

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

№ 3  
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](mailto:fcss@pu.if.ua)

[journal.pcsc@gmail.com](mailto:journal.pcsc@gmail.com)

[http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcsc](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](mailto:fcss@pu.if.ua)

[journal.pcsc@gmail.com](mailto:journal.pcsc@gmail.com)

[http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcsc](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), **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), **Мігтова І.** (Росія), **Мовчан Б.** (Україна), **Находкін М.** (Україна), **Стріха М.** (Україна), **Харченко М.** (Україна)

**ВІДПОВІДАЛЬНИЙ СЕКРЕТАР**

**Кланічка В.М.** (к.ф.-м.н., 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), **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), **Zlomanov V.** (Russia), **Zukowski P.** (Poland)

**EXECUTIVE SECRETAR**

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

**TECHNICAL EDITOR**

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

**Фізика і хімія твердого тіла**  
**2016. – Т. 17. – № 3**

---

---

**Зміст**

**Фізико-математичні науки**

<b>Електрична провідність у надгратках сферичних квантових точок</b> <i>В.І. Бойчук, І.В. Білинський, Р.І. Пазюк</i>	320
<b>Поведінка потоку органічних рідин всередині вуглецевих нанотрубок</b> <i>А.Г. Барилка, Р.М. Балабай</i>	329
<b>Морфологія поверхні кристалічного PbTe, розпиленого у плазмі аргону при вторинних умовах нейтральної мас-спектрометрії</b> <i>Д.М. Заячук, В.Є. Слинько, А. Цік</i>	336
<b>Вплив заміни S на Se на спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів <math>Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x</math></b> <i>В.В. Галян, А.Г. Кевшин, І.А. Іващенко, М.В. Шевчук</i>	342
<b>Структурні та оптичні властивості b<math>\beta</math>-фази <math>Ag_8SnSe_6</math></b> <i>І.В. Семків</i>	346
<b>Діаграми Арганда та сили осциляторів кристала <math>In_{0,5}Tl_{0,5}I</math></b> <i>А.І. Каишуба, О.В. Бовгира, А.В. Франів, С.В. Апунович</i>	350
<b>Морфологічні та структурні характеристики фторидів заліза отриманих сольвотермальним методом</b> <i>В.В. Мокляк, В.О. Коцюбинський, Л.З. Збіглей, А.Б. Груб'як</i>	356
<b>Особливості процесів розчинення евтектичних фаз WC і W<sub>2</sub>C у зонах контактної взаємодії композиційних матеріалів</b> <i>О.В. Сухова, Ю.В. Сироватко</i>	363
<b>Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST</b> <i>Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин</i>	368
<b>Густина електронних станів аморфної плівки дисиліциду молібдену</b> <i>А.І. Стецун</i>	372
<b>Інженерія точкових дефектів та механізми утворення твердих розчинів системи PbTe-CdTe</b> <i>Т.П. Цимбалюк</i>	375
<b>Магнітна надтонка структура епітаксійних плівок фериту нікелю</b> <i>С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, В.В. Мокляк</i>	381

**Хімічні науки**

<b>Впровадження наночастинок у кристали неорганічних солей (огляд)</b> <i>Д. Воронцов, Г. Окрепка, Ю. Халавка</i>	386
<b>Взаємодія між PbF<sub>2</sub> і EuS у сольовому розтопі NaCl-KCl</b> <i>В.Ф. Зінченко, Г.В. Нечипоренко, Л.Ф. Кошкіна</i>	396
<b>Раманівська спектроскопія фулереноподібних молекул діоксиду силіцію (SiO<sub>2</sub>)<sub>N</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>N/2</sub></b> <i>О.В. Філоненко</i>	401
<b>Вуглець-кремнеземні композити з ацетату целюлози, полізоціанату та купрум хлориду</b> <i>В.В. Гончарук, В.М. Оєнко, Л.В. Дубровіна, Д.Д. Кучерук, О.В. Набока, І.В. Дубровін</i>	407
<b>Кристалохімічний аналіз потрійних фаз у системах Me-P-S(Se), де Me – Ag, Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb</b> <i>Ю.В. Ворошилов, М.В. Поторій, П.М. Милян, Ж.І. Милян</i>	412
<b>Властивості синтезованих графенів та системи поліхлортрифторетилен – графени</b> <i>С.М. Махно, О.М. Лісова, Г.М. Гуня, Ю.І. Семенцов, Ю.В. Гребельна, М.Т. Картель</i>	421
<b>Виявлення аномальної дифузії метанолу у мезопористому силікагелі</b> <i>О.О. Жох, П.Є. Стрижак</i>	426

**Технічні науки**

<b>Домішкові елементи у свинцевих пломбах і печатях княжої доби та фазовий склад їх патини</b> <i>І.Ф. Миронюк, І.П. Ярмій, І.М. Коваль, В.І. Мандзюк</i>	430
<b>Електроосадження нікелевих покриттів, модифікованих частинками ультрадисперсного алмазу</b> <i>В.О. Заблудовський, В.В. Титаренко</i>	435
<b>Вплив пластифікаторів на напружений стан епоксидних композитів</b> <i>Г.О. Сіренко, М.І. Мартинюк, Л.М. Солтис, І.А. Мандзюк</i>	440

**Інформація**

<b>Інформація для авторів</b>	450
-------------------------------	-----

**Content**

**Physical-Mathematical Sciences**

<b>The Electrical Conductivity in Superlattices of Spherical Quantum Dots</b> <i>V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, R.I. Pazyuk</i>	320
<b>The Flow Behavior of Organic Liquids Inside Carbon Nanotubes</b> <i>A.G. Barilka, R.M. Balabai</i>	329
<b>Morphology of PbTe Crystal Surface Sputtered by Argon Plasma under Secondary Neutral Mass Spectrometry Conditions</b> <i>D.M. Zayachuk, V.E. Slynko, and A. Csik</i>	336
<b>Effect of the Substitution of S for Se on the Optical Absorption Spectra of the Glassy Alloys <math>\text{Ag}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Ge}_{31,2}\text{S}_{61,6-x}\text{Se}_x</math></b> <i>V.V. Halyan, A.H. Kevshyn, I.A. Ivashchenko, M.V. Shevchuk</i>	342
<b>Structure and Optical Properties of b<math>\bar{c}</math>Phase of <math>\text{Ag}_8\text{SnSe}_6</math></b> <i>I.V. Semkiv</i>	346
<b>Argand diagram and oscillator strength of <math>\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}</math> crystal</b> <i>A.I. Kashuba, O.V. Bovgyra, A.V. Franiv, S.V. Apunevych</i>	350
<b>Morphological and Structural Characteristics of the Iron Fluoride Prepared by Solvothermal Synthesis</b> <i>V.V. Moklyak, V.O. Kotsyubynsky, L.Z. Zbihlei, A.B. Hrubciak</i>	356
<b>Peculiarities in WC and <math>\text{W}_2\text{C}</math> Eutectic Phases Dissolution in Interfacial Zones of Composites</b> <i>O.V. Sukhova, Yu.V. Syrovatko</i>	363
<b>The Thickness Dependence of Thermoelectric Parameters of thin Films Based on Compounds LAST</b> <i>B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn</i>	368
<b>The Density of <math>\text{MoSi}_2</math> Electron States for the Amorphous Film</b> <i>A.I. Stetsun</i>	372
<b>Engineering of Point Defects and Formation Mechanisms of PbTe–CdTe Solid Solutions</b> <i>T.P. Tsybalyuk</i>	375
<b>Magnetic Hyperfine Structure of Epitaxial Films of Nickel Ferrite</b> <i>S.I. Yushchuk, S.O. Yuryev, V.V. Moklyak</i>	381

**Chemical Sciences**

<b>Incorporation of Nanoparticles into Inorganic Salt Crystals (review)</b> <i>D. Vorontsov, G. Okrepka, Yu. Khalavka</i>	386
<b>Interaction Between <math>\text{PbF}_2</math> and EuS in Saline Melt NaCl–KCl</b> <i>V. Zinchenko, G. Nechyporenko, L. Koshkina</i>	396
<b>Raman Spectroscopy Of Fullerene-Like Molecules Of Silicon Dioxide <math>(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}</math></b> <i>O.V. Filonenko</i>	401
<b>Carbon-Silica Composites with Cellulose Acetate, Polyisocyanate and Copper Chloride</b> <i>V.V. Goncharuk, V.M. Ogenko, L.V. Dubrovina, D.D. Kucheruk, O.V. Naboka, I.V. Dubrovin</i>	407
<b>Crystal Chemistry Analysis of Ternary Phases in Systems Me–P–S(Se), where Me – Ag, Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb</b> <i>Yu.V. Voroshilov, M.V. Potoriy, P.M. Milyan, Zh.I. Milyan</i>	412
<b>The Properties of Synthesized Graphene and Polychlorotrifluoroethylene – Graphene systems</b> <i>S.M. Makhno, O.M. Lisova, G.M. Gunya, Yu.I. Sementsov, Yu.V. Grebelna, M.T. Kartel</i>	421
<b>An Investigation of Methanol Anomalous Diffusion in Mesoporous Silica</b> <i>A.A. Zhokh, P.E. Strizhak</i>	426

**Technical Sciences**

<b>Impurity Elements in a Lead Seals and Stamps of Middle Ages and Phase Composition of Their Patina</b> <i>I.F. Myronyuk, I.P. Yaremiy, I.M. Koval, V.I. Mandzyuk</i>	430
<b>The Electrodeposition of Nickel Coatings, Modified Ultrafine Diamonds</b> <i>V.A. Zabrudovsky, V.V. Tytarenko</i>	435
<b>Effect of plasticizers on the state of stress epoxy composites</b> <i>G.A. Sirenko, M.I. Martyniuk, L.M. Soltys, I.A. Mandzyuk</i>	440

**Information**

<b>Information for Authors</b>	450
--------------------------------	-----

В.І. Бойчук, І.В. Білінський, Р.І. Пазюк

## Електрична провідність у надгратках сферичних квантових точок

*Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. Стрийська, 3, Дрогобич, 82100, Україна, ri.pazyuk@gmail.com*

В роботі досліджуються електричні властивості напівпровідникових систем сферичних квантових точок GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As різної вимірності, в залежності від енергії рівня Фермі та температури, концентрації алюмінію в матриці. Отримані залежності групової швидкості електронів від індексу мінізони. Зменшення радіусу КТ, як і збільшення концентрації алюмінію в матриці, призводить до росту групової швидкості. Зміна знаку групової швидкості окремих мінізон зумовлена поведінкою ізоенергетичних поверхонь цих мінізон. Обчислено електропровідність, що містить внески *s*- і трьох *p*-мінізон для заданих параметрів системи, максимум якої знаходиться біля центру мінізони. Ріст електропровідності спостерігається при зменшенні радіуса КТ та концентрації алюмінію, а також зі зменшенням вимірності надгратки GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As. Досліджено також температурну залежність електропровідності для різних параметрів таких систем.

**Ключові слова:** квантова точка, надгратка, електронні стани, густина станів, електрична провідність.

*Стаття поступила до редакції 09.08.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Створення штучних матеріалів із заданими фізичними властивостями, які не можуть бути знайдені в природі, є однією з найважливіших задач сучасної науки і техніки. Сучасні технології наноматеріалів дозволяють створювати штучні матеріали з сотень і навіть тисяч нанорозмірних будівельних блоків з надзвичайно різноманітною структурою. Одним з найбільш перспективних таких будівельних блоків є напівпровідникові квантові точки, які часто називають "штучними атомами" через дискретний енергетичний спектр елементарних збуджень таких як електрони (дірки), екситони [1-3].

Значний інтерес до квантових точок в останні десятиліття пояснюється їхніми унікальними фізичними властивостями [4-7] і можливістю їх зміни шляхом варіювання формою і розмірами квантових точок.

Взаємодія квантових точок (КТ) між собою і зовнішніми електромагнітними полями [8-11] залежить від розмірів і геометрії квантових точок. Ці залежності знайшли застосування в різних електронних і оптоелектронних пристроях, у тому числі в лазерах [12-14], однофотонних джерелах [15-17], сонячних елементах [18-20] та фотоприймачах [21-23].

Теоретичні моделі, які використовуються до цих пір для обчислення електричної провідності у масивах квантових точок, часто ґрунтуються на припущенні, що величина проникнення хвильової функції електрона КТ у матрицю така, що зберігає дискретність рівнів енергії квантової точки. Зазначене вище наближення є незастосовно до тривимірних масивів квантових точок, які були синтезовані останнім часом. Невелика відстань між квантовими точками і зменшення величини радіуса КТ призводять до розщеплення рівнів енергії і формування серії тривимірних мінізон. Зупинимось коротко на аналізі результатів деяких теоретичних робіт, які стосуються надграткових систем.

У роботах [24-26], використовуючи моделі ефективних мас електрона та прямокутних потенціалів, розвинуто теорію електронної динамічної провідності для багатобар'єрних резонансно-тунельних структур як плоскої, так і циліндричної форм. Досліджено залежності коефіцієнта прозорості і провідності наносистеми від енергії електронів та частоти електромагнітного поля. Показано як властивості активної провідності можуть бути використані для експериментальної оцінки резонансних енергій та резонансних ширин електронних квазістаціонарних станів.

У роботі [27] досліджувалась надгратка

вертикально зв'язаних КТ GaAs в матриці  $Al_xGa_{1-x}As$ , розташованих вздовж еліптичного квантового дроту. Показано, що енергетичний спектр електрона у надгратках з КТ є рядом мінізон енергій, а положення та кількість цих мінізон визначаються розмірами КТ; ширина дозволених мінізон – товщиною і висотою потенціальних бар'єрів.

Оптичні властивості надграток сферичних квантових точок досліджувались у роботі [28]. Розглянуто вплив поляризації падаючого світла на коефіцієнт поглинання світла масивом одновимірних упорядкованих ланцюжків сферичних КТ. В ході дослідження розраховано енергетичний спектр електрона для  $1s$ - та трьох  $1p$ -підзон для різних радіусів КТ та концентрацій Al в матриці  $Al_xGa_{1-x}As$ .

У роботах [29, 30] запропоновано теоретичні моделі для тривимірних надграток кубічної і тетрагональної квантових точок InAs/GaAs та Ge/Si. Досліджувались електронний і фононний спектри таких надграток, густини електронних станів, тензор ефективної маси та провідність. Встановлено, що властивості тривимірних надграток квантових точок більш чутливі до міжточкової відстані, ніж до форми точок.

У пропонованій роботі побудована модель надграток GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$  різної вимірності сферичних квантових точок. Досліджено енергетичний спектр системи (основний і перші збуджені стани). Отримано та проаналізовано залежності електропровідності від положення квазірівня Фермі для надграток різної вимірності.

## I. Постановка задачі

Розглянемо надгратки сферичних квантових точок (НГСКТ) різної вимірності. Якщо відстані  $d_x, d_y$  між ланцюжками КТ настільки великі, що квантові точки сусідніх ланцюжків можна вважати незалежними, то таку структуру називатимемо системою одновимірних надграток (1D) напівпровідникових сферичних квантових точок (рис. 1,а).

Елементарна комірка надгратки має вигляд відрізка, що дорівнює  $|\vec{a}_3|$  – відстані між центрами КТ у напрямку осі Oz. У випадку, коли в одній

площині (наприклад Oyz) сусідні ланцюжки вважати взаємодіючими, а в третьому напрямку (Ox) – незалежними, то говоримо про двовимірну надгратку (2D) напівпровідникових сферичних квантових точок (рис. 1,б). У випадку 2D-надгратки елементарна комірка має вигляд прямокутного паралелепіпеда. 3D-надграткою вважаємо систему, в якій елементарною коміркою є прямокутна призма.

Дослідимо електричні властивості описаних вище систем. Енергетичний спектр зарядів у періодичних системах сферичних квантових точок та методи його дослідження в заданих квантоворозмірних системах розглянуті в роботі [31].

Для створення напрямленого потоку носіїв заряду в зоні провідності необхідно порушити симетрію функції розподілу [32], тобто вивести систему зарядів з рівноважного стану. Цього можна досягти, помістивши систему у зовнішнє електричне поле. Відомо, що напрямлений потік заряджених частинок створює струм. Його характеризують вектором густини струму:

$$\mathbf{j} = \frac{e^2 t(T)}{4\pi^3} \int \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial E} [\mathbf{v}, \tilde{N}_{\mathbf{r}j}] d\mathbf{k}, \quad (1)$$

в якому враховано, що  $\tilde{N}_{\mathbf{r}} E_F = 0$  ( $E_F$  – енергія Фермі), а температура кожної точки його однакова –  $\tilde{N}_{\mathbf{r}} \ln T = 0$ . Час релаксації  $t(T)$  характеризує швидкість відновлення порушеного полями рівноважного стану. Напруженість зовнішнього електростатичного поля виражено через скалярний потенціал:  $\mathbf{E} = -\tilde{N}_{\mathbf{r}} \phi$ .

Для функції розподілу Фермі-Дірака, що міститься у формулі (1),

$$\frac{\partial f}{\partial E} = - \frac{\exp\left[\frac{E(\mathbf{k}) - E_F}{k_B T}\right]}{\left\{ \exp\left[\frac{E(\mathbf{k}) - E_F}{k_B T}\right] + 1 \right\}^2} \frac{1}{k_B T}, \quad (2)$$

При обчисленні тензора провідності у надгратці GaAs/AlAs з квантовими точками врахуємо внесок усіх мінізон в зону провідності структури

$$\sigma = \sum_n \sigma^{(n)}, \quad (3)$$

де компоненти тензора згідно (1)-(2) представляється

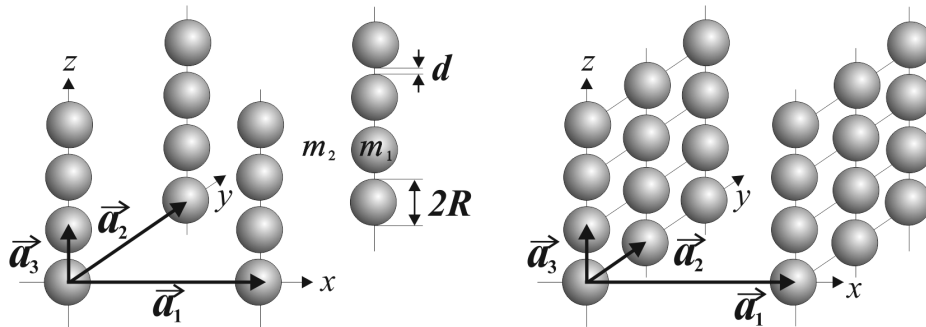


Рис. 1. Геометрична схема одно- та двовимірних надграток сферичних квантових точок.

у вигляді:

$$\sigma_{ij}^{(n)} = \frac{e^2 \tau(T)}{4\pi^3 k_B T} \iiint_{BZ} v_i^{(n)}(k_1, k_2, k_3) v_j^{(n)}(k_1, k_2, k_3) \frac{\exp\left[\frac{E^{(n)}(k_1, k_2, k_3) - E_F}{k_B T}\right]}{\left\{ \exp\left[\frac{E^{(n)}(k_1, k_2, k_3) - E_F}{k_B T}\right] + 1 \right\}^2} dk_1 dk_2 dk_3, \quad (4)$$

У формулах (1), (4) введено позначення:  $e$  – заряд електрона,  $k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – температура,  $v_j^{(n)}(k_1, k_2, k_3)$  –  $j$ -складова вектора групової швидкості електрона  $n$ -підзони, а  $\mathbf{k}(k_1, k_2, k_3)$  – хвильовий вектор електрона. Інтегрування в (4) здійснюється по всій квазізоні Бріллюена.

Більшість авторів для простоти припускають, що час релаксації  $\tau_0$  є сталим [29] і рівним, наприклад,  $\tau_0 = 10^{-12} c$  [33]. При невеликих змінах температури таке припущення є обґрунтованим у першому наближенні. Однак, результати досліджень  $n$ -GaAs [34] показують значну нелінійну зміну часу релаксації з температурою. Так, для кімнатної температури  $T=300$  К  $\tau_0 = 0,66$  пс, тоді як для  $T=40$  К –  $\tau_0 = 55$  пс. Тому далі в роботі розрахунки проводились з врахуванням залежності  $\tau = \tau(T)$ .

З формули (4) видно, що групова швидкість, дисперсія електронів і положення квазірівня Фермі визначають тензор електропровідності. Групова швидкість електрона, яка явно входить у рівність (4), визначається мінізоною структури та відповідним законом дисперсії електрона. Для того, щоб знайти енергетичний спектр і хвильові функції електрона НГСКТ, необхідно розв'язати рівняння Шредінгера з гамільтоніаном, який враховує періодичний потенціал надгратки [28]. Тому в роботі спочатку обчислено енергії та хвильові функції основного ( $s$ -) та перших збуджених станів ( $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -) станів електрона в ізольованій КТ. Для НГСКТ з врахуванням можливості перемішування станів отримуємо  $s$ -подібну та три  $p$  ( $p_1, p_2, p_3$ ) – подібні підзони електрона з енергіями  $E^{(n)} = E^{(n)}(k_1, k_2, k_3)$ ,  $n = 1, 2, 3, 4$ . Компоненти швидкості  $v_i^{(n)}(k_1, k_2, k_3)$   $n$ -ої підзони записуються у вигляді

$$v_i^{(n)}(k_1, k_2, k_3) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E^{(n)}(k_1, k_2, k_3)}{\partial k_i}, \quad (5)$$

де  $E^{(n)}(k_1, k_2, k_3)$  – власні значення оператора Шредінгера для НГСКТ [28]. Обчислимо спочатку

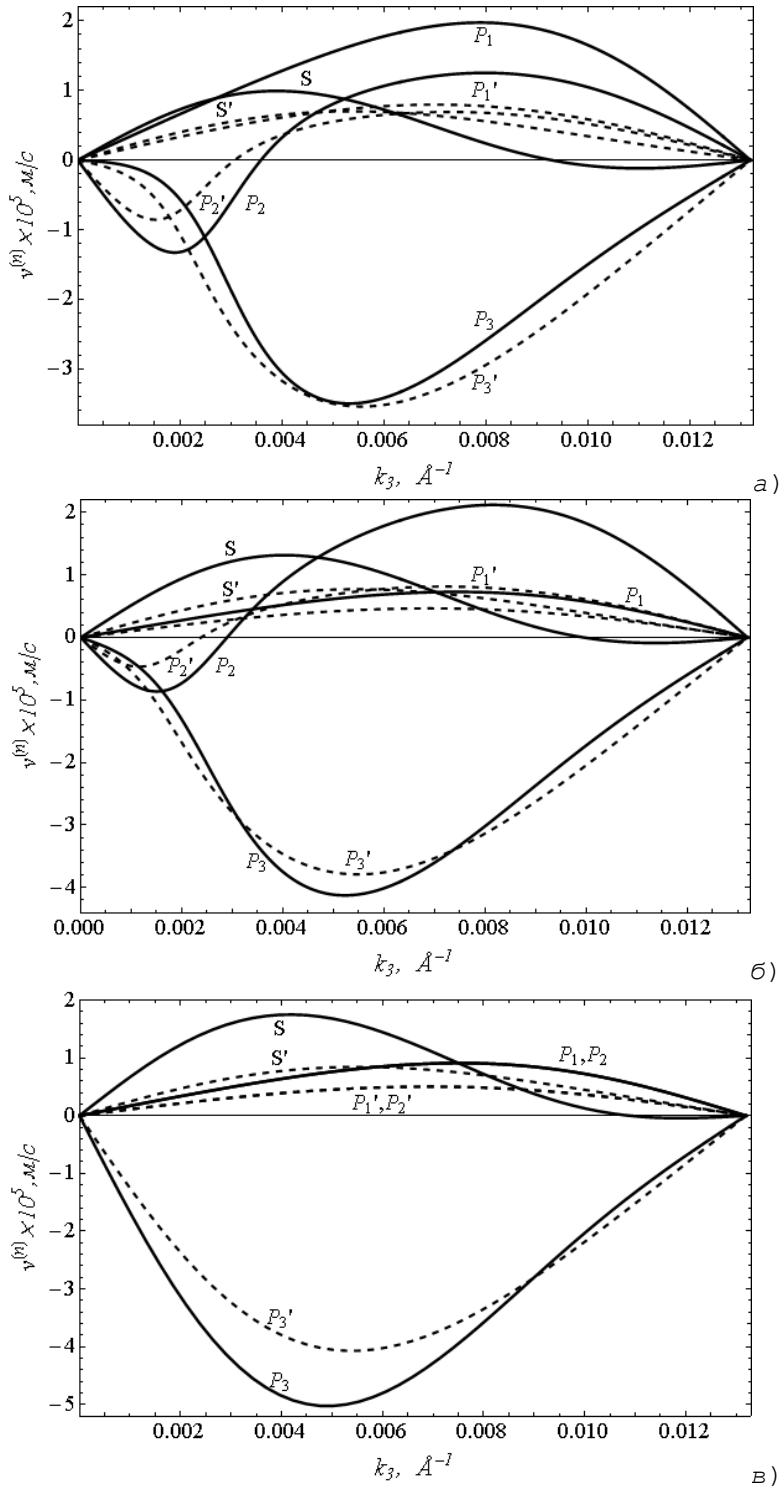
швидкість електрона у підзоні як функцію, наприклад,  $k_3$ -складової хвильового вектора для 1D-, 2D-, 3D-надграток сферичних КТ. У випадку 3D-надгратки це буде  $v_3^{(n)}(0, 0, k_3)$ , а для 2D-надгратки –  $v_3^{(n)}(0, k_3)$ .

## II. Аналіз отриманих результатів

Конкретні числові розрахунки проведено для надграток гетеросистеми GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As [28]. Розглянуто три випадки, коли матриця Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As містить систему 1D- чи 2D-надграток або 3D-надгратку. Для простоти вважаємо, що у надгратках відстані між КТ є однакові. Зокрема, для 2D-надгратки  $a_1 = a_2 \equiv a$ , для 3D-надгратки –  $a_1 = a_2 = a_3 \equiv a$ .

На рис. 2 представлено залежності компонент групової швидкості електронів в надгратках GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As різної вимірності від хвильового вектора при різних концентраціях алюмінію  $x$  в матриці. Суцільна лінія відповідає концентрації  $x = 0,3$ , а штрихова –  $x = 0,4$ . Нехай радіуси квантових точок, що утворюють надгратку дорівнюють  $R = 60$  А, а відстані між ними  $d = 6$  А. За таких умов у електрона існують зв'язані стани  $s$ - та  $p$ -типу. Видно, що групова швидкість при заданій величині хвильового вектора електрона сильно залежить від індексу мінізони. Для електронів  $s$ -мінізони характер кривої  $v^{(1s)} = v^{(1s)}(k_3)$  зі зміною вимірності системи не змінюється, а додатній максимум швидкості найменший для 3D-надгратки, а найбільший – для 1D-надгратки. Отриманий результат можна зрозуміти, якщо прийняти до уваги, закон дисперсії електронів 1s-підзони для досліджуваних надграток. Функція  $E^{(1s)} = E^{(1s)}(\mathbf{k})$  для додатних значень проєкцій хвильового вектора є монотонно зростаючою і для більшої вимірності надгратки є більш плавною. Зменшення концентрації Al (зменшення розриву зони провідності) призводить до того, що групова швидкість при певних значеннях хвильового вектора стає рівною нулеві і навіть змінює свій знак. Аналогічно поводить себе





**Рис. 2.** Електронна групова швидкість в 3D- (а), 2D- (б), 1D- (в) надгратках GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As сферичних квантових точок при різних концентрація алюмінію для s-, p<sub>1</sub>-, p<sub>2</sub>-, p<sub>3</sub>-підзон: x = 0,3 – суцільні криві (s, p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub>, p<sub>3</sub>), x = 0,4 – штрихові криві (s', p<sub>1</sub>', p<sub>2</sub>', p<sub>3</sub>').

швидкість електрона p<sub>1</sub>-мінізони.

Отримані значення групової швидкості дають можливість визначити рухливість електронів, а отже електропровідність системи. На рис. 3 зображено залежність питомої електропровідності електронів в тривимірній надгратці GaAs/AlAs від положення квазірівня Фермі E<sub>F</sub>. На рис. 3,а суцільна крива відповідає радіусу сферичних квантових точок R = 30 Å, а штрихова – R = 25 Å. Незначне

збільшення радіусу КТ надгратки GaAs/AlAs до 35 Å приводить до виникнення у КТ зв'язаного d-стану, тому виникають підзони d-типу (рис. 3б).

Як видно з формули (3), повний тензор провідності (криві 1 і 2 на рис. 3,а, суцільна крива на рис.3б) залежно від величини E<sub>F</sub> містить внески s-мінізони або трьох p-мінізон. Всі криві залежностей мають яскраво виражений максимум, причому піки

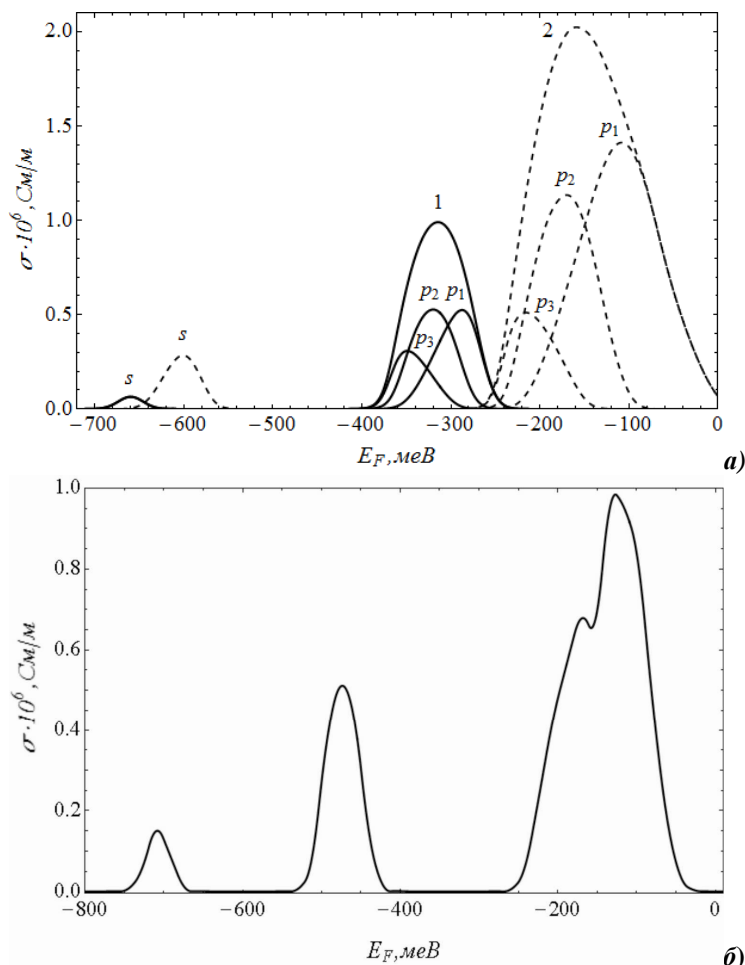


Рис. 3. Питома електропровідність електронів в 3D-надгратці GaAs/AlAs при  $T=77 \text{ K}$  та різних радіусах сферичних квантових точок: а) 1 –  $R = 30 \text{ \AA}$ ; 2 –  $R = 25 \text{ \AA}$ ; б)  $R = 25 \text{ \AA}$ .

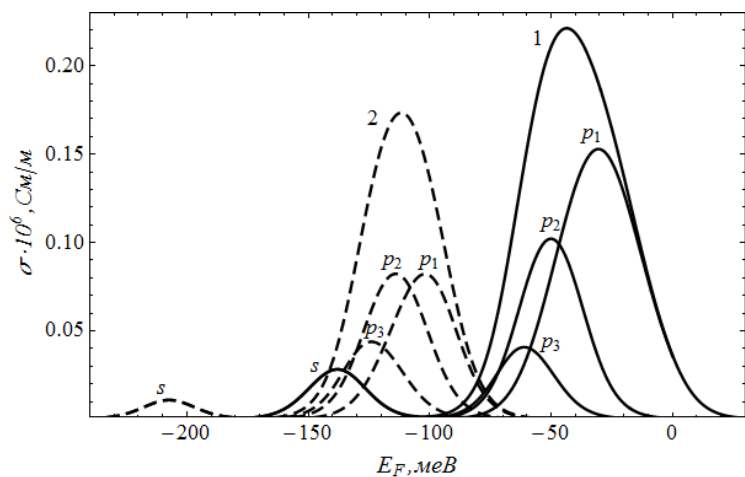


Рис. 4. Питома електропровідність електронів в 3D-надгратці GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As при  $R = 60 \text{ \AA}$ ,  $T = 77 \text{ K}$  та різних концентраціях алюмінію  $x$ : 1 –  $x = 0,3$ , 2 –  $x = 0,4$ .

компонент різні за висотою і знаходяться всередині кожної мінізони, тоді як максимум сумарної провідності відповідає центру мінізони. Зменшення радіуса КТ (штрихова крива 2 на рис. 3,а) спричиняє збільшення провідності надгратки.

Аналогічно до збільшення провідності надгратки GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As призводить зменшення концентрації Al в матриці (суцільна крива 1 на рис. 4). На рис. 4 суцільні криві відповідають концентрації  $x = 0,3$ , а штрихові –  $x = 0,4$ .

Для дослідження впливу вимірності надгратки на її провідність вважаємо, що у випадку 2D-надграток, в матриці поміщена система провідних площин з максимальною лінійною густиною ( $\rho_{\text{лін}}^{\text{макс}}$ ). Коли ж матриця містить 1D-надгратки, то вона характеризується набором квантових дротів з поверхневою густиною ( $\rho_{\text{пов}}^{\text{макс}}$ ). Розрахунки показують, що у випадку провідних площин, які складаються з КТ радіусом

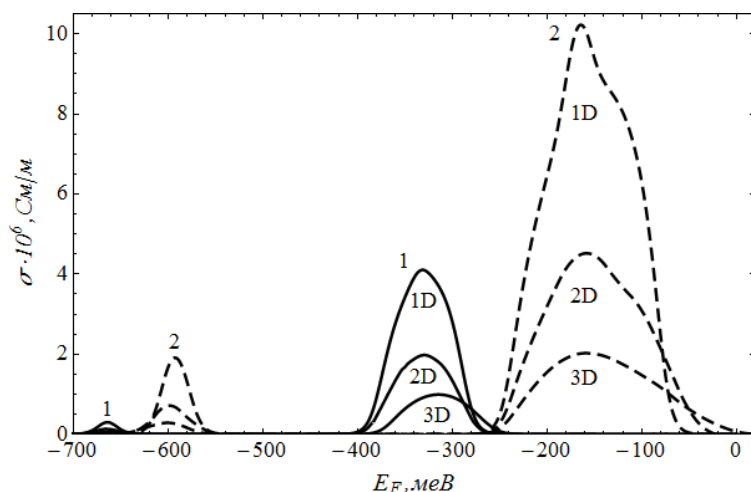


Рис. 5. Питова провідність електронів в надгратках GaAs/AlAs різної вимірності при  $T=77$  K та різних радіусах сферичних квантових точок: 1 –  $R = 30$  Å, 2 –  $R = 25$  Å.

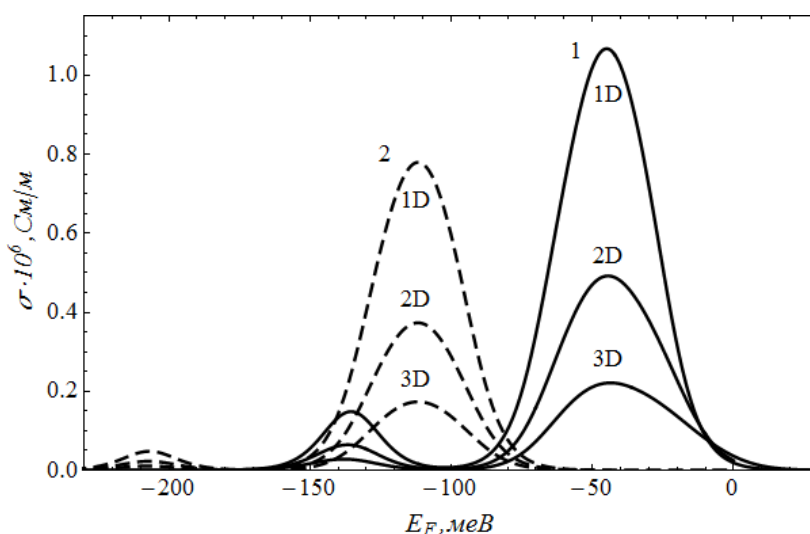


Рис. 6. Питова провідність електронів в надгратках GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As різної вимірності при  $R = 30$  Å,  $T = 77$  K та різних концентраціях алюмінію  $x$ : 1 –  $x = 0,3$ , 2 –  $x = 0,4$ .

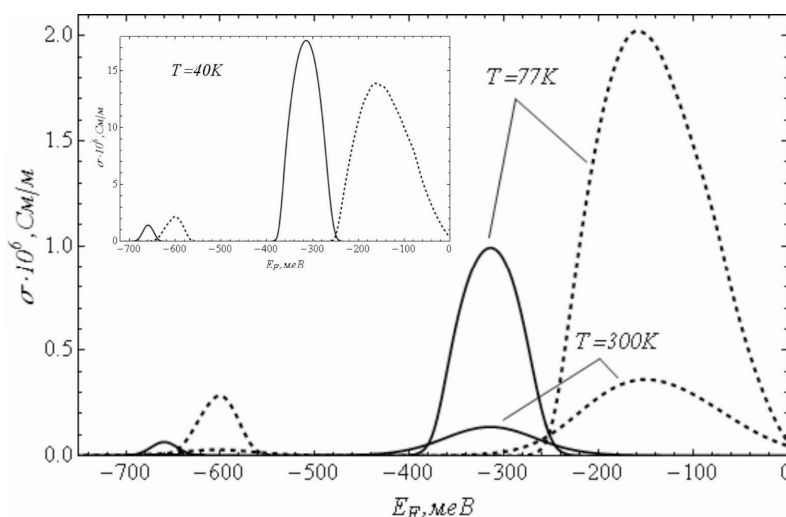
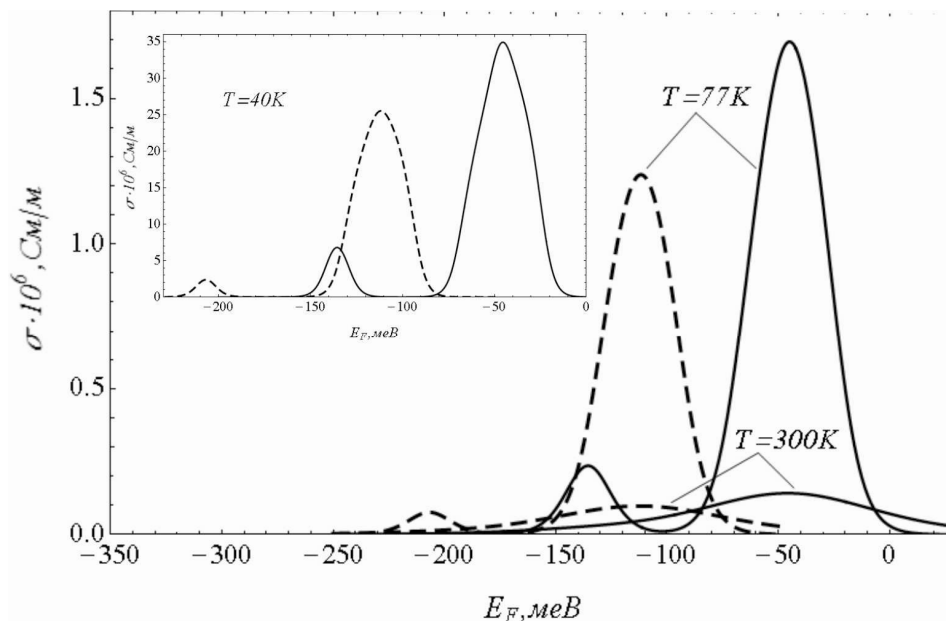


Рис. 7. Питова провідність електронів в надгратці GaAs/AlAs при різних температурах та радіусах сферичних квантових точок: суцільна крива –  $R = 30$  Å, штрихова –  $R = 30$  Å.

$$R = 60 \text{ Å}, \rho_{\text{лін}}^{\text{макс}} = 0,79 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$$

$$(R = 30 \text{ Å}, \rho_{\text{лін}}^{\text{макс}} = 1,52 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1};$$



**Рис. 8.** Питома провідність електронів в надгратці GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As при різних температурах та концентраціях алюмінію *x*: суцільна крива – *x* = 0,3, штрихова – *x* = 0,4.

$$R = 25 \text{ \AA}, \rho_{\text{лін}}^{\text{макс}} = 1,79 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}.$$

Натомість для випадку квантових дрітків поверхнева густина  $\rho_{\text{пов}}^{\text{макс}}$  приймає значення  $0,63 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$ ;  $2,30 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$ ;  $3,19 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$  для відповідних радіусів  $R = 60 \text{ \AA}, 30 \text{ \AA}, 25 \text{ \AA}$ .

Як видно з рис. 5, при заданих величинах  $\rho_{\text{лін}}$ ,  $\rho_{\text{пов}}$  зменшення вимірності НГСКТ призводить до збільшення електронної провідності. Позначення кривих аналогічні рис. 3. Так при температурі азоту і

радіусі квантових точок  $R = 30 \text{ \AA}$  (рис. 5) максимум повної провідності 3D-надгратки GaAs/AlAs приймає значення  $1,00 \cdot 10^6 \text{ См/м}$  і зростає до  $1,99 \cdot 10^6 \text{ См/м}$  для 2D-надгратки і  $4,10 \cdot 10^6 \text{ См/м}$  для 1D-надгратки. Таким чином, зменшенням вимірності надгратки від 3D- до 1D- за умови, що  $x=1$ , можна досягнути збільшення провідності в 4,10 рази. При концентрації алюмінію  $x=0,3$  в надгратці GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As (рис. 6) зміною вимірності системи досягається збільшення провідності в 4,86 рази (від  $0,22 \cdot 10^6 \text{ См/м}$  для 3D-надгратки до  $1,07 \cdot 10^6 \text{ См/м}$  для 1D-надгратки).

Попередні обчислення проводилися при азотній температурі  $T = 77 \text{ K}$ . На рис. 7, 8 зображено залежності питомої провідності від положення квазірівня Фермі для різних температур:  $T = 300 \text{ K}$ ,  $T = 77 \text{ K}$  та  $T = 40 \text{ K}$ . З рисунків видно, що провідність систем сильно залежить від температури: зменшення температури веде до зростання провідності. Це пов'язано з тим, що незначний ріст провідності при сталому часі релаксації різко змінюється з врахуванням  $\tau(T)$  у формулі (4).

## Висновки

Отже, в даній роботі обчислено провідність напівпровідникової системи сферичних квантових точок GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As різної вимірності, в залежності від енергії рівня Фермі та температури, концентрації алюмінію в матриці. Отримані результати дають змогу зробити наступні висновки.

Групова швидкість електронів в надгратці GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As при заданому хвильовому векторі електрона сильно залежить від індексу мінізони. Зменшення радіусу КТ, як і збільшення концентрації алюмінію в матриці, призводить до росту групової швидкості. Зміна знаку групової швидкості окремих мінізон зумовлена поведінкою ізоенергетичних поверхонь цих мінізон.

Обчислено провідність, що містить внески *s*- і трьох *p*-мінізон для заданих параметрів системи. Криві залежностей компонент провідності від положення квазірівня Фермі мають яскраво виражений максимум біля країв мінізон, тоді як максимум сумарної провідності знаходиться практично по центру мінізони. Зменшення радіуса КТ та концентрації алюмінію веде до збільшення повного тензора провідності.

Ріст електропровідності спостерігається також і зі зменшенням вимірності надгратки GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As. Так при сталій концентрації алюмінію ( $x < 1$ ) спостерігається більший ріст провідності, ніж у надгратці GaAs/AlAs, хоча по абсолютній величині провідність все ж залишається меншою, ніж для концентрації  $x=1$ .

Досліджено також температурну залежність електропровідності для різних параметрів системи GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As. Зі зменшенням температури спостерігається різке зростання провідності, яке

підсилюється врахуванням залежності від температури і часу релаксації, чого не було в інших авторів. Це дало можливість врахувати при обчисленні провідності вплив фононної та домішкової підсистеми.

Таким чином, в роботі показано, що зміна параметрів надгратки та її складових квантових точок дозволяє змінювати електропровідність. Зменшивши радіус та відстань між КТ, підвищуємо рухливість електронів і провідність надгратки. Внаслідок оптимізації параметрів надгратки з квантовими точками GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As можна отримати

максимальну електропровідність розглядуваних структур.

**Бойчук В.І.** - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної фізики, директор Інституту фізики, математики, економіки та інноваційних технологій;

**Білинський І.В.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної фізики;

**Пазюк Р.І.** - старший викладач кафедри інформатики та обчислювальної математики.

- [1] I.D. Rukhlenko, et al, Opt. Express 17, 17570 (2009).
- [2] X. L. Wu & F.S. Xue, Appl. Phys. Lett. 84, 2808 (2004).
- [3] O. B. Shchekin, G. Park, D.L. Huffaker, D.G. Deppe, Appl. Phys. Lett. 77, 466 (2000).
- [4] A.V. Fedorov, I. D. Rukhlenko, A.V. Baranov, S.Y. Kruchinin, Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots (Nauka, St. Petesburg, 2011).
- [5] Y. Masumoto, T. Takagahara (Eds.), Semiconductor Quantum Dots (Springer- Verlag, Berlin, 2002).
- [6] S.M. Reimann, M. Manninen, Rev. Mod. Phys.74, 1283 (2002).
- [7] A. D. Yoffe, Advances Phys. 50, 1 (2001).
- [8] I. D. Rukhlenko et al., Opt. Express 20, 27612 (2012).
- [9] A.S. Baimuratov, V.K. Turkov, I.D. Rukhlenko, A.V. Fedorov, Opt. Lett. 37, 4645 (2012).
- [10] D. Press, T.D. Ladd, , D. P. Y. Yamamoto, B. Zhang, Nature 456, 218 (2008).
- [11] A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, Y. Masumoto, Phys.Rev. B 68, 205318 (2003).
- [12] A.J. Shields, Nat. Photon. 1, 215 (2007).
- [13] K.J. Vahala, Nature 424, 839 (2003).
- [14] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, Science 290, 314 (2000).
- [15] Z.L. Yuan et al., Science 295, 102 (2002).
- [16] A.J. Bennett et al., Appl. Phys. Lett. 86, 181102 (2005).
- [17] P. Michler et al., Science 290, 2282 (2000).
- [18] K. Tanabe, K. Watanabe, Y. Arakawa, Scientific Rep. 2, 349 (2012).
- [19] J. Jasieniak, B.I. MacDonald, S. E. Watkins, P. Mulvaney, Nano Lett. 11, 2856 (2011).
- [20] I. Gur, N.A. Fromer, M.L. Geier, A.P. Alivisatos, Science 310, 462 (2005).
- [21] P. Prabhakaran, W.J. Kim, , K.-S. Lee, P.N. Prasad, Opt. Mater. Express 2, 578 (2012).
- [22] S.A. McDonald et al., Nat. Mater. 4, 138 (2005).
- [23] D. Qi, M. Fischbein, M. Drndic, S. Selmic, Appl. Phys. Lett. 86, 093103 (2005).
- [24] Н.В. Ткач, Ю.А. Сети, Физ. техн. полупр. 45, 387 (2011).
- [25] M.V. Tkach, Ju.O. Seti, O.M. Voitsekhivska, G.G. Zegrya, Rom. J. Phys. 57, 620 (2012).
- [26] Ju.O. Seti, M.V. Tkach, I.V. Boyko, J. Optoelectron. Adv. Mater. 14, 393 (2012).
- [27] V.A. Holovatsky, V.I. Gutsul, O.M. Makhanets, Rom. Journ. Phys. 52, 327 (2007).
- [28] В.І. Бойчук, І.В. Білинський, Р.І. Пазюк Журнал фізичних досліджень 19(1/2), 1601 (2015).
- [29] O.L. Lazarenkova, A.A. Balandin, Journal of Applied Physics 89(10), 5509 (2001).
- [30] [30]. O.L. Lazarenkova, A.A. Balandin Electron and phonon energy spectra in a three-dimensional regimented quantum dot superlattice, Phys. Rev. B 66, 245319 (2002).
- [31] В.І. Бойчук, І.В. Білинський, Р.І. Пазюк, І.О. Шаклеїна, Фізика і хімія твердого тіла 10(4), 752 (2009).
- [32] В. Бойчук, Основи теорії твердого тіла: навчальний посібник (Коло, Дрогобич, 2010).
- [33] J. Singh, Physics of Semiconductors and Their Heterostructures, McGraw-Hill Series in Electrical and Computer Engineering(New York, 1993).
- [34] К. Зеєгер, Фізика полупроводников (Мир, Москва, 1977).

## The Electrical Conductivity in Superlattices of Spherical Quantum Dots

*Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University, 3 Stryis'ka St., Drohobych, 82100, Ukraine*

We investigate the electrical properties of semiconductor spherical GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum-dot systems of different dimensionality depending on the Fermi level position and temperature, and concentration of aluminum in the matrix. We obtained the dependences of electron group velocity on electron miniband index. Decreasing of the quantum dot radius as well as increasing of aluminum concentration in the matrix leads to rising of group velocity. The group-velocity sign change is caused by the behavior of equipotential surfaces of these minibands. We calculated the conductivity which contains contributions of *s*- and three *p*-minibands at given parameters of the system. Its maximum is located near the miniband center. The increase of electrical conductivity is observed with reducing of quantum-dot radius and aluminum concentration and also with decreasing of dimensionality of the GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As superlattice. We also investigated the temperature dependence of electrical conductivity at various parameters of these systems.

