. Тверская, Г.Л. Кореньков, Хим. пром-сть за рубежом, (1), 3 (1972).

- [48] Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды (Химия, Москва, 1975).
- [49] Л.И. Фридман, А.А. Морозова, В.А. Перлин, Хим. волокна, (1), 11 (1977).
- [50] I.C. Roselman, D. Tabor, J. Phys. D. Appl. Phys., 9 (17), 2517 (1976).
- [51] Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски (Химия, Москва, 1981).
- [52] Г.А. Гороховский, Полимеры в технологии обработки металлов (Наукова думка, Киев, 1975).
- [53] Г.А. Гороховский, Поверхностная активность полимеров и их влияние на износ металлов. Применение материалов на основе пластмасс для опор скольжения и уплотнений в машинах (Наука, Москва, 1968).
- [54] Л.П. Григоренко, Л.А. Плуталова, Б.М. Ровинский, Доклады АН СССР, (4), 807 (1965).
- [55] Л.А. Плуталова, Г.Б. Финкельштейн, З.А. Панюшева, Л.П. Григоренко, Доклады АН СССР, (2), 320 (1969).
- [56] В.С. Веселовский, Угольные и графитовые конструкционные материалы (Наука, Москва, 1966).

Н.О. Sirenko, L.M. Soltys

The Phenomenon of Improving of Turbostrate Structure of Carbon Fibers during Dynamic Contact of Surfaces of Solid States

*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*

The influence of chemo-mechanical activation of dispersed carbon fibers in their turbostrate and quasicrystalline structure in terms of modeling frictional contact has been researched. It has been shown that change of parameters the structure of activated carbon fibers depends from the temperature of the final heat treatment and technology of obtaining of fibers and from the time of mechanical impact.

Key words: carbon fiber material, carbon fibers, chemo-mechanical activation, frictional contact, ball mill, temperature of heat treatment, time of shredding.

Прокопіву Володимиру Васильовичу

Головному редактору журналу „Фізика і хімія твердого тіла”,
кандидату фізико-математичних наук, професору,
завідувачу кафедри фізики і хімії твердого тіла,
директору Фізико-хімічного інституту
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені
Василя Стефаника»



60

Вельмишановний Володимире Васильовичу!

Щиро вітаємо Вас, знаного науковця, талановитого педагога, прекрасну і чуйну людину зі знаменним ювілеєм **60-літтям** від дня народження. Зичимо Вам міцного здоров'я, сімейного благополуччя, душевної гармонії, довголіття наукової та педагогічної діяльності!

Хай цей прекрасний період зрілості – душевної і фізичної гармонії, творчої активності принесе Вам тепло душі, багатство думок, здійснення творчих задумів і планів.

Редакційна колегія.

Прокопів Володимир Васильович

Народився 10 лютого 1956 року у с. Рошнів Тисменицького району Івано-Франківської області.

У 1973 році закінчив із золотою медаллю СШ № 16 м. Івано-Франківська. У цьому ж році вступив на фізико-математичний факультет Івано-Франківського державного педінституту, який закінчив у 1978 р. з дипломом з відзнакою, здобувши спеціальність „Вчитель фізики і математики”.

Протягом 1979-1983 рр. працює вчителем фізики і математики Гринівської восьмирічної школи Богородчанського району Івано-Франківської області, а з 1983 р. – науковим співробітником науково-дослідного сектору Івано-Франківського педінституту.

На викладацькій роботі у Прикарпатському університеті спочатку працює на посаді асистента кафедри математики (1988 р.), а потім (з 2001 р.) – доцента та (з 2012 р.) професора кафедри фізики і хімії твердого тіла.

З 2015 р. Прокопів В.В. – завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

Кандидатську дисертацію захистив у 1996 році у спеціалізованій вченій раді Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. З 1998 до 2001 року навчався у докторантурі Прикарпатського університету за спеціальністю „Фізика твердого тіла”. У 2013 р. було присвоєне вчене звання професора кафедри фізики і хімії твердого тіла.

Володимир Васильович Прокопів є автором близько 150 наукових праць із напівпровідникового матеріалознавства, в тому числі 2 монографії, 2 монографічних збірники, 8 патентів України, 11 навчально-методичних посібників, в тому числі один з грифом Міністерства освіти і науки України.

Він проводить значну педагогічну та науково-організаційну роботу. Так, він є постійним учасником та членом організаційного комітету міжнародних конференцій з фізики і технології тонких плівок та наносистем, головним редактором наукового журналу „Фізика і хімія твердого тіла”.

Володимир Васильович – відомий фахівець у фізиці, хімії та технології напівпровідників. Під його керівництвом та консультаціями захищено три кандидатські дисертації.

Володимир Васильович вперше запропонував використовувати квазіхімічні рівняння для опису процесів дефектоутворення в епітаксійних плівках напівпровідникових сполук при їх вирощуванні із парової фази, відпалі та легуванні. Ним вивчено і побудовано технологічні діаграми: залежності концентрації (рухливості) носіїв заряду; ступеня структурної досконалості плівок халькогенідів свинцю і олова від температур випарника, підкладок, стінок камери а також парціального тиску халькогену у методі гарячої стінки.

Розроблені Володимиром Васильовичем курси із фізики, технології та методів дослідження тонких плівок, фізики і хімії дефектів для студентів фізичного відділення та загальної фізики для студентів хімічного відділення Інституту Природничих наук користуються популярністю серед студентів та повагою у колег.

Друзі, колеги.

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 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, journal.pcass@gmail.com

Факс: (0342)53-15-74 тел.: (0342)59-60-82

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).

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. **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 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, journal.pcass@gmail.com

Fax: +38 (0342) 53-15-74

Tel.: (0342) 59-60-82

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	лігер
----	-------	-------

ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На _____ журнал 22938

„Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

(найменування видання) Кількість комплектів

Вартість	передплати	_____грн.____коп.	Кількість комплектів
	перeadресування	_____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 _____

район _____

буд. _____ корп. _____ кв. _____ 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, завірений печаткою)/

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 17, № 1
Volume 17, № 1

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.**

Комп'ютерна верстка

Юрчишин Л.Д., Соколов О.Л.

Підписано до друку 15.03.2016 р. Формат 60×84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 13,0
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємець Голіней О.М.
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76008
Тел. +38(0342) 58-04-32