**Key words:** quantum dot, superlattice, electronic states, density of states, electrical conductivity.

А.Г. Барилка, Р.М. Балабай

## Поведінка потоку органічних рідин всередині вуглецевих нанотрубок

*Криворізький національний університет, пр. Гагаріна 54, Кривий Ріг, 50086,  
barilkaalena@gmail.com, oks\_pol@cabletv.dp.ua*

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримано розподіли густини валентних електронів та повні енергії при міграції молекул води (або метанолу) всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та покритими зсередини атомами золота. Було встановлено, що масоперенос метанолу через вуглецеві нанотрубки типу «зигзаг» (15,0) відбувається на два порядки затратніше за енергією ніж води. Виявлено, що масоперенос води та метанолу через вуглецеві нанотрубки з покритими атомами золота внутрішніми стінками потребує на порядок більше енергії ніж через чисті нанотрубки.

**Ключові слова:** метод функціоналу електронної густини, метод псевдопотенціалу, нанотрубка, вода, метанол, золото.

*Стаття поступила до редакції 10.04.2016 ; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ і постановка задачі

Дослідницькі зусилля протягом останніх 20 років були зосереджені, в основному, на електричних, оптичних та механічних властивостях вуглецевих нанотрубок. Хоча деякі ранні експерименти показали можливість використання вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в якості нанорозмірних контейнерів. В останні 5 - 10 років ВНТ стали об'єктом пильного експериментального інтересу з точки зору молекулярного транспорту через них або через зазор між вертикально орієнтованими нанотрубками. Цей інтерес був породжений відкриттям захоплюючих властивостей нанорозмірних трубчатих матеріалів щодо переносу маси. Наприклад, швидкість транспортування води через ВНТ, практично, на чотири-п'ять порядків вище ніж у інших пористих матеріалів порівнянного розміру і дуже близька до каналів біологічних мембран, таких як аквапорін [1].

Метою даної роботи є зрозуміти на атомарному рівні поведінку потоку рідин (води та метанолу) в нанорозмірних обмежених просторах з циліндричною геометрією, зокрема, всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками і покритими всередині атомами Au (рис. 1). В експериментах роботи [2] було продемонстровано ефект осушування тонкими плівками Au, осаджених

на різні, як вважається, погано змочувані підкладки: графені, SiO<sub>2</sub>.

Нами проведені розрахунки енергетичних бар'єрів міграції (переносу, транспорту) молекул води (метанолу) через нанотрубки типу «зигзаг» (15,0) в рамках методів функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів. Усі розрахунки були зроблені за допомогою власного програмного коду [3].

### I. Моделі та методи обчислення

Усі наші оцінки статичних структурних властивостей через еволюцію енергії базуються на наступних припущеннях: (1) що електрони знаходяться в основному стані по відношенню до миттєвих положень ядер (адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера); (2) що багаточастинкові ефекти оцінюються в межах формалізму локального функціоналу електронної густини; (3) що використовується, так зване, наближення замороженого остову, тобто псевдопотенціали. Теорія псевдопотенціалів дає можливість використовувати зручний математичний апарат функцій Фур'є, тому що завдяки його слабкості у якості базису у розкладі одночастинкових електронних хвильових функцій можливе застосування плоских хвиль. Спираючись на штучну

трансляційну симетрію об'єктів, які ми досліджуємо, вираз для повної енергії просто формулюється в

просторі імпульсів. Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд:

$$\begin{aligned}
 E_{tot} / \Omega = & \sum_{k,G,i} \left| \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \right|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \frac{1}{2} 4pe^2 \sum_G \frac{|r(\mathbf{G})|^2}{G^2} + \sum_G e_{xc}(\mathbf{G}) r^*(\mathbf{G}) + \\
 & \sum_{G,t} S_t(\mathbf{G}) V_t^L(\mathbf{G}) r^*(\mathbf{G}) + \sum_{k,G,G',i,l,t} S_t(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \Delta V_{l,t}^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \Psi_i^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \\
 & + \left\{ \sum_t a_t \right\} \left[ \Omega^{-1} \sum_t Z_t \right] + \Omega^{-1} g_{Ewald},
 \end{aligned} \tag{1}$$

де  $\mathbf{k}$  має значення із першої зони Бриллюена,  $\mathbf{G}$  - вектор оберненої ґратки,  $\Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  - хвильова функція,  $i$  - позначає зайняті стани для певного  $\mathbf{k}$ ,  $r(\mathbf{G})$  є коефіцієнт з розкладу густини валентних електронів,  $\sum'$  позначає доданок, у якому вилучено  $\mathbf{G} = 0$ ,  $t$  нумерує атоми в елементарній комірці,  $S_t(\mathbf{G})$  є структурним фактором,  $V_t^L$  є локальний (1-незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал,  $l$  - позначає квантове орбітальне число,  $\Delta V_{l,t}^{NL}$  є нелокальна (1-залежна) добавка до  $V_t^L$ ,  $Z_t$  - заряд іона,  $g_{Ewald}$  це енергія Маделунга точкових іонів в однорідному від'ємному фоні.

Коефіцієнти з розкладу Фур'є густини електронного заряду обчислюються через формулу:

$$r(\mathbf{G}) = \sum_i \sum_{\mathbf{G}', a} \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \Psi_i^*(\mathbf{k} + \mathbf{a} + \mathbf{G}), \tag{2}$$

де  $\Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  - коефіцієнти розкладу за плоскими хвилями одночастинкової хвильової функції, які одержуються із зонно-структурних,  $a$  - є оператор симетричних перетворень із точкової групи симетрії елементарної комірки.

Для обчислення обмінної та кореляційної енергій на електрон  $e_{xc}$  ми використовували наближення Сіперлі і Олде, яке було параметризоване Педью та Зунге. Інтегрування по  $\mathbf{k}$  замінювалося обчисленням в  $\Gamma$ -точці.

Особливості міграції молекул води та метанолу всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками і покритими всередині атомами золота оцінювалася

енергетичними затратами під час розповсюдження молекул вздовж вісі ВНТ. Алгоритм обчислення полягав у наступному. Початкова структура модельних об'єктів генерувалася таким чином, щоб молекули органічних рідин були вирівняні в бажаній конфігурації та встановленні на невеликій відстані одна від одної всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками або покритими атомами золота. При цьому найменше значення відстані між молекулами води (або метанолу) повинно дорівнювати сумі боровських радіусів найближчих атомів, з яких складаються молекули води (або метанолу), що мігрують всередині вуглецевої нанотрубки. Стартова відстань між найближчими атомами кисню в молекулах води (або атомами водню в молекулах метанолу) становила 3,2 Å. Енергія такої структури обчислювалася та зберігалася. Визначався напрямок міграції молекул - він був обраний уздовж вісі вуглецевої нанотрубки та крок зміщення (0,1 Å). Дві молекули води (або метанолу) переміщувались вздовж вісі вуглецевої нанотрубки в протилежних напрямках. Для кожної атомної конфігурації, що відповідала елементарному кроку переміщення, обчислювалася повна енергія, тим самим, генеруючи енергетичний рельєф уздовж траєкторії міграції води (або метанолу) всередині вуглецевої нанотрубки.

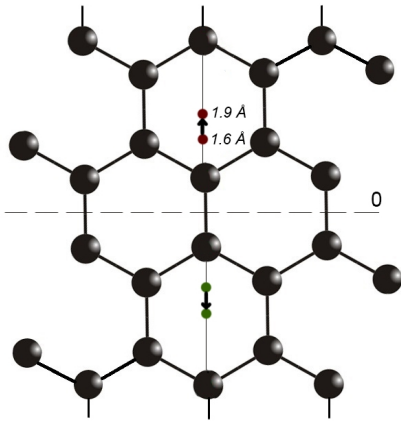
На рис. 1. схематично показана міграція молекули води (або метанолу) всередині вуглецевої нанотрубки. Стрілкою позначено напрям руху молекули води (або метанолу), а крапками - стартова і кінцева позиції молекул, в яких обчислювалася енергія досліджуваного об'єкта.

У зв'язку з тим, що алгоритм обчислень передбачав наявність трансляційної симетрії в досліджуваній атомній системі, спочатку була створена суперкомірка тетрагонального типу. Її параметри і атомний базис визначалися об'єктом дослідження. Атомний базис примітивної комірки штучної решітки для відтворення міграції води всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та покритими всередині атомами золота складався із 126 та 146 атомів відповідно; а для відтворення



потоку метанолу всередині нанотрубки – з 132 та 152

## II. Результати обчислення та їх обговорення



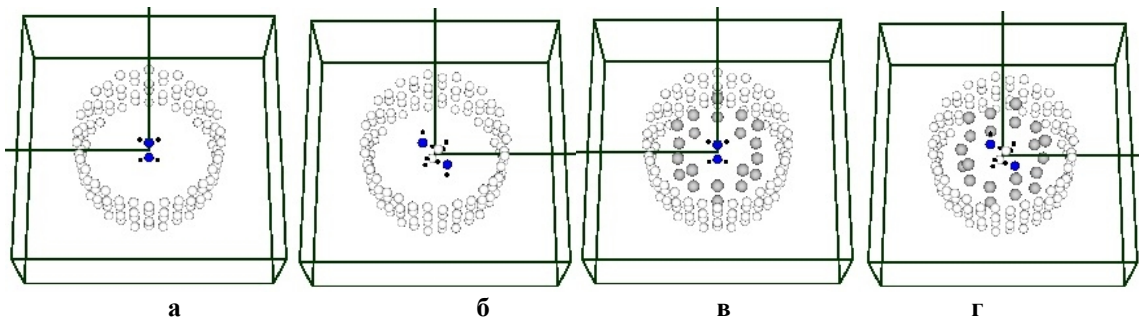
**Рис. 1.** Схематичне зображення міграції молекули води (або метанолу) всередині вуглецевої нанотрубки.

атомів (рис. 2). При цьому на 120 атомів карбону вуглецевої нанотрубки приходиться 20 атомів золота, які розташовуються в радіальному напрямку безпосередньо над атомами карбону. Трансляція описаних комірок приводила до формування потоку молекул води (метанолу) всередині нескінченної вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та покритими всередині атомами золота з лінійною густиною у 2 молекули на 8,526 погонних Å.

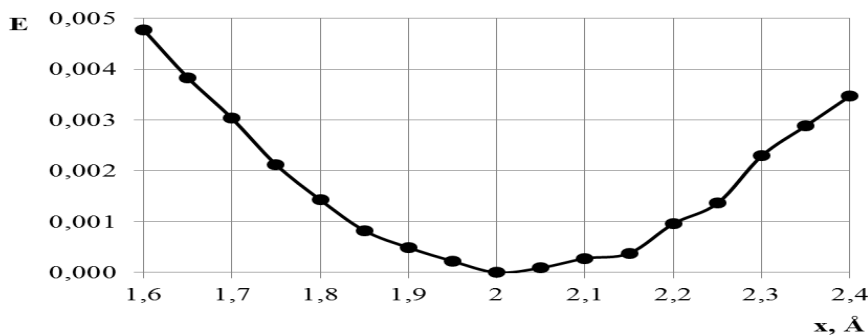
На підставі результатів обчислень, виконаних за допомогою власного програмного коду [3], розрахована повна енергія моделі атомних систем, просторові розподіли густини валентних електронів і перетини цих просторових розподілів. На рис. 3-рис. 6 приводяться зміни повної енергії атомної системи: вуглецева нанотрубка з чистими стінками та покритими атомами золота під час міграції уздовж її вісі молекул води (або метанолу).

Рис. 3 та рис. 5 що відображають потенціальні рельєфи міграції молекул води або метанолу (відповідно) вздовж вісі вуглецевої нанотрубки з чистими стінками. Характери зміни енергії на рисунках мають правильні синусоїдні вигини – на рис. 3 та рис. 5 показані тільки частини шляху, що проходять молекули уздовж правильного, періодичного розташування атомів карбону, котрими викладені стінки ВНТ. При цьому різниця енергій між максимумом та мінімумом потенціального рельєфу для міграції молекул води складає 0.0048, а для молекул метанолу – 0.011 атомних одиниць на один атом. Видно, що перенос метанолу у ВНТ відбувається, майже, на два порядки затратніше за енергією.

Коли ж молекули води або метанолу (див. рис. 4 та рис. 6 відповідно) мігрують всередині вуглецевої нанотрубки зі стінками покритими атомами золота, енергетичний профіль має інший характер. Так, спостерігаємо немонотонні коливання величини повної енергії атомної системи. Немонотонність зв'язана з не суцільним покриттям стінок ВНТ



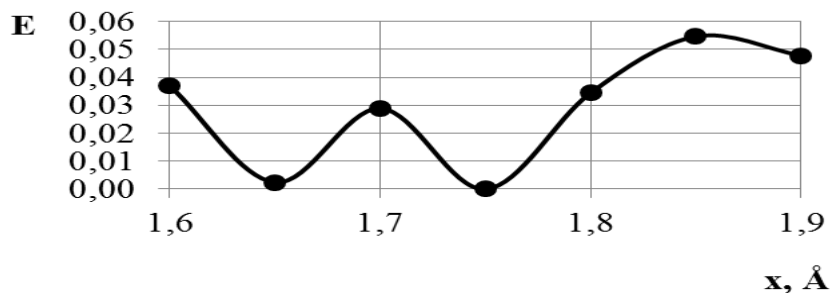
**Рис. 2.** Примітивна комірка суперрешітки, атомний базис якої відтворює міграцію молекул води або метанолу всередині нескінченної вуглецевої нанотрубки з чистими стінками (а, б) і покритими атомами золота (в, г).



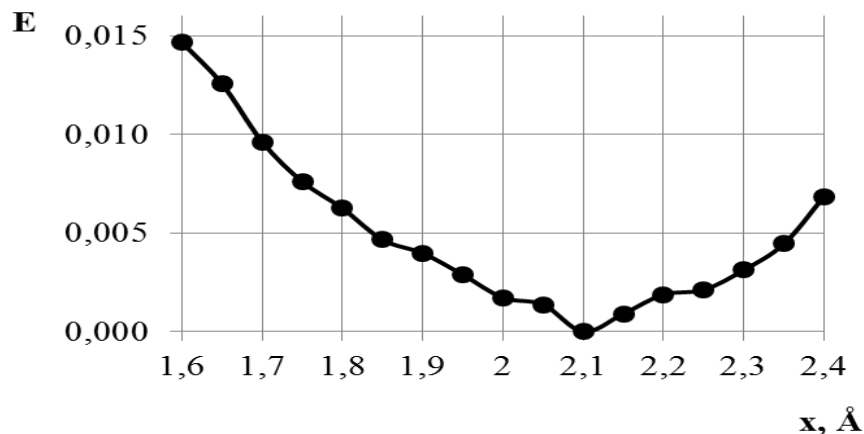
**Рис. 3.** Потенціальний рельєф зміщення молекули води уздовж вісі вуглецевої нанотрубки з чистими стінками. Енергія подається в атомних одиницях на один атом, відстань – у Å.

атомами золота. При цьому різниця енергій між максимумом та мінімумом потенціального рельєфу для міграції молекул води складає 0.0546, а для молекул метанолу – 0.0898 атомних одиниць на один атом. Рух молекул у цьому випадку потребує більших енергетичних затрат.

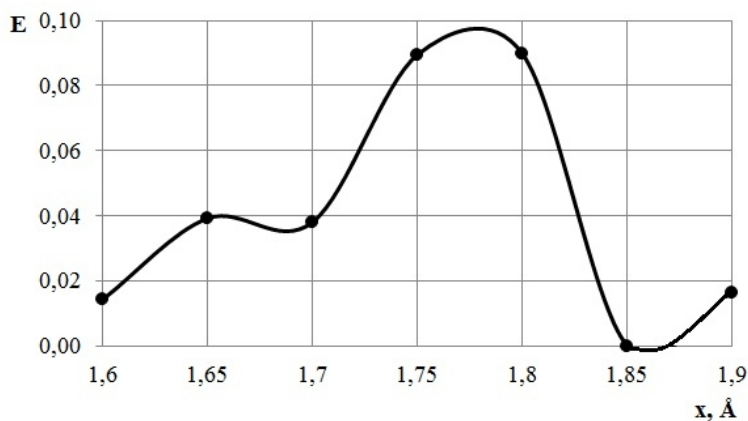
На рис. 7 - рис. 10. приводяться зміни просторових розподілів густини валентних електронів, що супроводжують міграцію молекули води (або метанолу) уздовж вісі вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та покритими



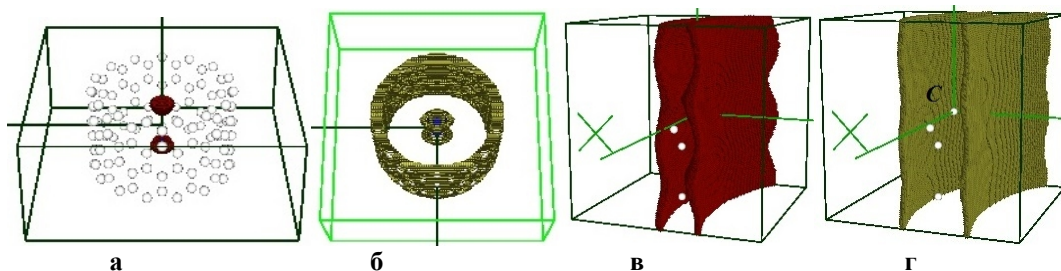
**Рис. 4.** Потенціальний рельєф зміщення молекули води уздовж вісі вуглецевої нанотрубки зі стінками покритими зсередини атомами золота. Енергія подається в атомних одиницях на один атом, відстань – у Å.



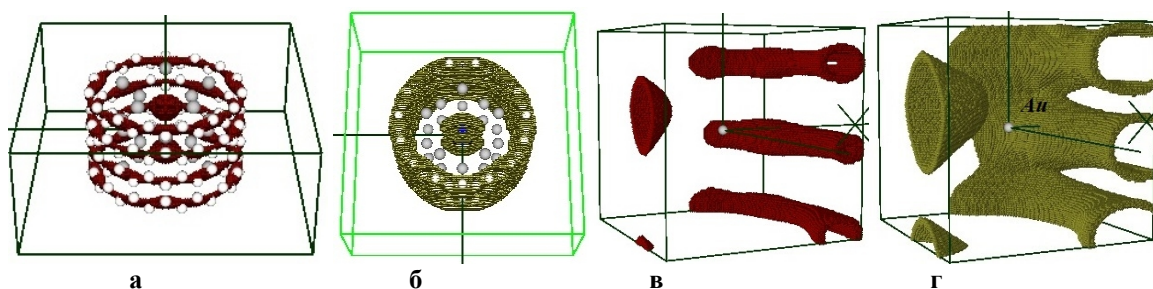
**Рис. 5.** Потенціальний рельєф зміщення молекули метанолу уздовж вісі вуглецевої нанотрубки з чистими стінками. Енергія подається в атомних одиницях на один атом, відстань – у Å.



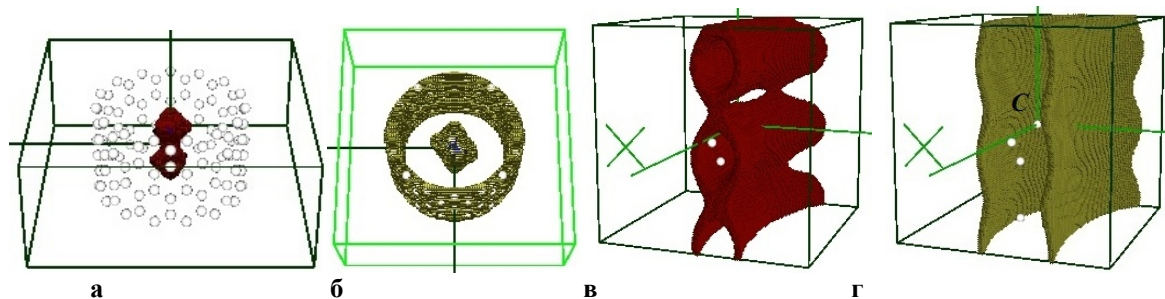
**Рис. 6.** Потенціальний рельєф зміщення молекули метанолу уздовж вісі вуглецевої нанотрубки зі стінками покритими зсередини атомами золота. Енергія подається в атомних одиницях на один атом, відстань – у Å.



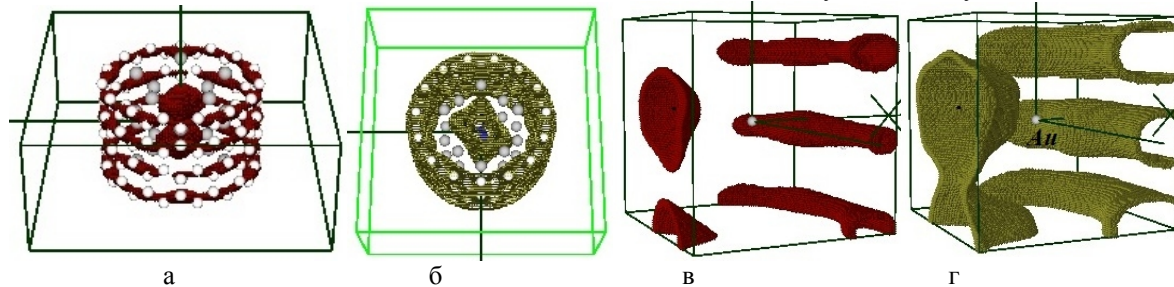
**Рис. 7.** Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0.7-0.8 від максимального (а) та 0.4-0.5 від максимального (б) молекул води, що мігрують вздовж вісі вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0.7-0.8 від максимального (в) та 0.4-0.5 від максимального (г) в околиці радіусом 2,65 Å біля атому карбону. Відстань між найближчими атомами кисню, з яких складаються молекули води становить 3,2 Å.



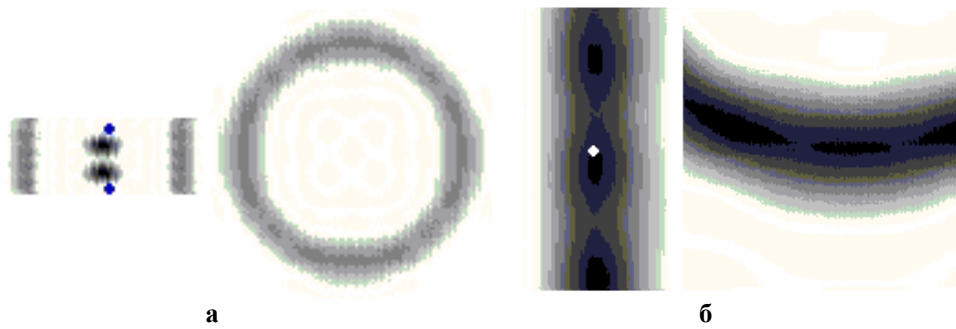
**Рис. 8.** Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0.7-0.8 від максимального (а) та 0.4-0.5 від максимального (б) молекул води, що мігрують вздовж вісі вуглецевої нанотрубки зі стінками покритими атомами золота та просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0.7-0.8 від максимального (в) та 0.4-0.5 від максимального (г) в околиці радіусом 2,65 Å біля атому золота. Відстань між найближчими атомами кисню, з яких складаються молекули води становить 3,2 Å.



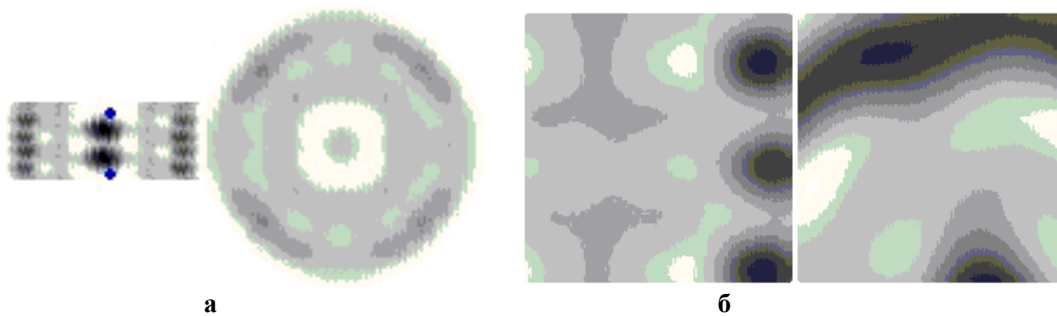
**Рис. 9.** Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0.7-0.8 від максимального (а) та 0.4-0.5 від максимального (б) молекул метанолу, що мігрують вздовж вісі вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0.7-0.8 від максимального (в) та 0.4-0.5 від максимального (г) в околиці радіусом 2,65 Å біля атому карбону. Відстань між найближчими атомами водню, з яких складаються молекули метанолу становить 3,2 Å.



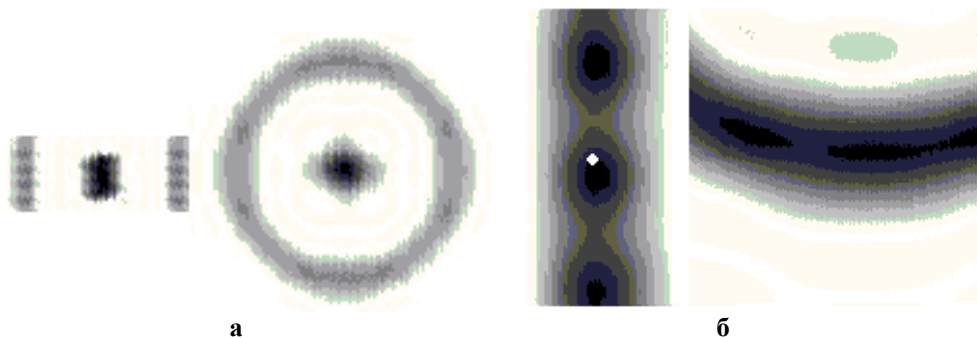
**Рис. 10.** Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0.7-0.8 від максимального (а) та 0.4-0.5 від максимального (б) молекул метанолу, що мігрують вздовж вісі вуглецевої нанотрубки зі стінками покритими атомами золота та просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0.7-0.8 від максимального (в) та 0.4-0.5 від максимального (г) в околиці радіусом 2,65 Å біля атому золота. Відстань між найближчими атомами водню, з яких складаються молекули метанолу становить 3,2 Å.



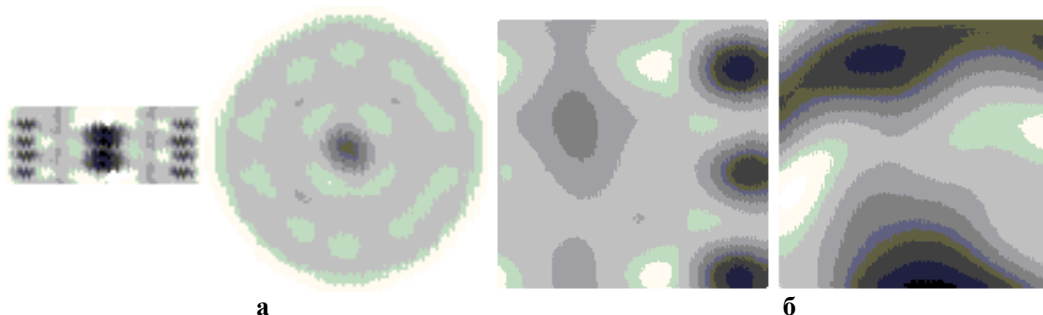
**Рис. 11.** Взаємно перпендикулярні перетини просторої густини валентних електронів молекул води, що мігрують вздовж вісі вуглецевої нанотрубки з чистими стінками (а) та в околиці радіусом 2,65 Å біля атом карбону (б). Відстань між атомами кисню, з яких складаються молекули води становить 3,2 Å.



**Рис. 12.** Взаємно перпендикулярні перетини просторої густини валентних електронів молекул води, що мігрують вздовж вісі вуглецевої нанотрубки зі стінками покритими атомами золота (а) та в околиці радіусом 2,65 Å біля атома золота (б). Відстань між атомами кисню, з яких складаються молекули води становить 3,2 Å.



**Рис. 13.** Взаємно перпендикулярні перетини просторої густини валентних електронів молекул метанолу, що мігрують вздовж вісі вуглецевої нанотрубки з чистими стінками (а) та в околиці радіусом 2,65 Å біля атом карбону (б). Відстань між найближчими атомами водню, з яких складаються молекули метанолу становить 3,2 Å.



**Рис. 14.** Взаємно перпендикулярні перетини просторої густини валентних електронів молекул метанолу, що мігрують вздовж вісі вуглецевої нанотрубки зі стінками покритими атомами золота (а) та в околиці радіусом 2,65 Å біля атома золота (б). Відстань між найближчими атомами водню, з яких складаються молекули метанолу становить 3,2 Å.

атомами золота. На рис. 11 - рис. 14. приводяться перетини цих розподілів у взаємно перпендикулярних напрямках.

Елементарні атомні процеси, що протікають всередині вуглецевої нанотрубки під час міграції води чи метанолу визначаються взаємодіями молекул, що рухаються, з поверхнею нанотрубки. Був зафіксований обмін електронним зарядом між молекулами, що мігрують, з атомами золота (див. рис. 8 та рис. 10).

всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та покритими зсередини атомами золота.

Масоперенос метанолу через вуглецеві нанотрубки типу «зигзаг» (15,0) відбувається на два порядки затратніше за енергією ніж води.

Масоперенос води та метанолу через вуглецеві нанотрубки з покритими атомами золота внутрішніми стінками потребує на порядок більше енергії ніж через чисті нанотрубки.

## Висновки

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів та повні енергії при міграції молекул води або метанолу

**Барилка А.Г.** - аспірант кафедри фізики та методики її навчання;

**Балабай Р.М.** - доктор фізико-математичних наук, доцент, професор кафедри фізики та методики її навчання.

- [1] M. Majumder, *Science and Engineering (Elsevier Science)* 1, 291 (2010).
- [2] S.-H. Lee et al, *Appl. Phys. A* 118, 389 (2015).
- [3] R.M. Balabai, *Ukr. J. Phys.* 58(4), 389 (2013).

A.G. Barilka, R.M. Balabai

## The Flow Behavior of Organic Liquids Inside Carbon Nanotubes

*Kryvyi-Rig National University, 54, Gagarin Ave., Kryvyi Rig 50085, Ukraine; [barilkaalena@gmail.com](mailto:barilkaalena@gmail.com), [oks\\_pol@cabletv.dp.ua](mailto:oks_pol@cabletv.dp.ua)*

Within the methods of electron density functional and ab initio pseudopotential, it were obtained the spatial distributions of density of valence and the total energy for migration of water (or methanol) inside carbon nanotubes with clean walls and lined inside with gold atoms. It was found that the mass transfer of methanol through the carbon nanotubes of the zigzag type (15,0) is two orders of magnitude more energy than water.. It was revealed that the mass transfer of water and methanol through carbon nanotubes covered with gold atoms on the inner sides requires an order of magnitude more energy than pure nanotubes.

**Keywords:** the electron density functional method, the pseudopotential method, nanotube, water, methanol, gold.

D.M. Zayachuk<sup>1</sup>, V.E. Slynko<sup>2</sup>, and A. Csik<sup>3</sup>

## Morphology of PbTe Crystal Surface Sputtered by Argon Plasma under Secondary Neutral Mass Spectrometry Conditions

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Material Science NASU, Chernivtsy, Ukraine

<sup>3</sup>Institute for Nuclear Research, Hungarian Academy of Sciences (ATOMKI), Debrecen, Hungary

We have investigated morphology of the lateral surfaces of PbTe crystal samples grown from melt by the Bridgman method sputtered by Ar<sup>+</sup> plasma with ion energy of 50 – 550 eV for 5 - 50 minutes under Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS) conditions. The sputtered PbTe crystal surface was found to be simultaneously both the source of sputtered material and the efficient substrate for re-deposition of the sputtered material during the depth profiling. During sputtering PbTe crystal surface is forming the dimple relief. To be re-deposited the sputtered Pb and Te form arrays of the microscopic surface structures in the shapes of hillocks, pyramids, cones and others on the PbTe crystal sputtered surface. Correlation between the density of re-deposited microscopic surface structures, their shape, and average size, on the one hand, and the energy and duration of sputtering, on the other, is revealed.

**Keywords:** SNMS, PbTe, Morphology, Sputtering, Re-deposition, Nucleation.

*Стаття поступила до редакції 18.07.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Introduction

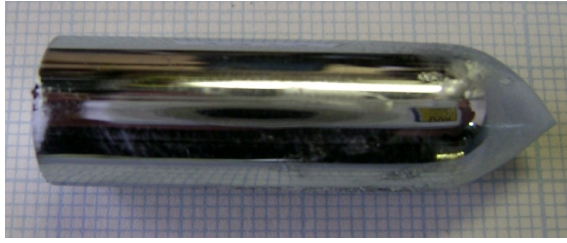
SNMS is known to be an effective method for composition analysis and element depth profiling of multicomponent and doped solids [1-3]. Its high sensitivity (down to a ppm range) makes it suitable for successful analysis of solid surfaces and thin films, for the elemental characterization of samples in different fields [4-8]. One of the preconditions for the successful application of SNMS method for the correct quantitative composition analysis is having the flat surface to be sputtered by plasma ions. However, for many practical objectives this requirement cannot be accomplished a priori. In particular, such a situation occurs in the case of lateral profiling of crystal ingots having a conical-cylindrical shape. The need for such investigations arises, primarily, in studying the distribution of doping impurities in the surface layers of crystals grown from doped melts. In particular, such studies recently succeeded in establishing the unique behavior of the rare earth element Eu impurity introduced in small (at the level of 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>) amounts into the initial melt for growth of PbTe:Eu doped crystals by the Bridgman method [9].

Profiling to a large depth (in tens of micrometers) requires prolonged surface sputtering – tens of minutes or more. Even if the initial surface of the sample is flat,

there is no guarantee that it will remain such throughout the sputtering process. This can be especially relevant in the studies of multicomponent systems with preferential sputtering [1, 10, 11]. In particular, when PbTe crystals are sputtered under SNMS conditions, extremely nontrivial features of formation of Pb and Te sputtered phase arise such as the huge preference of Te sputtering under low sputtering energy below 160 eV, oscillations of Pb and Te sputter yield during prolonged sputtering, decrease of the average intensity of Pb and Te signals with sputtering time at low sputtering energy and increase at high [12]. One of the reasons for such behaviour of sputtered phase of PbTe crystals is the state of their surface, which is covered by the array of crystalline formations re-depositing on the sputtering surface during the depth profiling experiment. In this work we continue our investigation of sputtering of PbTe crystals by Ar<sup>+</sup> ions in the SNMS conditions started in [12]; it is devoted to detailed study of morphology of the sputtered lateral surfaces of the crystals grown from melt by the Bridgman method.

### I. Experiment

The PbTe crystal ingot used for investigation was grown from melt by the Bridgman method. High-purity



**Fig. 1.** The general view of the PbTe crystal ingot, which was used for manufacturing of the samples for investigations.

lead and tellurium were used for PbTe crystal ingot growing. Despite a rather low content of background impurities additional cleaning of the initial materials was applied. Special attention was given to its clearing from oxygen, because both lead and tellurium easily oxidized in air. The quartz ampoule, as usual coated inside with a thin layer of pyrolytic graphite, has been used for growing crystal.

The general view of the grown ingot is shown in Fig. 1.

The ingot had a conical-cylindrical shape. The diameter of its cylindrical part using for manufacturing of the samples for investigations was 11.5 mm. Such transverse dimensions of the crystal ingot were sufficient to provide quite suitable conditions for sputtering of the lateral crystal surface by the beam of  $\text{Ar}^+$  ions through a Ta mask with an aperture of diameter of 2 mm. On the other hand, cylindrical shape of the crystal ingot gave an opportunity to carry out sputtering of PbTe crystal samples along different crystallographic directions, thus examining impact of the sputtering direction on the result of sputtering of the PbTe crystal surface.

The lateral surfaces were sputtered. Sputtering experiments were carried out on INA-X type SNMS system produced by SPECS GmbH, Berlin. The surface

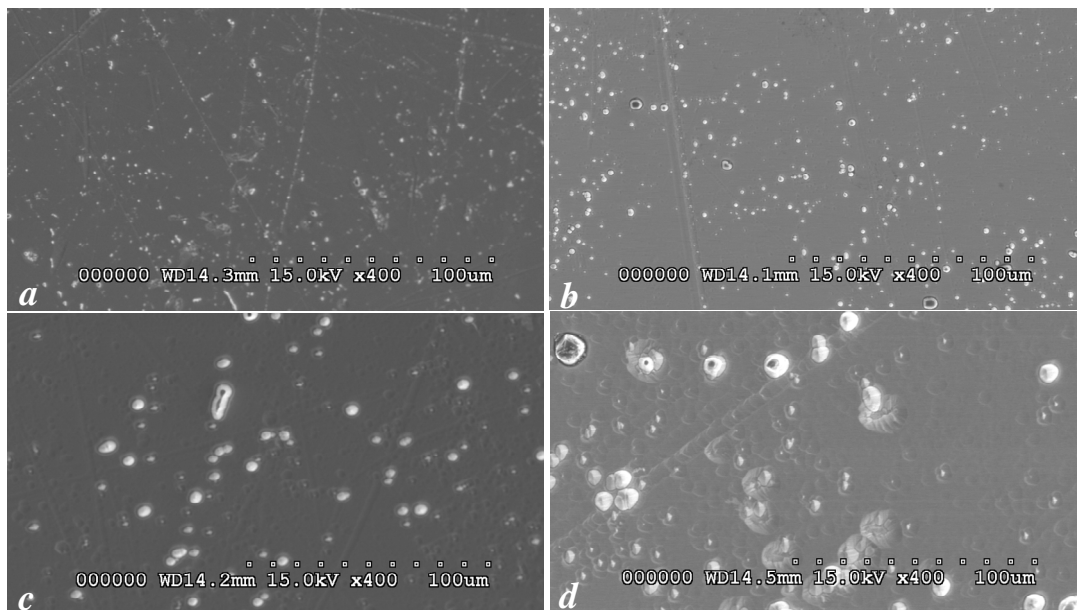
bombardment and post-ionization of sputtered neutral particles were done at low pressure by Electron Cyclotron Wave Resonance (ECWR) argon plasma. In the direct bombardment mode,  $\text{Ar}^+$  ions are extracted from low pressure plasma and bombard a negatively biased (-50...-550 V) sample surface with a current density of  $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ , performing a controlled surface erosion. The sputtered area was confined to a circle of 2 mm in diameter by a Ta mask. Post-ionized neutral particles are directed into a quadruple mass spectrometer Balzers QMA 410 by electrostatic lenses and a broad-pass energy analyzer.

The surface morphology of samples after ion sputtering has been analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM, Hitachi S-4300 CFE). The composition of the samples was verified by Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis.

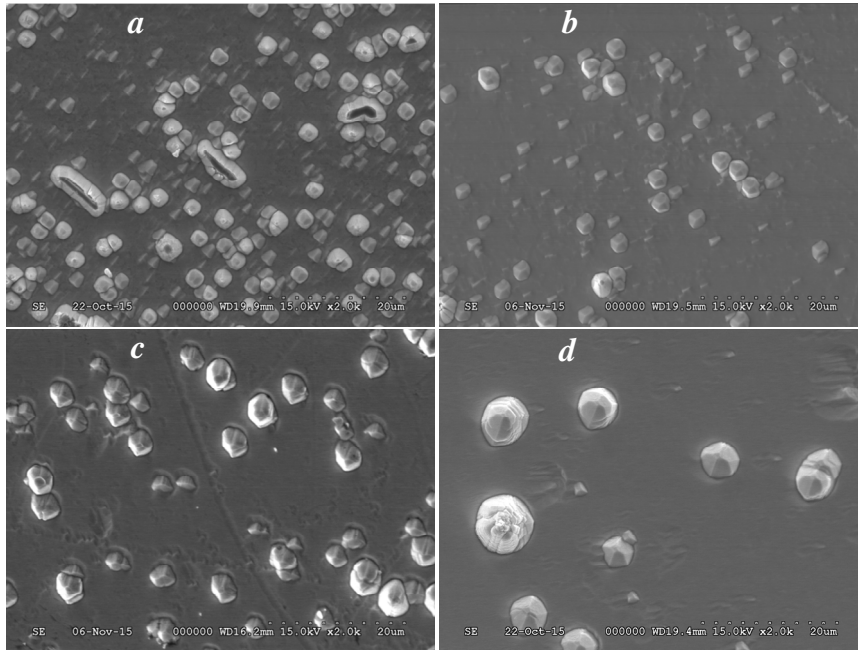
## II. Results

Systematic SEM studies of the surfaces of PbTe crystal samples sputtered by  $\text{Ar}^+$  plasma at different energies and time showed that the surface morphology significantly changes under impact of  $\text{Ar}^+$  beams during the sputtering process.

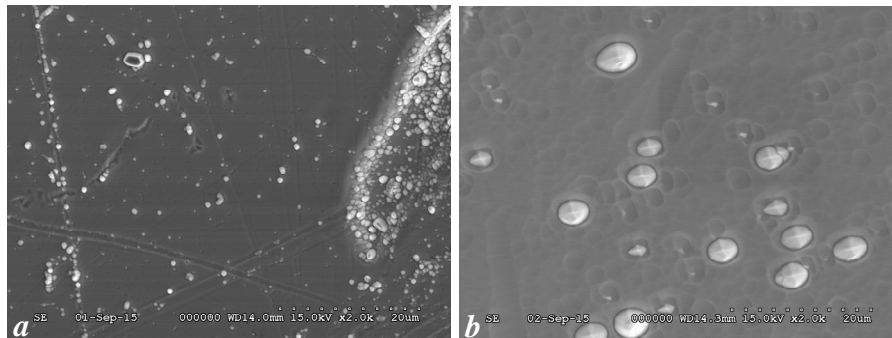
The initial lateral surfaces of the samples had a characteristic metallic gloss; they were smooth and contained some number of growth defects caused as usual by contact with the growth ampoule and the crystal surface. The same surfaces sputtered by  $\text{Ar}^+$  beam always had a characteristic dimple relief and were covered by the arrays of small surface structures, like hillocks, pyramids, cones and others. Fig. 2 shows some examples for SEM images of the crystal surfaces after their sputtering by Ar plasma with 350 eV ions energy throughout the different sputtering times from 5 till 50 minutes. Fig. 3 shows the impact of different sputtering



**Fig. 2.** SEM images of lateral surface of PbTe crystal after sputtering by Ar plasma with 350 eV ions energy during: *a* – 5 min; *b* – 15 min; *c* – 35 min; *d* – 50 min.



**Fig. 3.** SEM images of the lateral surface of PbTe crystal after sputtering by Ar plasma for 50 min, with ion energy: *a* – 50 eV; *b* – 80 eV; *c* – 160 eV; *d* – 550 eV.



**Fig 4.** SEM images of the lateral surface of PbTe crystal after sputtering by Ar plasma with 350 eV ions energy during: *a* – 5 min; *b* – 25 min.

energy on the state of lateral PbTe crystal surfaces sputtered for the same time, namely 50 minutes.

One can see that the relief of sputtered surfaces as well as the average size, shape, and density of the surface structures re-deposited on the sputtered surface are significantly modified when both duration of sputtering and sputtering energy are changing.

The main experimental results can be systematized as follows.

### 2.1. Duration of sputtering and relief of the sputtered surfaces.

The minimum sputtering time used in our experiments was five minutes. During this time the relief of sputtering surface formed by the  $\text{Ar}^+$  ions consists in array of incipient dimples with low surface density (Fig. 2, *a*). In the next experiment duration of sputtering was 15 minutes. With such sputtering duration the surface dimples become significantly larger in both the area and the depth. Their surface density increases too, but the dimples are still for the most part spatially separated from each other (Fig 2,*b*). At longer sputtering (35 minutes and more), practically the entire crystal

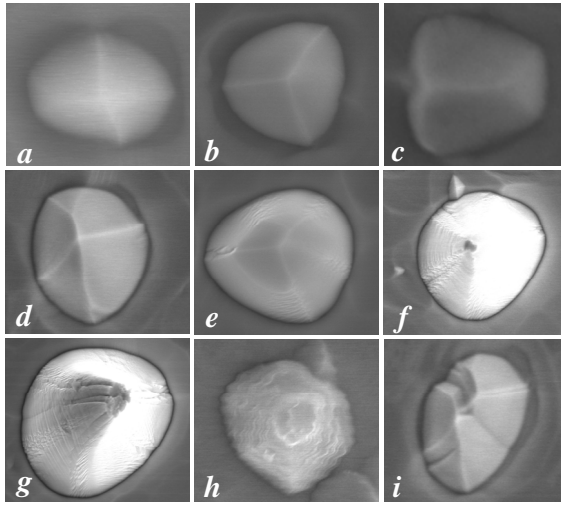
surface covered with the dimples of various area and depth, which are overlapped with each other (Fig 2, *c, d*).

### 2.2. Sputtering and re-deposition of the sputtered components

Simultaneously with forming of the surface relief under impact of  $\text{Ar}^+$  plasma, re-deposition of the sputtered material onto the sputtering surface is taking place. In this study we will focus only on those aspects of this phenomenon which have direct relation, in our opinion, to the peculiarities of the formation of Pb and Te sputtered phase in the SNMS method in quantitative analysis of PbTe samples, which we reported in [12].

For any duration of sputtering of PbTe crystal during the depth profiling measurement, its resulting surface is always covered with some array of microscopic re-deposition structures formed on the surface in the process of its sputtering. When duration of surface sputtering is smaller, the average size of re-deposited microscopic structures is smaller as well, and their surface density is higher (Fig. 2). The re-deposited structures are localized on the natural growth defects of crystal surface as well as within the limits of the dimples of relief of sputtered





**Fig. 5.** SEM images of the predominant modifications of the surface structures forming on the dimple relief of PbTe sputtered surface.

lateral surface (Fig. 4).

The re-deposited surface structures associated with the natural growth defects of the initial crystal surface have often no certain dominant forms and spatial orientation. The view of re-deposited surface structures associated with the dimple relief of sputtered surface depends first of all on the duration of both sputtering and re-deposition as well as the crystallographic orientation of the surface serving as a substrate.

For the short sputtering and re-deposition time of about 5 minutes, it is difficult to discern any particular faceting and orientation of the re-deposited structures. If the sputtering time is 15 minutes they already become quite strongly pronounced. The dominant forms are pyramidal structures: the quadrangular pyramids corresponding to the growth directions  $\langle 100 \rangle$  (Fig. 5, *a*); the triangular pyramids corresponding to the growth directions  $\langle 111 \rangle$  (Fig 5, *b*); or the pyramids put on edge corresponding to the growth directions  $\langle 110 \rangle$  (Fig 5, *c*) for the crystals with cubic symmetry. After the prolonged sputtering of the sample, accompanied by the increase of the sizes of re-deposited surface structures, a considerable variety of the structure shapes is observed – additional faceting of the structures (Fig. 5, *d*); cone-shaped structures with a pyramidal (Fig 5*e*), conical (Fig 5*f*) or elongated (Fig 5, *g*) tops; pyramids of hexagonal type (Fig 5, *h*); coalescence without re-crystallization of the separate surface structures in larger formations (Fig. 5, *i*).

At constant duration of sputtering of PbTe crystal lateral surfaces the final surface density of re-deposited structures formed on the sputtering surface, shape of the structures, their average size and size distribution depend essentially on the sputtering energy (Fig. 3). Comparing the SEM images of the PbTe crystal surfaces after their sputtering by  $\text{Ar}^+$  ions with energies from 50 to 550 eV throughout the 50 minutes of sputtering times (Fig. 3), it can be seen that when the sputtering energy is lower, the density of surface structures re-deposited on the sputtered surface is higher. It can be also found that the average sizes of the surface structures are smaller. At the same

time the probability of the simultaneous existence of the surface structures of different sizes is higher.

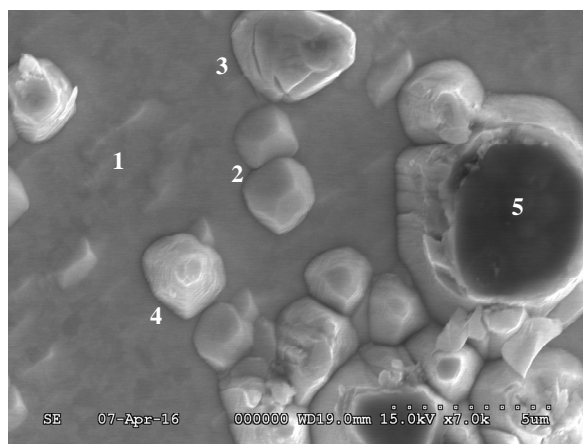
The size range of the PbTe surface structures re-deposited on the lateral crystal surface during its sputtering is very wide on any stage of sputtering process for any sputtering energy (Fig. 2 - 4).

### III. Discussion

Formation of surface reliefs, hillocks, pyramids, cones, whiskers and other structures on the sputtered surface of solids under impact of ions is a common phenomenon [13-17]. Intense re-deposition of the sputtered Pb and Te on the sputtering PbTe crystal surface shows that the sputtered phase over the sputtering surface is strongly supersaturated. A specific feature of this re-deposition is that that it takes place in the conditions of continuous sputtering of re-depositing materials. Let us analyze the obtained results based on these two obvious inferences.

As is well known, deposition of any structures on solid substrate starts from nucleation of depositing material. High density of the structures re-deposited on sputtering surface at the initial stages of sputtering indicates that on the initial lateral surface of PbTe crystal grown from melt by the Bridgman method there are a lot of effective nucleation centers. Decrease of density of the re-deposited microscopic structures accompanied by increase the structure sizes under impact of the stable  $\text{Ar}^+$  plasma during prolonged crystal depth profiling suggest that, firstly, the vast majority of the nuclei of re-deposited structures are formed on the sputtering lateral surface of PbTe crystal at the early stages of re-deposition, and, secondly, the longer the PbTe crystal surface is sputtered, the less efficiently the new nuclei of re-depositing phase are formed on it.

We believe that decrease of effectiveness of relief dimples as the nucleation centers for re-deposition of sputtered Pb and Te during prolonged PbTe crystal depth profiling is due to the features of both the phase diagrams of PbTe and the PbTe crystals sputtering. PbTe is a semiconductor with a quite narrow homogeneity range [18]. Therefore, composition of PbTe crystals grown by any technological method is always close to stoichiometric [19]. This should also take place in the process of re-deposition of Pb and Te from the sputtered phase. To form a stoichiometric nucleus, Pb and Te atoms should be re-deposited on the sputtering surface in equal amounts. As we have reported recently [12] sputtering of the PbTe crystal is preferential. Preferential sputtering changes the ratio between component concentrations on the sputtering surface of multicomponent material, which becomes more pronounced during longer sputtering. In the initial state the surface concentrations of Pb and Te in the PbTe crystal are equal to each other. Therefore the little dimple on such surface is the best place for nucleation of PbTe re-deposited phase. For sputtered PbTe crystal surface the Pb and Te concentrations differ from each other, and the longer sputtering, the stronger. So, during the prolonged sputtering, nucleation on the sputtered PbTe crystal surface under the same level of supersaturation



**Fig. 6.** SEM image of the fragment of lateral surface of PbTe crystal after sputtering by Ar<sup>+</sup> plasma with energy of 50 eV during 50 min investigated by EDX method.

must be suppressed, and this is what we are observing.

The composition of the re-deposited microscopic structures that have overcome the potential barrier of the critical nucleus formation must be changing during their growth, reflecting the changes of the original surface due to re-sputtering. To evaluate these changes, we carried out EDX analysis of the sample subjected to sputtering for 50 minutes by Ar plasma with energy of 50 eV. Under these sputtering conditions integrated Te sputtering yield was higher by a factor of six compared to the integrated sputtering yield of Pb [12]. Therefore, one might expect measurable changes in composition of sputtered surface. The surface composition at ten statistically random points of both the un-sputtered and sputtered surfaces, as well as the composition of ten surface structures associated with the dimple relief of sputtered surface, was estimated. The view of studied sputtered surface is shown in Fig. 6.

As might be expected, within the accuracy of the method composition of the un-sputtered surface is stoichiometric. The composition of sputtered surface averaging over ten measurements at points similar to the point 1 (Fig. 6) was found to be slightly enriched with lead, namely  $Pb_{0.517}Te_{0.483}$ . Such result is also to be expected, given strong Te enrichment of the sputtered phase. With regard to the re-deposited surface structures the situation appeared less definitive. The composition of the predominant pyramidal structures similar to the structures 2 (Fig. 6) was very similar to the composition

of sputtered surface, but somewhat closer to stoichiometric ratio – its average value was found to be  $Pb_{0.508}Te_{0.492}$ . The surface composition of conical structures, similar to the structure 3 (Fig. 6), was found to be strongly enriched with lead – maximum enrichment was estimated as  $Pb_{0.63}Te_{0.37}$ . On the other hand, the surface structures, similar to the structure 4 (Fig. 6), appeared strongly enriched with tellurium (maximum enrichment  $Pb_{0.39}Te_{0.61}$ ). Dark flat surface similar to the point 5 (Fig 6) of the re-deposited structures without any defined shape and spatial orientation contained a lot of Si, O, and C.

## Conclusions

Morphology of lateral surface of the PbTe crystal grown from melt by the Bridgman method and sputtered by Ar plasma with ion energy 50-550 eV under SNMS conditions for 5-50 minutes is investigated. The sputtering PbTe crystal surface in the process of depth profiling was found to be simultaneously both the source of sputtered material and the efficient substrate for re-deposition of the sputtered material. Consequently the sputtered phase of PbTe crystal to be analyzed by SNMS method is the result of superposition of two interdependent processes, namely sputtering and re-deposition.

Sputtering of PbTe crystal forms the dimple relief on its surface. Re-deposition of sputtered Pb and Te leads to covering of the sputtering surfaces with an array of small microscopic surface structures, like hillocks, pyramids, cones and others for any duration of PbTe crystal sputtering by Ar plasma of any energy. The surface structures originate on both the natural growth defects and dimples of sputtered lateral surfaces of the PbTe crystal samples. Under constant sputtering energy, the smaller is the duration of surface sputtering, the smaller is the average size of re-deposited microscopic surface structures, but the higher is their surface density. The same behaviour of the re-deposited microscopic surface structures take place under constant sputtering time of PbTe samples when the sputtering energy changes.

**Заячук Д.М.** - доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій;  
**Слинько В.Є.** - кандидат фізико-математичних наук,  
**Цік А. (Attila Csik)** - кандидат технічних наук.

- [1] H. Oechsner, Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS) and Its Application to Depth Profile and Interface Analysis. In: Thin Film and Depth Profile Analysis (Ed. by Oechsner H, Springer-Verlag, 1984).
- [2] H. Oechsner, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 33, 918 (1988).
- [3] I.V. Veryovkin, W.F. Calaway, J.F. Moore, M.J. Pellin, J.W. Lewellen, Y. Li, S.V. Milton, B.V. King, M. Petravic, Applied Surface Science 231-232, 962 (2004).
- [4] T. Albers, M. Neumann, D. Lipinsky, A. Benninghoven, Applied Surface Science 70-71, 49 (1993).
- [5] T.A. Dang, T.A. Frist, Surface and Coatings Technology 106, 60 (1998).
- [6] G.L. Katona, Z. Berényi, L. Péter, K. Vad, Vacuum 82(2), 270 (2007).
- [7] T. Schneider, M. Sommer, J. Goschnick, Applied Surface Science 252(1), 257 (2005).
- [8] Vasile-Dan Hodoroba, Wolfgang E.S Unger, Holger Jenett, Volker Hoffmann, Birgit Hagenhoff, Sven Kayser, Klaus Wetzig, Applied Surface Science 179(1-4), 30 (2001).

- [9] D.M. Zayachuk, O.S. Ilyina, A.V. Pashuk, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych, A. Csik, and D. Kaczorowski, *J. Cryst Growth* 376, 28 (2013).
- [10] P. Sigmund, *Elements of Sputtering Theory*, In: *Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering*. T. Som, D. Kanjilal (Pan Stanford Publishing, 2013).
- [11] M. Kopnarski, H. Jennet, *Electron Impact (EI) Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS)*. In: Friedbacher, Buberl H., editors. *Surface and Thin Film Analysis. A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2011).
- [12] D.M. Zayachuk, E.I. Slynko, V.E. Slynko, and A. Csik, *Materials Letters* 173, 167 (2016).
- [13] P. Sarobol, J.E. Blendell, C.A. Handwerker, *Acta Materialia* 61/6 (2013) 1991-2003
- [14] Qintao Li, Zhichun Ni, Shumin Yang, Jinlong Gong, Dezhong Zhu, Zhiyuan Zhu, *Nuclear Instruments and Methods B* 266, 197 (2008).
- [15] L.B. Begrambekov, A.M. Zakharov, V.G. Telkovsky, *Nuclear Instruments and Methods B* 115(1-4), 456 (1996).
- [16] F. Okuyama, J. Kato, *Surface Science* 338(1-3), )L857 (1995).
- [17] Z.W. Kowalski, *Vacuum* 63(4),603 (2001).
- [18] H. Maier, J. Hesse: in *Crystals, Growth, Properties and Applications*, v. 4 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1980).
- [19] G. Nimtz, B. Schlicht (Eds.), *Narrow-Gap Semiconductors: Narrow Gap Lead Salts* (Springer, Berlin, 1985).

Д.М. Заячук, В.Є. Слинко, А. Цік

## **Морфологія поверхні кристалічного РbТе, розпиленого у плазмі аргону при вторинних умовах нейтральної мас-спектрометрії**

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 79013, вул. С. Бандери 12, Україна

<sup>2</sup>Інститут матеріалознавства НАН України, Чернівці, Україна

<sup>3</sup>Інститут ядерних досліджень Угорської академії наук (АТОМКІ), Дебрецен, Угорщина

Досліджено морфологію бічних поверхонь кристалічних зразків РbТе, вирощених із розплаву методом Бріджмена та розпорощених у плазмі Ag<sup>+</sup> із енергією іонів (50 - 550) еВ протягом (5 - 50) хв за умов вторинної нейтральної мас-спектрометрії (SNMS). Було встановлено, що розпорощені кристалічні поверхні РbТе одночасно були і джерелом розпорощеної речовини і ефективним субстратом для повторного осадження розпорощеної речовини через глибоке профілювання. При розпилюванні поверхні кристалу РbТе формується поглиблення рельєфу. Для того, щоб повторно осідали розпорощені Рb і Те, формують масиви мікроскопічних поверхневих структур у формі горбків, пірамід, конусів і інших на кристалічних поверхнях розпиленого РbТе. Показано кореляцію між щільністю повторно осаджених мікроскопічних поверхневих структур, їх формою і середніми розмірами, з однієї сторони, та енергією і часом розпилення, з іншої сторони.

В.В. Галян<sup>1</sup>, А.Г. Кевшин<sup>1</sup>, І.А. Іващенко<sup>1</sup>, М.В. Шевчук<sup>2</sup>

## Вплив заміни S на Se на спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$

<sup>1</sup>Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13,  
Луцьк, 43025, e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)

<sup>2</sup>Луцький національний технічний, вул. Львівська, 75, Луцьк, 43018

Досліджено спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$  в спектральному інтервалі 400 - 1000 нм при температурах 80 та 300 К. Встановлено, що при збільшенні вмісту Se відбувається зменшення ширини енергетичної щілини стекел. У зразках при  $x = 13,1, 19,7, 26,2, 32,8, 45,9, 52,5$  при температурі 80 К зафіксовано фотолюмінесценцію з розмитим максимумом і напівшириною смуги випромінювання  $\Delta E \approx 0,26 - 0,30$  еВ, що є характерною для рекомбінаційної люмінесценції неупорядкованих систем. Особливості спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції узгоджуються із моделлю Мотта і Девіса про локалізацію енергетичних станів в неупорядкованих системах.

**Ключові слова:** склоподібні сплави, оптичне поглинання, фотолюмінесценція.

Стаття поступила до редакції 12.04.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

### Вступ

В останні роки активно досліджуються халькогенідні стекла, які перспективні для використання в області нелінійної оптики [1] та телекомунікаційних пристроїв [2]. Особливого поширення в оптоелектронній техніці набули напівпровідникові матеріали леговані рідкісноземельними металами (РЗМ), як ефективні джерела та конвертори люмінесцентного випромінювання. Першочергове значення в таких матеріалах має вплив дефектів та легуючих домішок на їх спектрально-оптичні характеристики. Дослідження спектрів оптичного поглинання в широкому концентраційному інтервалі зміни халькогенідного елемента дозволить визначити оптимальний склад склоутворюючої матриці, при якому відбувається максимальна ефективність випромінювання при введенні РЗМ.

Склоподібні сплави  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$  (де  $x = 0, 6,6, 13,1, 19,7, 26,2, 32,8, 39,4, 45,9, 52,5$ ) належать до обмінної системи  $AgGaSe_2 + GeS_2 \rightleftharpoons AgGaS_2 + GeSe_2$ , для якої встановлено область склоутворення, а також розраховані значення приведеної температури склування  $T_g$  та параметр Грубі  $K_G$  [3].

Із літературних джерел [4] відомо, що при

введенні металічної домішки до халькогенідних стекел на основі  $Ge(Ga)S_2$  ширина енергетичної щілини стекел змінюється в дуже обмеженому енергетичному інтервалі. Невеликі зміни оптичних параметрів обумовлені шириною області склоутворення при введенні модифікуючої металічної домішки. Такі обмеження не стосуються заміни халькогенідного елемента в склоподібному сплаві, що представлено в даній роботі, оскільки Se і S є добрим склоутворювачем.

### I. Синтез матеріалів та методика експерименту

Синтез сплавів проводився з елементарних компонентів, чистота яких (Ag, Ga, Ge, Se, S) становила не менше 99,99 мас%. Синтез проводився в полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування елементарної сірки. Надалі ампули поміщали в шахтну піч і нагрівали із швидкістю 20 К/годину до максимальної температури 1273 К. При максимальній температурі зразки витримували протягом 10 годин. Гартування сплавів здійснювалось від 1273 К у 25% водному розчині хлориду натрію при кімнатній температурі [3].

Дослідження спектрів поглинання та фотолюмінесценції проводилось за допомогою

монохроматора МДР-206, використовуючи кремнієвий та фотоприймач на основі PbS. Збудження люмінесценції здійснювалось лазером потужністю 150 мВт ( $\lambda_{\text{макс}} = 532$  нм). Приймання сигналу проводилось із тієї ж сторони відполірованої поверхні зразка, що і збудження. Для дослідження спектрів поглинання використовувались плоскопаралельні пластини товщиною 0,2 мм.

## II. Результати експерименту та обговорення

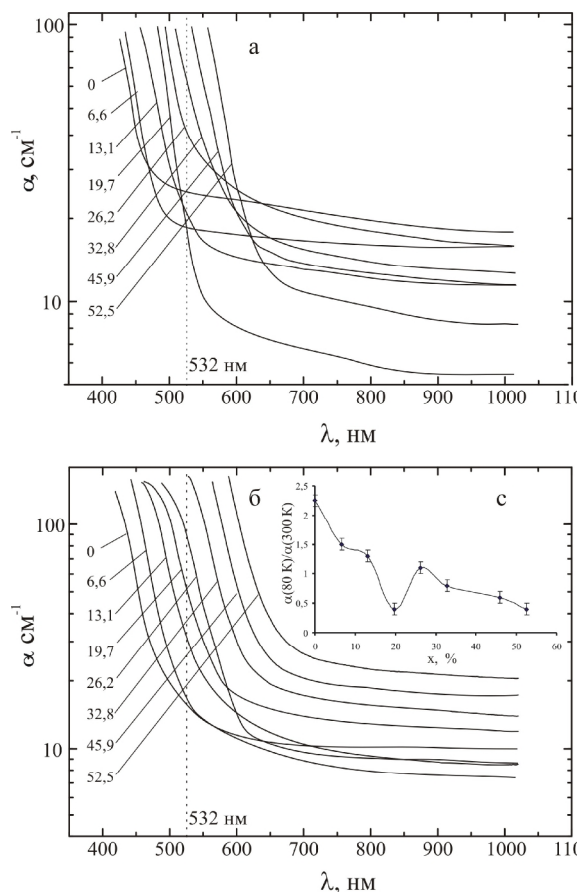
На відміну від робіт багатьох авторів [5, 6, 8] в яких досліджувалися фізико-хімічні властивості халькогенідних стекел в залежності від вмісту металевої компоненти (Ag), ми досліджували оптичні властивості одержаних нами стекел при незмінному процентному вмісту атомів Ag, Ga, Ge, але при заміні атомів S на Se в склоутворюючій матриці сплаву. Дослідження спектрів оптичного поглинання проводили в спектральному діапазоні 400 - 1000 нм при кімнатній та азотній температурах (рис. 1, а і б).

З рисунка видно, що при збільшенні вмісту атомів Se край фундаментального поглинання світла зміщується в низькоенергетичну ділянку спектра. В області прозорості (в низько енергетичній області) домішкових максимумів не виявлено.

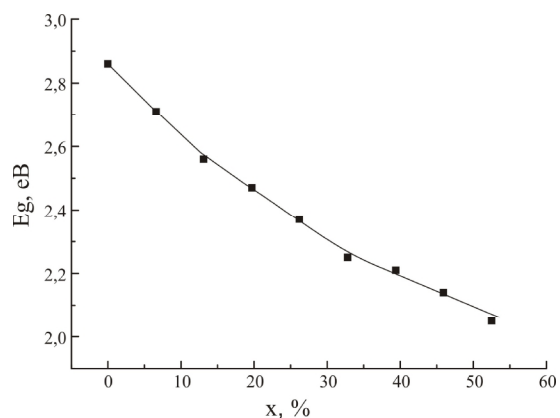
Як бачимо з рис. 1, а та б, в області власного поглинання, функціональні залежності  $\alpha(h\nu)$  є експоненційними, тобто описуються правилом Урбаха [7, 9]. При  $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$  на краю смуги власного поглинання за енергією квантів оцінено ширину енергетичної щілини стекел. Відповідні дані подано в табл. 1 і на рис. 2.

Згідно з даними таблиці видно, що при зменшенні вмісту S ( $S^{2-} = 0,182 \text{ нм}$ ) та при еквівалентному збільшенні вмісту Se ( $Se^{2-} = 0,193 \text{ нм}$ ) спостерігається поступове зменшення ширини енергетичної щілини. При цьому відбувається майже паралельний зсув експоненційних кривих КП в низькоенергетичну сторону (рис. 1). Згідно з цими даними, можна стверджувати, що заміщення атомів сірки на селен в склоутворюючій матриці сплаву відбувається без суттєвої зміни статичної і динамічної складових безпорядку. Крім того, зі збільшенням вмісту Se спостерігається зменшення прозорості (зростання  $\alpha$ ) вікна пропускання (в області домішкового поглинання) при високій температурі (рис. 1, б) і, навпаки, при низькій температурі (рис. 1, а, 1, с).

У всіх розглянутих вище склоподібних сплавах спостерігається помітне домішкове поглинання світла ( $8 \text{ см}^{-1} \leq \alpha \leq 40 \text{ см}^{-1}$ ), що обумовлене наявністю в енергетичній щілині неперервного розподілу щільності електронних станів, пов'язаних з дефектністю матеріалу. Для встановлення природи дефектних станів в неупорядкованих напівпровідниках нами [10, 11] і рядом інших авторів досліджувались монокристалічні почотверенні сполуки  $A_2^I B^II C^IV D_4^VI$ , зокрема  $Cu_2CdSiS_4$ ,  $Cu_2CdGeS_4$ ,  $Cu_2CdSnS_4$ , які, внаслідок

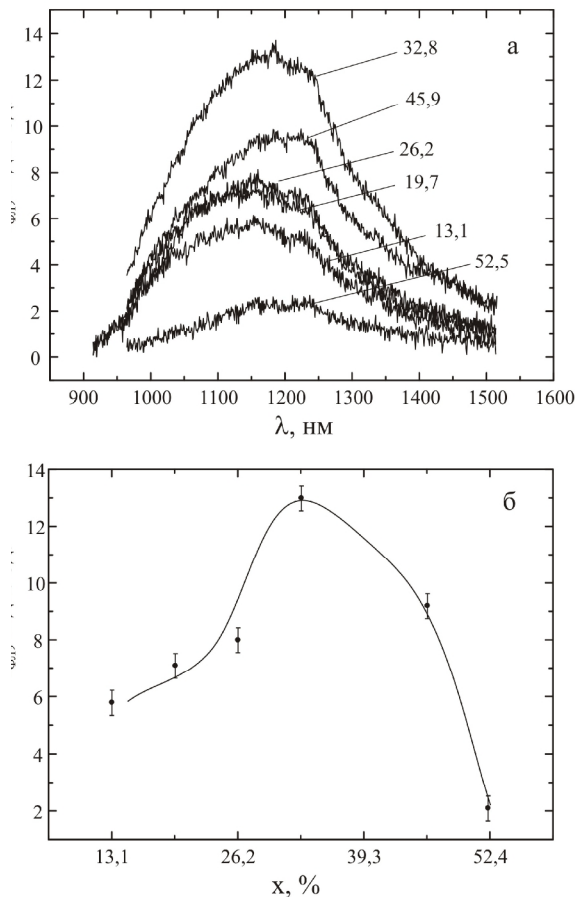


**Рис. 1.** Спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$  (цифрами вказано значення  $x$ ). а) при температурі 80 К; б) при температурі 300 К; в) залежність відношення коефіцієнтів поглинання світла при низькій та високій температурах  $\alpha(80 \text{ К})/\alpha(300 \text{ К})$  в області домішкового поглинання ( $\lambda \approx 900 \text{ нм}$ ) від вмісту Se.



**Рис. 2.** Залежність ширини енергетичної щілини склоподібних сплавів  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$ ,  $T = 300 \text{ К}$ .

багатокомпонентності свого складу, належать до сильно дефектних напівпровідників і проявляють властивості дуже подібні до тих, що спостерігались в склоподібних сплавах. Було показано, що дефектні енергетичні рівні в забороненій зоні таких напівпровідників обумовлені дефектами вакансійної природи в катіонній підґратці зразків.



**Рис. 3.** а) Спектри люмінесценції склоподібних сплавів  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$ ; б) Залежність інтенсивності випромінювання в максимумі випромінювання ( $\lambda_m \approx 1180$  нм) від вмісту атомів Se, які заміщають атоми S. Довжина хвилі збудження 532 нм. Температура вимірювання 80 К.

Склоподібні сплави  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$  при низьких температурах ( $T \approx 80$  К) та збуджені світлом з області власних переходів ( $\lambda_s = 532$  нм, рис. 1, а) проявляють люмінесценцію з єдиним в інфрачервоній частині спектра ( $\lambda_m \approx 1150 - 1180$  нм) розмитим максимумом з напівшириною смуги випромінювання  $\Delta E \approx 0,26 - 0,30$  еВ (рис. 3, а), що є характерним для рекомбінаційної люмінесценції неупорядкованих систем. Інтенсивність люмінесцентного максимуму залежить від вмісту Se (при заміщенні атомів сірки в сплаві селеном, рис. 3, б). Залежність носить складний характер і, очевидно, в значній мірі обумовлена зміною рівня збудження люмінесценції (внаслідок зміщення краю поглинання) при зростанні концентрації атомів

селену в сплаві (рис. 1, а). Основною, на нашу думку, особливістю люмінесцентного спектру є те, що положення максимуму люмінесценції в сплавах близьке до середини енергетичної щілини (визначеної в нашому випадку за положенням краю поглинання табл. 1). Це добре підтверджує модель Мотта і Девіса, згідно якої в середині енергетичної щілини халькогенідних склоподібних напівпровідників розміщується зона локалізованих станів (декілька десятків електрон-вольт) [12]. Оптичні переходи електронів в таку зону можуть обумовлювати люмінесценцію з енергією квантів світла близькою до напівширини енергетичної щілини, визначеної оптичним методом.

## Висновки

Досліджено спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$  (де  $x = 0, 6,6, 13,1, 19,7, 26,2, 32,8, 39,4, 45,9, 52,5$ ) в спектральному інтервалі 400 – 1000 нм при температурі 80, 300 К. Встановлено, що при збільшенні вмісту Se відбувається зменшення ширини енергетичної щілини стекл. У склоподібних сплавах спостерігається помітне домішкове поглинання світла ( $8 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 40 \text{ cm}^{-1}$ ), що обумовлене наявністю в енергетичній щілині неперервного розподілу щільності електронних станів, пов'язаних з дефектністю матеріалу. В зразках при  $x = 13,1, 19,7, 26,2, 32,8, 45,9, 52,5$  при температурі 80 К зафіксовано фотолюмінесценцію з розмитим максимумом і напівшириною смуги випромінювання  $\Delta E \approx 0,26 - 0,30$  еВ, характерною для рекомбінаційної люмінесценції неупорядкованих систем. Особливості спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції узгоджуються із моделлю Мотта і Девіса про локалізацію енергетичних станів в неупорядкованих системах.

**Галян В.В.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;

**Кевшин А.Г.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;

**Іващенко І.А.** - кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Шевчук М.В.** - кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри матеріалознавства і пластичного формування конструкцій машинобудування.

- [1] V. Nazabal, I. Kityk, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications 509 (2014).
- [2] J. Sanghera, D. Gibson, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. 113 (2014).
- [3] V.V. Halyan, M.V. Shevchuk, G. Ye. Davydyuk, S. V. Voronyuk, A. H. Kevshyn, V. V. Bulatetsky, Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics. 12 (2), 138 (2009).
- [4] А. Г. Кевшин, В. В. Галян, Г. Е. Давидюк, О. В. Парасюк, И. И. Мазурец, Физика и химия стекла. 36 (1), 37 (2010).
- [5] J.H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel [et al.], J.Non-Cryst. Solids. 192-193, 57 (1995).
- [6] M. Mitkova, Yu Wang, P. Boolchand, Phys. Rev. Lett. 83 (19), 3848 (1999).

- [7] В.Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер и др., Электронная теория неупорядоченных полупроводников (Наука, Москва, 1981).
- [8] Noura Chbani, Abdenbi Ferhat, Anne-Marie Loireau-Lozac'h, Jérôme Dugué, Non-Cryst. Solids. 231 (4), 251 (1998).
- [9] И.А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, Физика и химия стекла. 25 (1), 85 (1999).
- [10] Г.С. Давидюк, І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк, Л. В. Піскач, С. А. Семенюк, А. Г. Кевшин, В. І. Пехньо, Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз.-мат. науки. (1), 25 (2005).
- [11] Г.С. Давидюк, О. В. Парасюк, С. А. Семенюк, А. Г. Кевшин, Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. (16), 52 (2007).
- [12] Я. Мотт, Э. Дэвис, Электронные явления в некристаллических веществах, (Мир, Москва, 1982).

V.V. Halyan<sup>1</sup>, A.H. Kevshyn<sup>1</sup>, I.A. Ivashchenko<sup>1</sup>, M.V. Shevchuk<sup>2</sup>

## Effect of the Substitution of S for Se on the Optical Absorption Spectra of the Glassy Alloys $\text{Ag}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Ge}_{31,2}\text{S}_{61,6-x}\text{Se}_x$

<sup>1</sup> Eastern European National University, 13 prospect Voli, 43025 Lutsk, e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)

<sup>2</sup> Lutsk National Technical University, 75 Lvivska St., 43018 Lutsk

Optical absorption spectra of the glassy alloys  $\text{Ag}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Ge}_{31,2}\text{S}_{61,6-x}\text{Se}_x$  in the range of 400-1000 nm at 80 and 300 K have been investigated. It was revealed that with increasing of Se the width of the energy gap of the glasses decreases. In samples with  $x = 13.1, 19.7, 26.2, 32.8, 45.9, 52.5$  at 80 K the photoluminescence was observed. It has the vague of peak and half-width emission band  $\Delta E \approx 0,26-0,30$  eV, which is characteristic for the recombination luminescence of the disordered systems. Peculiarities of the optical absorption spectra and photoluminescence are in good correlation with Mott's and Davis' model for localization energy states in the disordered systems.

**Keywords:** glassy alloys, optical absorption, photoluminescence.

I.B. Семків

## Структурні та оптичні властивості $b\bar{c}$ -фази $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Національний університет "Львівська політехніка", кафедра фізики, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013,  
Україна, e-mail: [Semkiv.Igor.5@gmail.com](mailto:Semkiv.Igor.5@gmail.com)

Проведено енергодисперсійний аналіз елементного складу  $b\bar{c}$  фази аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . На отриманому спектрі проявляються тільки піки елементів, що відносяться до  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Отримано добре узгоджені виміряних та теоретично розрахованих спектрів оптичного поглинання  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Визначено ширину забороненої зони аргіродиту. Проведено моделювання кристалічної структури  $b\bar{c}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  та розрахунок міжатомних відстаней.

**Ключові слова:** аргіродит, халькогеніди, енергодисперсійний аналіз, оптичне поглинання, кристалічна структура.

Стаття постуила до редакції 12.03.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

### Вступ

Через обмеженість енергетичних ресурсів Землі особлива увага науковців останнім часом звернена на матеріали з високими фотовольтаїчними параметрами та, зокрема, здатними до резистивного перемикавання. До таких матеріалів можна віднести багатокомпонентні халькогеніди: Cu-In-Ga-Se [1], Cu-Zn-Sn-S [2-4], Ag-Zn-Sn-S [5] для фотоперетворювачів та халькогеніди зі змінною фазою [6] для комірок резистивного перемикавання. Щодо останніх в переліку матеріалів, то тут особливе місце займають аргіродити - потрійні халькогеніди групи  $A^I B^{IV} C^{VI}$ .

Сполука  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , що є прямозонним напівпровідником [7] з високим оптичним коефіцієнтом поглинання, цікавий своєю змішаною (іонно-електронною) провідністю, в якій іонна компонента здійснюється через катіони срібла  $\text{Ag}^+$ , та низькотемпературним фазовим переходом [8].

Аргіродит  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  кристалізується у орторомбічній сингонії з просторовою групою симетрії  $Pmn2_1$ . Першо принципі розрахунки зонно-енергетичної структури показали, що зона провідності в основному сформована  $d$  станами Ag, а зона провідності переважно  $p$  станами Ag з внеском  $p$  станів Sn і Se [7]. Згідно теоретико-групового аналізу  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  характеризується 90 коливними модами, три з яких є акустичними, а усі інші оптичними [9].

Метою даної роботи є експериментальні дослідження та теоретичні розрахунки структурних та оптичних параметрів аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  для

його подальшого використання в пристроях електроніки та іоніки твердого тіла.

### I. Методика досліджень

Аргіродит  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  отримували шляхом прямого сплавлення елементарних срібла, олова та селену високої чистоти. Наважку матеріалів проводили у відповідних стехіометричних співвідношеннях, відповідно сполуці  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Синтез вакуумованої ампули проводився в однозонній печі з нагріванням до 1050 К. Нагрівання супроводжувалось трьома температурними витримками (500, 550, 720 К) для плавлення селену, синтезу подвійних сполук  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}_2$  та синтезу потрійної сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  відповідно [7].

Елементний склад отриманої сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  було проведено методом енерго-дисперсійного аналізу на енергодисперсійному рентгенофлуоресцентному аналізаторі "EXPERT 3L". Вимірювання проводились при кімнатній температурі з часом експозиції 300 с. Зразок під час дослідження знаходився в атмосфері гелію.

Оптичні спектри поглинання  $\alpha(\lambda)$  сполуки аргіродиту в діапазоні довжин хвиль 900 – 1800 нм отримано за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV3600.

Теоретичні розрахунки оптичного поглинання та структури аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  проводили за допомогою теорії функціонала щільності.

Для опису псевдохвильових функцій було



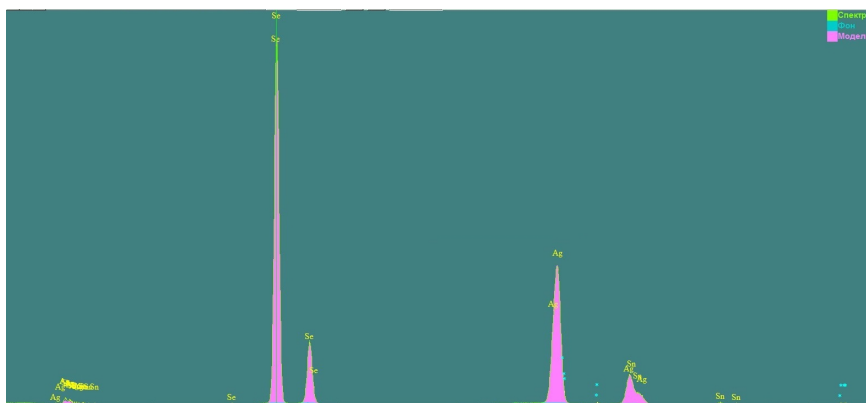


Рис. 1. Енергодисперсійний спектр синтезованого  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .

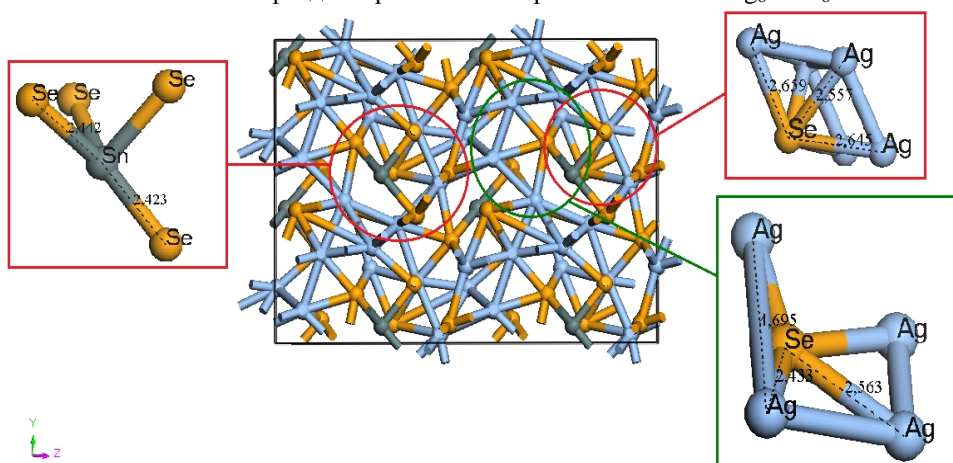


Рис. 2. Кристалічна структура  $\beta'$  фази  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  в площині  $YZ$ .

використано базис плоских хвиль. При цьому максимальна кінетична енергія врахованих плоских хвиль становили 300 еВ [7].

Повну електронну енергію кристала визначали самоузгоджено в наближенні функціонала електронної щільності. Електронна енергія і щільність визначалась із рівняння Кона-Шема.

Для іонних потенціалів використовували ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [11]. Для врахування обмінно-кореляційних ефектів використовували наближення GGA (PBE) [12, 13]. Розподіл зарядової густини розраховано методом спеціальних точок [14] демпфування заряду.

Використовуючи отримані теоретичні параметри ґратки та приведені результати зонної структури кристалу  $\beta'$ - фази  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  у роботі [7], приведено результати експериментальних та теоретичних розрахунків краю власного поглинання, та проаналізовано природу його походження.

## II. Результати досліджень

Результати дослідження елементного складу плівок за допомогою енергодисперсійного аналізу представлені на рис. 1.

Енергодисперсійний аналіз показує наявність у сполуці тільки срібла, олова та селену з масовим вмістом елементів, що відповідає стехіометричному складу  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .

Відомо, що  $\beta'$ - $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  належить до просторової групи  $Pnm2_1$ . Результати моделювання кристалічної структури даного аргіродиту подана на рис. 2. Структура представлена в площині  $YZ$ .

Встановлено два характерні типи зв'язку для атомів Se які формують структуру кристалу:

1. Перший тип встановлює зв'язок атомів Se з атомами Ag.
2. Інший тип з'єднання – це зв'язок атомів Se з Sn, при якому атоми Ag знаходяться дещо віддалено.

Приведені на рис. 2 теоретично розраховані міжатомні відстані добре узгоджуються із експериментальними результатами роботи [15].

Для визначення ширини забороненої зони побудовано спектральну залежність поглинання в координатах  $(\alpha \cdot hv)^{2n}$  від  $hv$  та екстрапольовано лінійну частину графіка прямою до перетину з віссю енергій. Оскільки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  належить до прямозонних напівпровідників, тому для нього  $n = 1$ .

На спектральній залежності поглинання плівок  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  спостерігається наявність краю фундаментального поглинання (рис. 3.). Екстраполяцією лінійних ділянок кривої до перетину з віссю енергій встановлено оптичну ширину забороненої зони аргіродиту, що становить 0,82 еВ. Лінійний характер залежності  $(\alpha \cdot hv)^2$  від  $hv$  в інтервалі 1,1–1,4 еВ вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними переходами, що підтверджує літературні дані [7, 10].

Основний тип переходів, які характеризують

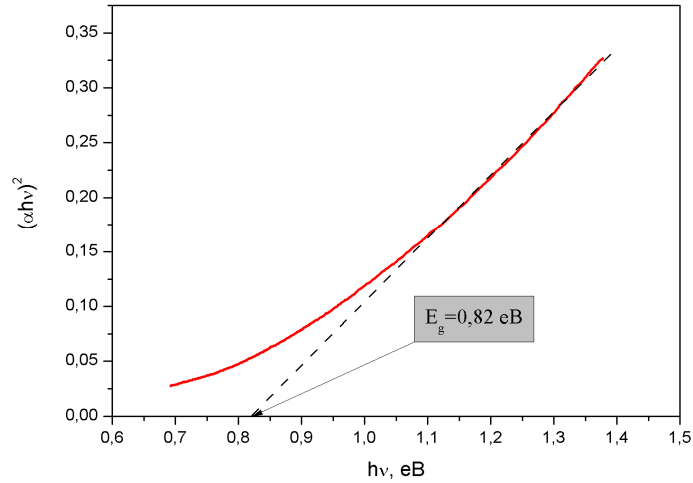


Рис. 3. Експериментальна спектральна залежність поглинання  $(\alpha \cdot hv)^2$  від  $hv$ .

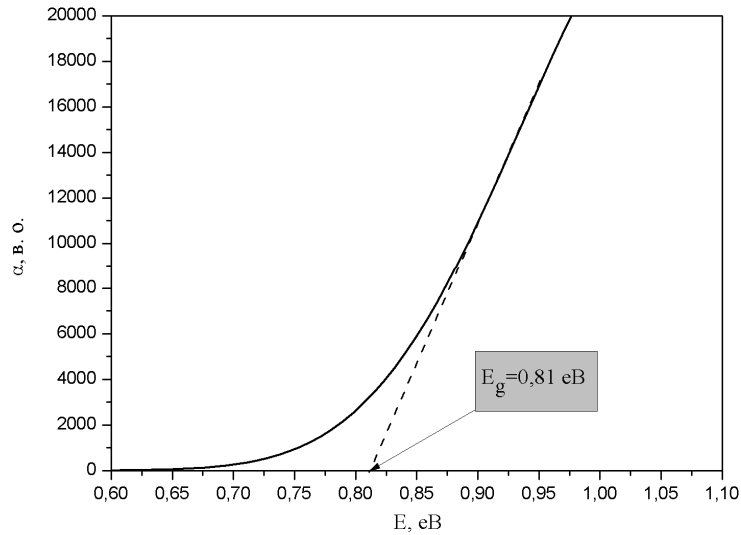


Рис. 4. Теоретично розрахований край фундаментального поглинання  $b\bar{c}$  фази  $Ag_8SnSe_6$  з використанням оператора “scissor” (0,37 eV).

заборонену щілину, є  $p \rightarrow s$  переходи. Узгодженість експериментальних даних (рис. 3) та теоретичних (рис. 4) розрахунків дає підстави вважати, що вибрана модель коректно описує оптичні та структурні параметри приведеного кристалу.

## Висновки

Проведено дослідження елементного складу низькотемпературної  $b\bar{c}$  фази аргіродиту  $Ag_8SnSe_6$ . На енергодисперсійному спектрі проявляються піки тільки Ag, Sn та Se, що підтверджує чистий синтез

аргіродиту. Проведено експериментальні вимірювання та теоретичні розрахунки спектрів оптичного поглинання кристалу  $Ag_8SnSe_6$ , які показали добру узгодженість. З положення краю оптичного поглинання було визначено ширину забороненої зони аргіродиту, що становить 0,82 eV та 0,81 eV для експериментальних та теоретичних результатів відповідно. Проведено моделювання кристалічної структури  $b\bar{c}$  фази  $Ag_8SnSe_6$  у площині YZ та розрахунок міжатомних відстаней, що добре узгоджуються з експериментальними результатами.

**Семків I.B.** - аспірант кафедри фізики

- [1] T. Sidali, A. Duchatelet, E. Chassaing, D. Lincot, Thin Solid Films 582, 69 (2015).
- [2] Ahmet Tombak, Yusuf Selim Ocak, Mustafa Fatih Genisel, Mater. Sci. Semicond. Process. 28, 98 (2014).
- [3] W.C. Yang, C.K. Miskin, C.J. Hages, E.C. Hanley, C. Handwerker, E.A. Stach, R. Agrawal, Chem. Mater. 26, 3530 (2014).
- [4] J. Xu, X. Yang, Q.D. Yang, T.L. Wong, C.S. Lee, J. Phys. Chem. C116 19718 (2012).
- [5] T. Saamura, T. Osaki, T. Kameyama, T. Shibayama, A. Kudo, S. Kuwabata, T. Torimoto, Chem. Lett. 41, 1009 (2012).

- [6] M. N. Kozicki, M. Park, M. Mitkova, IEEE Trans. Nanotechnol. 4, 331 (2005).
- [7] І.В. Семків, Б.А. Лукіянець, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь, А.І. Кашуба, М.В. Чекайло, Журнал нано- та електронної фізики 8(1), 01011 (2016).
- [8] O. Gorochov, Bul. Soc. Chim. Fr. 6, 2263 (1968).
- [9] І.В. Семків, А.І. Кашуба, Г.А. Ільчук, М.В. Чекайло, Фізика і хімія твердого тіла 16(2), 257 (2015).
- [10] Р.А. Бендюрюс, А.С. Киндурис, Е.В. Цветкова, А.Ю. Шилейка, Неорганические материалы, 12(10), 1745 (1976).
- [11] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. 11, 7892 (1990).
- [12] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. B 59, 7413 (1999).
- [13] А.І. Кашуба, С.В. Апуневич, Журнал нано- та електронної фізики 8(1), 01010 (2016).
- [14] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Phys. Rev. B 8(5), 5747 (1973).
- [15] L.D. Gulay, I.D. Oleksceyk and O.V. Parrasyuk, Journal of Alloys and Compounds, 339(1-2), 113 (2002).

I.V. Semkiv

## Structure and Optical Properties of $b\zeta$ -Phase of $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Lviv Polytechnic National University, physics department, 12 S. Bandera Str., Lviv, 79013,  
*e-mail:* [Semkiv.Igor.5@gmail.com](mailto:Semkiv.Igor.5@gmail.com)

Energy dispersive x-ray spectroscopy of lowtemperature  $b\zeta\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  crystal carried out. Energy dispersive spectrum shows only peaks related to  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Experimental optical absorption spectrum and band gap value 0.82 eV are determined. Theoretical calculation of absorption spectrum shows good agreement with experimental studies. Modeling of crystal structure of  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  argyrodite and interatomic distances calculation are carried out.

**Keywords:** argyrodite, chalcogenides, energy dispersive analysis, optical absorption spectra, crystal structure.

А.І. Кашуба, О.В. Бовгира, А.В. Франів, С.В. Апуневич

## Діаграми Арганда та сили осциляторів кристала $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: [AndriyKashuba07@gmail.com](mailto:AndriyKashuba07@gmail.com)

У рамках методу псевдопотенціалу проведено теоретичне вивчення динаміки зміни параметрів електронної підсистеми у твердому розчині заміщення (ТРЗ)  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ . За допомогою співвідношення Крамерса-Кроніга визначено дійсну ( $\epsilon_1$ ) та уявну ( $\epsilon_2$ ) діелектричних константи шаруватого ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  для різної поляризації світла в широкому енергетичному діапазоні (0-15 eV). Енергії осциляторів були встановлені за допомогою діаграм Арганда. Визначено основні параметри осциляторів переходів.

**Ключові слова:** твердий розчин заміщення, діелектричні функції, осцилятор, діаграми Арганда, поляризація.

Стаття постуила до редакції 25.04.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

### Вступ

Оптичні властивості крайніх бінарних сполук  $\text{InX}$  ( $X = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) є загально відомими та приведені в роботах [1-5]. Проте відомостей про оптичні властивості шаруватого ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  досі не має. Відомо тільки декілька робіт в яких приводиться спектри краю фундаментального поглинання [6, 7].

Для аналізу структури фундаментальних спектрів кристалів і знаходження параметрів їх енергетичних схем необхідна попередня обробка безпосередньо вимірних даних коефіцієнта відбивання  $R(E)$ , яке дає змогу розрахувати оптичні функції: коефіцієнт поглинання, показник заломлення, дійсна частина комплексної діелектричної проникності, уявна частина комплексної діелектричної проникності та ін. Це необхідно для розуміння процесів, якими супроводжується взаємодія електромагнітного випромінювання з конденсованими середовищами.

Розрахунок оптичних функцій здійснюється на основі дисперсійних співвідношень Крамерса-Кроніга. Серед оптичних констант дійсна ( $\epsilon_1$ ) і уявна ( $\epsilon_2$ ) частини діелектричної проникності мають особливе значення. Зумовлено це тим, що їхні спектри, як і спектри відбивання, можна отримати в ширшій області енергій, порівняно з іншими оптичними функціями (такими як показник заломлення або коефіцієнт поглинання) [7].

В роботах [8-11] приведено розрахунок зонно-енергетичної структури ТРЗ  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  (рис. 1). З допомогою яких можна привести спектри уявної частини  $\epsilon_2$  діелектричної функції.

### I. Методика досліджень

ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  вирощували за методом Бріджмена–Стокбаргера з ампули у вертикальній печі з градієнтом температури  $1^\circ\text{C}/\text{мм}$ . У процесі росту ампулу опускали крізь зону кристалізації зі швидкістю 3 мм/год., в кварцових ампулах, при температурі росту  $445^\circ\text{C}$ . Ріст відбувався протягом 48 годин. Після чого, ще протягом доби в тій же печі при температурі від  $T = 180^\circ\text{C}$  здійснювався відпал вирощених кристалів. ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  кристалізуються у шаруватій орторомбічній структурі з просторовою групою симетрії  $S_{6h}$  (63) [7].

Дисперсійне співвідношень Крамерса-Кроніга можуть бути сформульовані для великої кількості фізичних систем, для яких комплексна функція описує лінійний відгук системи на зовнішню взаємодію. Прикладом таких функцій є комплексна діелектрична проникність:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

Оптичні функції поглинання і відбивання дозволяють вивчати дійсну  $\epsilon_1$  та уявну  $\epsilon_2$  частину діелектричної функції. В уявну частину  $\epsilon_2(\omega)$  дають внески два види електронних збуджень: внутрішньозонні ( $\epsilon_2^f(\omega)$ ) і міжзонні ( $\epsilon_2^b(\omega)$ ). Внутрішньозонні збудження проявляються при малих енергіях фотонів; їх частоти в найпростіших випадках описуються теорією Друде-Лоренца.

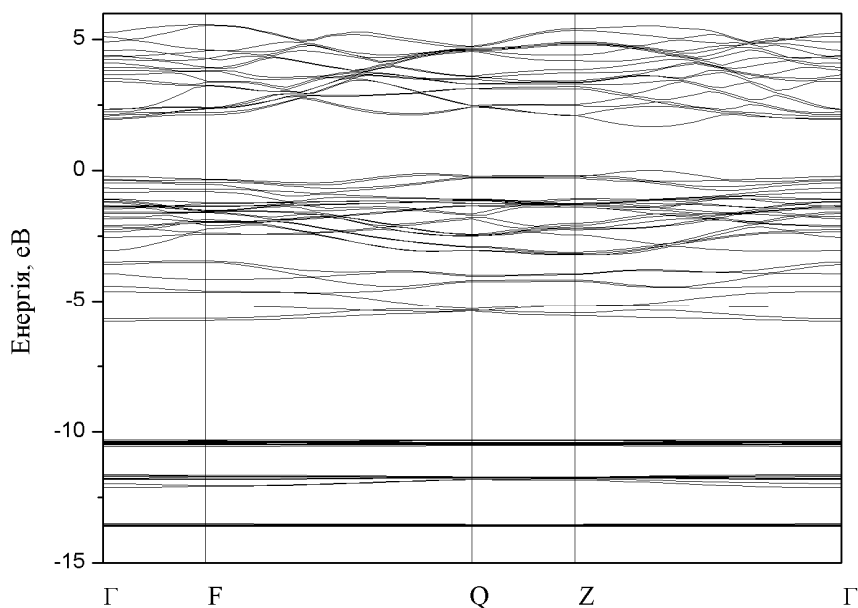


Рис. 1. Зонно-енергетична діаграма кристалу  $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ .

Міжзонний внесок в  $\epsilon_2(\omega)$ , який при обробці експериментальних даних слід отримувати шляхом віднімання від  $\epsilon_2$  внутрішнього внеску, пов'язаний із структурою основного і збудженого електронних станів і при умові спрощення задачі шляхом введення ряду наближень  $\epsilon_2^b(\omega)$  може бути розрахований, виходячи із результатів зонного

розрахунку. Таким спрощенням є одноелектронне наближення для розрахунку енергії збуджень, дипольне наближення в обчисленні інтенсивності переходів, а також врахування лише прямих, тобто з збереженням  $\mathbf{k}$ - вектора, переходів із зайнятих на віртуальні стани. В цих умовах вираз для  $\epsilon_2^b(\omega)$  має вигляд:

$$\epsilon_2^b(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \mathbf{h}^2}{3m\omega^2} \sum_i \sum_j \int_{\text{ЗБ}} \frac{2}{(2\pi)^3} |P_{ij}(k)|^2 \delta[E_j(k) - E_i(k) - \mathbf{h}\omega] dk$$

де  $E_j(k)$  і  $E_i(k)$  - відповідно енергії віртуальних і зайнятих станів,  $\mathbf{h}\omega$  - енергія фотона, а  $P_{ij}(k)$  - матричний елемент переходу:

$$P_{ij}(k) = \frac{1}{i\Omega_{\text{cell}}} \int_{\Omega_{\text{cell}}} \Psi_i^*(k, r) \nabla \Psi_j(k, r) dr,$$

де  $\Omega_{\text{cell}}$  - об'єм елементарної комірки,  $\Psi_i(k, r)$  і  $\Psi_j(k, r)$  - одно електронні хвильові функції. В більшості випадків матричний елемент переходу вважають постійним, тоді коли:

$$\epsilon_2^b(\omega) = \frac{1}{\omega^2} \sum_i \sum_j \int_{\text{ЗБ}} dk \delta[E_j(k) - E_i(k) - \mathbf{h}\omega],$$

де  $\sum_i \sum_j \int_{\text{ЗБ}} dk \delta[E_j(k) - E_i(k) - \mathbf{h}\omega]$  називають міжзонною (приведеною) густиною станів.

Вимірні спектри відбивання та обчисленні діелектричні функції дають все ж таки інтегральні

криві, що узагальнюють висновок усіх переходів. Зрозуміло, що в нашому випадку, коли спостерігається така велика кількість близько розміщених осциляторів, внесок деяких переходів може бути замаскований. Дуже часто інтегральні спектри  $R$  і  $\epsilon_2$  відтворюють за моделлю  $N$  симетричних лоренцівських осциляторів з великим числом підгоночних параметрів. Для кожного осцилятора вводять три параметри: енергія максимуму  $E_i$ , півширина  $H_i$  та сила осцилятора  $f_i$ .

Нами зроблена спроба розділити спостережувану залежність на складові та визначити їх основні параметри за допомогою діаграмної техніки Арганда без підгоночних параметрів [12]. Цей метод базується на тому, що для симетричного лоренцівського осцилятора залежність

$\epsilon_2 = f(\epsilon_1)$  має вигляд майже ідеального кола, причому координати радіуса і центра кола визначають три шукані параметри осцилятора ( $E_i$ ,  $H_i$ ,  $f_i$ ).

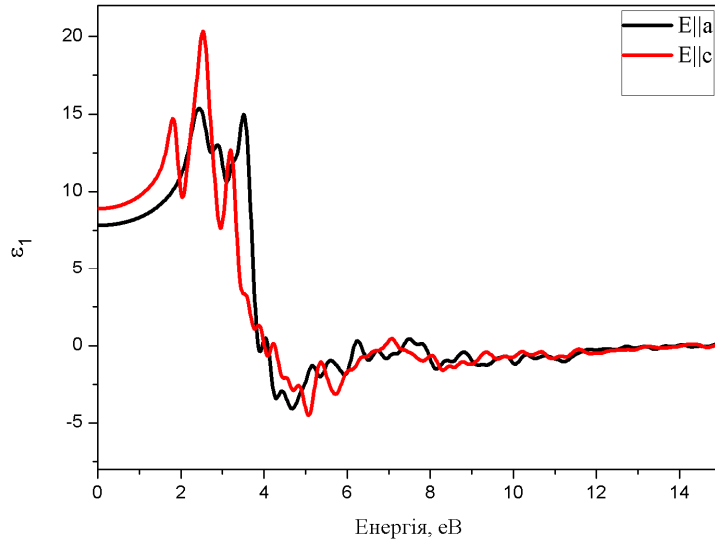


Рис. 2. Спектри дійсної частини діелектричної проникності монокристалу  $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ .

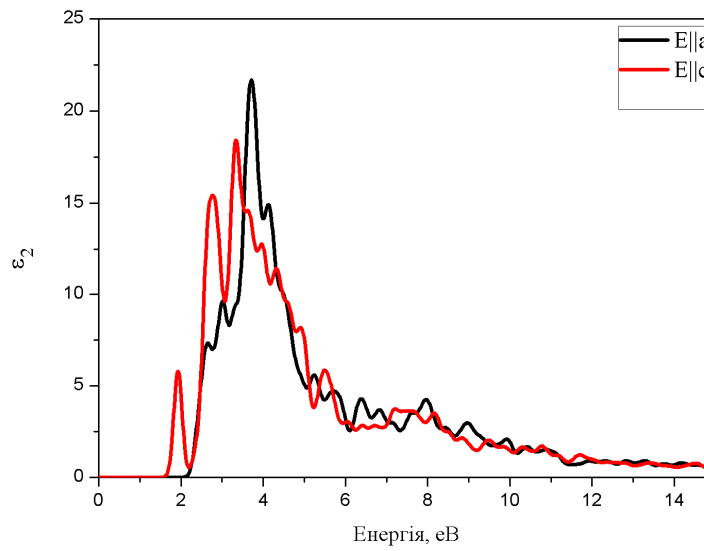


Рис. 3. Спектри уявної частини діелектричної проникності монокристалу  $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ .

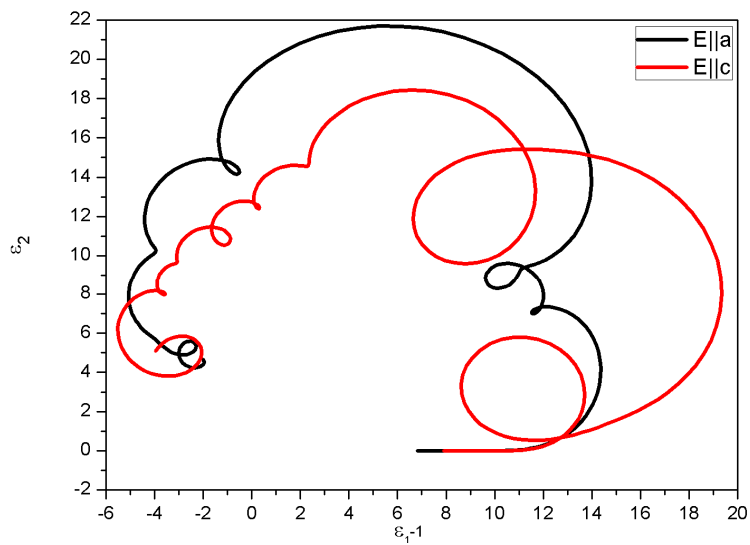
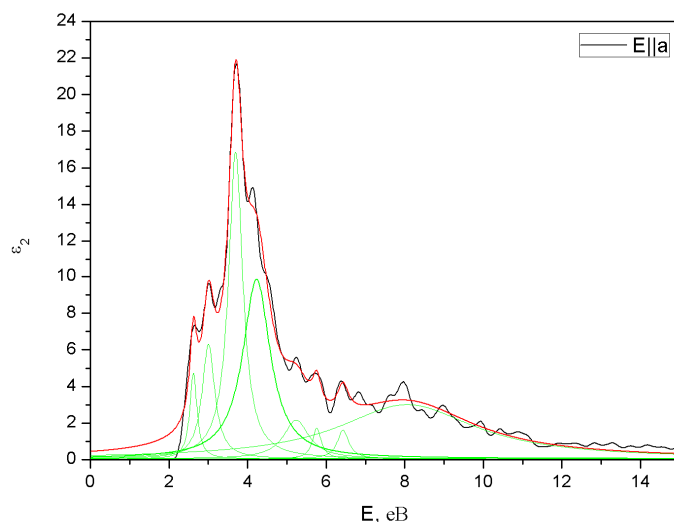
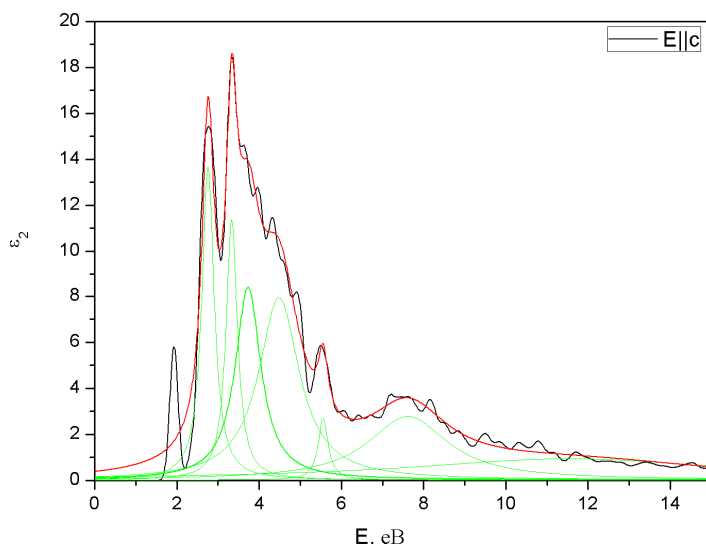


Рис. 4. Діаграма Арганда для кристала  $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ .



**Рис. 5.** Інтегральний спектр  $\epsilon_2(\mathbf{E}||\mathbf{a})$   $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  і його розклад на компоненти. Суцільна крива є сумою розрахованих компонент.



**Рис. 6.** Інтегральний спектр  $\epsilon_2(\mathbf{E}||\mathbf{c})$   $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  і його розклад на компоненти. Суцільна крива є сумою розрахованих компонент.

## II. Результати досліджень

Дійсна  $\epsilon_1$  і уявна  $\epsilon_2$  частина діелектричної проникності, які встановлюють безпосередній зв'язок між мікро- та макроскопічними характеристиками кристалу  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  приведені на рис. 2, 3 для поляризації  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  та  $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ . Між спектрами функцій, отриманих для різних поляризацій світла, спостерігається виразна анізотропія, особливо в області поблизу краю фундаментального поглинання.

Змінна знаку  $\epsilon_1$  поблизу енергій 4 eV вказує на прояв колективних ефектів. Отримані нами залежності оптичних констант для кристалу  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  можна умовно поділити на три головні групи піків. Вони локалізовані в таких спектральних областях: 2,0 - 5,5 eV, 5,5 - 7,5 eV і 7,5 - 10,0 eV.

На основі інтегральних спектрів  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  кристала будується їхня загальна діаграма Арганда (рис. 4). Аналіз цієї діаграми дозволяє однозначно, без підгоночних параметрів, здійснити розклад

інтегрального спектра  $\epsilon_2$  на елементарні компоненти і визначити їх характеристики.

На рис. 5, 6 і в таблиці 1 представлено результати розкладу інтегральної кривої  $\epsilon_2$   $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  для  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  та  $\mathbf{E}||\mathbf{c}$  поляризацій на компоненти в області 0 – 15 eV.

Часто силу осцилятора  $f_i$  усереднюють по загальній кількості валентних електронів і в цьому випадку  $f_i$  пропорційна площі смуги в спектрі  $\epsilon_2(E)$ . Але коли відомі значення ефективної кількості валентних електронів, які беруть участь в квантових міжзонних переходах  $N_{\text{еф}}$  правильніше розраховувати  $f_i$  з врахуванням  $N_{\text{еф}}$ .

Слід зазначити, що в загальноприйнятому наближенні представлення інтегральної діелектричної проникності як суми внесків лоренцівських осциляторів застосований метод Арганда дозволяє однозначно розкласти інтегральний спектр  $\epsilon_2$  на мінімальний набір смуг без будь-яких підгоночних параметрів. У кожній смугі сумовані переходи з близькими енергіями, але не обов'язково близької природи. Тому на основі теоретичних моделей, які припускають тонку

Таблиця 1

Параметри  $E_i, H_i, f_i$  осцилятора ( $O_i$ )  $In_{0,5}Tl_{0,5}I$

$O_i$	$E  a$			$E  c$		
	$f_i$	$H_i$	$E_i$	$f_i$	$H_i$	$E_i$
$O_1$	1,61962	0,21967	2,62251	-1,12E+10	4,49E+07	7,30E+08
$O_2$	3,86522	0,39325	3,00524	7,70234	0,35901	2,75678
$O_3$	11,5823	0,43891	3,69598	5,89697	0,33073	3,33236
$O_4$	13,10872	0,85134	4,22957	9,9974	0,7606	3,7307
$O_5$	2,6269	0,78873	5,24043	14,95053	1,20253	4,48377
$O_6$	0,70267	0,26828	5,76228	1,21915	0,29065	5,55757
$O_7$	0,87611	0,35648	6,4296	10,23483	2,3639	7,61526
$O_8$	19,61689	4,21513	8,057	13,76662	9,50737	11,53487

структуру смуг, вони можуть бути додатково розкладенні на декілька компонент кожна.

розкладено на 8 смуг переходів без застосування підгочних параметрів. Визначенні основні параметри осциляторів переходів.

Отриманні результати дають інформаційну базу для розрахунку та більш глибокого розуміння електронної структури ТРЗ  $In_{0,5}Tl_{0,5}I$  ( $In_xTl_{1-x}I$ ).

## Висновки

ТРЗ  $In_{0,5}Tl_{0,5}I$  кристалізуються в шаруватій орторомбічній структурі з просторовою групою симетрії  $C_{2v}$  (63). Найменша заборонена щільна локалізована між  $Z$  і  $\Gamma$  точками зони Брилюена.

В результаті проведеного розрахунку за методикою Крамерса-Кроніга визначено оптичні функції  $\epsilon_1, \epsilon_2$  кристалу  $In_{0,5}Tl_{0,5}I$  для різних поляризацій світла в широкому енергетичному діапазоні.

Загальний спектр діелектричної проникності

**Кашуба А. І.** - аспірант кафедри експериментальної фізики;  
**Бовгира О.В.** - доцент кафедри твердого тіла;  
**Франів А.В.** - професор кафедри експериментальної фізики;  
**Апуневич С.В.** - доцент кафедри експериментальної фізики.

- [1] M.I. Kolinko, R.Y. Bibikov, J. Phys.: Condens. Matter. 6(1),Ю 167 (1994).
- [2] M.I. Kolinko, Phys. Rev. B. 55, 4007 (1997).
- [3] M.I. Kolinko, A. H. Nevidomskyu, J. Phys. Stud. 4(4) 437 (2000).
- [4] M.I. Kolinko, O.V. Bovgyra, Ukr. J. Phys. 46(7), 707 (2001).
- [5] Я. Довгий, І. Карбовник, С. Тернавська, А. Франів, Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична 36, 255 (2003).
- [6] Zhang Wei, Xu Zhao-Peng, Wang Hai-Yan, Chen Fei-Hong, He Chang. Acta Phys. Sin. 62(24), 243101 (2013).
- [7] А.І. Кашуба, С.В. Апуневич, Журнал нано- та електронної фізики 8(1), 01010 (2016).
- [8] Xu Zhao-Peng, Wang Yong-Zhen, Zhang Wei, Wang Qian, Wu Guo-Qing. Acta Phys. Sin. 63(14) 147102 (2014).
- [9] A. Franiv, O. Bovgyra, O. Savchyn, Ukr. J. Phys. 51(3) 269 (2006).
- [10] M.I. Kolinko, O.V. Bovgyra, M. Piasecki, Low temperature physics 27(2), 153 (2001).
- [11] І.В. Семків, Б.А. Лукіянець, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь, А.І. Кашуба, М.В. Чекайло, Журнал нано- та електронної фізики 8(1), 01011 (2016).
- [12] В.В. Соболев, В.В. Немошкालенко, Методи вычислительной физики твердого тела (1998).



A.I. Kashuba, O.V. Bovgyra, A.V. Franiv, S.V. Apunevych

## Argand diagram and oscillator strength of $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ crystal

*Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo and Mephody St., 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: [AndriyKashuba07@gmail.com](mailto:AndriyKashuba07@gmail.com)*

The dynamics of the electron subsystem parameters in  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  substitutional solid solutions has been studied theoretically using of the pseudopotential method. According to Kramers-Kronig method there have been determined the optical functions of the multilayer  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  for the different light polarizations in a broad energy range (0 - 15 eV). The energies of oscillators were defined from the Argand diagrams. The main oscillator settings transitions has been determined.

**Key words:** substitutional solid solutions, dielectric function, oscillator, Argand diagrams, polarization.

В.В. Мокляк<sup>1</sup>, В.О. Коцюбинський<sup>2</sup>, Л.З. Збіглей<sup>1</sup>, А.Б. Груб'як<sup>2</sup>

## Морфологічні та структурні характеристики фторидів заліза, отриманих сольвотермальним методом

<sup>1</sup>Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна, [mvutcv@gmail.com](mailto:mvutcv@gmail.com)

<sup>2</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, 76025,  
Івано-Франківськ, Україна, [kotsyubynsky@mail.ru](mailto:kotsyubynsky@mail.ru)

В даній роботі продемонстровано швидкий і легкий метод отримання гідратованих і безводних форм трифторидів заліза з частками нанометричних розмірів шляхом застосування сольвотермального синтезу при наявності ПАР в реакційному середовищі та ефективний спосіб формування нанокompatитів типу «трифторид заліза / ацетиленова сажа» на основі отриманих матеріалів шляхом ультразвукової обробки. Здійснено аналіз кристалічної мікроструктури і морфологічних властивостей отриманих матеріалів.

**Ключові слова:** фторид заліза, наночастинки, метод синтезу, кристалічна структура, дегідратація, месбауерівська спектроскопія

*Стаття поступила до редакції 13.07.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Літій-йонні акумулятори (ЛДС) на даний час є одними з основних комерційних систем зберігання енергії, що пов'язано із властивими для них хорошою циклічністю розряд/заряд, високою робочою напругою та великою густиною енергії. Тим не менш, спроби використання їх у сфері гібридних та електричних транспортних засобів зумовлюють зростання попиту на високоємнісні пристрої з високою потужністю, що спричинило активні наукові дослідження широкого спектру оксидів і фосфатів перехідних металів в останнє десятиліття. В результаті було встановлено, що питома ємність ЛДС з катодами на основі даних матеріалів рідко перевищує значення 200 А·год/кг, що пов'язано із одноелектронним механізмом реакції інтеркаляції в матеріалі катода [1].

На сьогоднішній день вектор наукових пошуків в даній сфері змістився в сторону фторидів перехідних металів для потенційного використання їх в якості високогенеруючих матеріалів електродів наступного покоління із трьохелектронним механізмом накопичення енергії ЛДС [2]. В даному розрізі значну зацікавленість викликають низьковартісні та

малотоксичні трифториди заліза та їх гідратовані форми, які володіють відмінною термостабільністю, а їх максимальні теоретичні питомі ємності становлять більше 700 А·год/кг [3]. Тим не менш, застосування даних матеріалів в ЛДС значно ускладнене через низьку провідність і повільну дифузію йонів літію. Більшість дослідників для вирішення даних проблем пропонують використання струмопровідних добавок [4] та перехід до нанометричних розмірів часток, що може ефективно вирішити кінетичні проблеми транспорту йонів літію [5]. Таким чином, отримання трифторидів заліза різної ступені гідратації з частинками нанометричного масштабу, дослідження взаємозв'язків між умовами синтезу та морфологічними і структурними особливостями матеріалів, встановлення оптимальних способів формування нанокompatитів «трифторид заліза / струмопровідна добавка» є важливою науково-практичною задачею, розв'язку якої і присвячена дана робота.

### І. Методика експерименту

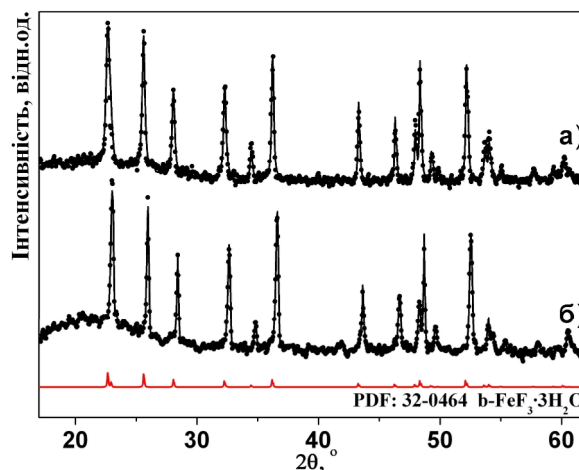
**Синтез матеріалів.** Реакційна суміш була підготовлена шляхом змішування 100 мл 0,5 М

розчину  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в етанолі (96 мас. %) та 40 мл 0,01 М розчину поверхнево-активної речовини ЦТАБ (цетилтриметиламонію бромід) у плавиковій кислоті (40 мас. %). В даному випадку поверхнево-активна речовина була застосована з метою обмеження зони росту часток синтезованого матеріалу та забезпечення однорідності його морфологічних характеристик, оскільки ПАР будуть виступати в ролі центрів поліконденсації та зародкоутворення. В подальшому утворена реакційна суміш, яка являла собою безбарвний розчин катіонів  $\text{FeF}_6^{3-}$ , витримувалась в автоклаві протягом 4 годин при температурі  $80^\circ\text{C}$  з наступним охолодженням до кімнатної температури. Отриманий рожевий осад  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  кількарзово промивали етанолом з постійним перемішуванням при  $80^\circ\text{C}$  на повітрі для видалення непрореагованого HF та надлишку води і висушували при  $100^\circ\text{C}$  протягом 1 години в аргонівій атмосфері. Для отримання безводного  $\text{FeF}_3$  ромбодрічної модифікації було застосовано подальший відпал синтезованого кристалогідрату  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в аргонівій атмосфері при температурах  $150$  та  $180^\circ\text{C}$  протягом 12 годин у кожному випадку. Наноккомпозити  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$  та  $\text{FeF}_3 / \text{C}$  було сформовано шляхом ультразвукової обробки на протязі 2 годин механічної суміші попередньо отриманих відповідних базових матеріалів та ацетиленової сажі у ваговому співвідношенні 80 / 20 в дисперсному середовищі ацетону.

**Методи дослідження.** Рентгенодифрактометричні дослідження здійснювалися із застосуванням дифрактометра ДРОН-3.0 з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Брегга-Брентано у випромінюванні мідного аноду ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) та Ni-фільтром. Для вивчення надтонких взаємодій використано метод месбауерівської спектроскопії (прилад MS-1104Em, режим постійних прискорень, джерело  $\gamma$ -квантів – ізоотоп  $\text{Co}^{57}$  активністю 100 мКи у хромовій матриці, ширина лінії металічного  $\alpha\text{-Fe}$  рівна 0,21 мм/с, калібрування ізомерних зсувів відносно  $\alpha\text{-Fe}$ ). Визначення структурно-адсорбційних характеристик проводилося шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту при температурі  $T = -195,75^\circ\text{C}$  ( $77,4^\circ\text{K}$ ) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумній камері із залишковим тиском  $\sim 1,3 \text{ Па}$  при температурах  $80 - 120^\circ\text{C}$  протягом 2 годин. Морфологічні дослідження структури проводились на растровому електронному мікроскопі VEGA3 TESCAN.

## II. Результати і їх обговорення

Згідно результатів рентгенофазового аналізу (РФА) (рис. 1, а) отриманий матеріал після висушування при  $100^\circ\text{C}$  протягом 1 години в аргонівій атмосфері являє собою  $\beta$ -форму кристалогідрату трифториду заліза ( $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , PDF: 32-0464 [6]) із модифікованим кристалографічним базисом запропонованим нами в

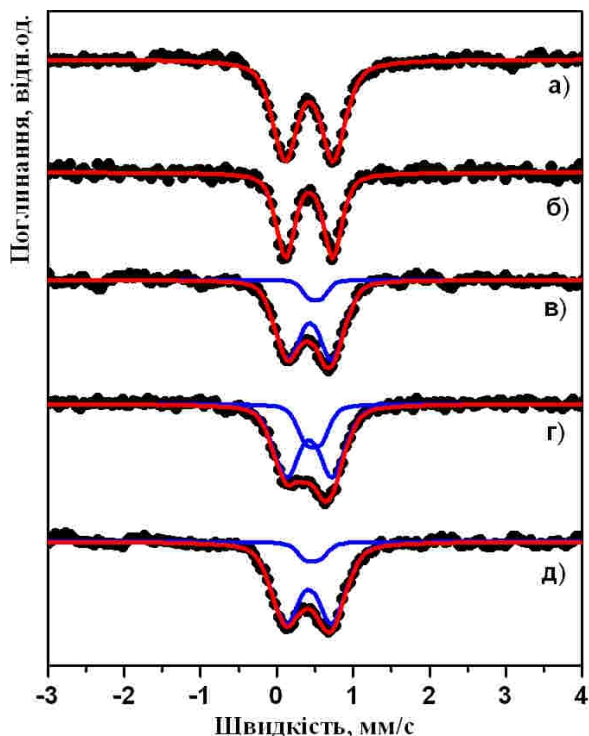


**Рис. 1.** Експериментальні дифрактограми синтезованого в присутності ПАР кристалогідрату трифториду заліза (а) і сформованого наноккомпозиту  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$  (б) (точки) та результати її повнопрофільного аналізу (лінії). Знизу наведено: експериментальна дифрактограма авторів [9] занесені в базу даних PDF: 32-0464.

роботі [7], де була проведена зміна значень координат для іонів  $\text{F}^-$  та  $\text{O}^{2-}$  в позиціях (8g) із (0,2754; 0,1025; 0,1394) (координати приведені в роботі [8], PDF: 85-0404, ICSD #14134) на (0,2754; 0,1025; 0,8794). Це також підтверджується результатами месбауерівської спектроскопії (рис. 2, а), згідно яких для ядер  $\text{Fe}^{57}$  в структурі даного матеріалу характерний тільки один тип ближнього оточення – октаедричні позиції локалізації месбауерівських ядер, про що свідчить єдина дублетна компонента, яка формує резонансний спектр зразка, із параметрами  $I_S = 0,42 \text{ мм/с}$  та  $Q_S = 0,63 \text{ мм/с}$ .

Як свідчать мікроскопічні зображення даного зразка (рис. 3, а), основними макроструктурними елементами матеріалу є призматичні блоки із середніми розмірами близько  $5 \times 5 \times 10 \text{ мкм}$ , що відповідає тетрагональній структурі (просторова група  $R\bar{4}/nS$ , фєдорівська група 85) фази  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Отримані результати добре узгоджуються із даними авторів [10], які, використовуючи гідротермальний метод із застосуванням ПАР, також відмічали, що основними макроструктурними елементами синтезованої фази  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  є тетрагональні блоки мікронних розмірів. Однак на мікрофотографії бічної грані окремого призматичного блоку (рис. 3, б) чітко зафіксовано, що він являє собою агломерат окремих часток форма яких близька до сферичної із розмірами не більше 50 нм.

В даному випадку форма основних мікроструктурних елементів у вигляді мікросфер зумовлена застосуванням цетилтриметиламонію броміду (ЦТАБ). Дана катіонна ПАР одночасно також є формуютьючим агентом, і при концентрації  $>0,05 \text{ г/см}^3$  у водних розчинах утворює сферичні міцели з позитивно зарядженою поверхнею,



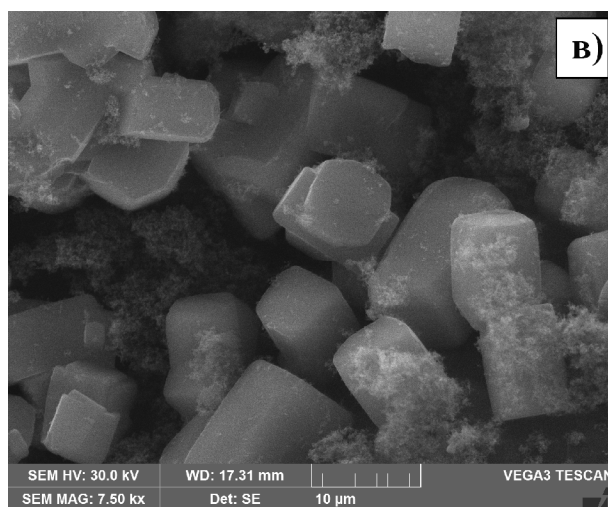
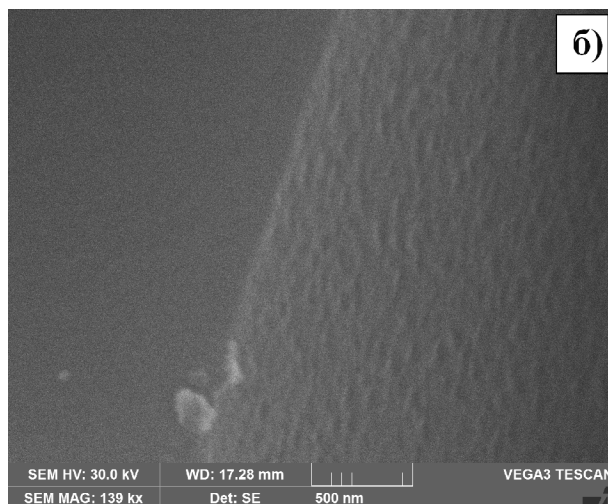
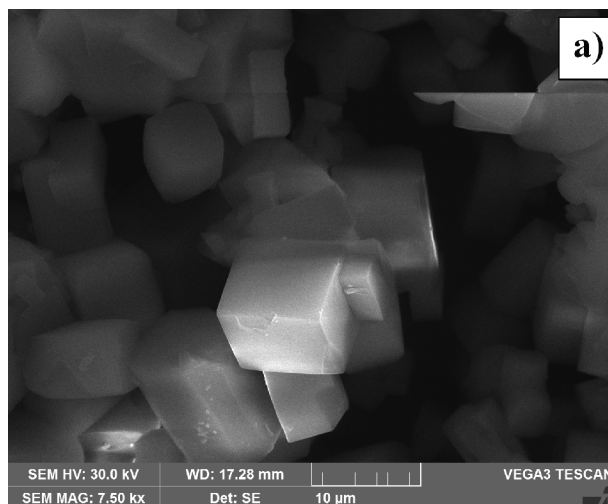
**Рис. 2.** Мессбауерівські спектри (точки) синтезованого в присутності ПАР кристалогідрату трифторида заліза (а), сформованого на його основі нанокompозиту  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$  (б), дегідратованих зразків в атмосфері аргону при температурах  $150^\circ\text{C}$  (в) і  $180^\circ\text{C}$  (г) на протязі 12 год в кожному випадку та нанокompозиту  $\text{FeF}_3 / \text{C}$  (д) сформованого на основі дегідратованого зразка при  $180^\circ\text{C}$ . Лініями по точках представлено результати апроксимації, а лініями окремі парціальні складові.

що створює на етапі поліконденсації катіонів  $\text{FeF}_6^{3-}$  передумови до формування частинок сферичної форми. Оцінені на основі даних РФА середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) при використанні побудови Вільямсона-Холла в припущенні частинок сферичної форми, становлять близько 36 нм. При цьому зафіксоване значення величини питомої площі поверхні даного зразка  $18 \text{ м}^2/\text{г}$  також підтверджує факт наявності основних мікроструктурних елементів нанометричних розмірів (мікросфер в даному випадку), які об'єднані в агломерати мікронних розмірів (тетрагональні блоки).

Згідно результатів РФА для матеріалу отриманого шляхом дегідратації синтезованої фази  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в аргонівій атмосфері при температурі  $150^\circ\text{C}$  характерним є наявність значної аморфної складової на фоні якої спостерігаються чітко виражені сильно уширені рефлекси, що відповідають єдиній фазі  $\gamma\text{-FeF}_3$  ромбодричної модифікації (рис. 4, а). Середній розмір ОКР даної фази становить близько 6 нм.

Мессбауерівський спектр, отриманий для даного матеріалу (рис. 2, в), містить незначну дублетну компоненту (10 %) із близьким до нуля значенням квадрупольного розщеплення  $Q_S = 0,17 \text{ мм/с}$  та

ізомерним зсувом  $I_S = 0,42 \text{ мм/с}$ , яка відповідає безводній формі трифториду заліза, тобто в даному випадку фази  $\gamma\text{-FeF}_3$ . Натомість, основна дублетна складова (90 %) із параметрами  $I_S = 0,43 \text{ мм/с}$  та

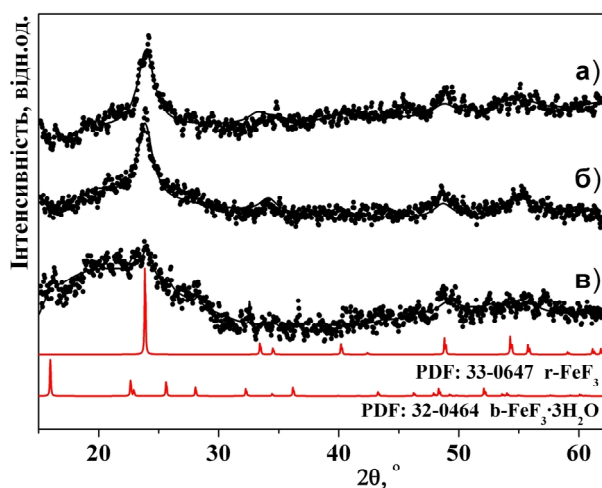


**Рис.3.** Мікроскопічні зображення синтезованого в присутності ПАР кристалогідрату трифторида заліза (а, б) та сформованого на його основі нанокompозиту  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$  (в).

$Q_S = 0,57$  мм/с вказує на наявність у даному матеріалі значної кількості залишкових молекул  $H_2O$  або ж груп  $OH$ , що й призводить до виникнення значного градієнта електричного поля на резонансних ядрах  $Fe^{57}$ , і відповідно до відмінного від нуля значення квадрупольного розщеплення.

Таким чином, в даному випадку спостерігаємо відмінний від класичного механізм дегідратації фази  $\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O$ , який протікає без утворення проміжної фази  $HTV-FeF_3 \cdot 0,33H_2O$  із структурою гексагональної вольфрамової бронзи. Зафіксований результат очевидно знаходить своє пояснення беручи до уваги наявність в складі синтезованого вихідного монофазного матеріалу  $\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O$  молекул ЦТАБ, які при температурі дегідратації  $150^\circ C$  розкладаються, що призводить до значної аморфізації матеріалу і, як наслідок, відкриває можливість перебігу фазового переходу  $\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O \rightarrow r-FeF_3$ . Однак при цьому значна частина видалених із структури  $\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O$  молекул води залишається сорбованою на поверхні часток отриманого матеріалу. Цьому сприяє збільшення в процесі дегідратації величини питомої площі поверхні досліджуваного зразка із  $18 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ . Зафіксовані факти також добре узгоджуються із спостережуваним уширенням лінії ( $0,41$  мм/с) основної дублетної компоненти месбауерівського спектру даного зразка.

Збільшення температури дегідратації до  $180^\circ C$  призводить до перерозподілу інтегральної інтенсивності парціальних дублетних складових месбауерівського спектру матеріалу (рис. 2, г). Відносний вміст дублетної компоненти із параметрами  $I_S = 0,47$  мм/с та  $Q_S = 0,20$  мм/с, яка формується в результаті резонансного поглинання



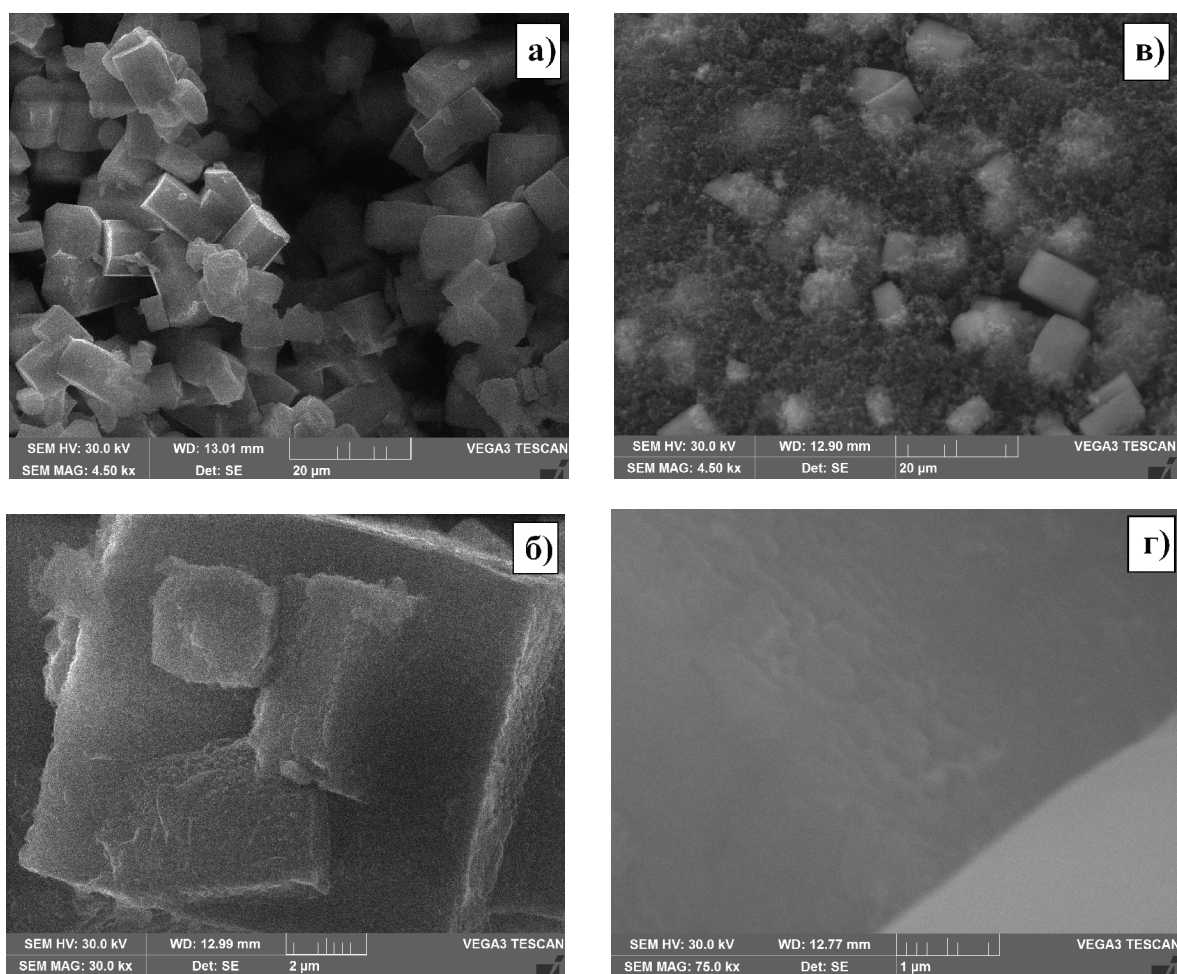
**Рис. 4.** Експериментальні дифрактограми (точки) зразків дегідратованих в атмосфері аргону при температурах  $150^\circ C$  (а) і  $180^\circ C$  (б) на протязі 12 год в кожному випадку та нанокompозиту  $FeF_3 / C$  (в) сформованого на основі дегідратованого зразка при  $180^\circ C$ . Лініями представлено результати їх повнопрофільного аналізу, знизу наведено еталонні дифрактограми для фаз  $\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O$  та  $r-FeF_3$ .

ядрами  $Fe^{57}$ , що містяться в структурі фази  $r-FeF_3$ , зростає до 24 %. При цьому спостерігається також зростання величини питомої площі поверхні досліджуваного зразка до  $70 \text{ м}^2/\text{г}$ . Зафіксовані результати свідчать про більш ефективне видалення в даному випадку молекул  $H_2O$  із складу досліджуваного зразка. Рентгенівські дифрактограми зразків дегідратованих при температурах  $150$  (рис. 4, а) та  $180^\circ C$  (рис. 4, б) є практично ідентичними. Для зразка дегідратованого при  $180^\circ C$  також характерним є наявність значної аморфної складової на фоні якої спостерігаються чітко виражені сильно уширені рефлекси єдиної рентгенокристалічної фази  $r-FeF_3$  (рис. 4, б). Аморфізація матеріалу чітко відображається на отриманих мікрофотографіях (рис. 5, а, б) як зменшення щільності тетрагональних блоків при збереженні їх загальної форми. Також характерним для даного зразка є збільшення середнього розміру ОКР фази  $r-FeF_3$ , який в даному випадку становить близько 8 нм, на що вказує зафіксоване звуження ширини ліній основних рефлексів даної фази.

Таким чином, при подальшому піднятті температури дегідратації очевидно буде зберігатись тенденція до укрупнення та спікання часток фази  $r-FeF_3$ , що є небажаним результатом з точки зору досягнення мети даної роботи – отримання матеріалу із частинками нанометричного розміру для вирішення кінетичних проблем транспорту йонів літію в його структурі.

Для вирішення проблеми низької провідності даного класу матеріалів нами на основі базових зразків – синтезованого в присутності ПАР  $\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O$  та продукту його дегідратації в атмосфері аргону при температурі  $180^\circ C$  на протязі 12 год, основною фазою якого є  $r-FeF_3$  – сформовано відповідні нанокompозити  $\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O / C$  та  $r-FeF_3 / C$  шляхом ультразвукової обробки на протязі 2 годин їх механічної суміші з ацетиленовою сажею у ваговому співвідношенні 80/20 в дисперсному середовищі ацетону.

Мікроскопічні зображення отриманих нанокompозитів  $\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O / C$  (рис. 3, в) та  $r-FeF_3 / C$  (рис. 5, в, г) демонструють ефективність застосованого способу їх формування, який забезпечує достатньо рівномірне покриття основних макроструктурних елементів базових фаз – агломератів у вигляді тетрагональних блоків – струмопровідним агентом. Водночас ультразвукова обробка не призводить до руйнування агломератів, однак у випадку нанокompозиту  $\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O / C$  відбувається часткова зміна форми блоків. Спостерігається округлення гострих кутів внаслідок зшліфовування ребер тетрагонів в процесі ультразвукового помолу (рис. 3, в). Для нанокompозиту  $r-FeF_3 / C$  натомість характерним є зшліфовування усіх бічних граней тетрагонів, що чітко простежується порівнюючи мікрофотографії окремо збільшених тетрагональних блоків даного матеріалу (рис. 5, г) та дегідратованого зразка при температурі  $180^\circ C$  (рис. 5, б).



**Рис. 5.** Мікроскопічні зображення дегідратованого зразка в атмосфері аргону при температурі  $180^{\circ}\text{C}$  (а, б) на протязі 12 год та нанокompозиту  $\text{FeF}_3 / \text{C}$  сформованого на його основі (в, г).

Рентгенівська дифрактограма нанокompозиту  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$  (рис. 1, б) характеризується появою додаткового рентгеноаморфного гало порівняно із дифрактограмою базового матеріалу (рис. 1, а), яке очевидно формується від ацетиленової сажі та часток фази  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в рентгеноаморфному стані, що утворюються в процесі зшліфовування ребер тетрагонів, кількісний вклад яких в даному випадку не підлягає коректній оцінці. Однак при цьому параметри месбауерівських спектрів вихідного матеріалу та відповідно сформованого нанокompозиту  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$  (рис. 2, а, б) є повністю ідентичними. Спостерігається тільки зменшення ширини резонансних ліній від  $0,38 \text{ мм/с}$  у випадку базового матеріалу до  $0,29 \text{ мм/с}$  для нанокompозиту  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ , що вказує на зменшення впливу розмірного фактору та свідчить на користь збільшення ступеня кристалічності фази  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Даний факт підтверджується також зафіксованим збільшенням середнього розміру ОКР фази  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  внаслідок ультразвукової обробки до  $42 \text{ нм}$  та зменшенням до  $8 \text{ м}^2/\text{г}$  величини питомої площі поверхні нанокompозиту  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ . Таким чином, в даному випадку ультразвукова обробка призводить до часткової відбудови кристалічної ґратки фази  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  і зафіксоване

на дифрактограмі нанокompозиту  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$  рентгеноаморфне гало в діапазоні кутів  $2\theta = 17\text{-}27^{\circ}$  формується від ацетиленової сажі, яка перебуває в рентгеноаморфному стані.

Для нанокompозиту  $\gamma\text{-FeF}_3 / \text{C}$  характерною є практично повна аморфізація кристалічної структури фази  $\gamma\text{-FeF}_3$ . На відповідній дифрактограмі (рис. 4, в) спостерігається значне рентгеноаморфне гало на фоні якого слабо фіксуються незначні сліди основних рефлексів даної фази. Одночасно із цим також необхідно відмітити появу незначних слідів основних рефлексів фази  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  порівняно із дифрактограмою зразка дегідратованого в атмосфері аргону при температурі  $180^{\circ}\text{C}$  основною фазою якого є  $\gamma\text{-FeF}_3$ . Здійснення коректного кількісного аналізу в даному випадку не є можливим. При цьому величина питомої площі поверхні нанокompозиту  $\gamma\text{-FeF}_3 / \text{C}$  залишається практично незмінною і становить  $69 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Результати месбауерівських досліджень нанокompозиту  $\gamma\text{-FeF}_3 / \text{C}$  (рис. 2, д) також свідчать про зменшення інтегральної інтенсивності дублетної компоненти із параметрами  $I_S = 0,47 \text{ мм/с}$  та  $Q_S = 0,20 \text{ мм/с}$ , яка відповідає фазі  $\gamma\text{-FeF}_3$ , до  $10\%$  порівняно із базовим матеріалом ( $24\%$ ). Одночасно із цим зафіксовано незначний ріст ширини

резонансних ліній основної дублетної компоненти із параметрами  $I_S = 0,42$  мм/с та  $Q_S = 0,60$  мм/с, до 0,44 мм/с та величину її інтегральної інтенсивності до 90 %, що підтверджує зростання аморфної складової відповідного базового матеріалу.

## Висновки

В даній роботі методом сольвотермального синтезу при наявності в реакційному середовищі катіонної ПАР (ЦТАБ) отримано  $\beta$ -форму фази  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  для якої характерним є наявність основних мікроструктурних елементів нанометричних розмірів із формою близькою до сферичної (36 нм), які об'єднані в агломерати мікронних розмірів у вигляді тетрагональних блоків ( $5 \times 5 \times 10$  мкм). Зафіксовано відмінний від класичного механізм повної дегідратації фази  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , який протікає без утворення проміжної сполуки  $\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ , що очевидно зумовлено наявністю в складі синтезованого вихідного матеріалу молекул ЦТАБ, які при температурах дегідратації 150-180 °C розкладаються, що призводить до значної аморфізації матеріалу і, як наслідок, відкриває можливість перебігу прямого фазового переходу  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-FeF}_3$ . При цьому середні розміри ОКР фази  $\gamma\text{-FeF}_3$  становлять близько 6-8 нм, однак, згідно результатів месбауерівської спектроскопії, відпалені

зразки містять значну частину аморфізованих гідратованих фаз трифториду заліза (76-90%). При піднятті температури дегідратації зафіксовано тенденцію до укрупнення та подальшого спікання часток фази  $\gamma\text{-FeF}_3$ .

Також в роботі показано ефективність використання методу ультразвукової диспергації для формування нанокompозитів типу «трифторид заліза / ацетиленова сажа» на основі синтезованих базових матеріалів з основними рентгеноструктурними фазами  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\gamma\text{-FeF}_3$ , який забезпечує достатньо рівномірне покриття основних макроструктурних елементів базових фаз – агломератів у вигляді тетрагональних блоків – струмопровідним агентом.

**Мокляк В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок;

**Коцюбинський В.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри матеріалознавства та новітніх технологій;

**Груб'як А.Б.** – науковий співробітник теми «Фотокаталітичні властивості нанодисперсних систем на основі мезопористих оксидів заліза та титану»;

**Збіглей Л.З.** – аспірантка.

- [1] T. Li, L. Li, Y.L. Cao, X.P. Ai, H.X. Yang, J. Phys. Chem. 114, 3190 (2010).
- [2] Li Liu, Haipeng Guo, Meng Zhou, Qiliang Wei, Zhenhua Yang, Hongbo Shu, Xiukang Yang, Jinli Tan, Zichao Yan, Xianyou Wang, Journal of Power Sources 238, 501 (2013).
- [3] L. Liu, M. Zhou, L.H. Yi, H.P. Guo, J.L. Tan, H.B. Shu, X.K. Yang, Z.H. Yang, X.Y. Wang, J. Mater. Chem. 22, 17539 (2012).
- [4] F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G.G. Amatucci, Journal of the Electrochemical Society 150, A1209 (2003).
- [5] J. Wang, X. Sun, Energy & Environmental Science 5, 5163 (2012).
- [6] M. C. Morris, F. H. McMurdie, H. Eloise, B. Paretzkin, Standart X-ray Diffraction Powder Patterns (Nat. Bur. Stand Washington, D.C.: Monogr 25-Sec 17. 1980), p. 114.
- [7] В. В. Мокляк, В. О. Коцюбинський, П. І. Колковський, А. Б. Груб'як, Л. З. Збіглей, Металлофізика и новейшие технологии 37 (3), 355 (2015).
- [8] G. Teufer, Acta Cryst., (Engineering Materials Laboratory, Engineering Department, E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, U.S.A) (Thesis Received 19 May 1964): p. 1480.
- [9] MC Morris, HF McMurdie, EH Evans et al., X-ray diffraction powder patterns, (National bureau of standards, Washington, 1981)
- [10] Tan J., Liu L., Hu H., Yang Z., Guo H., Wei Q., Shu H, J POWER SOURCES. 251, 75 (2014).

V.V. Moklyak<sup>1</sup>, V.O. Kotsyubynsky<sup>2</sup>, L.Z. Zbihlei<sup>1</sup>, A.B. Hrubciak<sup>2</sup>

## Morphological and Structural Characteristics of the Iron Fluoride Prepared by Solvothermal Synthesis

<sup>1</sup>*Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, [mvvmcv@mail.ru](mailto:mvvmcv@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, [v\\_kotsyubynsky@mail.ru](mailto:v_kotsyubynsky@mail.ru)*

In this communication we demonstrate the fast and facile preparation of nanoparticles hydrated and anhydrous iron trifluoride by solvothermal synthesis using the surface active substances. The iron fluoride/acytalen black composites were prepared by ultrasonic treatment. The analysis of the crystal microstructure and morphological properties of the material received.

**Keywords:** iron fluoride, nanoparticles, solvothermal synthesis, crystal structure, dehydration, Mössbauer spectroscopy.



О.В. Сухова, Ю.В. Сироватко

## Особливості процесів розчинення евтектичних фаз WC і W<sub>2</sub>C у зонах контактної взаємодії композиційних матеріалів

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, м. Дніпропетровськ, 49010, e-mail: [ula\\_syrovatko@mail.ru](mailto:ula_syrovatko@mail.ru)

У роботі вивчено структурний і фазовий склад зон контактної взаємодії розчинно-дифузійного типу в структурі макрогетерогенних композиційних матеріалів, отриманих шляхом просочення евтектичного сплаву-наповнювача W–C розплавленою зв'язкою на основі заліза. Закономірності розчинення фаз наповнювача під час просочення пояснено в рамках розрахункової моделі, що дозволяє оцінити середні частоти коливань атомів у кристалічних ґратках досліджених фаз.

**Ключові слова:** композиційний матеріал, просочення, границі поділу, процеси розчинення, константа розчинення, середня частота коливань атомів.

Стаття поступила до редакції 12.06.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

### Вступ

Макрогетерогенні композиційні матеріали, що отримують методом пічного просочення, займають важливе місце серед функціональних матеріалів [1]. Їх ефективно використовують для створення зносостійких покриттів на промислових деталях. Працездатність цих матеріалів залежить від їх структури і властивостей, якими можна керувати за рахунок правильного вибору складу та режимів отримання. Це потребує вивчення процесів, що відбуваються на границях поділу між наповнювачем і зв'язкою. А відтак, часто ці границі поділу розглядають як самостійну структурну складову композиційних матеріалів. Враховуючи поширеність границь поділу розчинно-дифузійного типу між наповнювачем і затверділою зв'язкою (матрицею), дуже важливо як експериментально вивчати, так і прогнозувати їх структуру та властивості. Тому в цій роботі проведено експериментальні й теоретичні дослідження процесів контактної взаємодії, що відбуваються на границях поділу в макрогетерогенних композиційних матеріалах при просоченні.

### I. Методика дослідження

Для виготовлення макрогетерогенних композиційних матеріалів використовували гранульований сплав-наповнювач W–3,5 % C

(промисловий сплав марки «реліт»). Розміри гранул склали 0,2 - 2,5 мм. Зв'язкою слугував сплав Fe-3,5 % В - 0,2 % С, що мав доевтектичну структуру  $\alpha$ -Fe + евтектика Fe–Fe<sub>2</sub>(В,С) (рис. 1).

Просочення гранул сплаву-наповнювача виконували при температурах  $T = 1363 - 1423$  К протягом  $\tau = 10 - 30$  хвилин [2]. Мікроструктуру композиційних матеріалів досліджували на металографічних мікроскопах «GX-51», «Neophot» і

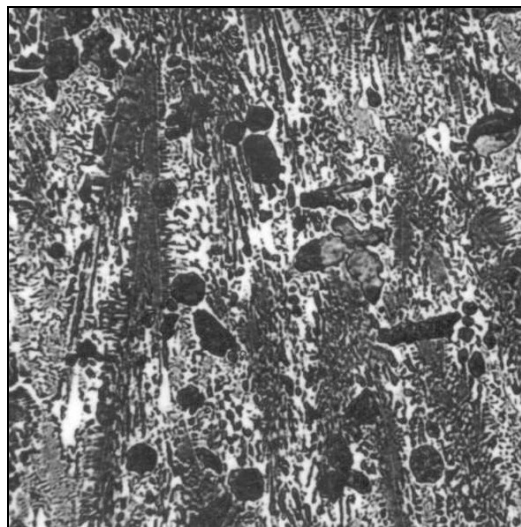


Рис. 1. Мікроструктура сплаву-зв'язки Fe-3,5%В-0,2%С, х300.

«Eriquant». Для визначення складу і ширини зон контактної взаємодії, що утворюються в структурі композиційних матеріалів між наповнювачем і затверділою зв'язкою, використовували методику сканування мікрофотографій зразків і подальшого їх аналізу за допомогою спеціальної комп'ютерної програми [3,4]. Лінійну швидкість розчинення фаз наповнювача в розплавленому металі зв'язки оцінювали як відношення ширини зон контактної взаємодії, що утворюються на границях поділу, до тривалості просочення.

Дослідження методом рентгеноспектрального мікроаналізу виконували на растровому електронному мікроскопі РЭММА102-02 із застосуванням енергодисперсійного аналізатора. Мікротвердість фаз і структурних складових визначали на приборі «DuraScan 20».

## II. Результати експерименту

Після просочення композиційних матеріалів на границях поділу між сплавом-наповнювачем W-C і розплавленою зв'язкою Fe-3,5%В-0,2%С утворюються зони контактної взаємодії [5, 6]. Їх розміри залежать від температури та тривалості просочення наповнювача розплавленою зв'язкою і можуть досягати ~ 75 мкм.

На границі поділу з боку наповнювача спостерігаються фаза WC, легована незначно залізом, і фаза Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C (рис. 2). Потім розташований шар евтектики WC-W<sub>2</sub>C, вміст заліза в фазах якої, а особливо в фазі W<sub>2</sub>C, поблизу границі поділу підвищений (рис. 3). Він поступово зменшується при переміщенні всередину гранули наповнювача, де

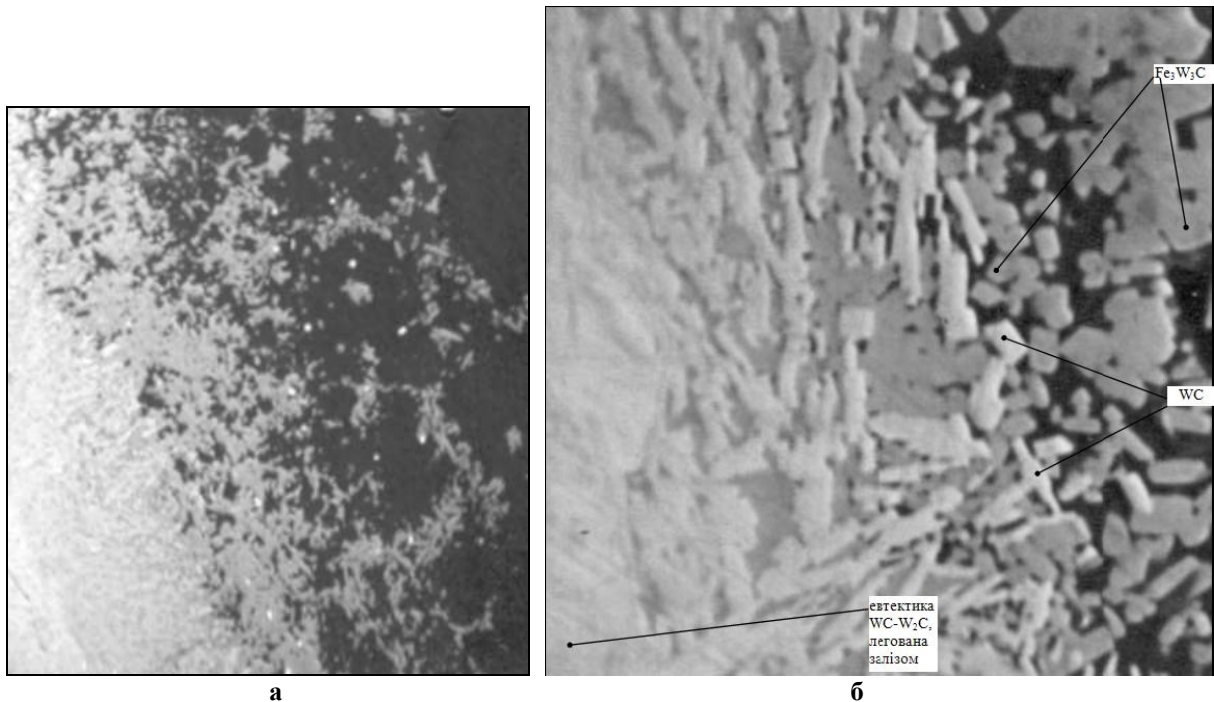


Рис. 2. Скановані мікрограми у вторинних електронах ділянки границі поділу (W-C)/(Fe-3,5%В-0,2%С) у композиційних матеріалах, просочених при  $T = 1393 \text{ K}$ ,  $\tau = 30$  хвилин: а – х 400; б – х 1,1 мкм/с

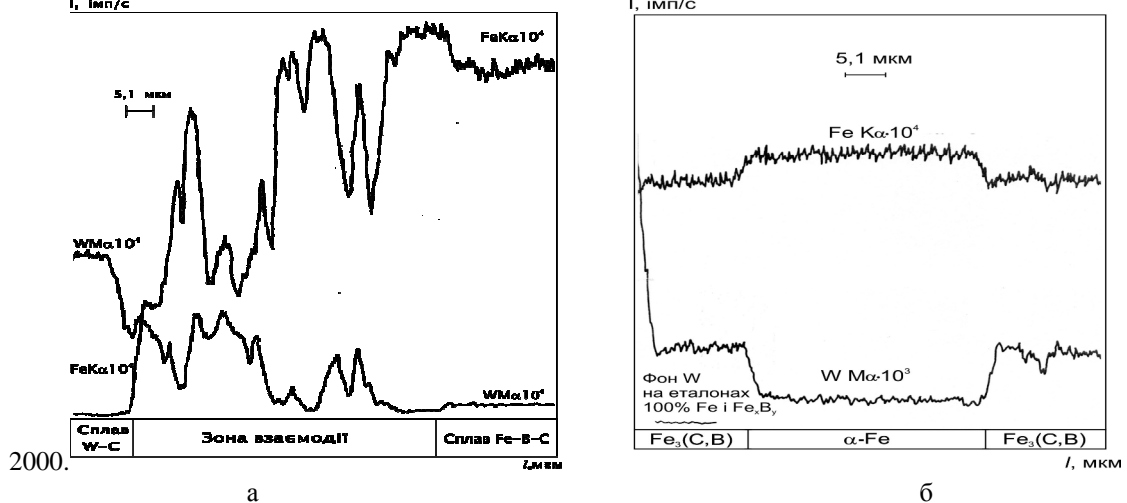


Рис. 3. Діаграми розподілу інтенсивності випромінювання елементів при проходженні зонда через ділянку: а – границі поділу (W-C)/(Fe-3,5%В-0,2%С); б – евтектичної матриці Fe<sub>3</sub>(C,B)-Fe-Fe<sub>3</sub>(C,B) композиційного матеріалу.

Таблиця 1

Загальна мікротвердість структурних складових у зонах контактної взаємодії композиційних матеріалів, ГПа

Структурна складова	Біля границі	На відстані від границі	Відносна зміна мікротвердості, %
матриця	$6,9 \pm 1,0$	$5,4 \pm 0,3$	27,7
наповнювач	$15,8 \pm 1,2$	$15,9 \pm 1,8$	0,5

спостерігається евтектика WC–W<sub>2</sub>C, склад якої відповідає вихідному. Однак, у деяких випадках (при збільшенні температури, тривалості просочення і/чи зменшенні розміру гранул наповнювача), сліди заліза виявлені навіть у центрі гранули наповнювача. З боку матриці в моноваріантній евтектиці Fe–(Fe,W)<sub>3</sub>(C,B) поблизу границі поділу з наповнювачем присутні чисельні включення фази Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C (рис. 2). Порівняно з вихідною евтектикою Fe–Fe<sub>2</sub>(B,C), ця евтектика легована вольфрамом і вуглецем (рис. 3,а), що викликає збільшення її мікротвердості у зоні взаємодії на ~ 1,5 ГПа (табл. 1). Причому, вольфрам переважно розчиняється в фазі Fe<sub>3</sub>(C,B) і в невеликій кількості – у α-Fe (рис. 3,б).

Отримані результати визначення структурного і фазового складу зон контактної взаємодії у структурі досліджених композиційних матеріалів свідчать про те, що у розплавленій залізній зв'язці переважно розчиняється менш стійка фаза W<sub>2</sub>C наповнювача. Середня швидкість розчинення фази W<sub>2</sub>C у розплаві Fe–B–C при температурі 1373 К досягає  $2,28 \pm 0,09$  мкм/хв, а фази WC –  $0,12 \pm 0,05$  мкм/хв.

Тому при подальшому охолодженні в зонах контактної взаємодії з боку наповнювача утворюється суцільний шар фази Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. Чисельні включення цієї фази також спостерігаються в матриці композиційного матеріалу. Крім того, у структурі матриці поблизу границі утворюється евтектика Fe–(Fe,W)<sub>3</sub>(C,B) у результаті збагачення розплаву, який відповідає складу вихідної евтектики Fe–Fe<sub>2</sub>(B,C), вольфрамом і вуглецем, що надходять з наповнювача.

### III. Обговорення результатів

Під час просочення композиційних матеріалів у процесі формування зон контактної взаємодії між наповнювачем і матрицею відбувається внаслідок розчинення напівкарбіду вольфраму зі значно більшою швидкістю, ніж розчинення монокарбіду вольфраму. Відповідно до літературних даних ймовірність α переходу атомів через границю поділу наповнювач/розплавлена зв'язка в одиницю часу визначається за формулою [7]

$$\alpha = \bar{\omega} \cdot \exp\left(-\frac{A}{RT}\right), \quad (1)$$

де  $\bar{\omega}$  – середньгеометрична частота коливань поверхневих атомів біля положення рівноваги; A – робота, яку необхідно виконати для того, щоб видалити поверхневий атом із положення рівноваги; T – температура. Характер розчинення евтектичних фаз наповнювача можна пояснити на основі

порівняння усереднених частот коливань атомів у кристалах WC і W<sub>2</sub>C. Середньгеометричну частоту визначають як:

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3Nv} \sum_a \ln \omega_a, \quad (2)$$

де  $\omega_a$  – частота коливань a-го атома; N – кількість елементарних комірок у молі речовини; v – кількість атомів у комірці.

Гельмгольцеву енергію для твердих фаз (для 3Nv осциляторів) можна записати у вигляді [8]:

$$F = \varepsilon_0 - 3NvkT \ln kT + 3NvkT \ln h\bar{\omega}, \quad (3)$$

Ентропію можна представити виразом [8]:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = 3Nnk \left[ \ln kT - \ln \frac{h\nu}{e} \right], \quad (4)$$

де e – основа натурального логарифму.

Для внутрішньої енергії і теплоємності маємо [8]:

$$E = e_0 - 3NnkT,$$

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nnk. \quad (5)$$

З виразу (5) можна з'ясувати фізичний зміст величини 3Nn·k, яка не залежить від температури (закон Дюлонга і Пті). Ця закономірність у досить великому інтервалі температур справедлива для простих кристалічних систем, якщо кількість елементарних комірок збігається з кількістю атомів. У цьому випадку 3n·k дорівнює теплоємності c, що припадає на одну елементарну комірку, а величина 3Nnk = Nc уявляє собою теплоємність кристала.

Тоді з урахуванням (4) можна записати:

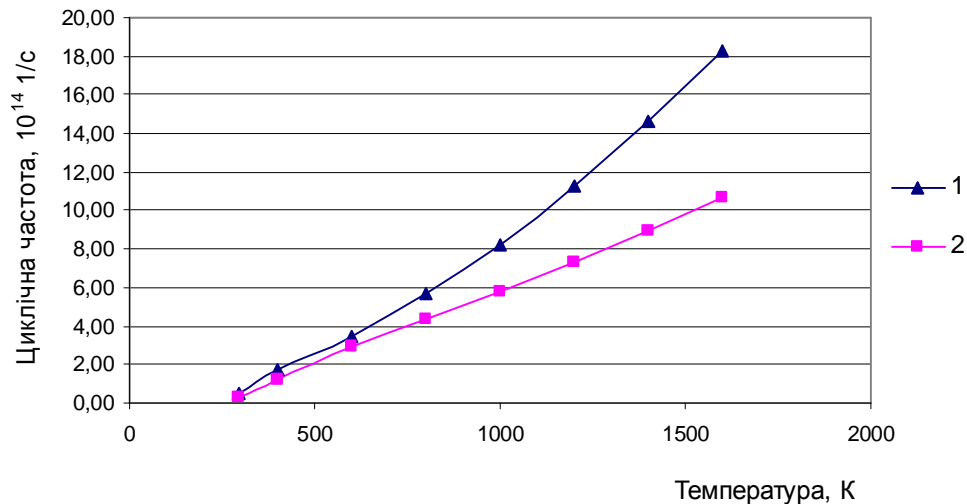
$$S = C(T) \ln \left[ \frac{kTe}{h\nu} \right]. \quad (6)$$

Якщо дріб помножити в чисельнику і знаменнику на число Авогадро, то вийде вираз, що зв'яже між собою мольну теплоємність і мольну ентропію:

$$S(T) = C(T) \ln \left( \frac{RTe}{N'h\nu} \right), \quad (7)$$

де N' – число Авогадро, S(T) – мольна ентропія, C(T) – мольна теплоємність. Зауважимо, що теплоємність C(T) кристалів WC і W<sub>2</sub>C залежить від температури, що має експериментальне підтвердження [10]. Зі співвідношення (7) можна отримати вираз для середньгеометричних частот  $\bar{\omega}$  коливань атомів у евтектичних кристалах WC і W<sub>2</sub>C:

$$\bar{\omega} = \frac{RTe}{N'h \exp\left(\frac{S(T)}{C(T)}\right)}. \quad (8)$$



**Рис. 4.** Температурна залежність середньгеометричної частоти коливань атомів у кристалах: 1 –  $W_2C$ ; 2 –  $WC$ .

Таким чином, використовуючи відповідні значення ентропії і теплоємності можна розрахувати частоту  $\omega(T)$ . Для проведення цих розрахунків за допомогою запропонованої нами методики фрагментарного сканування оцифрованих знімків [3, 4] було отримано наступні значення ентропії фаз: 29,65 Дж/моль·К (для  $WC$ ) і 25,50 Дж/моль·К (для  $W_2C$ ) [9, 12]. Долучаючи значення мольної теплоємності фаз [11], за виразом (8) розраховано середньгеометричні частоти за кімнатної температури, а саме:  $4,61 \cdot 10^{13}$  Рад/с (для  $WC$ ) і  $7,62 \cdot 10^{13}$  Рад/с (для  $W_2C$ ). Таким чином, за цієї температури середньгеометрична частота коливань атомів у кристалах  $W_2C$  у  $\sim 1,65$  рази перевищує середньгеометричну частоту коливань атомів у кристалах  $WC$  (рис. 4).

Якщо значення вірогідності  $\alpha$  переходу атомів через границю поділу з співвідношення (1) трактувати як значення константи швидкості процесу, то швидкість процесу розчинення можна описати рівнянням

$$\frac{dm(t)}{dt} = -am(t), \quad (9)$$

де  $m(t)$  – маса кристалів  $WC$  або  $W_2C$ . Відношення  $\exp[a(W_2C)] / \exp[a(WC)]$  відповідних рішень рівняння (9) для фаз за температури 1373 К становить  $\sim 20$ , тобто гемікарбід вольфраму розчиняється у

зв'язці у двадцять разів швидше ніж монокарбід вольфраму. Отримані розрахункові результати добре збігаються з отриманими експериментально значеннями швидкості розчинення евтектичних фаз наповнювача під час просочення.

## Висновки

Механізм і кінетику формування границь поділу в досліджених композиційних матеріалах зі сплавами-наповнювачами  $W-C$  визначає характер процесів розчинення евтектичних фаз  $W_2C$  і  $WC$ . При просоченні залізною зв'язкою відбувається розчинення менш стійкої фази  $W_2C$  з більшою у  $\sim 20$  разів швидкістю, ніж розчинення фази  $WC$ .

Різна швидкість розчинення фаз наповнювача в розплавленій залізній зв'язці під час просочення пов'язана з більшою середньгеометричною частотою коливань атомів у кристалах  $W_2C$  порівняно з частотою коливань атомів у кристалах  $WC$ .

**Сухова О.В.** – доктор технічних наук, професор, професор кафедри експериментальної фізики і фізики металів;

**Сыроватко Ю.В.** – аспірант кафедри експериментальної фізики і фізики металів.

- [1] Л.И. Тучинский, Композиционные материалы, получаемые методом пропитки (Металлургия, 1986).
- [2] А.Ф. Белов, Metallurgia гранул (Техника и наука, 1977).
- [3] Е.В. Сухова, Ю.В. Сыроватко, Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля 2(8), 177(2011).
- [4] Е.В. Сухова, В.А. Сыроватко, Ю.В. Сыроватко, Физическая инженерия поверхности 9(3), 269(2011).
- [5] Е.В. Сухова, Ю.В. Сыроватко, Н.В. Карпенко, Вісник Дніпропетровського університету 18(17), 69(2010).
- [6] Е.В. Сухова, В.А. Сыроватко, Ю.В. Сыроватко, Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна (37), 238(2011).

- [7] И.М. Спиридонова, А.Д. Панасюк, Е.В. Суховая, А.П. Уманский, Стабильность композиционных материалов (Свидлер А.Л., Днепропетровск, 2011).
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика (Наука, Москва, 1976).
- [9] Ю.В. Сыроватко, О.В. Сухова, Вісник Дніпропетровського університету 20(16), 258(2012).
- [10] Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин, Карбиды вольфрама (Наукова думка, Киев, 1974).
- [11] У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробов, Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник (Атомиздат, Москва, 1965).
- [12] В.Ф. Башев, Е.В. Суховая, Ю.В. Сыроватко, Строительство, материаловедение, машиностроение 90, 34(2016).

O.V. Sukhova, Yu.V. Syrovatko

## **Peculiarities in WC and W<sub>2</sub>C Eutectic Phases Dissolution in Interfacial Zones of Composites**

*The Oles' Honchar Dnipropetrovs'k National University, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovs'k, 49010*

Annotation: The structural and phase composition of dissolution-and-diffusion interfacial zones at the particle-matrix interfaces of the composites reinforced with W-C particles infiltrated by a molten iron-base binder has been investigated. The peculiarities in the filler's phases dissolution during infiltration have been explained within the framework of computed model allowing the estimation of an average atom oscillation frequency of the investigated phases.

**Key words:** composite, infiltration, interfaces, dissolution processes, dissolution constant, average atom oscillation frequency.

УДК 539.2:621.315.548.  
PACS NUMBER (s): 61.50.AH, 64.70FM.

ISSN 1729-4428

Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин

## Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST

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

Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок на основі сполук  $PbSnAgTe$ , осаджених на підкладках зі слюди. На основі двошарової моделі Петріца знайдено електричні параметри приповерхневих шарів. Отримані результати інтерпретуються процесами адсорбції кисню на поверхні та його дифузії в глибокий конденсат. Встановлено, що конденсати товщиною  $d < 500$  нм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями.

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

*Стаття поступила до редакції 15.07.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Телурид свинцю – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500 - 750) К та джерел і сенсорів інфрачервоного випромінювання оптичного спектру. Високий інтерес до його дослідження, який не зменшується впродовж багатьох років, зумовлений як унікальністю фізико-хімічних властивостей, так і відносно нескладною технологією отримання якісних кристалів.[1-3]

Сполуки LAST на основі  $PbTe$  є високопродуктивним термоелектричним матеріалом. Термоелектричні властивості цих сполук дуже чутливі до хімічного складу [4]. LAST матеріали як p- так і r-типу можуть бути отримані шляхом регулювання хімічного складу, що робить систему особливо перспективною для застосування у виробництві електроенергії. Тому має зміст оптимізація складу для отримання кращих термоелектричних властивостей.

Крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями r-типу провідності. Цей шар вносить суттєвий вклад у термоелектричні характеристики конденсату.

У даній роботі досліджено закономірності зміни термоелектричних параметрів плівок на основі сполук  $PbSnAgTe$ , від їх товщини отриманих із парової фази на підкладках із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт.

### I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ,  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  та  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт. Температура випарника складала  $T_v = 870$  К, а температура підкладок  $T_p = 470$  К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (1-3) хв та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1$  мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,2 Тл.

Для вимірювання коефіцієнта Зеєбека  $S$  використовувався інтегральний метод, а саме, один кінець плівки мав постійну температуру, а температуру іншого кінця змінювали. Кінці плівки приєднані до масивних мідних пластин, щоб забезпечити постійну температуру. Вимірювання температури проводили за допомогою платинових терморезисторів. Тип носіїв заряду визначено по

знаку  $R_H$  і  $S$ .

Залежності величин електропровідності  $\sigma$ , концентрації носіїв струму  $n$ ,  $p$ , коефіцієнта Зеебека  $S$  та термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  від товщини для плівок основи сполук  $PbSnAgTe$  на слюдяних підкладках представлені на рис. 1-4.

Теоретичний розрахунок для опису характеру залежності  $\sigma(d)$ ,  $n(d)$ ,  $p(d)$  і  $S(d)$  проведено з використанням засобів математичного пакета Maple 18.

## II. Елементи теорії

Параметри приповерхневого шару для плівок можуть суттєво відрізнитися від об'ємних. Це зумовлено багатьма факторами: фракціюванням складу наважки, процесами післяростового дозрівання, крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу.

Для оцінки провідності приповерхневого шару у плівках та аналізу електричних властивостей доцільно використати двошарову модель Петріца [5]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (область поверхневого заряду) завтовшки  $d_s$ , концентрація носіїв струму в якому  $n_s$ , а їх рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами:  $d_b$ ,  $n_b$ ,  $\mu_b$  які з'єднані паралельно. Товщина плівки  $d = d_s + d_b$ .

У цьому випадку згідно [5]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \quad (1)$$

$$R = \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d; \quad (2)$$

$$S = \frac{\sigma_s d_s S_s + \sigma_b d_b S_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (3)$$

За умови відомих експериментальних значень  $\sigma$ ,  $R$ ,  $\mu$  та об'ємних  $\sigma_b$ ,  $R_b$ ,  $\mu_b$  і  $d$ , із даних співвідношень можна наближено визначити параметри приповерхневого шару  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\mu_s$  відповідно.

## III. Обговорення результатів

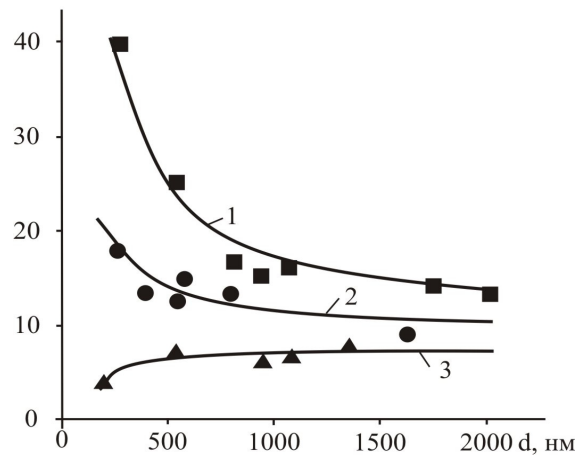
Теоретичні залежності та експериментальні дані для електропровідності  $\sigma$ , холлівської концентрації  $n$ ,  $p$  і коефіцієнта Зеебека  $S_x$  від товщини для плівок  $PbSnAgTe$  представлені на рис. 1-4. Отримані плівки характеризуються високими значеннями коефіцієнта Зеебека, який для тонких плівок досягає  $\sim 300$  мкВ/К.

Із рис.1 видно, що провідність зі збільшенням товщини  $d$  плівки, має різну поведінку для різних складів: для  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  та  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  провідність суттєво спадає з виходом на насичення при  $d \approx 500$  нм, а для  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  – навпаки. У даному випадку суттєвими є ефекти, пов'язані з поверхнею конденсату, які зі зростанням товщини стають

незначними.

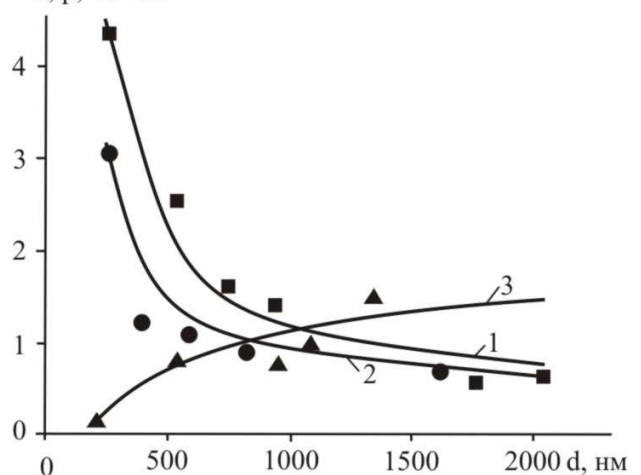
На рис. 2 наведено залежність холлівської концентрації носіїв струму  $n$ ,  $p$  від товщини плівок. Досліджувані склади мають різний тип провідності:  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  і  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  – р-тип,  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  – n-тип. Це підтверджують вимірювання коефіцієнта Зеебека  $S$  (рис.3). Домішка срібла у плюмбум телуриді проявляє слабку акцепторну дію [6]. Це підтверджується тим, що для зразків  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  електропровідність є меншою в порівнянні з плівками чистого  $PbTe$  на слюді  $\sigma \sim 130 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  [7], але переходу в р-тип не відбувається. При введенні  $Sn$  отримуємо р-тип провідності. Причому, при збільшенні вмісту стануму, концентрація носіїв струму зростає (рис. 3, криві 1 і 2).

$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$



**Рис. 1.** Залежність питомої провідності  $\sigma$  від товщини плівок: ■, 1 –  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ; ●, 2 –  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ ; ▲, 3 –  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ . на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

$n, p, 10^{18} \text{ см}^{-3}$

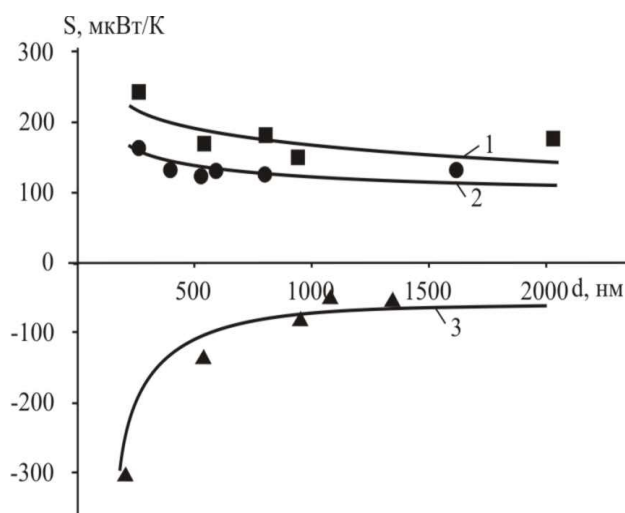


**Рис. 2.** Залежність холлівської концентрації  $n$ ,  $p$  від товщини плівок: ■, 1 –  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ; ●, 2 –  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ ; ▲, 3 –  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ . на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Для плівок на основі  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  і  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  концентрація дірок зі зменшенням товщини плівок зростає у декілька разів. А для плівок на основі  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  концентрація електронів зі зменшенням товщини плівок незначно спадає. Зміна концентрації носіїв пов'язана із акцепторною дією кисню, який зв'язує частину електронів провідності у матеріалі n-типу і створює додаткові дірки у матеріалі р-типу. Однак, незважаючи на вплив кисню конденсати на основі  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  залишаються n-типу провідності. Слід зазначити, що вклад поверхневого окисленого шару залежить від товщини плівки: чим більша товщина плівки, тим він менший.

Зростання коефіцієнта Зеебека (рис. 3.) зі зменшенням товщини спостерігалось для плівок всіх досліджуваних складів. Для товстих плівок ( $d > 500$  нм) він практично не залежить від товщини і є більшим для плівок  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ . Для тонких плівок коефіцієнт Зеебека дещо більший і досягає значень 250 мкВ/К.

Термоелектрична потужність  $S^2\sigma$  зростає зі зменшенням товщини (рис.4) для всіх досліджуваних складів. Причому вона є найбільшою для плівок складу  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  за рахунок високих значень коефіцієнта Зеебека.



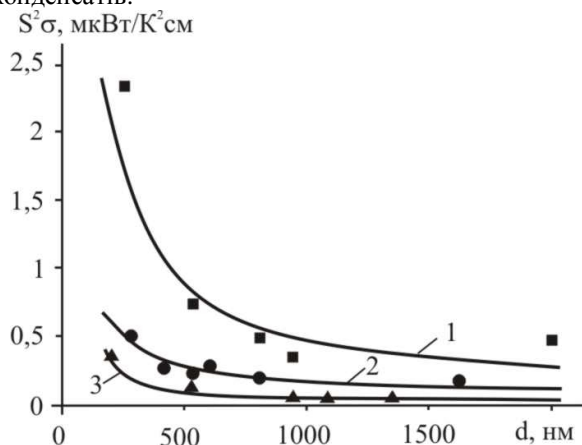
**Рис. 3.** Залежність коефіцієнта Зеебека  $S$  від товщини плівок : ■, 1 –  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ; ●, 2 –  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ ; ▲, 3 –  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Зауважимо, що для масивних зразків, з яких було отримано плівки, матеріал складу  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  володів найменшою теплопровідністю. Це дає можливість припустити що плівки на основі даного хімічного складу характеризуватимуться високою термоелектричною добротністю ( $ZT = S^2\sigma/\square$ ). А отже, плівки на снові  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  можуть бути використані в якості р-віток високоефективних термоелектричних перетворювачів енергії.

Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца, наведені в таблиці. Видно, що розраховані криві задовільно описують

експериментально отримані результати (рис. 1-4) за визначених значень приповерхневих електричних параметрів  $d_s$ ,  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $n_s$ ,  $\mu_s$  (табл.).

Важливо відзначити, що концентрація електронів приповерхневого шару  $n_s$  на порядок менша за об'ємну для зразків на снові сполук  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ . Але концентрація дірок приповерхневого шару  $p_s$  на порядок більша за об'ємну для зразків на основі  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  та  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ . Це пов'язано з процесом адсорбції кисню вільною поверхнею конденсатів.



**Рис. 4.** Залежність питомої термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  від товщини плівок : ■, 1 –  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ; ●, 2 –  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ ; ▲, 3 –  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Товщини приповерхневого окисленого шару  $d_s$  є майже однаковими для всіх складів. Поверхневі значення питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека є значно більшими ніж аналогічні параметри для об'ємного шару для плівок на основі  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  і  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ . За рахунок цього спостерігаються високі значення питомої термоелектричної потужності ( $S^2\sigma \approx 2,5$  мкВт/К<sup>2</sup>см).

**Таблиця**

Значення параметрів приповерхневого шару ( $s$ ) і об'єму ( $b$ ) для плівок, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

Параметри	$Pb_{16}Sn_2-$ $Ag_2Te_{20}$	$Pb_{14}Sn_4-$ $Ag_2Te_{20}$	$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$
Тип провідності	р-тип	р-тип	n-тип
$d_s$ , нм	180	195	190
$\sigma_s$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	23	48	3,8
$\sigma_b$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	9	10	7,7
$R_s$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>	1,1	1	-42
$R_b$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>	12	14	-3,2
$n_s, p_s$ см <sup>-3</sup>	$5,7 \cdot 10^{18}$	$6,2 \cdot 10^{18}$	$1,4 \cdot 10^{17}$
$n_b, p_b$ см <sup>-3</sup>	$5,2 \cdot 10^{17}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	$1,9 \cdot 10^{18}$
$\mu_s$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	25,3	48	159,6
$\mu_b$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	108	140	24,64
$S_s$ , мкВ/К	170	220	-311
$S_b$ , мкВ/К	95	103	-48



## Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок на основі сполук  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ,  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  та  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  отриманих на слюдяних підкладках.

2. З використанням моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневого шару, які відрізняються більшим значенням від об'ємних величиною концентрації носіїв, питомою електропровідністю, коефіцієнтом Зеебека.

3. Показано, що конденсати товщиною  $d < 500$  нм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями. Крім того, тонкі

плівки на основі сполук  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  мають найвищу питому термоелектричну добротність порівняно з іншими досліджуваними складами.

*Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0115U002303).*

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

**Костюк О. Б.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Маковишин В.І.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

- [1] D.M. Freik, I.S.I. Mudryi, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, O.S. Krynytskyi, T.S. Lyuba, Ukr. J. Phys. 59(7), 706 (2014)
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [3] U.P. Khairnar, S.S. Behere, and P.H. Pawar, Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences 2(3), 1529 (2012).
- [4] H. Wang et al., Appl. Phys. Lett. 88, 092104 (2006).
- [5] R.L. Petritz. Phys. Rev. (110), 1254 (1958).
- [6] М.А. Лоп'яно, С.І. Мудрий, С.В. Оптанасюк, Т.О. Семко, Т.С. Люба, Г.Д. Матеїк, І.В. Горічок, Я.С. Яворський, ФХТТ 17(2), 193 (2016).
- [7] М.А. Рувінський, О.Б. Костюк, Б.С. Дзундза, Нано- і електронна фізика 8(2), 02051 (2016).

B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn

## The Thickness Dependence of Thermoelectric Parameters of thin Films Based on Compounds LAST

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

The thermoelectric properties of thin films based on compounds  $PbSnAgTe$ , obtained by condensation of vapor on the high vacuum on mica substrate are researched. Based on a two-layer model Petrits are founded electrical parameters of surface layers. It is shown that condensates thickness  $d < 500$  nm are characterized by improved thermoelectric properties.

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

А.І. Стецун

## Густина електронних станів аморфної плівки дисиліциду молібдену

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3,  
м. Київ - 142, 03680, Україна, e-mail: stetsun387@gmail.com*

Дана робота присвячена розрахунку густини електронних станів аморфної плівки дисиліциду молібдену. Для цього використовувались формули, одержані на основі теорії Нобелівського Лауреата Н. Мотта та Е. Девіса. Встановлено, що електронні стани у вершині валентної зони даного матеріалу обумовлені d-елекtrонами молібдену, р-елекtrонами кремнію та р-елекtrонами молібдену.

**Ключові слова:** аморфна плівка, дисиліцид молібдену.

*Стаття постуила до редакції 15.06.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Дисиліцид молібдену використовується для виготовлення елементів електроніки, при виробництві інтегральних схем [1-3]. Із цього матеріалу виготовляють жаростійкі покриття для ракетної техніки. Типове застосування силіцидів в електроніці полягає в використанні тонких плівок цих матеріалів. Добре відомо [4], що тонкі плівки силіцидів, нанесені на ненагріту підкладку, знаходяться в аморфному стані. Тому важливо знати густину електронних станів дисиліциду молібдену в аморфному стані. Ця величина є важливою фундаментальною характеристикою даного матеріалу та обумовлює різні аспекти його технічного застосування.

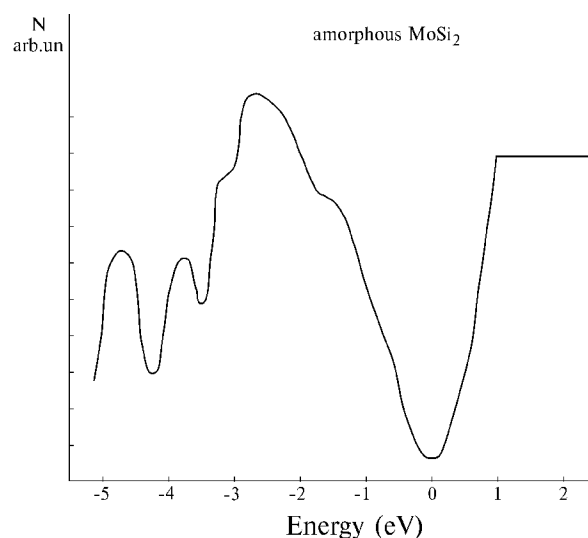
### I. Особливості розрахунку електронних станів

Методика розрахунку, яка використовувалась в даній роботі, була вперше розвинута в класичній публікації [5]. Використання теорії Нобелівського Лауреата Н. Мотта та Е. Девіса [6] дає можливість незалежно одержати практично ідентичну кінцеву формулу для розрахунку, що було показано в роботах [7, 8]. З цією метою використовувався вираз для оптичної провідності аморфної плівки у вигляді, запропонованому в роботі [6]:

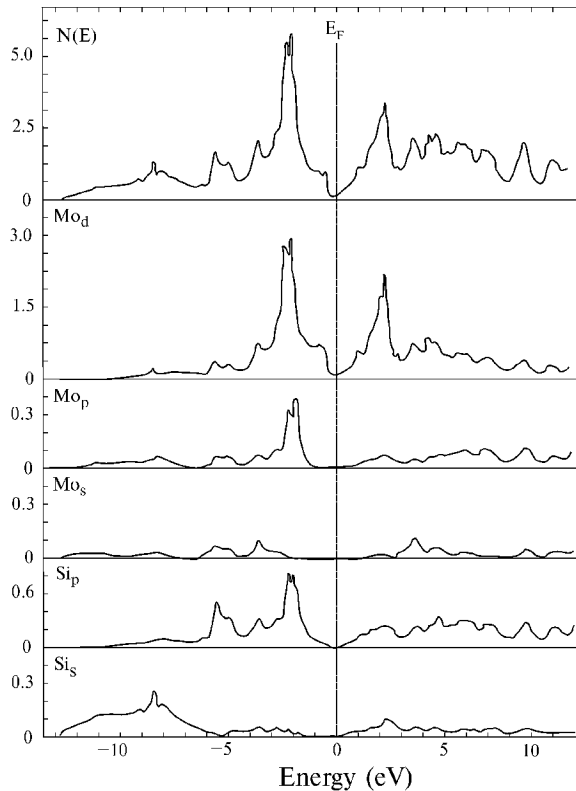
$$s(w) = \frac{2pe^2\hbar^2\Omega}{m^2w} \int |D|^2 N(E)N(E+\hbar w)dE, \quad (1)$$

де  $m$  – маса електрона,  $e$  – заряд електрона,  $E$  – енергія,  $N$  – густина електронних станів у валентній зоні чи в зоні провідності,  $w$  – частота світла,  $D$  – матричний елемент переходу,  $\Omega$  – об'єм зразка.

Шляхом ряду перетворень та наближень була одержана формула для розрахунку густини електронних станів:



**Рис. 1.** Густина електронних станів аморфного дисиліциду молібдену.



**Рис. 2.** Повна та локальні парціальні густини електронних станів для тетрагональної модифікації  $\text{MoSi}_2$ , розраховані в роботі [10].

$$N_V(E_F - \hbar\omega) = \text{const} \frac{d}{d(\hbar\omega)} \left[ (\hbar\omega)^2 e_2(\hbar\omega) \right], \quad (2)$$

де  $E_F$  - енергія Фермі,  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  - спектральна залежність оптичної постійної уявної частини діелектричної проникності. При цьому, як було показано в теорії Н. Мотта та Е. Девіса, вважається, що матричний елемент переходу є постійним.

Залежність оптичної постійної  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  була досліджена в широкому спектральному діапазоні для аморфної плівки  $\text{MoSi}_2$  в роботі [9]. Використовуючи ці дані, була розрахована густина електронних станів

аморфної плівки  $\text{MoSi}_2$ . Результати розрахунку наведені на рис. 1. На рис. 2 наведені графіки густини електронних станів для кристалічного дисиліциду молібдену в тетрагональній модифікації, розраховані в роботі [10]. На цьому рисунку наведені також локальні парціальні густини станів. Для аморфного матеріалу характерно, що значна кількість гострих піків, які є в густині електронних станів кристалічного матеріалу, згладжені. При цьому спостерігається кореляція густини електронних станів в області основного піку у валентній зоні. Основні максимуми на кривій густини електронних станів аморфного дисиліциду молібдену знаходяться при 2,75 еВ, 3,75 еВ і 4,7 еВ. Відмінність в густині електронних станів аморфного та кристалічного матеріалу узгоджується з відмінністю в спектральних залежностях  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  для цих матеріалів. Порівняння розрахункових залежностей, зображених на рис. 1 та рис. 2 показує, що властивості аморфного дисиліциду молібдену забезпечується d- та p-електронами молібдену, p-електронами кремнію, які формують вершину валентної зони дисиліциду молібдену.

Результати розрахунку густини електронних станів аморфного дисиліциду молібдену можуть бути використані для розрахунку провідності на постійному та змінному струмі, а також в оптоелектронних застосуваннях даного матеріалу.

## Висновки

1. Застосування теорії аморфних станів Н. Мотта та Е. Девіса дає можливість розрахувати густину електронних станів аморфної плівки дисиліциду молібдену.

2. Вершина валентної зони аморфного дисиліциду молібдену обумовлена d- та p-електронами молібдену, p-електронами кремнію.

**Стецун А.І.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

- [1] Ш. Мьюрарка, Силициды для СБИС (Мир, Москва, 1986).
- [2] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник (Металлургия, Москва, 1986).
- [3] Новые материалы для микроэлектроники. Сборник научных трудов (ИПМ, Киев, 1983).
- [4] Л.А. Дворина, И.В. Кудь, В. Бретинайдер, Порошковая металлургия 1, 81 (1987).
- [5] W. Paul, G. A.N. Conneland R.J. Temkin, Advances in Physics 22, 531 (1973).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
- [7] И.З. Индутный, А.И. Стецун, Оптика и спектроскопия 71(1), 83 (1991).
- [8] А.І. Стецун, Фізика і хімія твердого тіла 14(3), 553 (2013).
- [9] С.І. Сидоренко, Ю.М. Макогон, С.М. Волошко, Матеріалознавство тонкоплівкових наноструктур. Диффузія і реакції (Наукова думка, Київ, 2000).
- [10] V.N. Antonov, B. Yu. Yavorsky, A.P. Shpak and A. Ya. Perlov, Low Temp. Phys. 20(9), 734 (1994).

А.І. Стецун

A.I. Stetsun

## The Density of MoSi<sub>2</sub> Electron States for the Amorphous Film

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 3 Krzhyzhanovsky Str., Kiev, 03680,  
Ukraine, e-mail: [stetsun387@gmail.com](mailto:stetsun387@gmail.com)*

The density of MoSi<sub>2</sub> electron states for the amorphous film has been calculated. An electron states at the top of valence band for this material are provided d electrons of molybdenum, p electrons of silicon and p electrons of molybdenum. d electrons of molybdenum are significant especially for physical properties of MoSi<sub>2</sub>.

**Keywords:** amorphous film, dysylitsyd molybdenum.

Т.П. Цимбалюк

## Інженерія точкових дефектів та механізми утворення твердих розчинів системи PbTe–CdTe

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, e-mail: [tetyanatsymbaliuk@gmail.com](mailto:tetyanatsymbaliuk@gmail.com)

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

**Ключові слова:** тверді розчини, плюмбум та кадмій телуриди, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 11.08.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

### Вступ

Телурид свинцю служить основною матрицею для створення великої групи напівпровідникових матеріалів, які використовуються для ІЧ-оптоелектронних приладів і термогенераторів, що функціонують в інтервалі температур від кімнатної до 900 К [1]. Одним із можливих шляхів покращення параметрів на його основі є введення гетеровалентних атомів заміщення при утворенні твердих розчинів [2]. Це призводить до генерації вакансій в підгратці свинцю або телуру.

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

У роботі запропоновано кристалоквазіхімічний підхід, що стосується аналізу механізмів утворення домінуючих точкових дефектів у зазначених твердих розчинах. Інтерес до твердих розчинів обумовлений прагненням отримувати матеріал визначеного типу провідності з точно заданими властивостями. Плюмбум та кадмій халькогеніди можна отримувати як діркового, так і електронного типу провідності. Контролюючи склад твердих розчинів на основі даних сполук, очевидно, можна отримувати обидва

типи провідності одночасно.

Метою даної роботи є дослідження точкових дефектів у твердих розчинах на основі плюмбум та кадмій телуридів, зокрема зроблено наголос на твердих розчинах із малим вмістом CdTe, за допомогою кристалоквазіхімічних формул, а також розрахунок концентрації переважаючих дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму щодо відхилення від стехіометрії та складу твердих розчинів.

### I. Фізико-хімічні властивості твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xTe$

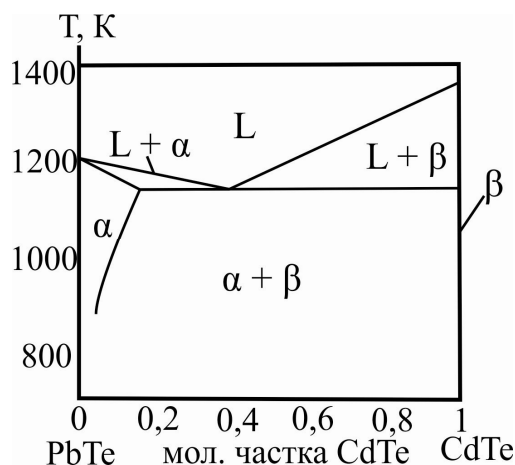
Максимальна протяжність області гомогенності відмічена при 1048 К від 49,994 до 50,013 % атомного вмісту Te [2]. Область гомогенності CdTe дуже вузька, розчинність у цій сполуці кадмію та телуру складає по  $1 \cdot 10^{-3}$  ат. % [5]. За даними [6], при 727 °С вона простягається на  $2 \cdot 10^{-4}$  ат. % як у сторону надлишку Cd, так і в сторону надлишку Te.

Фазова діаграма PbTe–CdTe належить до типу евтектики (рис. 1). Евтектичних склад і температура складають 35 мол. % CdTe і 1143 К відповідно (36 мол. % CdTe і 1157 К; 40 мол. % CdTe і 1113 К; 1139 К). Розчинність CdTe у PbTe при 523, 903, 993 і 1073 К дорівнює 3, 4,6, 10 та 17 мол. % відповідно (при 723, 823 і 923 К дорівнює 2, 3 та 4 мол. % відповідно) [7].

Розчинність кадмію в PbTe значно перевершує розчинність багатьох гетеровалентних елементів [8-11]. Так звідси [12], при  $T = 1139$  К вона

максимальна, і дорівнює 20 мол. %, а при зниженні температури до 870 К, розчинність кадмію знижується до 3 мол. %. Можна зробити висновок, що розглядувані у роботі склади твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xTe$ , відповідно до правила Юма – Розарі, відносяться до розчинів заміщення, де домішка кадмію займає регулярні вузли свинцю.

Граничний вміст кадмію в твердих розчинах  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  (тобто його розчинність при 670 °С в  $PbTe$ ) відповідає  $x = 0,08$  (4 мол. % Cd), що досить добре відповідає літературним даним [12].



**Рис. 1.** Фазова діаграма рівноваги квазібінарної системи CdTe-PbTe, де  $\alpha$  -  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  ( $x < 0,17$ ),  $\beta$  -  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  ( $x > 0,98$ ) [7].

Кадмій як елемент ІІВ групи формально є гетеровалентною домішкою по відношенню до  $PbTe$ . Однак в  $CdTe$  він проявляє ступінь окиснення такий же, як і свинець в  $PbTe$ . Крім того,  $CdTe$  володіє, як і  $PbTe$ , кубічною ґраткою з дуже близьким параметром:  $a_{PbTe} = 0,6462$  нм (тип NaCl),  $a_{CdTe} = 0,6481$  нм (тип сфалерит - ZnS) [13]. Автори [14] вказують на фазовий перехід у  $CdTe$  до ґратки типу NaCl з параметром 0,582 нм при високому тиску 3,6 ГПа.

Авторами [15] експериментально визначена залежність параметра ґратки  $a_0$  від вмісту Cd, яка відповідає закону Вегарда. Параметр ґратки монокристалів  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  зменшується з  $x$  відповідно до рівняння:

$$a_0 [\text{Å}] = 6.462 - 0.433 x \text{ для } x \leq 0.11.$$

До цих пір тільки полікристалічні об'ємні зразки  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  були отримані шляхом швидкого гартування і методом відпалу [16-18] або методом Бріджмена [19]. Для гартованих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xTe$ , зміна параметра ґратки і ширини забороненої зони з  $x$ , а також межа розчинності вивчалися Розенбергом і

ін. [16], Ніколічем [17] та Шмідтом [18]. У роботі [15] повідомляється про успішний ріст нанокристалів  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  з вмістом Cd до 0,11 методом фізичного перенесення пари (ФПП) [20]. Для всіх досліджених зразків  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  вимірювання ефекту Холла і електропровідності, що виконувалися в діапазоні температур від 4 до 300 К, показали р-тип провідності. Концентрація носіїв зменшується від  $p \approx 3,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для зразків, що містять 1% Cd до зниження дірок  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  для 11% зразка. У той же час, концентрація носіїв показує слабку залежність від температури, наприклад, для зразка з 4 % Cd змінюється від  $p \approx 2,4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 300 К до  $p \approx 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 4,2 К. Рухливість зразків монотонно зростає зі зменшенням температури, від  $\mu \approx 60 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $\mu \approx 1300 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [15]. Монокристали  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  показали сильну фотолюмінесценцію в середній інфрачервоній області виявляючи збільшення ширини забороненої зони зі збільшенням  $x$ .

Автори [21] стверджують, що в межах ОГ  $PbTe$  можна виділити, принаймні, три підобласті з різним характером концентраційних залежностей. Поблизу ~ 0,15 мол. % CdTe спостерігається перехід від  $p$ - до  $n$ -типу провідності, після чого  $n_x$  росте. В інтервалі складів 0,4 - 0,6 мол. % CdTe хід електрофізичних параметрів змінюється на протилежний. При подальшому збільшенні концентрації CdTe холлівська концентрація  $n_x$  залишається постійною.

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

Метод кристалоквазіхімії детально описаний у [22]. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів відображають характер взаємодії точкових дефектів або їх комплексів базового матеріалу (телуриду свинцю) і легуючої сполуки CdTe.

Кристалоквазіхімічні формули і дефектна підсистема нестехіометричних  $PbTe$  і  $CdTe$   $n$ - та  $p$ -типу провідності були представлені у роботах [23], [24] відповідно.

Оскільки  $PbTe$  та  $CdTe$  можуть бути отримані як  $n$ -, так і  $p$ -типу провідності, можна виділити можливі чотири варіанти утворення твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xTe$ :  $n$ - $PbTe$ - $n$ - $CdTe$  (I),  $n$ - $PbTe$ - $p$ - $CdTe$  (II),  $p$ - $PbTe$ - $n$ - $CdTe$  (III),  $p$ - $PbTe$ - $p$ - $CdTe$  (IV).

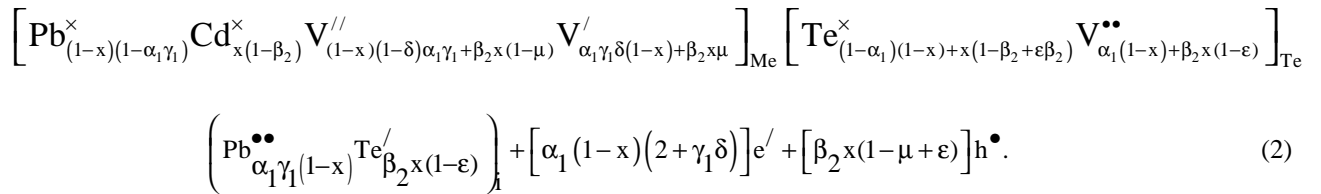
Кристалоквазіхімічна формула твердого розчину  $n$ - $PbTe$ - $n$ - $CdTe$  (Варіант I):

$$\left[ Pb_{(1-x)(1-\alpha_1\gamma_1)}^{x} Cd_{x(1-\alpha_2+\gamma_2\alpha_2)}^{x} V_{\alpha_1\gamma_1(1-x)(1-\delta)+\alpha_2x(1-\gamma_2)}^{//} V_{\alpha_1\gamma_1\delta(1-x)}^{/} \right]_{Me} \left[ Te_{(1-x)(1-\alpha_1)+x(1-\alpha_2)}^{x} V_{\alpha_1(1-x)+x\alpha_2(1-\xi)}^{**} V_{x\alpha_2\xi}^{\bullet} \right]_{Te} \left( Pb_{\alpha_1\gamma_1(1-x)}^{**} Cd_{\alpha_2x(1-\gamma_2)}^{**} \right)_i + [\alpha_1(1-x)(2+\gamma_1\delta) + \alpha_2x(2-\xi)] e^{\prime}. \quad (1)$$

Тут  $\alpha_1 = (0,0 - 0,6 \cdot 10^{-4})$  – атомна частка плумбуму, визначена із області гомогенності сполуки PbTe при температурі  $T = 1048 \text{ K}$  [2],  $\gamma_1$  – частина атомів плумбуму у власних вузлах PbTe ( $\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}$ ) ( $0 \leq \gamma_1 \leq 1$ ),  $\delta$  – диспропорціювання зарядового стану вакансій плумбуму у PbTe ( $0 \leq \delta \leq 1$ ),  $\alpha_2 = (0,0 - 10^{-3})$  атомна частка Cd, визначена з області гомогенності сполуки CdTe,  $\gamma_2$  – частина атомів кадмію у власних вузлах CdTe ( $\text{Cd}_{\text{Cd}}^{\times}$ ) ( $0 \leq \gamma_2 \leq 1$ ),  $\xi$  – диспропорціювання зарядового стану вакансій телуру у CdTe ( $0 \leq \xi \leq 1$ ),  $x$  – склад твердого розчину,  $e'$  – електрони.

У хімії вигідно використовувати кількість дефектів, які припадають на один моль речовини, а у зонній моделі концентрацію природно виражати числом частинок в одиниці об'єму. Враховуючи цю обставину, виразимо концентрацію переважаючих точкових дефектів ( $N_D$ ) та основних носіїв через їхні мольні долі  $\alpha$  ( $\beta$ ):

$$[\text{V}_{\text{Me}}^{2-}] = A(\alpha_1 \gamma_1 (1-x)(1-\delta) + \alpha_2 x(1-\gamma_2)),$$



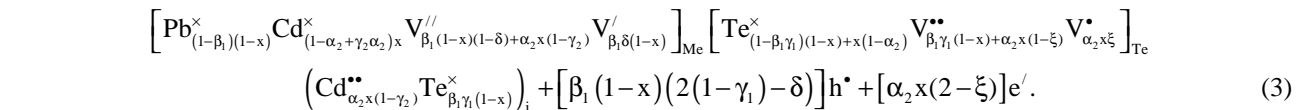
Тут  $\beta_2 = (0,0 - 10^{-3})$  атомна частка телуру, визначена із області гомогенності сполуки CdTe,  $\epsilon$  – частка атомів телуру у власних вузлах  $\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}$  ( $0 \leq \epsilon \leq 1$ ),  $\mu$  – диспропорціювання зарядового стану вакансій кадмію ( $0 \leq \mu \leq 1$ ).

Концентрації дефектів виражаються залежностями:

$$[\text{V}_{\text{Me}}^{2-}] = A((1-x)(1-\delta)\alpha_1 \gamma_1 + \beta_2 x(1-\mu)),$$

$$[\text{V}_{\text{Me}}^{-}] = A(\alpha_1 \gamma_1 \delta(1-x) + \beta_2 x \mu),$$

$$[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] = A(\alpha_1(1-x) + \beta_2 x(1-\epsilon)), \quad [\text{Pb}_i^{2+}] = A\alpha_1 \gamma_1(1-x),$$



Тут  $\beta_1 = (0,0 - 1,3 \cdot 10^{-4})$  атомна частка телуру, визначена із області гомогенності сполуки PbTe при температурі  $T = 1048 \text{ K}$  [2],  $\delta$  – диспропорціювання зарядового стану вакансій плумбуму ( $0 \leq \delta \leq 1$ ).

$$[\text{V}_{\text{Me}}^{-}] = A\alpha_1 \gamma_1 \delta(1-x),$$

$$[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] = A(\alpha_1(1-x) + x\alpha_2(1-\xi)), \quad [\text{V}_{\text{Te}}^{+}] = A x \alpha_2 \xi,$$

$$[\text{Cd}_i^{2+}] = A\alpha_2 x(1-\gamma_2), \quad [\text{Pb}_i^{2+}] = A\alpha_1 \gamma_1(1-x),$$

$$n = A(\alpha_1(1-x)(2+\gamma_1 \delta) + \alpha_2 x(2-\xi)).$$

Тут  $A = \frac{2Z}{a^3}$ ,  $Z$  – число структурних одиниць

(молекул) в елементарній комірниці ( $Z=4$ ).

Рівняння електронейтральності:

$$2[\text{V}_{\text{Me}}^{2-}] + [\text{V}_{\text{Me}}^{-}] + n = 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + [\text{V}_{\text{Te}}^{+}] + 2[\text{Cd}_i^{2+}] + 2[\text{Pb}_i^{2+}].$$

Холлівську концентрацію носіїв струму знаходили із рівняння електронейтральності за умови

$n_H = |n - p|$ , і отримали формулу:

$$n_H = |2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + [\text{V}_{\text{Te}}^{+}] + 2[\text{Cd}_i^{2+}] + 2[\text{Pb}_i^{2+}] - 2[\text{V}_{\text{Me}}^{2-}] - [\text{V}_{\text{Me}}^{-}]|.$$

У випадку Варіанту II кристалоквазіхімічна формула утворення твердого розчину n-PbTe-p-CdTe буде:

$$[\text{Te}_i^{-}] = A\beta_2 x(1-\epsilon), \quad n = A\alpha_1(1-x)(2+\gamma_1 \delta),$$

$$p = A\beta_2 x(1-\mu+\epsilon).$$

Рівняння електронейтральності:

$$2[\text{V}_{\text{Me}}^{2-}] + [\text{V}_{\text{Me}}^{-}] + [\text{Te}_i^{-}] + n = 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + 2[\text{Pb}_i^{2+}] + p,$$

а холлівська концентрація:

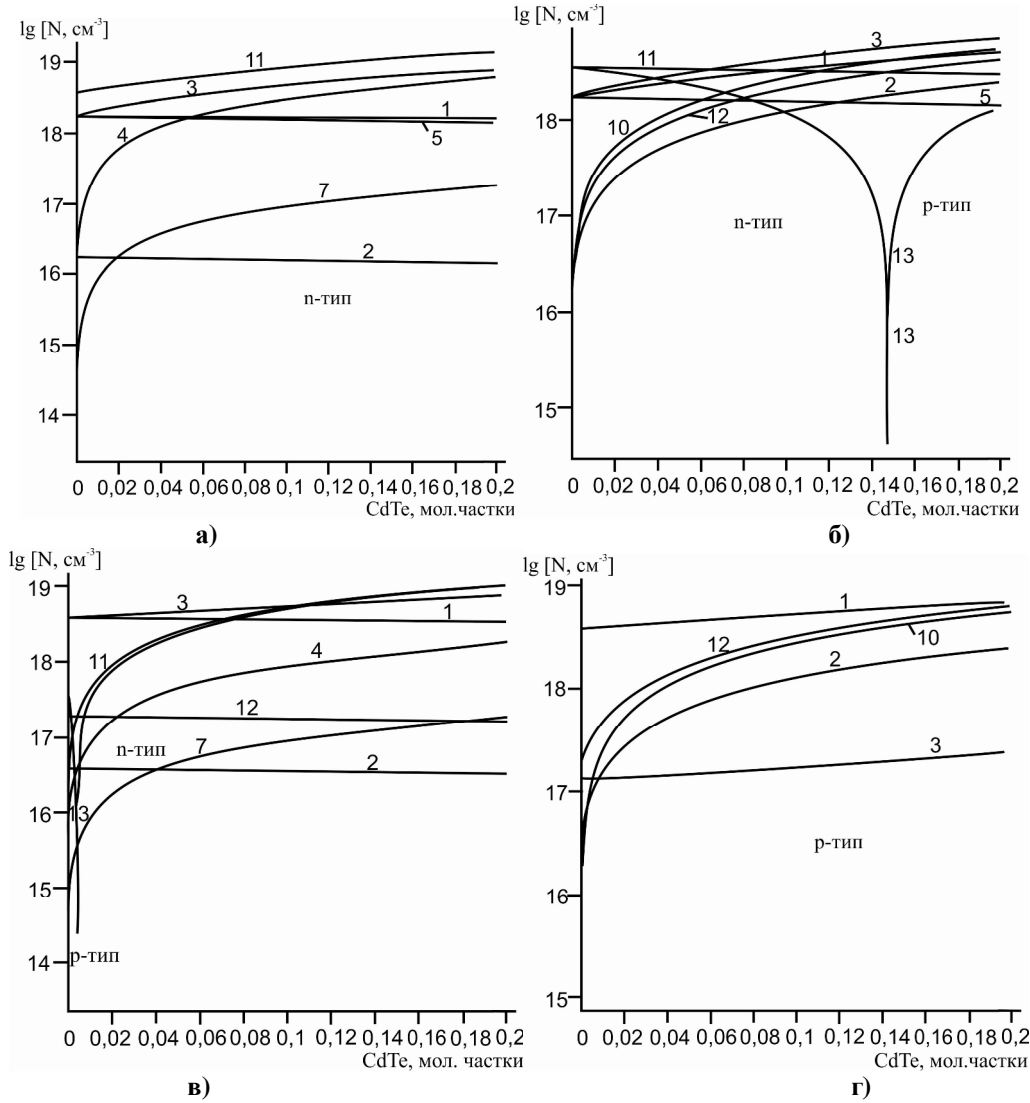
$$n_H = |2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + 2[\text{Pb}_i^{2+}] - 2[\text{V}_{\text{Me}}^{2-}] - [\text{V}_{\text{Me}}^{-}] - [\text{Te}_i^{-}]|.$$

Аналогічно для Варіанту III (p-PbTe-n-CdTe) кристалоквазіхімічна формула буде мати вигляд:

Концентрації дефектів:

$$[\text{V}_{\text{Me}}^{2-}] = A(\beta_1(1-x)(1-\delta) + \alpha_2 x(1-\gamma_2)),$$

$$[\text{V}_{\text{Me}}^{-}] = A\beta_1 \delta(1-x), \quad [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] = A(\beta_1 \gamma_1(1-x) + \alpha_2 x(1-\xi)),$$



**Рис. 2.** Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів (N): 1 –  $[V_{Me}^{2-}]$ , 2 –  $[V_{Me}^-]$ , 3 –  $[V_{Te}^{2+}]$ , 4 –  $[V_{Te}^+]$ , 5 –  $[Pb_i^{2+}]$ , 6 –  $[Pb_i^+]$ , 7 –  $[Cd_i^{2+}]$ , 8 –  $[Cd_i^+]$ , 9 –  $[Te_i^{2-}]$ , 10 –  $[Te_i^-]$ , основних носіїв n (11), p (12) та холлівської концентрації  $n_H$  (13) від складу твердого розчину (x) n-PbTe–n-CdTe (а), n-PbTe–p-CdTe (б), p-PbTe–n-CdTe (в), p-PbTe–p-CdTe (г) ( $\alpha_1 = 0,6 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\alpha_2 = 10^{-3}$  ат. частки,  $\beta_1 = 0,13 \cdot 10^{-3}$  ат. частки,  $\beta_2 = 10^{-3}$  ат. частки,  $\gamma_1 = 0,9$ ,  $\gamma_2 = 0,9$ ,  $\delta = 0,05$ ,  $\mu = 0,4$ ,  $\varepsilon = 0,1$ ).

$$\begin{aligned}
 [V_{Te}^+] &= A\alpha_2 x \xi, & [Te_i^0] &= A\beta_1 \gamma_1 (1-x), \\
 [Cd_i^{2+}] &= A\alpha_2 x (1-\gamma_2), & p &= A\beta_1 (1-x)(2(1-\gamma_1) - \delta), \\
 n &= A\alpha_2 x (2-\xi).
 \end{aligned}$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Me}^{2-}] + [V_{Me}^-] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + 2[Cd_i^{2+}] + p,$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = \left| 2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + 2[Cd_i^{2+}] - 2[V_{Me}^{2-}] - [V_{Me}^-] \right|.$$

Кристалоквазіхімічна формула для Варіанту IV (p-PbTe–p-CdTe):

$$\left[ Pb_{(1-\beta_1)(1-x)}^x Cd_{(1-\beta_2)x}^{x'} V_{\beta_1(1-x)(1-\delta)+\beta_2x(1-\mu)}^{//} V_{\beta_1\delta(1-x)+\beta_2x\mu}^/ \right]_{Me} \left[ Te_{(1-\beta_1\gamma_1)(1-x)+(1-\beta_2+\varepsilon\beta_2)x}^{x'} V_{\beta_1\gamma_1(1-x)+\beta_2x(1-\varepsilon)}^{**} \right]_{Te} \left( Te_{\beta_1\gamma_1(1-x)}^{x'} Te_{\beta_2x(1-\varepsilon)}^{x'} \right)_i + \left[ \beta_1(1-x)(2(1-\gamma_1) - \delta) + \beta_2x(1-\mu + \varepsilon) \right] h^*. \quad (4)$$

Концентрації переважаючих дефектів:



$$[V_{Me}^{2-}] = A(\beta_1(1-x)(1-\delta) + \beta_2x(1-\mu)),$$

$$[V_{Me}^-] = A(\beta_1\delta(1-x) + \beta_2x\mu),$$

$$[V_{Te}^{2+}] = A(\beta_1\gamma_1(1-x) + \beta_2x(1-\varepsilon)), \quad [Te_i^0] = A\beta_1\gamma_1(1-x),$$

$$[Te_i^-] = A\beta_2x(1-\varepsilon),$$

$$p = A(\beta_1(1-x)(2(1-\gamma_1)-\delta) + \beta_2x(1-\mu+\varepsilon)).$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Me}^{2-}] + [V_{Me}^-] + [Te_i^-] = 2[V_{Te}^{2+}] + p,$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = |2[V_{Te}^{2+}] - 2[V_{Me}^{2-}] - [V_{Me}^-] - [Te_i^-]|.$$

#### IV. Аналіз результатів розрахунків

Результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів (N), вільних носіїв (n, p) та холлівської концентрації ( $n_H$ ) на основі кристалоквазіхімічних формул (1) – (4) наведено на рис. 2. Переважаючими дефектами у твердому розчині n-PbTe–n-CdTe є одно- та двозарядні вакансії телуру ( $V_{Te}^+$ ), ( $V_{Te}^{2+}$ ) (рис. 2, а, крива 4, 3). Як видно з рис. 2, а, при малих значеннях (x) переважають дефекти, притаманні плюмбум телуриду, концентрація яких спадає із збільшенням вмісту Cd у твердому розчині. Концентрація ж інших дефектів при цьому збільшується і при значеннях (x) близьких до 0,2, переважаючими є дефекти, властиві CdTe. Для кристалів  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  в області складів  $0,04 < x < 0,16$  спостерігаються дефекти, які типові як для PbTe, так і для CdTe.

У твердих розчинах n-PbTe–p-CdTe переважаючими дефектами, в залежності від складу, є двозарядні вакансії телуру ( $V_{Te}^{2+}$ ), однозарядні міжвузлові атоми телуру ( $Te_i^-$ ) і двозарядні вакансії у підгратці металу ( $V_{Me}^{2-}$ ). Для складів  $0 < x < 0,06$  домінують такі ж дефекти як у PbTe, а для складів  $0,16 < x < 0,2$  переважають дефекти, притаманні CdTe. Для кристалів  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  в області складів  $0,06 < x < 0,16$  спостерігаються дефекти, які типові як для PbTe, так і для CdTe. Як видно з рис. 1, б, при малих значеннях x ( $0 - 0,15$ ) є значною концентрація електронів (рис. 2, б, крива 11), тобто кристали володіють n-типом провідності. Із збільшенням (x) відбувається зменшення концентрації електронів, конверсія провідності з n- на p-тип ( $x = 0,15$ ) і подальше зростання концентрації дірок (рис. 2, б, крива 12), відповідальними за які є двозарядні вакансії телуру ( $V_{Te}^{2+}$ ) (рис. 2, б, крива 3).

У твердих розчинах p-PbTe–n-CdTe переважаючими дефектами, в залежності від складу, є одно- та двозарядні вакансії у підгратці металу ( $V_{Me}^-$ ), ( $V_{Me}^{2-}$ ) та двозарядні вакансії телуру ( $V_{Te}^{2+}$ ). Як видно з рис. 1, в, при малих значеннях (x) переважають дефекти, притаманні плюмбум телуриду, концентрація яких спадає із збільшенням

вмісту Cd у твердому розчині. Концентрація ж інших дефектів при цьому зростає і при значеннях (x) близьких до 0,2, переважаючими є дефекти, властиві CdTe. Для кристалів  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  в області серединних складів спостерігаються дефекти, які типові як для PbTe, так і для CdTe. При значеннях x ( $0 - 0,0015$ ) основними носіями струму є дірки (рис. 2, в крива 12), тобто матеріал володіє p-типом провідності. Із збільшенням (x) спостерігається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з p- на n-тип ( $x = 0,0015$  мол. долі) і подальше зростання концентрації електронів (рис. 2, в крива 11), відповідальними за які є дво- та однозарядні вакансії телуру ( $V_{Te}^{2+}$ ), ( $V_{Te}^+$ ) (рис. 2, в криві 3, 4).

Для твердого розчину p-PbTe–p-CdTe переважаючими є одно- та двозарядні вакансії металу ( $V_{Me}^-$ ), ( $V_{Me}^{2-}$ ), а також міжвузлові атоми телуру ( $Te_i^-$ ) (рис. 2, г, криві 2, 1, 10). При значеннях  $x \leq 0,04$  концентрація основних дефектів відповідає їх концентрації у PbTe, при значеннях  $x > 0,16$  концентрація дефектів прямує до їх концентрації у CdTe.

#### Висновки

1. Проаналізовано дефектну підсистему твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xTe$ , визначено переважаючі точкові дефекти та встановлено характер зміни їх концентрацій від вмісту кадмію, визначено умови формування матеріалів із наперед заданим типом провідності та концентрацією носіїв струму.

2. Вперше розроблені кристалоквазіхімічні формули та рівняння електронейтральності твердих розчинів n-PbTe–n-CdTe, n-PbTe–p-CdTe, p-PbTe–n-CdTe та p-PbTe–p-CdTe із різним початковим відхиленням від стехіометричного складу у базових сполуках (n- і p-типу провідності), які добре узгоджуються із результатами вимірювання холлівської концентрації.

3. Встановлено існування p-n-переходу у твердих розчинах типу n-PbTe–p-CdTe та p-PbTe–n-CdTe. Зокрема, для n-PbTe–p-CdTe спостерігається p-n-перехід при 0,15 мол. частки Cd, а для p-PbTe–n-CdTe p-n-перехід спостерігається при 0,0015 мол. частки Cd.

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

*«Робота виконана за підтримки відділу грамадської дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536)»*

**Цимбалюк Т.П.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [2] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках АІVВVІ (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [3] J. Smith, J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press 32, 2201 (1971).
- [4] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, П.М. Ткачук, УФЖ 44(6), 730 (1999).
- [5] Ю.Ж. Тулеушев, В.Н. Володин, А.А. Мигунова, В.Н. Лисицын, Журнал технической физики 85(8), 67 (2015).
- [6] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая и др., Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе (Наука, Москва, 1975).
- [7] V. Tomashik, P. Feychuk, L. Shcherbak. Ternary Alloys Based on II-VI Semiconductor Compounds (Books-XXI, Chernivtsi, 2010).
- [8] Я.А. Угай, А.М. Самойлов, М.К. Шаров, А.В. Арсенов, С.А. Бучнев, Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 3, 28 (2002).
- [9] Я.А. Угай, М.К. Шаров, О.Б. Яценко, Неорганические материалы 40(8), 925 (2004).
- [10] М.К. Шаров, О.Б. Яценко, Я.А. Угай, Неорганические материалы 43(2), 172 (2007).
- [11] А.М. Самойлов, С.А. Бучнев, Н.Н. Дементьев, Э.А. Олгополова, А.В. Кузнецов, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования 10, 73 (2003).
- [12] A.J. Rosenberg, R. Grierson, J.C. Woolley, P. Nicolice, Trans. Met. Soc. AIME 230(2), 342 (1964).
- [13] М.К. Шаров, Вестник ВГУ 1, 65 (2011).
- [14] Д.М. Чижииков, В.П. Счастливый, Теллур и теллуриды (Наука, Москва, 1966).
- [15] M. Szot, A. Szczerbakow, K. Dybko, L. Kowalczyk, E. Smajek, V. Domukhovski, E. Łusakowska, P. Dziawa, A. Mucielski, T. Story, M. Bukała, M. Galicka, P. Sankowski, R. Buczko and P. Kacman, ACTA PHYSICA POLONICA A 116(5), 959 (2009).
- [16] A.J. Rosenberg, R. Grierson, J.C. Woolley, P.M. Nikolic, Trans. Metall. Soc. A.I.M.E. 230, 342 (1964).
- [17] P.M. Nikolic, Brit. J. Appl. Phys. 17, 341 (1966).
- [18] V. Leute, R. Schmidt, Z. Phys. Chem. 172, 81 (1991).
- [19] T. Schmidt, E.G. Rower, H.M. von Bergmann, E. Saucedo, E. Dieguez, L. Fornaro, H. Stafast, J. Appl. Phys. 97, 103104 (2005).
- [20] A. Szczerbakow, K. Durose, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 51, 81 (2005).
- [21] Е.И. Рогачева, Н.К. Жигарева, А.Б. Иванова, Твердые растворы на основе PbTe в системе PbTe–CdTe, Неорганические материалы, 24(10), (1988).
- [22] С. С. Лисняк, Неорганические материалы, 32(2), 1913 (1992).
- [23] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун, Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування, Фізика і хімія твердого тіла, 8(2), 366 (2007).
- [24] Г.Я. Гургула, Т.П. Вінтоняк, Н.Д. Фреїк, Фізика і хімія твердого тіла 15(2), 763 (2014).

T.P. Tsymbalyuk

## Engineering of Point Defects and Formation Mechanisms of PbTe–CdTe Solid Solutions

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

The crystal-quasichemical formulas were proposed in paper. There were obtain the dominant point defects of  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  solid solutions on the base of initial binary solutions PbTe and CdTe of the n- and p-type of conductivity. The dependence of defect concentrations, such as charge carriers and Hall's concentration due composition of solid solutions were calculated.

С.І. Ющук<sup>1</sup>, С.О. Юр'єв<sup>1</sup>, В.В. Мокляк<sup>2</sup>

## Магнітна надтонка структура епітаксійних плівок фериту нікелю

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79046, e-mail: [syuryev@mail.ru](mailto:syuryev@mail.ru)

<sup>2</sup>Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03680, МСП, Київ-142, Україна, [mvvmcv@gmail.com](mailto:mvvmcv@gmail.com)

Проведено порівняльне ЯГР-дослідження параметрів магнітної надтонкої структури епітаксійних плівок  $NiFe_2O_4$ , вирощених на монокристалічних підкладках  $MgO$  орієнтацій (100) і (111) методами рідкофазної епітаксії (РФЕ) і хімічних транспортних реакцій (ХТР). Установлено, що в плівках, отриманих методом ХТР, присутня значна кількість іонів двовалентного заліза, яке, очевидно, входить до фази магнетиту  $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ . Після термообробки таких плівок на повітрі при  $T = 1273\text{ K}$  магнетит переходить в оксид  $Fe_2O_3$ . В плівках  $NiFe_2O_4$ , вирощених методом РФЕ, двовалентного заліза не виявлено.

Як показали розрахунки, напрям вектора намагніченості плівок, отриманих методом РФЕ, лежить в площині плівки незалежно від орієнтації (100) або (111) підкладки  $MgO$ , а в плівках, отриманих методом ХТР, він утворює з підкладкою кути  $41 - 45^\circ$ .

**Ключові слова:** рідкофазна епітаксія, хімічні транспортні реакції, феритові плівки, магнітна анізотропія, ядерний гамма-резонанс.

Стаття поступила до редакції 20.07.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

### Вступ

Дана робота присвячена дослідженню методом ядерного гамма-резонансу (ЯГР) впливу умов синтезу та термічної обробки феритових плівок зі структурою шпінелі на параметри їх мьосбауерівських спектрів. Оскільки не зникає зацікавленість в плівках феритів-шпінелей як матеріалу для використання в інтегральних мікрохвильових пристроях [1, 2], ми провели порівняльне дослідження властивостей епітаксійних плівок  $NiFe_2O_4$ , епітаксійно вирощених методами хімічних транспортних реакцій і рідкофазної епітаксії.

Епітаксійні плівки феритів-шпінелей порівняно з плівками феритів-гранатів володіють більш широким інтервалом намагніченостей насичення аж до  $5000\text{ Gc}$  і більш високими температурами Кюрі ( $T_K$ ). Наприклад, у шпінелі  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$   $T_K = 940\text{ K}$ , а в граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  (ЗІГ)  $T_K = 550\text{ K}$ . Ці переваги важливі при розробці надвисокочастотних пристроїв,

призначених для роботи на більш високих частотах і в широкому інтервалі температур.

Плівки феритів-шпінелей на даний час в основному застосовувались при розробках пристроїв, в яких використовується явище феромагнітного резонансу (ФМР), однак, пізніше з'явилась інформація, що вони завдяки своїм параметрам можуть стати конкурентами плівок ЗІГ і в пристроях на магнітостатичних хвилях [3, 4]. Крім того, застосування плівок феритів-шпінелей дозволить знизити вартість феритового матеріалу за рахунок виключення дорогих рідкісноземельних елементів та ітрію.

### I. Експериментальна частина

Для вирощування епітаксійних плівок нікелевого фериту використовували підкладки з монокристалу  $MgO$  орієнтації (100) і (111). В методі ХТР матеріалом для синтезу слугували таблетки  $NiFe_2O_4$ , виготовлені по звичайній керамічній технології і збагачені ізотопом  $Fe^{57}$ . Таблетки

діаметром 12-13 мм і товщиною 1-2 мм поміщали в робочу зону випаровувача. Віддаль між таблеткою і підкладкою становила 0,5 мм. Вакуумну систему відкачували до тиску в околі 10 Па, потім заповнювали очищеним сухим газоподібним хлористим воднем до тиску 0,5 - 4,0 кПа. Вирощування плівок проводили при температурі випаровувача від 1020 до 1270 К, яка перевищувала температуру підкладки на 40 - 50 К. Товщина отриманих плівок становила від 5 до 20 мкм. Плівки були блискучими і непрозорими.

В методі РФЕ плівки фериту нікелю вирощували шляхом ізотермічного занурення монокристалічних підкладок  $MgO$ , які обертались в горизонтальній площині, в перенасичений розчин-розплав феритової фази з використанням розчинника  $PbO - B_2O_3$ . Після наплавлення шихти в платиновий тигель і її гомогенізації розплав поступово охолоджували до температури на  $\Delta T = 10 - 20 K$  вищій від температури насичення ( $T_n$ ). Експериментально  $T_n$  визначали з точністю до  $\pm 1 K$  шляхом неодноразового занурення підкладки в розплав. Температура росту була дещо нижчою від температури насичення. Товщина плівок, отриманих методом РФЕ, знаходилась в межах 5 - 10 мкм.

Монокристалічність плівок  $NiFe_2O_4$ , вирощених обома методами, підтверджена рентгенографічним аналізом і з допомогою електронної мікроскопії.

Термообробку феритових плівок, отриманих методом ХТР, проводили на протязі 2,5 год. при температурах 573, 893, 1073 і 1273 К в магнітному полі напруженістю  $10^5 A/m$ , паралельному до площини плівки, а також при  $T = 893 K$  в цьому ж полі, перпендикулярному до площини плівки.

Спектри ядерного гамма-резонансу вимірювали на установці з постійним прискоренням [5] при температурах поглинача 80 і 295 К. Використовували джерело резонансних гамма-квантів  $Co^{57}(Pd)$ .

## II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені отримані при 295 К спектри плівок  $NiFe_2O_4$  орієнтації (100), синтезованих з допомогою методів ХТР (а), РФЕ (б) і полікристалічного нікелевого фериту, який слугував джерелом в методі ХТР (спектр в).

Спектри б і в по структурі резонансних ліній практично ідентичні, отже, склад плівки, отриманої методом РФЕ, стехіометричний. Мьосбауерівський спектр РФЕ-плівки, вирощеної на підкладці (111), аналогічний спектру, наведеному на рис. 1б.

На спектрі 1а відзначається незадовільне розділення ліній, що відповідають тетраедричним (А) і октаедричним (В) іонам заліза. Як показано в [6], при вирощуванні епітаксійних плівок методом ХТР з фериту  $NiFe_2O_4$  в них спостерігається надлишок оксиду заліза по відношенню до стехіометрії. В таких плівках є значна частка двовалентного заліза. В

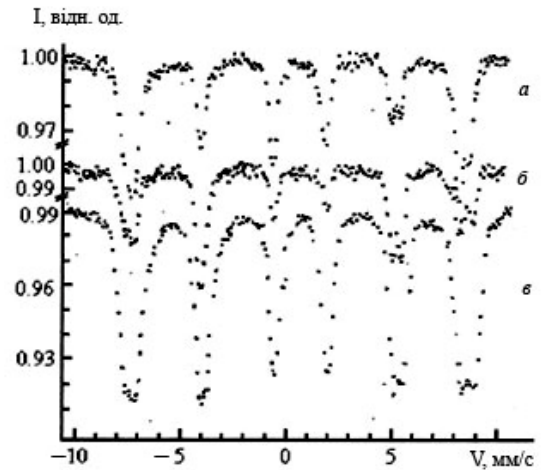


Рис. 1. Мьосбауерівські спектри  $Fe^{57}$  при  $T = 295 K$  плівок  $NiFe_2O_4$ , отриманих методом ХТР (а) і РФЕ (б), і об'ємного фериту  $NiFe_2O_4$  (в).

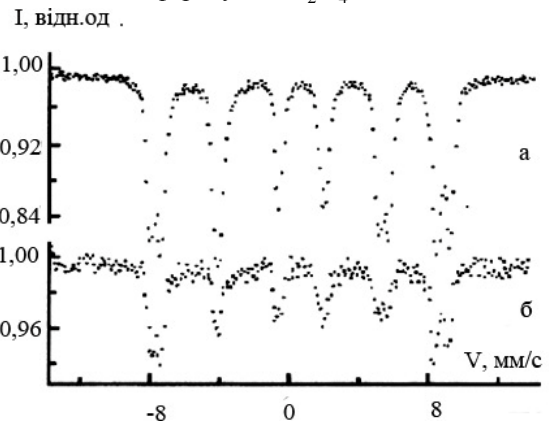


Рис. 2. Мьосбауерівські спектри  $Fe^{57}$  при  $T = 80 K$  об'ємного фериту  $NiFe_2O_4$  (а) і феритової плівки, отриманої методом ХТР (б).

інтенсивність резонансних ліній на спектрі (рис. 1,а) може давати внесок фаза магнетиту  $Fe_3O_4$ .

Як видно з рис. 2, при 80 К в спектрах нікелевого фериту і феритової ХТР-плівки розділення резонансних ліній, що відповідають тетра- і октаіонам заліза, є значно кращим, ніж при кімнатній температурі. Однак в спектрі ХТР-плівки резонансні лінії дещо розширені, їх форма спотворена порівняно з лініями спектра чистого нікелевого фериту, відрізняються і відносні інтенсивності ліній А- і В-підрешіток (порівняймо, наприклад, шості резонансні лінії на рис. 2,а і б). Все це обумовлено тією ж причиною, про яку згадувалось при описі спектра ХТР-плівки, виміряного при кімнатній температурі, тобто її нестехіометричності.

На основі співвідношень інтенсивностей резонансних піків отриманих зєманівських спектрів зроблені розрахунки, які показали, що вектори намагніченості РФЕ-плівок орієнтацій (111) і (100) лежать в площині плівки, тоді як в ХТР-плівок вони виходять з підкладки під кутами 41 - 45°. Це

пов'язано з різними характеристиками магнітної анізотропії у згаданих плівках.

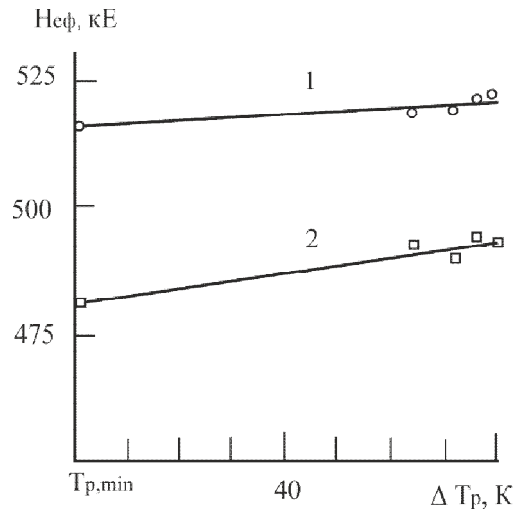
Феритові плівки, вирощені методом РФЕ, практично не містять двовалентного заліза, так як розчинник  $PbO-B_2O_3$  створює окислювальне середовище. Для плівок  $NiFe_2O_4$ , вирощених з різних складів шихти і при різних умовах методом РФЕ, параметр кристалічної решітки знаходиться в межах 8,33 - 8,35 Å. Такий розкид може бути обумовлений деякою відмінністю складу і розподілу катіонів між підрешітками та неоднаковими механічними напруженнями в плівках. Нагадаємо, що в дослідженого нами об'ємного полікристалічного фериту  $NiFe_2O_4$  параметр решітки дорівнює 8,35 Å.

Маючи менше значення постійної кристалічної решітки порівняно з монокристалічною підкладкою з  $MgO$ , де подвоєний параметр решітки дорівнює 8,426 Å, епітаксійні РФЕ-плівки перебувають під впливом сильних розтягуючих напружень, діючих в площині плівки. Очевидно, ці напруження і створюють площинну анізотропію намагніченості незалежно від кристалографічної орієнтації підкладки.

У феритових плівок, отриманих методом ХТР, через присутність іонів  $Fe^{2+}$  і взаємної дифузії з підкладкою  $MgO$  [7] параметр кристалічної решітки ( $a_f = 8,424$  Å) наближений по значенню до подвоєного параметра решітки підкладки. Тому напрям намагніченості в них визначається такими факторами як орієнтація і коефіцієнт теплового розширення підкладки, товщина і швидкість росту плівки і може бути іншим, ніж в РФЕ-плівках. Так, автори [6] спостерігали циліндричні магнітні домени в плівках  $NiFe_2O_4$ , отриманих методом ХТР, що є можливим лише при наявності перпендикулярної анізотропії.

В плівках, вирощених методом РФЕ, ефективні магнітні поля на ядрах іонів  $Fe^{3+}$  (В) і  $Fe^{3+}$  (А) лінійно зростають при збільшенні температури росту плівки  $T_p$  (рис. 3). Як встановлено нами, для плівок феритів-гранатів при підвищенні температури розплаву зменшується швидкість росту і в плівці знижується вміст домішкових іонів свинцю і платини [8]. Очевидно, що це саме має місце і для РФЕ-плівок феритів-шпінелей. Якщо ці домішкові іони є чотиривалентними  $Pt^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$ , то це викликає появу в плівці іонів  $Fe^{2+}$ . Іони  $Fe^{2+}$ , маючи більший іонний радіус, ніж іони  $Fe^{3+}$ , потрапляють в октаедри, де між ними і В-іонами  $Fe^{3+}$  може відбуватись швидкий обмін електронами, що призведе до появи іонів заліза з середнім зарядом +2,5 і з пониженим значенням  $H_{ef}$  на їх ядрах [9].

Якщо при низьких температурах росту в плівку упродовжуються двовалентні іони  $Pb^{2+}$ , які



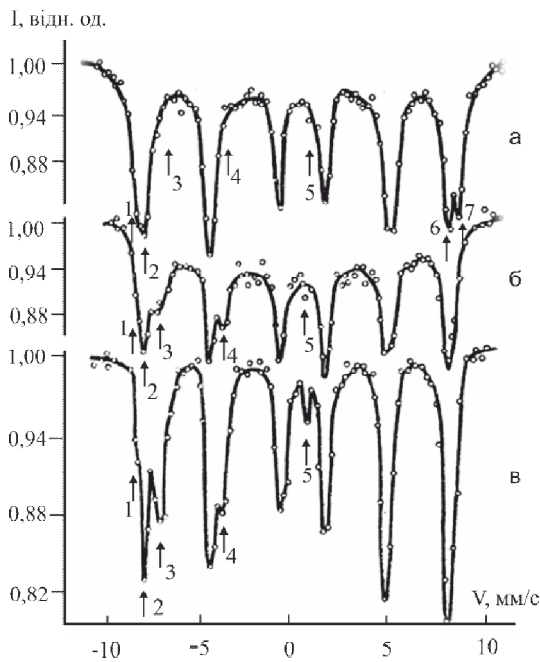
**Рис. 3.** Залежність  $H_{ef}$  при  $T = 295$  К на ядрах іонів  $Fe^{3+}$  (В) (1) і  $Fe^{3+}$  (А) (2) від температури росту плівок  $NiFe_2O_4$  методом РФЕ;  $\Delta T_p$  - зміна температури росту відносно її мінімального значення  $T_{p, \min}$ .

володіють великим іонним радіусом 1,34 Å, то це викликає локальні спотворення і механічні напруження в кристалічній структурі плівки і також може привести до зменшення ефективного магнітного поля на ядрах  $Fe^{57}$ .

Для РФЕ-плівок при температурах 295 і 80 К значення ізомерних зсувів відносно нітропрусиду натрію становлять  $(0,52 \pm 0,03)$  і  $(0,64 \pm 0,03)$  мм/с для А- і В- положень, відповідно. Ці значення задовільно узгоджуються з ізомерними зсувами для полікристалічного об'ємного фериту при  $T = 293$  К  $d$  (А) =  $(0,54 \pm 0,03)$  і  $d$  (В) =  $(0,61 \pm 0,03)$  мм/с.

При 80 К ізомерні зсуви в об'ємного фериту і в ХТР-плівки практично співпадають і рівні  $d$  (А) =  $(0,56 \pm 0,03)$  мм/с і  $d$  (В) =  $(0,75 \pm 0,03)$  мм/с. Однаковість ізомерних зсувів для феритових плівок і об'ємного фериту говорить про те, що в плівках найближче іонне оточення і характер хімічних зв'язків не змінилися по відношенню до фериту-джерела.

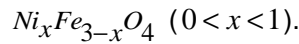
Як вже відмічалось вище, плівки нікелевого фериту, вирощені методом ХТР, є нестехіометричними через надлишок в них іонів заліза. Тому м'ясобауєрівські спектри свіжовирощених ХТР-плівок по зовнішньому вигляду відрізняються від спектрів об'ємного фериту-джерела і плівок, отриманих методом РФЕ. З літератури відомо, що проведення термічної обробки може значно покращити магнітні властивості ХТР-плівок. В [10] проводили відпал плівок  $NiFe_2O_4$  при температурі 1373 К, 3 год., вирощених на  $MgO$  методом ХТР в відкритій системі. Після відпалу ширина лінії ФМР феритових плівок зменшувалась на 25 %, що на думку авторів, пояснюється частковим усуненням механічних напружень і локальних дислокацій, викликаних цими напруженнями. В [7] повідомляється про відпал



**Рис. 4.** Мьосбауерівські спектри  $Fe^{57}$  ХТР – півки нікелевого фериту після термообробки в  $H_{II} = 10^5$  А/м при температурах 1273 (а), 1073 (б) і 893 К (в).

півок  $NiFe_2O_4$  ( $MgO$ ) при  $T = 1273$  К і вище в атмосфері кисню, що призвело до зміни параметра кристалічної решітки.

В наших дослідженнях ставилась ціль перевірити вплив магнітного відпалу на зарядову конверсію катіонів і магнітну анізотропію півок. Феритова півка, мьосбауерівські спектри якої наведені на рис. 4, була отримана при температурах джерела і підкладки 1033 К і 983 К, відповідно, і швидкості росту 25 мкм/хв. Мьосбауерівський спектр свіжовирощеної півки є аналогічним до спектра, наведеного на рис. 4, в. Отже, відпал при  $T = 893$  К суттєво не вплинув на склад і надтонку магнітну структуру феритової півки. Спектр на рис. 4, в має складну форму і, як мінімум, складається з трьох зееманівських секстиплетів, перші лінії яких позначені цифрами 1, 2, 3. Цим секстиплетам відповідають ефективні магнітні поля на ядрах іонів заліза, рівні відповідно  $(507 \pm 5)$ ,  $(492 \pm 5)$  і  $(459 \pm 5)$  кЕ. Відомо, що в об'ємних зразків  $NiFe_2O_4$  мьосбауерівський спектр складається з двох секстиплетів з майже рівними інтенсивностями. Один з них відноситься до октаедричних іонів  $Fe^{3+}$  і йому відповідає значення  $H_{ef} = (520 \pm 5)$  кЕ; другий секстиплет пов'язаний з тетраедричними іонами  $Fe^{2+}$ , ефективне магнітне поле на ядрах яких дорівнює  $(495 \pm 5)$  кЕ. Отже, отримана при вказаних технологічних умовах (високі швидкості росту, відносно низькі температури) феритова півка по своєму складу не відповідає формулі  $Ni^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ . У випадку нестехіометричної феритової півки її хімічну формулу можна записати у вигляді



В таких півках є значна частка іонів двовалентного заліза, що підтверджується вимірюваннями електропровідності і хімічним аналізом. Подібно тому, як це має місце в магнетиті  $Fe_3O_4$ , між октаедричними іонами  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$  відбувається швидкий обмін електронами, "нерозрізняваний" для мьосбауерівських ядер. Як вже згадувалось вище, ці іони з середнім зарядом  $+2,5$  мають на своїх ядрах  $H_{ef} = 460$  кЕ [9]. Це значення фактично співпадає з одним з полів, розрахованих нами з спектра, наведеного на рис. 4, в –  $(459 \pm 5)$  кЕ. Що стосується двох інших значень  $H_{ef}$  цього спектра —  $(507 \pm 5)$  і  $(492 \pm 5)$  кЕ, то вони близькі до значень  $H_{ef}$  в об'ємному нікелевому фериті.

Таким чином, на спектрі, зображеному на рис. 4, в, крива 1 відповідає тим октаедричним іонам  $Fe^{3+}$ , які не беруть участі в електронному обміні; крива 2 — тетраедричним іонам  $Fe^{3+}$ ; крива 3 — октаедричним іонам  $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ , що беруть участь в електронному обміні. Згідно проведеного аналізу крива 4 на спектрі рис. 4, в відповідає тій же групі іонів заліза, що й крива 3. Що стосується кривої 5, то ми не змогли віднести її до якої-небудь з перелічених груп іонів заліза. Можливо, вона не належить зееманівській картині, а обумовлена наявністю в зразку незначної частки атомів заліза, що знаходяться в парамагнітному стані.

Термообробка феритової півки при  $T = 1073$  К обумовила помітне зменшення відносних інтенсивностей кривих 3, 4 і 5 (рис. 4, б). Після термообробки при 1273 К ці лінії практично зникли (рис. 4, а). Поряд з цим на спектрі рис. 4, а видно, що шостий пік секстиплету розщепився на дві криві 6 і 7, а крива 1 стала більш інтенсивною і злилася з кривою 2. Цю зміну спектру ми пояснюємо перетворенням в зразку надлишкового по відношенню до стехіометрії заліза в оксид  $Fe_2O_3$ . Дійсно, положення кривих 1 і 7 на спектрі рис. 4, а точно співпадає з положеннями кривих 1 і 6 градуовального спектра а –  $Fe_2O_3$ .

Значення ефективного магнітного поля, що відповідає віддалі між кривими 1 і 7, дорівнює  $(523 \pm 5)$  кЕ, що в межах похибки вимірювання співпадає з літературними даними  $H_{ef} = (520 \pm 5)$  кЕ для а –  $Fe_2O_3$ . Поява в півковому зразку після термообробок альфа-оксиду заліза підтвердилась результатами рентгеноструктурного аналізу.

Підвищивши температуру підкладки до 1173 – 1223 К ( $T_{дж} = 1273$  К) і зменшивши швидкість росту, ми запобігли появі двовалентного заліза і отримали феритові півки  $NiFe_2O_4$  близькі до стехіометрії. Нами встановлено, що термообробка в магнітному полі напруженістю  $10^5$  А/м, прикладеному перпендикулярно чи паралельно до площини півки нікелевого фериту, практично не змінює напрям її намагніченості.

## Висновки

1. Встановлено, що напрям вектора намагніченості плівок  $NiFe_2O_4$ , отриманих методом РФЕ, лежить в площині плівки незалежно від орієнтації (100) або (111) підкладки  $MgO$ , а в плівок, отриманих методом ХТР, він утворює кути  $1...45^\circ$ , що пояснюється різним характером магнітної анізотропії в цих плівках.

2. Показано, що ефективні магнітні поля на ядрах іонів  $Fe^{3+}$  лінійно зростають з температурою росту при РФЕ плівок  $NiFe_2O_4$ . Це пояснюється меншим упровадженням в плівку іонів  $Pb^{2+}$ ,  $Pb^{4+}$  і  $Pt^{4+}$  при зростанні температури росту.

3. Досліджено методом ЯГР вплив термообробки на монокристалічні плівки  $NiFe_2O_4$ , отримані

методом ХТР. У плівках зникає фаза магнетиту  $Fe_3O_4$ , яка внаслідок окислення перетворюється в гематит  $\alpha - Fe_2O_3$ .

4. Показано, що термообробка в магнітному полі напруженістю  $10^5$  А/м, прикладеному паралельно або перпендикулярно до площини ХТР - плівки  $NiFe_2O_4$ , не приводить до зміни її магнітної анізотропії.

**Ющук С.І.** - доктор технічних наук, професор кафедри фізики;

**Юр'єв С.О.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;

**Мокляк В.В.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок..

- [1] J.A. Moyer, C.A.F. Vaz, O.A. Arena, D. Kumah, E. Negusse, V.E. Henrich, Phys.Rev. B. 84(5), 544 (2011).
- [2] R. Datta, B. Loukja, N. Li, A.J. Gupta, Journ. Crystal Growth 345(1), 44 (2012).
- [3] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков, Магнитные колебания и волны (Наука, Москва, 1994).
- [4] M.J. Tung, W.C. Chang, C.S. Liu, C.J. Chen, T.Y. Tseng, IEEE Trans. Magn. 29(6) Part 2, 3526 (1993).
- [5] С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, В.А. Трухтанов, Магнітні поля на ядрах атомів у ферритах (Вид.-во НУ "Львівська політехніка", 2009).
- [6] В.С. Беляев, Л.И. Кошкин, Магнетизм и электроника 197(9), 17 (1977).
- [7] P.J.M. Van der Straten, V.V. Bondarenko, R.J. Metselaar, Journ. Crystal Growth 51(1), 119 (1981).
- [8] С.І. Ющук, УФЖ 44(9), 1099 (1999).
- [9] С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, Ф.І. Цюпко, О.Б. Біленька, Наносистеми, наноматеріали, нанотехноогії 12(4), 797 (2014).
- [10] P. Gripar, G. Suran, AIP Confer. Proc. Magnetism and Magnet Mater. (Philadelphia, 1975). Ed. 1, 578 (1976).

S.I. Yushchuk<sup>1</sup>, S.O. Yuryev<sup>1</sup>, V.V. Moklyak<sup>2</sup>

## Magnetic Hyperfine Structure of Epitaxial Films of Nickel Ferrite

<sup>1</sup>National university "Lvivska politehnika" 12, Bandery St, Lviv, 79046, e-mail: syuryev@mail.ru

<sup>2</sup>Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, mvymcv@gmail.com

Comparative NGR study of the parameters of the magnetic hyperfine structure of epitaxial  $NiFe_2O_4$  films grown on  $MgO$  single-crystal substrates of orientations of (100) and (111) by liquid phase epitaxy (LPE) and chemical transport reactions (CTR) is conducted. It is established that in the films obtained by the method of CTR, there is a significant number of ions of bivalent iron, which is in phase magnetite  $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ . After heat treatment of these films in air at  $T = 1273$  K, the magnetite becomes the  $Fe_2O_3$  oxide. In the films of  $NiFe_2O_4$ , grown by the LPE method the divalent iron was not detected.

As shown by calculations, the vector direction of the magnetization of films obtained by the method of LPE, lies in the film plane regardless of the orientation (100) or (111)  $MgO$  substrates. In films obtained by the CTR method, it forms with the substrate  $41 - 45^\circ$ .

**Keywords:** liquid phase epitaxy, chemical transport reactions, ferrite films, magnetic anisotropy, nuclear gamma resonance.

Д. Воронцов, Г. Окрепка, Ю. Халавка

## Впровадження наночастинок у кристали неорганічних солей (огляд)

*Інститут біології, хімії та біоресурсів, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, у.khalavka@chnu.edu.ua*

У огляді систематизовано літературні відомості про впровадження наночастинок у макрокристали неорганічних солей, зокрема, галогеніди лужних металів, калій дигідрофосфату та ін. Узагальнено методику отримання композитних кристалів сіль:наночастинки, їх властивості та практичне застосування.

**Ключові слова:** наночастинки, квантові точки, неорганічні матриці.

*Стаття постуила до редакції 25.08.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Прикладне застосування наночастинок часто вимагає твердотільних композитів, а не розчинів наночастинок, у яких їх зазвичай синтезують. Для капсулювання нанокристалів використовують органічні та неорганічні матриці. Кожна з матриць має свої переваги та недоліки, тому важливою задачею нанохімії залишається пошук матриці, яка б запобігала небажаній агломерації частинок і зменшенню квантового виходу люмінесценції при впровадженні їх у твердий композитний матеріал.

Методом нанесення «шар за шаром» отримують багат шарові плівки «наночастинки-полімер» на твердих підкладках, проте, люмінесценція таких плівок чутлива до нагрівання, світла, кисню та вологи [1, 2]. При капсулюванні квантових точок полімерними матрицями (полістирен, поліметилметакрилат) жорсткі умови полімеризації також зменшують квантовий вихід фотолюмінесценції. Такі композити є не стійкими в умовах УФ-опромінення [3]. Неорганічні матеріали є більш технологічними, міцними і герметичними матрицями, що дозволяє створити об'ємні макрокристали як захисну оболонку для наночастинок від впливу навколишнього середовища на їх оптичні властивості.

Основними неорганічними матеріалами у які впроваджують напівпровідникові наночастинки є середні та кислі солі, скло [4] та ін.

### I. Композити галогенід лужного металу : квантові точки.

Флуоресцентні наночастинки напівпровідників можуть бути використані для поглинання ультрафіолетового світла високої енергії і перевипромінювання його у видимій області спектра, також вони є перспективними матеріалами світлодіодної та лазерної техніки. Таке застосування наночастинок вимагає твердотільних люмінесцентних композитів.

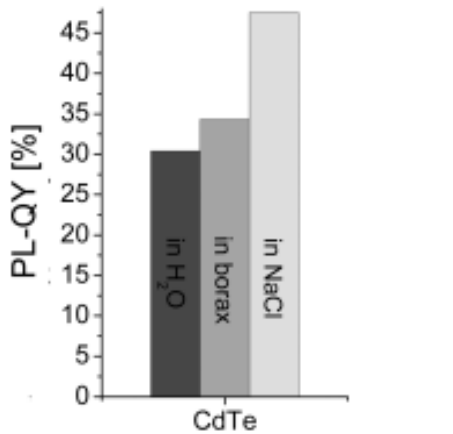
Одним із способів синтезу композитних кристалів галогенід лужного металу:квантові точки є співкристалізація із пересиченого розчину солі. Типова методика створення композитів полягає у змішуванні насиченого розчину солі з розчином квантових точок у співвідношенні 1:5 [5-8], після чого суспензію залишають за кімнатних умов [6, 8], або в сушильній шафі при 30 °С [5, 7] на кілька тижнів.

Впровадження квантових точок сферичної форми діаметром до 4 нм в йонні макрокристали солей описано у [5-12]. Одержані композити зберігають оптичні властивості при трансфері з розчину в кристал, володіють підвищеною стійкістю до впливу довкілля із набуттям фото- та хемостабільності.

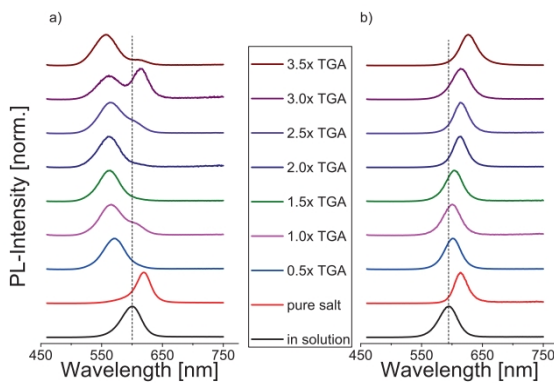
В роботі [5] досліджено оптичні властивості композитів NaCl: CdTe і встановлено, що при впровадженні в кристал вихід люмінесценції підвищується на 30 – 80 % порівняно із вихідним розчином наночастинок CdTe.

Таке підвищення люмінесценції вчені пов'язують





**Рис. 1.** Квантовий вихід люмінесценції наночастинок CdTe у вихідному водному розчині, бурі і NaCl [5].



**Рис. 2.** Нормалізовані спектри ФЛ ( $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$ ) квантових точок CdTe змішаних з різною кількістю вільного стабілізатора і впроваджених у а) NaCl б) KCl [6].

із зміною показника заломлення, зміною співвідношення констант швидкостей випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації, а також із утворення плівки CdCl<sub>x</sub> на поверхні квантової точки, яка пасивує ненасичені зв'язки на її поверхні. Як результат, кількість шляхів безвипромінювальної рекомбінації зменшується, і вихід фотолюмінесценції зростає. Утворення плівки

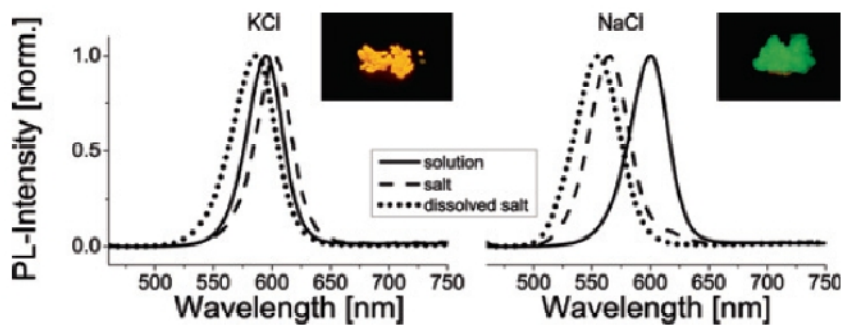
CdCl<sub>x</sub> на поверхні квантової точки CdTe при змішуванні колоїду з насиченим розчином NaCl доводять результати дослідження квантового виходу люмінесценції при впровадженні наночастинок CdTe у матрицю, що не містить хлорид йону (NaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) і NaCl (рис. 1). У випадку композиту NaCl:CdTe квантовий вихід у 1,5 рази більший ніж вихідного колоїду і в 1,3 рази ніж NaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:CdTe.

Незалежно від природи стабілізатора (меркаптопропіонова і тіогліколева кислоти) із збільшенням розміру впроваджених наночастинок CdTe, квантовий вихід люмінесценції їх у розчинах та у композитах NaCl:CdTe збільшується. Така залежність пояснюється підвищенням ступеня кристалічності, зменшенням кількості поверхневих дефектів через довший час росту наночастинок, а також зменшенням співвідношення поверхні до об'єму. Із зменшенням розміру наночастинок CdTe кількість поверхневих дефектів збільшується на користь безвипромінювальної рекомбінації. Зменшення розміру наночастинок CdTe, які впроваджені у матрицю, зумовлює збільшення фактору зростання квантового виходу композиту з 1,1 до 2,8 і 1,1 до 1,6 у випадку меркаптопропіонової і тіогліколевої кислот відповідно.

Дослідження впливу рН шляхом додавання вільного стабілізатора тіогліколевої кислоти (ТГК), на процес вирощування кристалів сіль:CdTe показали, що у випадку NaCl, додавання вільного стабілізатора в межах 0,5 - 2,0 мл зумовлює формування великих, монолітних, гомогенних за складом кристалів, спостерігається блакитний зсув і розширення піку люмінесценції. Для KCl оптимальний вміст доданого стабілізатора 0,5 - 3,5 мл, при цьому відбувається незначний червоний зсув і звуження спектру люмінесценції (рис. 2) [6].

Впровадження одних і тих же наночастинок CdTe у кристали різних солей дозволяє встановити вплив природи матриці на властивості кристалів сіль:CdTe [6].

Запропонований ймовірний механізм росту композиту полягає у тому, що наночастинок CdTe введені у насичений розчин солі відіграють роль центрів кристалізації і на їх поверхні кристалізується тонкий шар солі. Природа матриці впливає на



**Рис. 3.** Нормалізовані спектри ФЛ ( $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$ ) вихідного колоїду CdTe (суцільна лінія), композитів сіль:CdTe (штрихова) і розчину утвореного після розчинення композиту сіль:CdTe (крапки) [6].

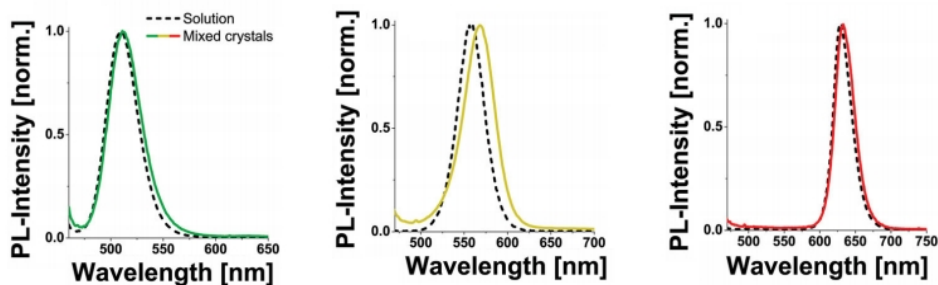


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції квантових точок CdTe в розчині і в композитах NaCl:CdTe [9].

оптичні властивості композитів: впровадження квантових точок CdTe у матрицю NaCl зумовлює блакитний зсув піку фотолюмінесценції утворених композитів, тоді як KCl – практично не впливає на положення піку випромінювання KCl:CdTe (рис. 3). На думку авторів це пов'язано із різницею в радіусі йонів калію та натрію: йон  $\text{Na}^+$  є меншим, і йому легше дістатися поверхні наночастинок для проходження хімічних реакцій. Також є різниця більше ніж на 30 % в молярних концентраціях насичених розчинів (4,65 М для KCl, 6,14 М NaCl), а отже, і в йонних силах. Концентрація йонів  $\text{Na}^+$  в вихідному розчині є вищою, що може спричинити протікання хімічних реакцій на поверхні наночастинок та подальшу їх агрегацію. Таким чином показано, що кращою матрицею для впровадження CdTe, стабілізованого ТГК, є KCl

Квантові точки CdTe стабілізовані різними стабілізаторами утворюють композити з різними оптичними властивостями. Композити з стабілізованими меркаптопропіоною кислотою квантовими точками CdTe зберігали люмінесценцію при розчиненні. Проте, при розчиненні кристалів сіль:CdTe, у яких квантові точки стабілізовані ТГК, – оптичні властивості вихідного колоїду не відновлюються, а спостерігається блакитний зсув піку фотолюмінесценції, що залежить від природи матриці і становить для NaCl 45 нм, а для KCl – 9 нм. Це пояснюється травленням наночастинок і, відповідно, зменшенням їх розміру. Автори вважають, що стабілізатор ТГК відіграє подвійну роль: з однієї сторони стабілізує наночастинок CdTe, перешкоджаючи їх укрупненню, а з іншої – утворює стійкі комплекси з продуктами травлення (в основному  $\text{Cd}^{2+}$ , що домінують на поверхні наночастинок), зумовлюючи травлення. [6].

Оскільки процес вирощування макрокристалу сіль:CdTe триває від одного до декількох тижнів, то це вимагає високої стабільності наночастинок в насиченому розчині солі протягом усього часу кристалізації, що викликає певні труднощі та у деяких випадках зумовлює утворення агрегатів та випадання осаду. Важливим дослідженням по даній тематиці була розробка методики прискореного способу одержання композитів сіль:CdTe співсаджанням із додаванням органічного розчинника. У [9] описано методику вирощування макрокристалів NaCl:CdTe в суміші розчинників вода-метанол. Метод ґрунтується на різній

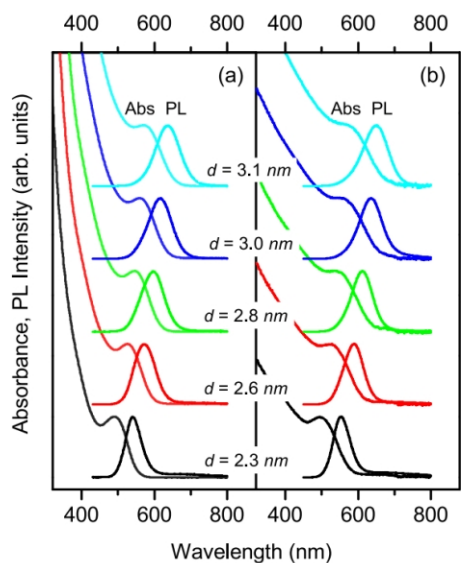
розчинності неорганічних солей у розчинниках з різною полярністю. Оскільки розчинність NaCl у воді зменшується внаслідок інтердифузії органічного розчинника з меншою полярністю це дає змогу скоротити час кристалізації з декількох тижнів до одного дня. Вперше продемонстровано застосування такого підходу для впровадження частинок з органічної фази без попереднього фазового трансферу у воду. Проте, цим методом отримуються кристали меншого розміру, оскільки внаслідок зменшення розчинності солі в органічному розчиннику виникає багато зародків – центрів кристалізації. З рис. 4. видно, що на спектрах ФЛ кристалів NaCl:CdTe спостерігається незначний червоний зсув, що пов'язано із зміною діелектричної сталої середовища.

За схожою на описану в [9] методику, швидко додаючи до суспензії наночастинок CdTe з 1.5 г NaCl надлишок етанолу, вирощено композити NaCl:CdTe, які демонструють високу оптичну якість, фотостабільність та довгий час життя флуоресценції[13].

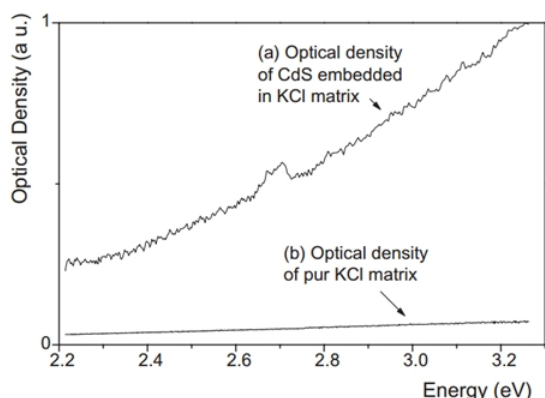
У роботі [12] досліджено композити KCl:CdSe/CdS та KCl:CdSe/ZnS, які випромінюють червоне, зелене та жовте світло відповідно. Зразки для дослідження готували методом, схожим на виробництво твердих зразків для ІЧ-спектроскопії: спресовування порошку композитного кристалу, який містить наночастинок. Зразки проявляли високу оптичну якість, прозорість. Подібно до попередніх композитів спостерігали батохромний зсув піку люмінесценції, який вчені також пояснюють зміною діелектричної сталої [9], а також припускають, що це може бути наслідок реабсорбції високоенергетичних фотонів. Композитні кристали показали помірне зниження фотолюмінесценції в порівнянні з вихідними розчинами. Квантовий вихід люмінесценції червоного композиту зменшився з 55 % до 34 % після його подрібнення, що вчені пояснюють збільшенням площі контакту з водною парою та атмосферним киснем.

Подібне дослідження із використанням наночастинок кадмій телуриду різних ( в межах 2 – 4 нм) розмірів описане Рогачем та колегами [7]. Тут автори повідомляють про одержання серії флуоресцентних порошоків на основі нанокристалів у захисній матриці NaCl, які є твердотільними флуорофорами з кольорами емісії, що охоплюють всю область видимого спектру від зелених до

червоних хвиль. Вимірюваннями поглинання,



**Рис. 5.** Спектри поглинання та фотолюмінесценції вихідних колоїдних розчинів квантових точок CdTe (a). NaCl: CdTe (b) [7].



**Рис. 6.** Оптична густина (a) наночастинок CdS впроваджених в кристал KCl і (b) чиста матриця KCl [15].

дифузного відбивання, роздільно-часової та стаціонарної фотолюмінесценції було продемонстровано, що для таких флуорофорів спостерігаються вищий квантовий вихід люмінесценції ніж у розчинах nano-CdTe та висока «чистота» кольору (рис. 5).

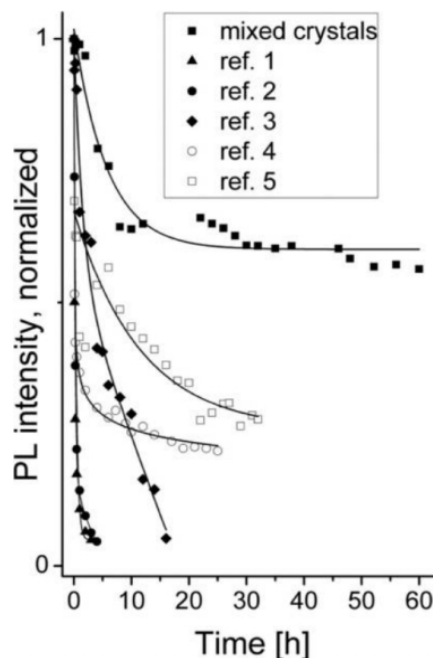
Групою вчених [11] досліджено впровадження нанокристалів CdSe/CdZnSeS/ZnS у середовищі тетрагідрофурану в кристали LiCl. Композити були отримані шляхом повільного додавання 1 мл перенасиченого розчину LiCl в тетрагідрофурані до 250 мкл розчину наночастинок в тетрагідрофурані, після чого суміш залишали в ексикаторі для випаровування розчинника. Порівнянням квантового виходу люмінесценції наночастинок, інкапсульованих в матрицю LiCl та у вихідному розчині показали, що більший квантовий вихід характерний для наночастинок в матриці LiCl і становить 75,1 %, а порівняння часу затухання люмінесценції – час життя 29,1 нс для наночастинок

у вихідному розчині і 19,4 нс у композиті LiCl: CdSe/CdZnSeS/ZnS, що пояснюється, можливо, зміною діелектричної сталої середовища при переході від розчину до кристалу.

Іншим способом одержання композитних кристалів сіль: CdTe та сіль: CdS є метод Чохральського [14, 15]. Встановлено, що у випадку застосування даного методу частинки CdTe частково розкладаються всередині кристалу KBr: CdTe [14]. У випадку композиту KCl: CdS наночастинок CdS впроваджуються по осі {100}, при цьому оптична густина утвореного композиту зростає (рис. 6) [15].

Завдяки щільному капсулюванню наночастинок неорганічною матрицею галогенідів лужних металів одержані композити сіль: квантові точки набувають фото- та хеMOSTабільності. Фотостабільність досліджували шляхом нанесення кольоропертурбуючого шару з кристалів сіль: CdTe на блакитний світлодіод, до якого подавався струм за кімнатних умов. Показано, що протягом 96 годин композити зберігають 95 % від вихідної інтенсивності випромінювання [9, 12], а для композиту LiCl: CdSe/CdZnSeS/ZnS квантовий вихід люмінесценції зменшився лише до 95,5 % від початкового, тоді як для вихідного розчину – до 34,7% [11].

В роботі [8] проведено порівняння фотостабільності одних і тих же наночастинок CdTe у різних матрицях: поліметилметакрилат (ПММА), полістирен, NaCl (рис. 7). Показано, що найкращою



**Рис. 7.** Зміна інтегральної інтенсивності ФЛ композитів NaCl: CdTe та інших зразків, що містять ті ж квантові точки в різних матрицях або сумішах: суміш порошку квантових точок CdTe з поліметилметакрилатом (ref. 1), з порошком NaCl (ref. 2), порошком скла (ref. 3), а також квантові точки CdTe, впроваджені в ПММА/Полістирен (ref. 4) та полістирен (ref. 5) [8].

матрицю, що забезпечує фотостабільність впроваджених квантових точок є неорганічна матриця з NaCl.

Зміна фотолюмінесценції при опроміненні в таких композитах суттєво відрізняється від зміни у полімерних плівках [1] Автори [8] пояснюють початкове 30 – 40 % падіння інтегральної інтенсивності ФЛ композитів NaCl:CdTe включеннями води та кисню під час вирощування кристалу, зокрема руйнуванням гідратної оболонки квантової точки, а також деградацією квантових точок, що знаходяться на поверхні кристалу. При цьому форма та розташування піку фотолюмінесценції не змінюється під час всього часу опромінення композиту протягом 60 год.

Хімічну стабільність композитів вивчали в окисному середовищі бензоїлпероксиду в толуені. Якщо інтенсивність випромінювання розчинів наночастинок згасає через 7 днів, то інтенсивність випромінювання композитів сіль:квантові точки за цей час практично не змінюється. Крім того, такі кристали проявляють високу стійкість при зберіганні за кімнатних умов: квантовий вихід зменшується лише на кілька відсотків протягом зберігання впродовж одного року [9]. Шляхом нагрівання композиту в 1-октадецені доведено його високу термічну стійкість: інтенсивність випромінювання композиту не змінюється до 125 °C і тільки при 175 °C починає згасати [12].

## II. Впровадження наночастинок в матрицю калій дигідрофосфату

Іншим типом неорганічної матриці для капсулювання наночастинок, є калій дигідрофосфат  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (КДФ) [16, 17]. Модифікація властивостей КДФ шляхом впровадження наночастинок є цікавим завданням оскільки кристали КДФ є сегнетоелектриками, проявляють нелінійні оптичні властивості і є генераторами другої та третьої гармоніки тому мають широке практичне застосування у нелінійній оптиці.

Кристали КДФ:CdS прозорі, безбарвні та стійкі

при кімнатних умовах. Методом порошкової дифракції встановлено, що параметри елементарної комірки в ґратці збільшуються із збільшенням концентрації наночастинок. Фур'є ІЧ-спектри для композитів КДФ:CdS не відрізняються від спектрів чистої матриці, що автори пояснюють малою концентрацією наночастинок у кристалі. Диференційно-термічним (ДТА) та термогравіметричним (ТГА) аналізами чистого КДФ та КДФ:CdS з найвищою концентрацією наночастинок встановлено, що вони розкладаються при 212 °C та 211 °C відповідно (рис. 8) [16].

Дослідженнями мікротвердості по Мейєру встановлено, що всі кристали є м'якими речовинами. З характеру температурної залежності електропровідності кристалів КДФ:CdS випливає, що електропровідність визначається L-дефектами (вакантними водневими зв'язками) та сторонніми домішками, які впроваджені в ґратку та генерують у ній L-дефекти. Отже, рН вихідного розчину є найважливішим чинником провідності кристалів, оскільки концентрація  $\text{HPO}_4^{2-}$  при певному рН в розчині на декілька порядків вище за концентрацію будь-якої іншої домішки. З вищесказаного можна стверджувати, що перенос протону залежить від утворення L-дефектів. Таким чином, підвищення провідності кристалів КДФ:CdS пов'язують із температурною залежністю переносу протона. Розраховані енергії активації вказують, що для кристалів КДФ:CdS вони є меншими ніж для чистого КДФ, що може бути пов'язано із тим, що кисневі вакансії можуть спричинювати провідність у температурних діапазонах, що вивчаються.

Вчені припускають, що у міжвузлях КДФ можуть бути присутні йони  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{S}^{2-}$ , що викликає об'ємні дефектні стани і спричинюють випадкові збурення в системі водневих зв'язків. Оскільки провідність в кристалі КДФ є протонною, то такі збурення можуть змусити електричні параметри змінюватися нелінійно з концентрацією домішки.

Порівняння робіт [16, 17] дало можливість встановити, що до однотипних змін властивостей композитного кристалу приводить зміна природи наночастинок, що впроваджується в кристал, зокрема

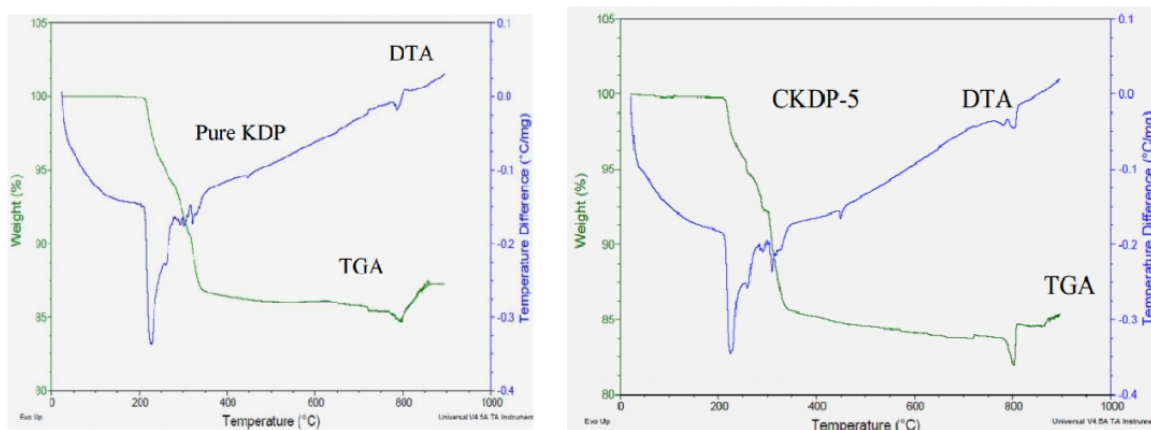


Рис. 8. ДТА та ТГА чистого КДФ та КДФ:CdS з найвищою концентрацією наночастинок CdS [16].

властивості кристалів КДФ:ZnS є подібними до КДФ:CdS.

Колективом І. Прутулі [18-27] досліджено впровадження наночастинок  $\text{TiO}_2$  в матрицю калій дигідрофосфату. Монокристали КДФ: $\text{TiO}_2$  вирощували методом зниження температури на точковій затравці розміром  $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$  в кристалізаторі об'ємом 5 л. Заздалегідь приготовану суспензію, що містить 40 г солі  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , 100 мл дистильованої води та наночастинки  $\text{TiO}_2$  розміром 5-25 нм (модифікація анатаз) диспергували при  $T = 65^\circ\text{C}$ . Отриману суспензію додавали в ростовий апарат після закінчення процесу регенерації затравки. Кислотність вихідних розчинів складала  $\text{pH} = 4,0 \pm 0,1$ . Для забезпечення динамічного режиму вирощування, розчин в кристалізаторі реверсивно перемішувався. Відносне пересичення складало 2-3% при температурі насичення розчину  $50^\circ\text{C}$ . Процес вирощування кристала КДФ: $\text{TiO}_2$  складає більше 20 днів.

Композитні монокристали КДФ: $\text{TiO}_2$  є нелінійно-оптичним матеріалом з високою прозорістю у видимому і інфрачервоному діапазонах спектру, що має ультрашвидкий нелінійно-оптичний відгук третього порядку.

Методом трикристальної рентгенівської дифрактометрії встановлено, що введення наночастинок анатазу  $\text{TiO}_2$  приводить до збільшення

параметрів кристалічної ґратки. Для вказаних розмірів нанокристалів  $\text{TiO}_2$  спостерігається найбільш ефективно співвідношення вкладів об'єму і розвинутої поверхні наночастинок, а так само придушення процесів рекомбінації фотоіндукованих зарядів. Введення у кристал КДФ наночастинок з розмірами більше за 25 нм або менше за 5 нм не призводить до збільшення нелінійно-оптичного відгуку [18].

Захоплення наночастинок  $\text{TiO}_2$  здійснюється у кристалі, що росте, напівкогерентними границями між пакетами шарів росту. Такий характер входження часток  $\text{TiO}_2$  забезпечує збереження структурної досконалості кристалічної матриці [19]. Наночастинки діоксиду титану селективно впроваджуються по напрямку  $\{101\}$  тобто, сорбуються позитивно зарядженою гранню. Запропоновано механізм впровадження наночастинок в макрокристал КДФ. Наночастинка в розчині адсорбує воду, внаслідок чого покривається шаром гідроксильних груп, які вступають в протолітичну реакцію з розчином. В залежності від  $\text{pH}$  наночастинка може набувати позитивного ( $\text{pH} < 6,25$ ) або негативного ( $\text{pH} > 6,25$ ) заряду. Оскільки в експерименті  $\text{pH}$  розчину (4,1) був менший за 6,25, поверхня наночастинок була заряджена позитивно, але наночастинки діоксиду титану сорбувалися позитивно зарядженою

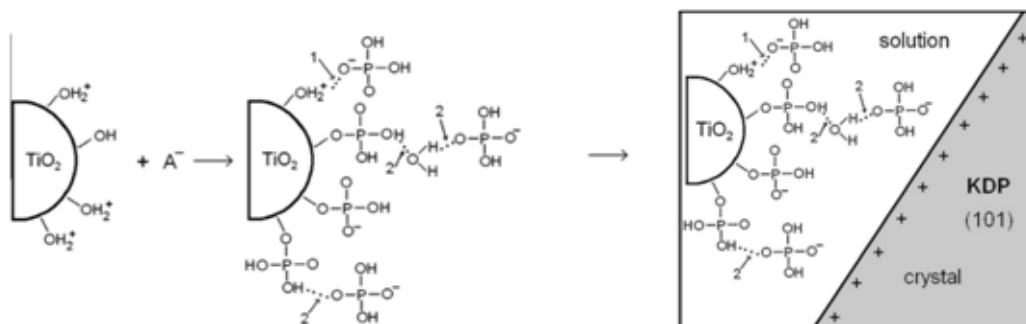


Рис. 9. Модель адсорбції фосфат-йонів поверхню наночастинок  $\text{TiO}_2$  в розчині  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$  при  $\text{pH} = 4,1$  і модель захвату наночастинок  $\text{TiO}_2$  з адсорбованими фосфат-іонами поверхню росту кристалу калій дигідрофосфату (1 – електростатична взаємодія; 2 – водневі зв'язки) [20, 21].

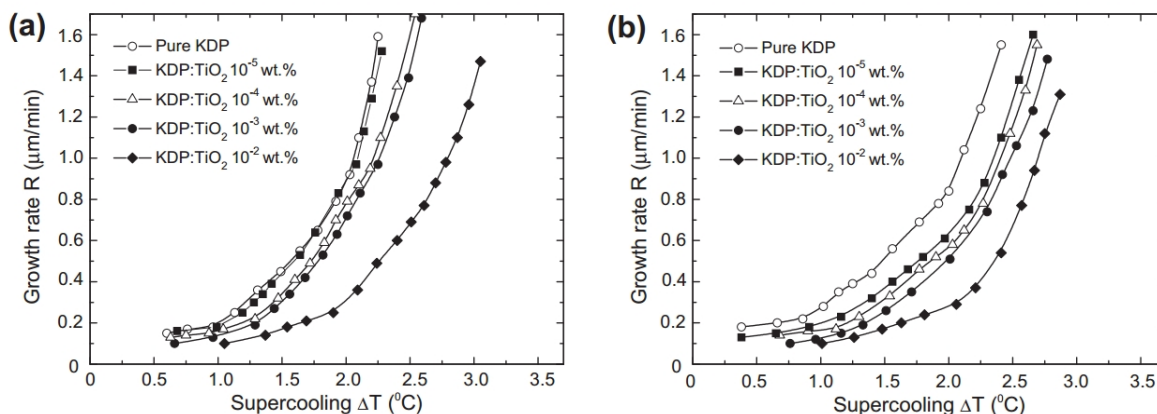
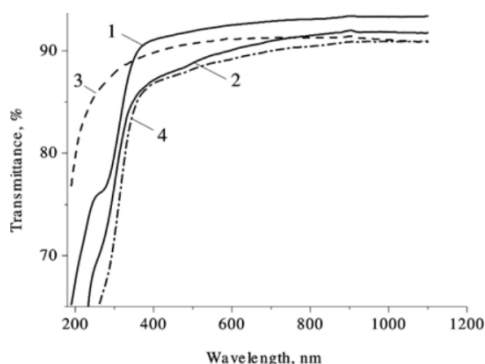


Рис. 10. Залежність швидкості росту  $R$  поверхонь кристалу  $\{100\}$  (a) і  $\{101\}$  (b) від величини відносного переохолодження [20].



**Рис. 11.** Спектральні коефіцієнти пропускання монокристалів КДФ з впровадженими наночастинками анатазу, вирізаних з призматичного сектора росту. 1 - чистий КДФ (Pr), 2 - КДФ:TiO<sub>2</sub> з 10<sup>-5</sup>% (Pr-5), 3 - КДФ:TiO<sub>2</sub> з 10<sup>-4</sup>% (Pr-4), 4 - КДФ:TiO<sub>2</sub> з 10<sup>-3</sup>% (Pr-3) [22].

сторону, що пояснюється адсорбцією наночастинками TiO<sub>2</sub> фосфат-аніонів, які надавали їм негативного заряду (рис. 9) [20, 21].

В [20] встановлено, що швидкість росту композитного кристалу КДФ:TiO<sub>2</sub> є меншою за швидкість росту чистого КДФ (рис. 10).

Оптимальний діапазон концентрацій наночастинок TiO<sub>2</sub> у композиті складає 10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup> мас. %. У кристалах КДФ, вирощених у вказаному діапазоні концентрацій TiO<sub>2</sub>, спостерігається збільшення нелінійно-оптичного відгуку при збереженні структурної досконалості кристала, його оптичних і міцнісних властивостей [22].

При введенні наночастинок TiO<sub>2</sub> в концентрації більше ніж 10<sup>-4</sup> мас. % вирощені кристали КДФ є непрозорими, оптично неоднорідними, характеризуються наявністю аномального двопронезаломлення і значним погіршенням стійкісних та міцнісних властивостей. Зменшення концентрації наночастинок TiO<sub>2</sub> менше 10<sup>-5</sup> мас. % недоцільно, зважаючи на відсутність їх впливу на оптичні властивості матриці.

Оптичні властивості композитів КДФ:TiO<sub>2</sub> з різною концентрацією впроваджених наночастинок наведено на рис. 11.

Зразок Pr-4 демонструє високу пропускну здатність в УФ-області. Вчені вважають, що це викликано поглинанням домішкових атомів полівалентних металів розвиненою поверхнею наночастинок під час росту кристала. Також виявлено, що через різні заряди поверхонь росту кристалу, поверхня {101} захоплює більше наночастинок, ніж {100} і середня кількість наночастинок у матриці вдвічі менша за їх кількість в розчині [22].

Методом коноскопії встановлено, що, на відміну від чистого КДФ, який є одноосним, композити демонструють аномальну двовісність, і цей ефект посилюється із збільшенням концентрації наночастинок. Показано, що досліджувані зразки мають високу оптичну якість: коефіцієнт

пропускання у видимому діапазоні ~ 90 %, розсіювальні втрати < 3 %, а аномальні значення двовісності –  $2V < 20$  [22].

Окрім цього, досліджено парамагнітні [23], макро- та мікродфекти [24] калій дигідрофосфату з впровадженими наночастинками TiO<sub>2</sub>. Виявлено, що композит КДФ:TiO<sub>2</sub> має знижений поріг лазерного пошкодження.

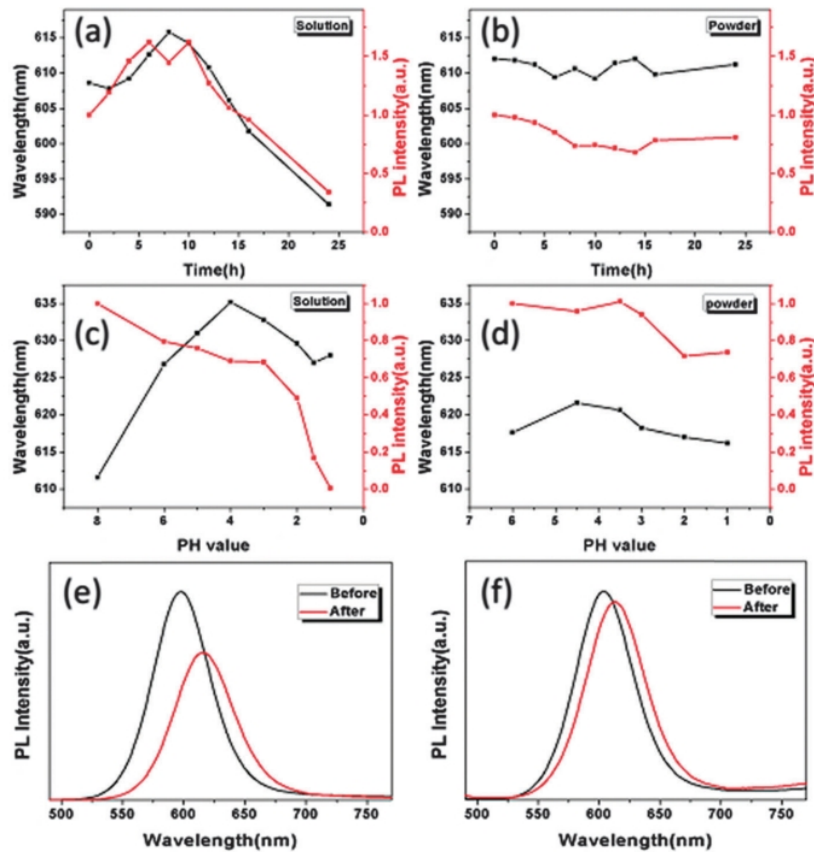
Взаємодія збуджених поверхневих станів, пов'язаних з вакансіями кисню на поверхні наночастинок TiO<sub>2</sub>, з протонною підсистемою матриці КДФ приводить до збільшення нелінійно-оптичного відгуку [18]. Інкоровані наночастинки анатазу змінюють знак рефрактивного відгуку при 532 нм: пірамідальний сектор росту чистого КДФ є самофокусуєчим, в композиті ж він має самодефокусуєчі властивості, натомість, в призматичному секторі росту самодефокусуєча властивість чистого КДФ змінюється на самофокусуєчу в КДФ:TiO<sub>2</sub>, що свідчить про взаємодію субсистеми наночастинок анатазу в системою внутрішніх дефектів матриці [25].

В лініях ЕПР не було виявлено випромінювальних дефектів, типу автолокалізованих дірок, діркових поляронів [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>0</sup>, або впроваджених атомів Гідрогену, але це не виключає можливості їх утворення під дією потужного лазерного випромінювання. Спостережувані лінії ЕПР в нелегованого КДФ і КДФ:TiO<sub>2</sub> є вузькими, ніж у LiNbO<sub>3</sub>, але ширшими, ніж в KTiOPO<sub>4</sub>. Це говорить про те, що концентрація власних дефектів, таких як вакансії калію і гідрогену порівняно невелика; оскільки такі дефекти викликають розширення лінії через випадковий розподіл неоднорідностей. Встановлено, що наночастинки TiO<sub>2</sub> не змінюють симетрію кристалу [24].

В [26] досліджено вплив самофокусування на генерацію другої гармоніки (ГДГ) в кристалах КДФ з інковорованими наночастинками. Були досліджені оптично «товсті» та «тонкі» зразки, вирізані з різних секторів росту КДФ. Для призматичного сектору росту з тонкого зразка було виявлено зменшення ефективності ГДГ, а також квадратичного нелінійно-оптичного коефіцієнту d<sub>36</sub> на 10 %, що вчені пов'язують із фотоіндукованим поглинанням анатазу при довжині хвилі другої гармоніки. В «товстому» зразку ефективність ГДГ зростає. Як пояснення цього, вчені припускають, що це викликано взаємодією між квадратичною НЛО відповіддю матриці та кубічною нелінійно-оптичною відповіддю анатазу.

В [27] досліджено взаємодію квадратичної і кубічної нелінійно-оптичної відповідей в кристалах КДФ з інковорованими наночастинками анатазу. Показано, що ефективність ГДГ в композитних кристалах до 70% вища за ефективність ГДГ в чистій матриці, що пояснюється гігантським НЛО відгуком наночастинок анатазу, впроваджених в матрицю, та їх впливом на протонну субсистему кристалу. Показано, що різні сектори росту композиту мають різні ефективності ГДГ та швидкості безвипромінювальних фотоіндукованих втрат.

Композитний нелінійно-оптичний матеріал



**Рис. 12.** Залежність довжини хвилі випромінювання (чорні лінії) і інтенсивності ФЛ (червоні лінії) від часу опромінювання для (а) розчину CdTe і (б) порошку CdTe:BaSO<sub>4</sub>. Динаміка довжини хвилі випромінювання (чорні лінії) і інтенсивність ФЛ (червоні лінії) в (с) розчині CdTe і (д) порошку CdTe:BaSO<sub>4</sub> при різних значеннях рН. Спектри ФЛ (е) розчину CdTe і (ф) порошку CdTe:BaSO<sub>4</sub> до і після термічної обробки [28].

КДФ:TiO<sub>2</sub> не поступається монокристалом КДФ за такими основними функціональними характеристиками, як оптична однорідність, прозорість (80 – 90 %) у видимому та ІЧ діапазонах спектру (від 0,3 мкм до 1,25 мкм); лазерна стійкість на довжині хвилі 1064нм ( $W_E \approx 30$  Дж/см<sup>2</sup>); механічні властивості (мікротвердість за Віккерсом  $H_v \approx 1,7$  ГПа, тріщиностійкість  $K_{IC} = 0,29$  МН/м<sup>3/2</sup>) [18].

Отже, основною перевагою нелінійно-оптичного матеріалу КДФ:TiO<sub>2</sub>, є прояв ефекту гігантського нелінійно-оптичного відгуку, у поєднанні з високою прозорістю у видимому та ІЧ діапазонах спектру, високою променевою стійкістю на довжині хвилі 1064нм і високими міцнісними властивостями (мікротвердість за Віккерсом, мікрокрихкість).

### III. Квантові точки в інших матрицях

Китайськими вченими досліджено впровадження квантових точок CdTe в матрицю BaSO<sub>4</sub> [28]. Композитний порошок отримували шляхом розчинення 0,426 г натрій сульфату у 30 мл розчину наночастинок з подальшим швидким додаванням 5 мл розчину з 0,728 г барій хлориду. Далі осад відфільтрували, промивали водою і висушували в

сушильній шафі.

Порівняння фотостабільності квантових точок в матриці BaSO<sub>4</sub> і у вихідному водному розчині проводили при опромінюванні УФ-світлом з довжиною хвилі 365 нм. Результати наведено на рис. 12.

Спадання інтенсивності ФЛ в розчині після 10 годин опромінювання пояснюється поступовою фотодеградацією меркаптопропіонової кислоти, що вкриває поверхню наночастинок, для композиту такого не спостерігається (рис. 12). Також композит демонструє стійкість до дії кислот та термостабільність при нагрівання до 150°C.

В роботі [10] автори синтезували композит Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>•10H<sub>2</sub>O:CdSe/ZnS шляхом змішування 2 мл колоїду CdSe/ZnS з 10 мл насиченого розчину Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> і витримування в термостаті при 30°C. Вказаний композит володіє високо люмінесцентними властивостями і є фотостійким.

Досліджено впровадження CdS в матрицю амоній дигідрофосфату [29]. Методом порошкової дифракції та атомно-абсорбційного аналізу показано, що із збільшення вмісту Cd параметри ґратки збільшуються. З диференційно-термічного та термогравіметричного аналізу зразку із найвищою концентрацією квантових точок та чистого NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> встановлено, що температура розкладу композиту

(200,2°C) є дещо нижчою, за температуру розкладу чистого  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (200,8°C). В композитах відбувається збільшення ефективності генерації другої гармоніки. З досліджень мікротвердості зроблено висновок, що всі кристали є м'якими речовинами. Електричні характеристики  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4:\text{CdS}$  подібні до характеристик  $\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{CdS}$ .

Порівняння робіт [10, 11 і 29] дало можливість встановити, що до зміна природи матриці не суттєво впливає на властивості композитного кристалу. Властивості кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4:\text{CdS}$  є подібними до  $\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{CdS}$ .

#### IV. Практичне застосування твердотільних композитів сіль:наночастинки

В роботах [5-12] запропоновано прототипи світловипромінюючих пристроїв у видимій частині спектру на основі блакитного  $\text{InGaN}$  діоду із кольороперетворюючим шаром з кристалів сіль:квантові точки.

У роботі [28] вчені сконструювали білий світлодіод, використовуючи жовтий люмінофор ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), епоксидну смолу та композит  $\text{BaSO}_4:\text{CdTe}$ . Світлодіод мав колірні координати по CIE (0.34, 0.33), колірну температуру 5112 K, високе значення  $R_a = 88$  та світлову віддачу 59 Лм•Вт<sup>-1</sup> при 20 mA.

Авторами [4] сконструйовано прототипи монохроматичних діодів, де композит  $\text{NaCl}:\text{CdTe}$  міститься в матриці поліметилметакрилату. Вимірювання показали, що квантовий вихід люмінесценції цього композиту становив близько 95 % від вихідного, а довжина хвилі, що випромінюється, не змінюється при зберіганні більше місяця за умов навколишнього середовища.

Вченими [13] сконструйовано білий світлодіод на основі композиту  $\text{NaCl}:\text{CdTe}$ , вирощеного за методикою кристалізації з додаванням органічного розчинника, з колірною температурою між 4748 до 5146 K та 6500K [8] при силі струму від 20 mA до 60 mA та високим індексом кольороперетворення.

Композити КДФ:TiO<sub>2</sub> є ефективними перетворювачами лазерного випромінювання, і можуть застосовуватись як матеріали з контрольованим нелінійно-оптичним відгуком. Через наявність можливості контролювати знак і величину фотоіндукованих змін показника заломлення при зміні інтенсивності лазерного випромінювання,

КДФ:TiO<sub>2</sub> може використовуватися для керування умовами фазового синхронізму при перетворенні частоти лазерного випромінювання в цьому матеріалі [18].

В роботі [10] автори виготовили модельно-експериментальний білий світлодіод із використанням композиту  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}:\text{CdSe}/\text{ZnS}$ . Вказано, що для цього необхідно такі відносні амплітуди інтегрованих інтенсивностей ФЛ відповідних кольорових компонентів: по 2/9 для синього та зеленого компоненту, 1/9 для жовтого та 4/9 для червоного. В результаті експерименту, із суміші компонентів, взятих у відповідних кількостях, і змішаних із силіконовою смолою, отримано білий світлодіод із корельовано колірною температурою 2720 K, індексом кольоропередачі 91.1 і світловою віддачею 341 Лм/Вт, який демонструє високу стабільність.

#### Висновки

Проведено систематизацію та узагальнення літературних відомостей про впровадження наночастинок у макрокристали неорганічних солей, зокрема, галогеніди лужних металів, калій дигідрофосфату та ін. Наведено опис методик отримання композитних кристалів сіль:наночастинки, їх властивості та практичне застосування. Показано, що процес впровадження наночастинок в матрицю залежить від багатьох факторів, тому системне дослідження впливу різних параметрів на його хід та ефективність залишається актуальною проблемою.

*Робота виконана згідно з тематикою та планами наукових досліджень кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів Інституту біології хімії та біотехнології Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, зокрема за держбюджетною темою: «Оптично-активні матеріали на основі металічних та напівпровідникових нанокристалів, впроваджених у кристалічні та аморфні матриці» (2016-2018 рр., № держреєстрації 0116U001447).*

**Воронцов Д.** – студент;

**Окренка Г.М.** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

**Халавка Ю.** – кандидат хімічних наук, докторант.

- [1] N. Doskaliuk, Y. Khalavka, P. Fochuk, *Nanoscale Research Letters* 11(1), 1 (2016).
- [2] R. Gui, X. An, *RSC Adv.* 3(43), 20959 (2013).
- [3] W. Wang, L. M. Huang, M. J. Lin, K. Y. Yang, *Materials Science Forum*, 663-665, 235 (2011).
- [4] L. A. Padilha, A. A. R. Neves, C. L. Cesar, L. C. Barbosa, C. H. Brito Cruz, *Applied Physics Letters* 85(15), 3256 (2004).
- [5] S. Marcus Müller, Martin Kaiser, Gordon M Stachowski, Ute Resch-Genger, Nikolai Gaponik, Alexander Eychmüller, *Chem. Mater.*, 26(10), 3231 (2014).
- [6] M. Adam, R. Tietze, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Z. Phys. Chem.* 229(1-2), 109 (2015).
- [7] S. Kalytchuk, O. Zhovtiuk, A. Rogach, *Appl. Phys. Lett.* 103(10), 103105 (2013).



- [8] T. Otto, M. Müller, P. Mundra, V. Lesnyak, H. V. Demir, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Nano Lett.* 12(10), 5348 (2012).
- [9] M. Adam, Z. Wang, A. Dubavik, G. Stachowski, C. Meerbach, Z. Soran-Erdem, C. Rengers, H. Volkan Demir, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.* 25(18), 2638 (2015).
- [10] M. Adam, T. Erdem, G. M. Stachowski, Z. Soran-Erdem, J. F. L. Lox, C. Bauer, J. Poppe, H. Volkan Demir, N. Gaponik, A. Eychmüller, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7(41), 23364 (2015).
- [11] Talha Erdem, Z. Soran-Erdem, V. K. Sharma, Yusuf Kelestemur, M. Adam, N. Gaponik, H. Volkan Demir, *Nanoscale* 7(42), 17611 (2015).
- [12] A. Benad, C. Guhrenz, C. Bauer, F. Eichler, M. Adam, C. Ziegler, N. Gaponik, A. Eychmüller, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Article ASAP DOI: 10.1021/acscami.6b06452.
- [13] Y. Chang, X. Yao, L. Mi, G. Li, S. Wang, H. Wang, Z. Zhang, Y. Jiang, *Green Chem.* 17(8), 4439 (2015).
- [14] A. Bensouici, J. L. Plaza, E. Diéguez, O. Halimi, B. Boudine, S. Addala, L. Guerbous, M. Sebais, *Journal of Luminescence* 129(9), 948 (2009).
- [15] B. Boudine, M. Sebais, O. Halimi, R. Mouras, A. Boudrioua, P. Bourson, *Optical Materials* 25(4), 373 (2004).
- [16] O.V. Mary Sheeja, C.K. Mahadevan, *International Journal of Research in Engineering and Technology* 02(12), 738 (2013).
- [17] O.V. Mary Sheeja, C. K. Mahadevan, *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, 4(1) (Version 2), 55 (2014).
- [18] Патент України 49798, МПК С30В 7/00 G02F 1/35. Нелінійно-оптичний матеріал на основі монокристалічного KDP/ І. М. Пritула, А. В. Косінова, В. М. Пузіков, В. Я. Гайворонський, М. А. Копиловський М. А.; заявл. 26.11.2009, опубл. 11.05.2010, Бюл. № 9, 2010 р.
- [19] I. Pritula, V. Gayvoronsky, M. Kopylovsky, M. Kolybayeva, V. Puzikov, A. Kosinova, V. Tkachenko, V. Tsurikov, T. Konstantinova, V. Pogibko, *Funct Mater* 15(3), 420 (2008).
- [20] I. Pritula, V. Gayvoronsky, M. Kolybaeva, V. Puzikov, M. Brodyn, V. Tkachenko, A. Kosinova, M. Kopylovsky, V. Tsurikov, O. Bezkravnaya, *Opt Mater* 33(4), 623 (2011).
- [21] I. Pritula, O. Bezkravnaya, M. Kolybayeva, A. Kosinova, D. Sofronov, V. Tkachenko, V. Tsurikov, *Materials Chemistry and Physics* 129(3), 777 (2011).
- [22] V. Gayvoronsky, V. Starkov, M. Kopylovsky, M. Brodyn, E. Vishnyakov, A. Boyarchuk, I. Pritula, *Ukrainian Journal of Physics* 55(8), 875 (2010).
- [23] V. Grachev, R. Tse, G. Malovichko, I. Pritula, O. Bezkravnaya, A. Kosinova, *J. Appl. Phys.* 119(3), 034301 (2016).
- [24] V. Grachev, I. Vrable, G. Malovichko, I. Pritula, O. Bezkravnaya, A. Kosinova, V. Yatsyna, V. Gayvoronsky, *J. Appl. Phys.* 112(1), 014315 (2012).
- [25] V. Gayvoronsky, M. Kopylovsky, V. Yatsyna, A. Rostotsky, M. Brodyn, I. Pritula, *Ukrainian Journal of Physics* 57(2), 159 (2012).
- [26] V. Gayvoronsky, M. Kopylovsky, V. Yatsyna, A. Popov, A. Kosinova, I. Pritula, *Functional Materials* 19(1), 54 (2012).
- [27] O. Fesenko, L. Yatsenko, M. Brodin, *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications* (Springer New York, New York, 2013).
- [28] Y. Chang, X. Yao, Z. Zhang, D. Jiang, Y. Yu, L. Mi, H. Wang, G. Li, D. Yu, Y. Jiang, *J. Mater. Chem. C* 3(12), 2831 (2015).
- [29] J. Anitha Hudson, C.K. Mahadevan, C.M. Padma, *Int. Journal of Engineering Research and Applications* 4(1)(Version 2), 257 (2014).

*D. Vorontsov, G. Okrepka, Yu. Khalavka*

## **Incorporation of Nanoparticles into Inorganic Salt Crystals (review)**

*Institute of Biology, Chemistry and Bioresources Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University  
2 Kotsjubynskiyi Str., c. Chernivtsi, 58012, Ukraine, [y.khalavka@chnu.edu.ua](mailto:y.khalavka@chnu.edu.ua)*

This article provides an overview of the literature data on the incorporation of nanoparticles into crystals of inorganic salts, particularly alkali metal halides, potassium dihydrogen phosphate and others. The description of methods of obtaining composite crystals salt:nanoparticles, their properties and practical application are overviewed. It is shown that the process of incorporation of nanoparticles into the matrix depends on many factors, so systematic study of the effect of various parameters on its course and efficiency remains actual problem.

**Keywords:** nanoparticles, quantum dots, inorganic matrixes.

УДК 546.81/661 ISSN 1729-4428

V. Zinchenko, G. Nechyporenko, L. Koshkina

## Interaction Between PbF<sub>2</sub> and EuS in Saline Melt NaCl-KCl

*O.V. Bogatsky Physico&Chemical Institute of the National Academy of Science of Ukraine,  
86 Lustdorfska doroga str., Odessa, 65080, Ukraine, e-mail: [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net)*

Ability to interaction between PbF<sub>2</sub> and EuS in NaCl-KCl saline melt is established by methods of luminescent spectroscopy and the X-ray diffraction analysis. Mutual quenching of intensive blue luminescence of Eu<sup>2+</sup> and, partially, of yellow luminescence of PbF<sub>2</sub> in the solidified solutions-melts on the basis of NaCl-KCl is observed, that confirms exchange reaction with formation of PbS particles. Formation of abnormal phases "NaCl" and "KCl" with the changed parameters of lattices, and also of PbFCl phase is revealed, and also possibility of occurring phases of PbS, β - PbF<sub>2</sub> and NaF in separate specimens is not excluded.

**Keywords:** Saline melt, Dissolution, Lead sulfide, Fluorides, Interaction.

*Стаття постуила до редакції 27.06.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### I. Theoretical part

Zero-dimensional nanoparcticles ("quantum dots") of metal chalcogenides (CdS, PbS, etc.) find wide application as materials for light-emitting diodes, solar batteries, bio-labels and in other areas, techniques etc. [1, 2]. Basically, they are obtained in aqueous solutions and non-aqueous water systems with participation of stabilizers of the various nature. Studying of possibility of synthesis of quantum dots of metals chalcogenides, in particular PbS, in saline melts with their subsequent stabilisation at crystallisation it is our interest.

The mechanism of PbS quantum dots (QDs) formation in saline melts by dissolution of individual compound, probably, we realise with great difficulty. By the preliminary thermodynamic estimates spent according to the concept [3-6] developed by us, its solubility in molten NaCl-KCl at 700°C (973 K) is rather low - an order of 10<sup>-3</sup> % mol. That doesn't allow to reach necessary values of supersaturation for massive nucleation only due to a temperature gradient (so, solubilities) at crystallisation of melt. This problem can be solved by realisation of chemical interaction (for example, exchange reaction) between compounds with much higher values of solubility or almost entirely dissolved in saline melts. In particular, those PbF<sub>2</sub> and EuS which solubility in NaCl-KCl melt at 700°C, according to calculations, comprises 12.1 and 0.45 mol.%, accordingly [4, 5].

According to the offered concept, the dissolution mechanism consists in course of exchange reactions between dissolved substance and most acidic component

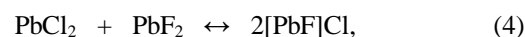
of saline melt, in this case, NaCl:



whereby are formed compounds having ions common with the melt. Secondary processes of complexion, for example, are possible as well:



and



Last of compound remains in an invariable kind in the course of crystallisation of the melt [4, 7].

A preliminary thermodynamic estimation of possibility of course of exchange reaction under the scheme:



by means of the approximate equation

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0, \quad (6)$$

under condition of T = 973 K results in value Δ = -170 kJ/mol, i.e. reaction is quite possible. Thus, it is possible to hope for its successful course not only in a solid-state, but also in saline melt.

## II. Experimental part

For reception of saturated solution-melt of EuS it is carried out by annealing (~2 hours) in the vertical furnace of surplus of dissolved substance with molten salt at 700°C in ceramic (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) crucible in the inert gas (helium) for prevention of oxidation and hydrolysis of the sample. In case of PbF<sub>2</sub> the quantity of dissolved substance is taken by such that it completely, without the rest has passed in solution (in this case its content comprised 7.6 wt. %, or 3.0 mol. %). Thus, one of reagents, PbF<sub>2</sub> is taken with considerable extent (~ in 6.67 times) in comparison with another one, i.e. EuS.

Initial reagents are received in a various ways. Europium(II) sulphide is synthesised from elemental europium and sulphur of high cleanliness in the two-zone evacuated reactor made of quartz glass in specially picked up mode of heating [5]. Lead fluoride has been received in JV "New materials and technologies" (Odessa) by fluorination of PbCO<sub>3</sub> with NH<sub>4</sub>F and the subsequent meltdown in the graphite reactor placed in the induction furnace of heating. Salts (NaCl, KCl) of high cleanliness before use were melted in the inert medium at 700°C, and then alloyed in the reactor from quartz glass in a stoichiometric parity (1:1). In solidified saline melt in case of solution of EuS in NaCl-KCl the ground part (non - dissolved part EuS of black colour), and the top part of a purely white, with a bluish shade solution-melt are accurately divided. In case of solidified solution-melt of PbF<sub>2</sub> in NaCl-KCl the ground part is not identified, all samples have white colouring (without a blue shade). For interaction studying between solutions

PbF<sub>2</sub> and EuS in NaCl-KCl saline melt samples of individual solutions of substances were mixed in equal proportions on weight and melted together in the inert medium at the same temperature.

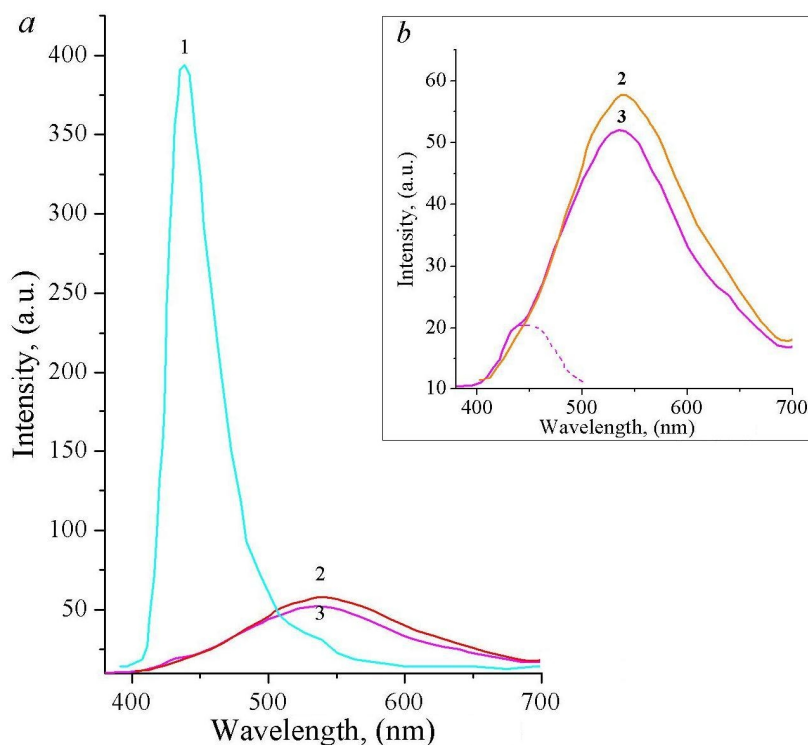
The received systems are analyzed by methods of the X-ray diffraction analysis (XRD) and of luminescent spectroscopy.

The X-ray diffraction measurements were carried out at a laboratory Bragg-Brentano diffractometer (X'Pert Pro Alpha1 MPD, Panalytical) equipped with Cu X-ray tube, a monochromator and position-sensitive linear detector. The measurements were done at the temperature of 24(2)°C. For determination of lattice parameters of the component phases, the Le Bail method was chosen [8].

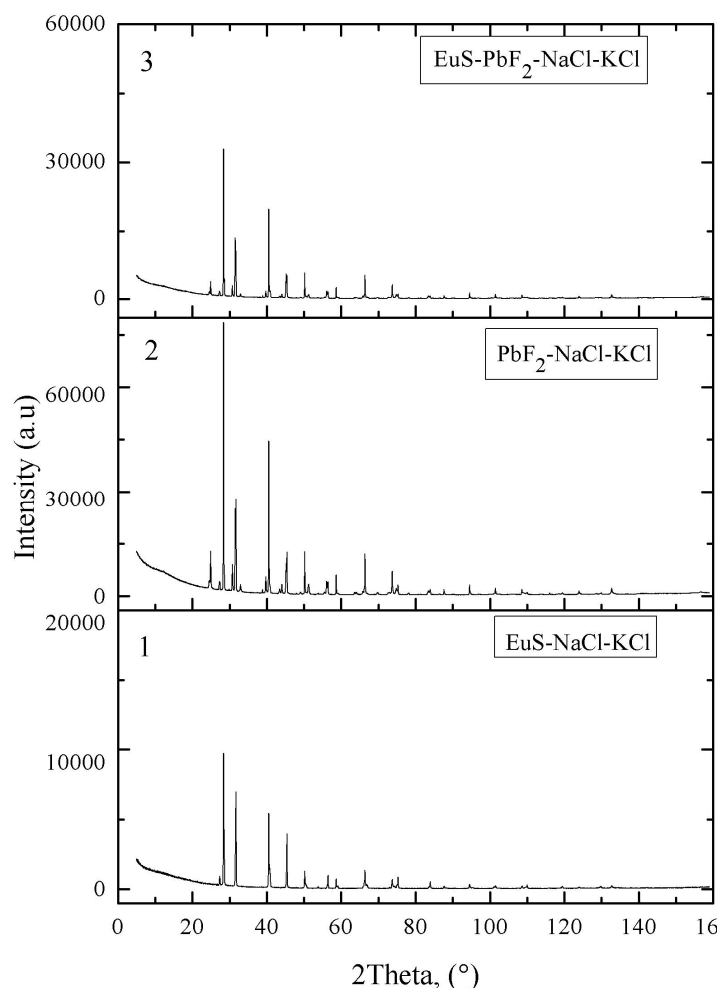
Luminescence spectra were recorded on automated diffraction spectrometer SDL-1 with photo - multiplier FEU-79 in the interval of 400-700 nm. A luminescence was excited by mercury lamp DRS-250, with extraction of UV - radiation by optical filter UFS-2.

At grinding of solidified solution-melt of EuS rather appreciable smell of hydrogen sulphide that is indirect acknowledgement of presence of Na<sub>2</sub>S was felt, so, confirming course of reaction (2) at dissolution of europium sulphide in saline melt. It was not observed at all in a case of sample of PbF<sub>2</sub> in system NaCl-KCl. It is necessary to notice that rather weak (hardly notable) smell was felt at grinding of mixes of PbF<sub>2</sub> and EuS in saline system. The last testifies to sharp reduction of Na<sub>2</sub>S content after their interaction.

The sample of solidified solution-melt of PbF<sub>2</sub> in system NaCl-KCl exhibits an appreciable luminescence (yellow colour), and the spectrum of a luminescence



**Fig. 1.** The luminescence spectra of systems: 1 – EuS - NaCl - KCl; 2 – PbF<sub>2</sub> - NaCl - KCl; 3 – EuS - PbF<sub>2</sub> - NaCl - KCl. *a* – real relation between intensities, *b* (insert) – magnified intensities for the curves 2, 3.



**Fig. 2.** X-ray diffraction spectra of systems: 1 – EuS - NaCl - KCl; 2 – PbF<sub>2</sub> - NaCl - KCl; 3 – EuS - PbF<sub>2</sub> - NaCl - KCl.

looks like rather wide unstructured band with a maximum at 540 nm.

The essence of electronic transitions in PbFCl (the basic product of interaction), responsible for a luminescence, up to the end is not found out.

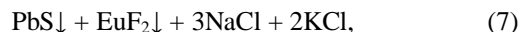
Solidified saline solution of EuS in system NaCl-KCl exhibits a high-intensity luminescence of blue colour with a maximum at 435-440 nm (fig.1b), at that time initial EuS at all does not reveal luminescent properties (as, however PbF<sub>2</sub>). It is shown that it is caused by *5d* - *4f* electronic transitions in Eu<sup>2+</sup> ions [9].

Character of a luminescence and spectrum of a luminescence of saline melt, containing products of interaction PbF<sub>2</sub> and EuS, changes itself in comparison with those for a solution of pure PbF<sub>2</sub> a little, namely: intensity of a yellow luminescence considerably decreases, and in a luminescence an additional lilac tone reveals.

At the same time almost completely disappears an intensive blue luminescence, peculiar for solidified melt of EuS in NaCl-KCl. Character of the luminescence spectrum, is similar to that for solidified melt of PbF<sub>2</sub> in NaCl-KCl. However, intensity of bands slightly becomes lower (fig.1,a, a curve 2); feature of a spectrum is the shoulder in the field of 440 nm, probably, due to presence of the rests of Eu(II) compounds exhibiting a luminescence described above.

All specified features, probably, reflect interaction

between components of both saline melts which can be presented by the scheme:



As a result of reaction content of PbFCl should decrease, and as a sequence, intensity of its luminescence should fall. Thus practically final fracture of complex Eu(II) chloride with transformation in EuF<sub>2</sub> should result quenching of an intensive blue luminescence of Eu<sup>2+</sup> ions (EuF<sub>2</sub> as well as EuS does not exhibit luminescence [8]).

Interaction course in saline solutions-melts proves to be true due to XRD analysis data. At consideration of diffractogram (fig. 2) of the solidified melts attracts attention presence of Europium sulphide and lead fluoride in the melts were not found. In enough presence of phases of NaCl and KCl with much altered, in comparison with the standard, parameters of a crystal lattices (tab.1). Really, "abnormal" phases of NaCl and KCl (are designated as "NaCl" and "KCl", accordingly), essentially different in parameters of lattices from standard values, are, as a matter of fact, the rests of the solid solutions which chemical composition can be written down in the form of Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Cl and K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Cl.

For the clear reasons parameters of the first of them are higher, and the second - lower in comparison with standard values (tab.1).

Table 1

Crystallographic parameters of the initial materials and products of their interaction (XRD analysis data)

System	Phase composition	Syngony, space group	Parameters of the cell, Å		Chemical formula	Value of $x$
			Experimental	Standard (PDF No)		
PbF <sub>2</sub> -NaCl-KCl	NaCl	<i>cub.</i> Fm3m	a=5.6431	(05-0628) a=5.6402	Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> Cl	0.005
	"NaCl"	<i>cub.</i> Fm3m	a=5.6694	(05-0628) a=5.6402	Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> Cl	0.045
	KCl	<i>cub.</i> Fm3m	a=6.2912	(41-1476) a=6.2917	~KCl	—
	"KCl"	<i>cub.</i> Fm3m	a=6.2720	(41-1476) a=6.2917	K <sub>1-x</sub> Na <sub>x</sub> Cl	0.030
	PbFCl	<i>tetragon.</i> P4/nmm	a=b=4.1092, c=7.2435	(26-0311) a=b=4.1104 c=7.2325	PbFCl	—
EuS-NaCl-KCl	NaCl	<i>cub.</i> Fm3m	a=5.6422	(05-0628) a=5.6402	Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> Cl	0.003
	"NaCl"	<i>cub.</i> Fm3m	a=5.6587	(05-0628) a=5.6402	Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> Cl	0.028
	KCl	<i>cub.</i> Fm3m	a=6.2909	(41-1476) a=6.2917	K <sub>1-x</sub> Na <sub>x</sub> Cl	0.001
	"KCl"	<i>cub.</i> Fm3m	a=6.2523	(41-1476) a=6.2917	K <sub>1-x</sub> Na <sub>x</sub> Cl	0.060
PbF <sub>2</sub> -EuS-NaCl-KCl	NaCl	<i>cub.</i> Fm3m	a=5.6432	(05-0628) a=5.6402	Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> Cl	0.005
	"NaCl"	<i>cub.</i> Fm3m	a=5.6695	(05-0628) a=5.6402	Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> Cl	0.045
	KCl	<i>cub.</i> Fm3m	a=6.2917	(41-1476) a=6.2917	~KCl	—
	"KCl"	<i>cub.</i> Fm3m	a=6.2474	(41-1476) a=6.2917	K <sub>1-x</sub> Na <sub>x</sub> Cl	0.068
	PbFCl	<i>tetragon.</i> P4/nmm	a=b = 4.1102, c = 7.2404	(26-0311) a=b=4.1104 c=7.2325	PbFCl	—
	PbS	<i>cub.</i> Fm3m	a=5,936 (?)	(05-0592) a=5.9362		

Using the well-known Vegard law:

$$a_i = a_1(1-x) + a_2x, \quad (8)$$

where  $x$  – molar part of an impurity,  $a_i$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  – parameters of a cubic structure of, accordingly, a solid solution and its components, it is possible to calculate a chemical composition of phases easily.

As appears from the data resulted in tab.1, values of  $x$  comprise of an order of 0.03-0.07, or 3-7 mol. %. Thus, in case of system EuS-NaCl-KCl value of  $x$  for "KCl" considerably (more than in 2 times) exceed those for "NaCl" that corresponds to a parity of extents of the limited solid solutions in the field of the disintegration beginning below low 500°C. It, probably, is connected with rather low solubility of EuS in molten system NaCl - KCl and, hence, weak influence of the dissolved substance on character of phase equilibriums in system. In system PbF<sub>2</sub>-NaCl-KCl the return parity, i.e. value of  $x$  for a phase "NaCl" is higher, than for "KCl", is observed.

Obviously, well soluble in molten NaCl - KCl compound PbF<sub>2</sub>, makes essential impact on equilibrium in salt system, in particular, on parity NaCl : KCl, considerably reducing content of NaCl due to reaction (1). It, undoubtedly, affects solubility of components in

solid state as well. System PbF<sub>2</sub>-EuS-NaCl-KCl in this plan is intermediate, namely: a parity of  $x$  is about the same as in case of system EuS-NaCl-KCl, but nevertheless is slightly lower. This fact is caused by some reduction of influence of PbF<sub>2</sub> on the composition of saline melt because of its dilution and interaction of components.

As to products of exchange reactions between dissolved substances with saline melt, predictably, on diffractogram of systems with participation of PbF<sub>2</sub> (fig. 2) reflexes of PbFCl are most accurately expressed as well. It is necessary to notice that parameters of a lattice of this phase considerably are a little higher in comparison with the standard values (tab. 1) that probably, is caused by some deviation of its composition from stoichiometry aside PbCl<sub>2</sub>.

Unfortunately, in case of system EuS-NaCl-KCl it was not possible by means of XRD analysis to find out and moreover, to identify products of interaction of EuS with saline melt, probably, owing to their very insignificant contents.

The question of identification of phase of PbS in products of interaction of saline solutions-melts of PbF<sub>2</sub>

and EuS is principal. On its presence specifies (truly, not so convincing) the weak peak on diffractogram of solidified melt of system at  $2\theta = 26.04^\circ$  that practically coincides with the standard value. However, absence or insufficient intensity of other peaks on diffractogram, corresponding to the given phase, does not allow to treat unequivocally given result and the more so to calculate exact value of parameter of its lattice. As to other products, some of undisclosed diffraction peaks for systems comprised of  $\text{PbF}_2$  and  $\text{NaCl-KCl}$ , should be presumably attributed to  $\text{NaF}$  and  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  both of cubic syngony as well.

## Conclusions

1. Interaction at dissolution of  $\text{PbF}_2$ , EuS with system  $\text{NaCl-KCl}$ , and also exchange reactions between the dissolved substances are investigated.

2. Solidified melt of solution of EuS in  $\text{NaCl-KCl}$  exhibits the intensive blue luminescence caused by  $5s \rightarrow 4f$  electronic transitions in  $\text{Eu}^{2+}$  ions. The nature of a yellow luminescence in solidifies melt of  $\text{PbF}_2$  in  $\text{NaCl-KCl}$  is not established. Interaction between two systems results in quenching of a blue luminescence practically to

zero.

3. In saline systems phases of  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ , and also solid solutions on their basis which structure depends on the nature of dissolved substances, and also phase  $\text{PbFCl}$  are identified. Presence of separate reflexes on diffractograms of solidified melts specify in possibility of formation  $\text{NaF}$ ,  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  (in case of systems with  $\text{PbF}_2$ ), and also  $\text{PbS}$  (as product of interaction between systems).

**Acknowledgements.** *The authors thank Prof. Svitlana Meshkova and PhD student Pavel Doga for luminescent measurements, as well as PhD Roman Minikayev (Institute of Physics of the Polish Academy of Science, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Poland) for X-Ray diffraction measurements of the specimens.*

**Зінченко В.Ф.** - доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;

**Нечипоренко Г.В.** - кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;

**Кошкіна Л.Ф.** - аспірант.

- [1] В. Грибачев, Компоненты и технологии 9, 127 (2009).
- [2] Ч. Пул-мл, Ф. Оуэнс, Нанотехнологии (Техносфера, Москва, 2009).
- [3] С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, А.О. Омельчук, С.В. Дев'яткін, Спец. Випуск Наукового вісника Чернівецького університету (хімічні науки) 134 (2008).
- [4] С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, Є.В. Тімухін, Є.О. Жихарева, І.П. Ковалевська, Український хімічний журнал 74(2), 71 (2008).
- [5] В.Ф. Зінченко, С.А. Павлінчук, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова. Расплавы 6, 35 (2013).
- [6] В.Ф. Зінченко, Е.В. Тімухін, С.А. Павлінчук, А.В. Нечипоренко, Л.В. Садковская Электрохимия. 48(10), 1100 (2012).
- [7] В.Ф. Зінченко, Е.В. Тімухін, С.А. Тарасенко, И.П. Ковалевская. Расплавы 6, 86 (2007).
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, Newslett. IUCr Commission Powd. Diffr. 26, 12 (2001).
- [9] P. Dorenbos. J. Luminescence 104, 239 (2003).

В.Ф. Зінченко, Г.В. Нечипоренко, Л.Ф. Кошкіна

## Взаємодія між $\text{PbF}_2$ і $\text{EuS}$ у сольовому розтопі $\text{NaCl-KCl}$

Здатність до взаємодії між  $\text{PbF}_2$  і  $\text{EuS}$  у сольовому розтопі  $\text{NaCl-KCl}$  була встановлена методами люмінесцентної спектроскопії та рентгенівського фазового аналізу. Спостерігається взаємне гасіння синьої люмінесценції  $\text{Eu}^{2+}$  і, частково, жовтої люмінесценції  $\text{PbF}_2$  у застиглих розчинах-розтопах на основі  $\text{NaCl-KCl}$ , що є відображенням обмінної реакції з утворенням часток  $\text{PbS}$ . Виявлено утворення аномальних фаз " $\text{NaCl}$ " і " $\text{KCl}$ " зі зміненими параметрами ґраток, а також можливість присутності фаз  $\text{PbS}$ ,  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  і  $\text{NaF}$  в окремих плавах.

**Ключові слова:** сольовий розтоп, розчинення, сульфід, фториди, взаємодія.

О.В. Філоненко

## Раманівська спектроскопія фулереноподібних молекул діоксиду силіцію $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, [filonenko\\_ov@ukr.net](mailto:filonenko_ov@ukr.net)*

Методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP і базисним набором 6-31G(d, p) розраховано раманівські спектри молекул ортосилікатної, дисилікатної, циклічних тетра- та пентасилікатних, коміркоподібних окта- і декасилікатних кислот, а також фулереноподібної молекули  $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$ , виконано віднесення частот у відповідності з формою та типом коливань.

**Ключові слова:** метод функціоналу густини, КР-спектроскопія, фулереноподібні молекули діоксиду силіцію.

*Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Один із перспективних напрямків сучасної нанохімії полягає в розробці нових методів синтезу наносистем та дослідженні їх властивостей, що обумовлено істотною зміною фізико-хімічних характеристик речовини при переході від макро- до наносистем. На сьогодні синтезовано велику кількість нанооб'єктів різноманітної морфології та хімічного складу, серед яких особливий інтерес викликають такі наноструктурні форми речовини, як вуглецеві нанотрубки та фулерени [1-3]. Проводять інтенсивні пошуки можливих їх аналогів для інших речовин, зокрема неорганічних, таких як  $\text{SiO}_2$ . Більшість форм діоксиду силіцію мають структуру нескінченної тривимірної сітки зв'язків Si-O, утворену силіцій-кисневими тетраедрами, сполученими вершинами або ребрами, за винятком молекулярних форм  $\text{SiO}_2$ , які існують у його колоїдних та силікатних розчинах у вигляді молекул силікатних кислот (від мономера до вищих олігомерів) та відповідних їм аніонів [4, 5]. Експериментально встановлено [6], що протягом перших годин золь-гель синтезу матеріалів на основі діоксиду силіцію у розчині утворюються різні олігомерні види, а саме димери, тримери, тетрамери, три- та чотиричленні кільця, октамерні комірки та інші олігомери більш складної структури. Структура олігомерів силікатних кислот (частинки розміром 1–2 нм) невідома. Правомірним є питання про можливість існування фулереноподібних ізольованих молекул  $\text{SiO}_2$ .

Існування силікоксанових сполук типу  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ,

(R = H,  $\text{CH}_3$ ; n = 8, 10, 12, ... ) [7] так званих олігомерних силікоксанів не виключає можливості утворення сферичних пустотілих молекул полісилоксанів при поліконденсації силікатних кислот. Експериментальні дані [8] щодо аніонного складу водних розчинів силікатів лужних металів, отримані методом спектроскопії ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$ , який дозволяє визначити не тільки середню ступінь полімеризації, але й структуру окремих типів олігомерів, показали, що серед продуктів конденсації силікатної кислоти із ступінню полімеризації n = 8–10 існують атоми силіцію, до яких примикають три силікоксанові зв'язки. Останнє свідчить про появу тримірних каркасних структур кубічної та призматичної форм, що також наводить на думку про можливість утворення в розчині каркасних сферичних молекул полісилоксанів більших розмірів. Однак однозначні докази їх існування відсутні і тому не досліджена їх можлива структура.

Незважаючи на значний прогрес в синтезі окремих нанорозмірних кремнеземних структур (нанокластерів, нанодротів, нанотрубок, наносфер, нанорозмірних плівок і мезопористих кремнеземів), деякі фізико-хімічні аспекти їхнього формування остаточно не з'ясовані. Не доведено існування молекулярних форм діоксиду силіцію, відмінних від олігомерів силікатних кислот, які можуть бути зародками росту наведених вище наноструктур діоксиду силіцію. Тому актуальним є сучасними методами квантової хімії з'ясувати будову та властивості можливих молекулярних форм  $\text{SiO}_2$ .

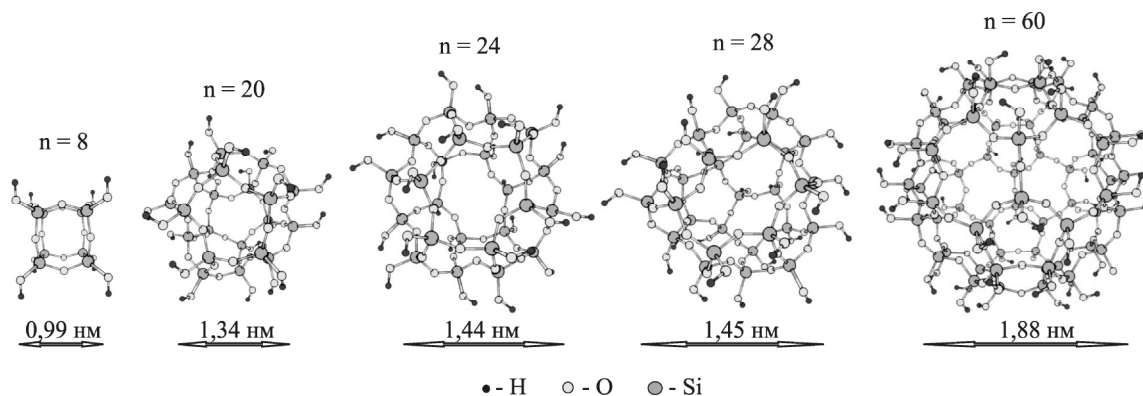


Рис. 1. Рівноважна просторова структура полісилікатних кислот ( $n$  – ступінь полімеризації).

Таблиця 1

Структурні параметри рівноважних конфігурацій сфероподібних молекул  $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2}$

Структурний параметр	Ступінь полімеризації ( $n$ )				
	8	20	24	28	60
R (Si–O), нм	0,165	0,164	0,164	0,164	0,164
R (Si–O), нм (в Si–OH групі)	0,164	0,166	0,166	0,165	0,166
d (Si...Si)*, нм	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
$\angle\text{Si–O–Si}$ , град.	140 – 163	134 – 148	132 – 149	132 – 150	135 – 147
$\angle\text{O–Si–O}$ , град.	107,4; 110,3	108,8; 110,7	108,9; 110,6	108,5; 110,4	108,9; 110,7
$\angle\text{Si–O–H}$ , град.	116	113–117	113–117	113–117	112

\* відстань між атомами силіцію суміжних тетрадрів

В роботах [9, 10] методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP та базисним набором 6-31G (d, p) визначені структурні і енергетичні характеристики фулереноподібних молекул діоксиду силіцію (ФМДК)  $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2}$  ( $n = 20, 24, 28, 36, 60$ ) та доведена їх відносна стійкість. Порівняння експериментально виміряних КР-спектрів олігомерів силікатних кислот з теоретично отриманими коливальними спектрами ФМДК може надати докази їх існування у водних розчинах з огляду на наявність у останніх структурних мотивів молекул силікатних кислот.

## I. Методи розрахунку

Частоти та форма коливань атомів розглянутих систем знаходили як власні значення та власні вектори мас-зваженого гесіану відповідно, отриманого в наближенні DFT/B3LYP/6-31G (d, p) в рамках пакету US GAMESS [11]. При розрахунку спектрів комбінаційного розсіювання (КР) застосовували модель континууму, що поляризується, для врахування впливу розчинника. Був задіяний коефіцієнт масштабування теоретично обчислених частот, який зазвичай використовується при розрахунках в гармонічному наближенні частот нормальних коливань в вище наведеному наближенні, величина якого дорівнює 0,96 [12].

## II. Результати та їх обговорення

### 1. Структурні та енергетичні характеристики олігомерів силікатних кислот.

В розчині силікатної кислоти може одночасно існувати величезна кількість інтермедіатів. Експериментально важко виділити кожного із них (наприклад хроматографічно можна розділити лише низькомолекулярні форми із ступенем полімеризації до 10, інші форми ідентифікують під загальною назвою полімери) та дослідити такі їх властивості, як структурні параметри, енергію утворення, величини активаційних бар'єрів реакцій подальшого росту полісилоксанового ланцюга тощо.

В роботі [13] методами квантової хімії розглянуто характеристики гіпотетичних молекулярних кластерів полісилікатних кислот  $[\text{HOSiO}_{1,5}]_n \equiv ((\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2})$  (рис. 1).

Похідні сілсесквіоксанів  $[\text{HOSiO}_{1,5}]_n$  – це пустотілі молекули фулереноподібної каркасної структури, будівельними блоками яких є силіцій-кисневі тетраедри. Каркас молекул – поліедр у вершинах якого розміщені атоми силіцію, до кожного з яких приєднана гідроксильна група. Атоми кисню сілоксанових зв'язків займають середнє положення Si...Si відстаней. Розраховані структурні параметри рівноважних конфігурацій сфероподібних молекул діоксиду силіцію наведено в табл. 1, з якої видно, що валентні кути O–Si–O та довжини Si–O



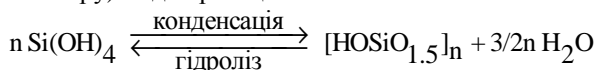
**Таблиця 2**  
Енергії конденсації (кДж/моль) олігомерів ортосилікатної кислоти

Полісилікатна кислота	- E	n <sub>зв</sub>	- E/n <sub>зв</sub>
Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	15,22	1	15,22
Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	66,64	4	16,66
Si <sub>5</sub> O <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	81,07	5	16,21
Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> H <sub>8</sub>	173,16	12	14,43
Si <sub>10</sub> O <sub>25</sub> H <sub>10</sub>	241,65	15	16,11
Si <sub>20</sub> O <sub>50</sub> H <sub>20</sub>	519,37	30	17,31

n<sub>зв</sub> – кількість утворених Si–O–Si зв'язків при конденсації

зв'язків для молекул (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n/2</sub> практично не залежать від n, а їхні значення майже співпадають із відповідними величинами отриманими для молекули ортосилікатної кислоти (кути O–Si–O – 106,2; 116,2 град., R (Si–O) = 0,165 нм). Окрім цього вищезгадані параметри незначно відрізняються від параметрів α-кварцу (кути O–Si–O – 110 град., R (Si–O) = 0,161 нм), найбільш стійкої кристалічної модифікації кремнезему.

Для оцінки стабільності даних молекул розраховано енергію їх утворення (безпосередньо з мономеру) згідно реакції:



Результати розрахунків енергії утворення олігомерів ортосилікатної кислоти, отримані при врахуванні впливу середовища в РСМ наближенні, наведено в табл. 2., з якої видно, що поліконденсація ортосилікатної кислоти процес екзотермічний, причому із збільшенням числа структурних ланок тепловий ефект реакції зростає.

Це відноситься і до утворення сферичних пустотілих кремнеземних молекул (останні три рядки таблиці), в протилежність зворотній реакції їх гідролізу. В роботі [14] показано, що взаємодія молекули (SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> з молекулою води зупиняється на молекулярному приєднанні останньої, а розпад фулереноподібної молекули діоксиду силіцію на мономери є ендотермічною реакцією.

## 2. КР-спектри олігомерів силікатних кислот.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання широко використовується при дослідженні структури водних розчинів кремнезему та розчинів силікатів лужних металів, так званого рідкого скла [15, 16]. В експериментально вимірних КР-спектрах силікатів лужних металів при нормальних умовах наявні широкі піки, які належать мономерам (735 - 800 см<sup>-1</sup>), олігомерам (475–650 см<sup>-1</sup>) та відповідним їм аніонам, що переважають в лужних розчинах (850 - 1125 см<sup>-1</sup>) [17].

Тим не менше, однозначне віднесення експериментально отриманих окремих спектроскопічних смуг до конкретних коливальних мод є складною задачею, вирішенню якої можуть сприяти розраховані з допомогою неемпіричних методів типи та частоти коливань, що проявляються в КР-спектрах олігомерів розчинів силікатних кислот.

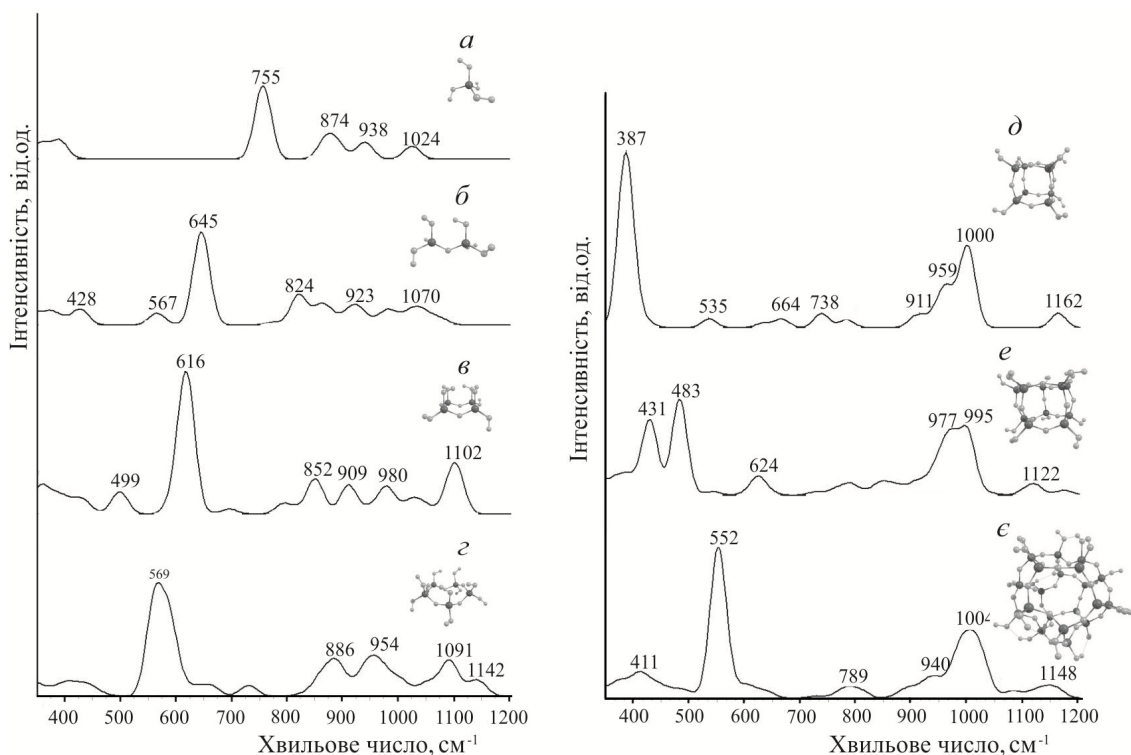
В літературі наявні експериментальні [15] та теоретично розраховані [18] дані щодо характеристичних смуг, які проявляються в КР-спектрах ортосилікатної та дисилікатної кислот. Ці кислоти розглянуто як реперні точки для підтвердження правильності обраної методики розрахунку. Також розраховані спектри тетра-, пента- та окта-, декасилікатних кислот, молекули яких мають циклічну і коміркоподібну структури відповідно, (присутність даних кислот у розчинах лужних металів підтверджена експериментально [8]), та молекули фулереноподібної силікатної кислоти стехіометричного складу (SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>.

Найбільш інтенсивним в теоретично розрахованому КР-спектрі ортосилікатної кислоти є пік при 755 см<sup>-1</sup> (рис. 2,а), що відповідає повносиметричним валентним коливанням Si–OH зв'язків, і досить непогано узгоджується із експериментально визначеною частотою цього коливання для водного розчину Si(OH)<sub>4</sub> (~ 785 см<sup>-1</sup>).

Для димера (див. рис. 2,б) найбільш інтенсивною виявилась смуга в області 645 см<sup>-1</sup>, яка також відноситься до повносиметричних групових валентних коливань усіх Si–O зв'язків молекули як силанольних, так і тих, що утворюють Si–O–Si місток. В інтервалах 820 - 930 см<sup>-1</sup> та 1000 - 1080 см<sup>-1</sup> проявляються смуги, викликані повносиметричними деформаційними коливаннями атомів кутів Si–O–H, які не приводять до зміни дипольного моменту молекули (OH)<sub>3</sub>SiOSi(OH)<sub>3</sub>. Із КР-спектра циклічного тетрамера (рис. 2,в) видно, що найбільш інтенсивна смуга має пік при 616 см<sup>-1</sup>. Вона відповідає накладенню повносиметричних деформаційних коливань атомів двох типів кутів Si–O–Si та Si–O–H. Пік з максимумом при 1102 см<sup>-1</sup> обумовлений деформаційними коливаннями атомів фрагментів Si–O–H водневозв'язаних силанольних груп. Деформаційні коливання атомів Si–O–H кутів вільних силанольних груп викликають появу смуг поглинання в області 850 – 1050 см<sup>-1</sup>. Поглинання з максимумом інтенсивності при 499 см<sup>-1</sup> обумовлено торсійними коливаннями водневозв'язаних груп Si–O–H та повносиметричними деформаційними коливаннями атомів Si–O–Si кутів чотиричленного циклу.

В експериментальних КР-спектрах термооброблених зразків кремнезему та кремнеземного скла смуга, яка проявляється в інтервалі 490–500 см<sup>-1</sup>, віднесена саме до коливань атомів таких чотиричлених циклів [19, 20].

Спектр пентамерної силікатної кислоти циклічної структури (рис. 2,г) характеризується інтенсивною смугою поглинання з максимумом при 569 см<sup>-1</sup>, обумовленою валентними повносиметричними коливаннями атомів усіх зв'язків Si–O в молекулі з частковим внеском деформаційних коливань атомів Si–O–Si кутів п'ятичленного циклу. Смуги в діапазоні 850–1000 см<sup>-1</sup> віднесено до деформаційних коливань атомів Si–O–H кутів вільних силанольних груп. Деформаційні коливання атомів фрагментів Si–O–H водневозв'язаних силанольних груп викликають появу смуг поглинання в області 1050 - 1150 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 2.** Спектри комбінаційного розсіювання силкатних кислот: ортосилікатної кислоти (а), дисилікатної кислоти (б), циклічної тетрасилікатної кислоти (в), циклічної пентасилікатної кислоти (з) коміркоподібної октасилікатної кислоти (д), коміркоподібної декасилікатної кислоти (е), та фулереноподібної силікатної кислоти  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  (е).

Для октасилікатної кислоти, молекула якої має коміркоподібну структуру (рис. 2, д), інтенсивні смуги поглинання при  $600 \text{ cm}^{-1}$  зникають, попри наявність у відповідній молекулі чотиричленних циклів. Найбільш інтенсивна смуга характеризується піком при  $387 \text{ cm}^{-1}$  і відповідає валентним повносиметричним коливанням усіх зв'язків Si–O в молекулі, чи, образно кажучи, “пульсуючій” моді каркасу комірки молекули. Пік малої інтенсивності при  $535 \text{ cm}^{-1}$  викликаний повносиметричними деформаційними коливаннями триатомних фрагментів Si–O–Si. Деформаційні коливання атомів зв'язків Si–O–H груп обумовлюють поглинання при  $738 \text{ cm}^{-1}$ . В діапазоні  $900 - 960 \text{ cm}^{-1}$  знаходяться смуги викликані деформаційним коливанням атомів Si–O–H кутів, які також не приводять до зміни дипольного моменту. Найбільш інтенсивна смуга з максимумом при  $1000 \text{ cm}^{-1}$  віднесена до повносиметричних валентних коливань атомів Si–O зв'язків.

Область  $420 - 490 \text{ cm}^{-1}$  спектру коміркоподібного декамеру (рис. 2, е) містить дві інтенсивні смуги поглинання викликані так званою, “пульсуючою” модою каркасу комірки молекули, яка є суперпозицією валентних коливань зв'язків Si–O каркасу та деформаційних коливань Si–O–H груп. Смуги в області  $950 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  віднесено до повносиметричних валентних коливань зв'язків Si–O та деформаційних коливань атомів кутів Si–O–H водневозв'язаних силанольних груп. В смугу малої інтенсивності з максимумом при  $1121 \text{ cm}^{-1}$  основний внесок вносять антисиметричні валентні коливання

Si–O триатомних фрагментів Si–O–Si.

В КР-спектрі фулереноподібної молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , який наведено на рис. 2 е, найбільш інтенсивний пік поглинання при  $552 \text{ cm}^{-1}$  викликаний взаємодією торсійних коливань O–Si–O–H груп та деформаційних коливань Si–O–Si містків, спрямованих всередину молекули. Пік меншої інтенсивності в області більших значень хвильового числа  $411 \text{ cm}^{-1}$  віднесено до колективних торсійних коливань атомів O–Si–O–H груп та деформаційних коливань Si–O–Si містків, спрямованих назовні молекули. Деформаційні коливання Si–O–H та Si–O–Si зв'язків викликають поглинання в діапазоні  $750 - 790 \text{ cm}^{-1}$ . В області  $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  проявляються смуги, віднесені до деформаційних коливань водневозв'язаних силанольних груп.

Як видно з рис. 2, зі збільшенням ступеня полімеризації від  $n = 2$  до  $n = 20$ , за винятком окта- та декасилікатних комірок, відбувається зсув в довгохвильову область спектра смуги поглинання, обумовленої повносиметричними валентними коливаннями Si–O зв'язків, від  $645 \text{ cm}^{-1}$  для димеру до  $552 \text{ cm}^{-1}$  для ФМДК  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ .

Виділити внесок певного олігомерного типу в експериментальному спектрі в області  $850 - 1150 \text{ cm}^{-1}$  дуже важко, оскільки смуги окремих видів перекривають одна одну. Однак, слід відмітити, що для коміркоподібних структур дана область характеризується більш інтенсивними смугами. В той час, як для об'ємних зразків кремнезему в даній області наявні лише слабо інтенсивні смуги (рис. 3) [21]. Більш інформативною є область  $300 - 700 \text{ cm}^{-1}$ , в

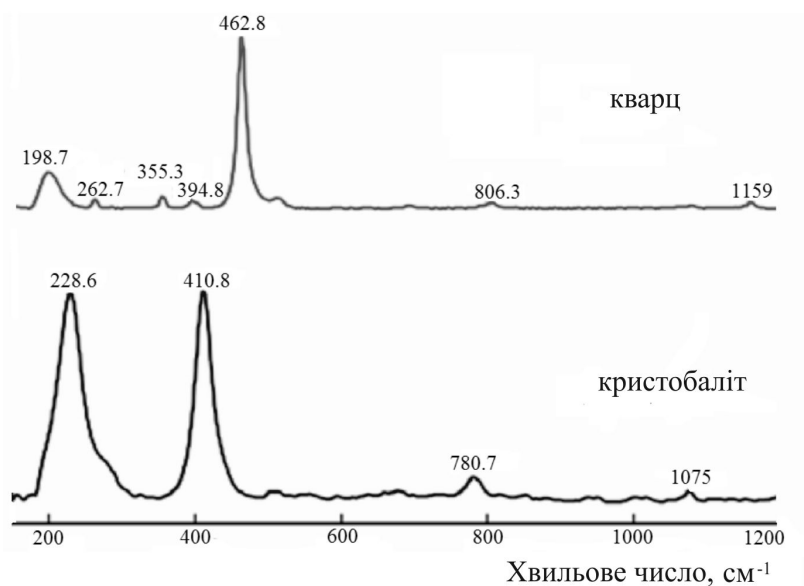


Рис. 3. Спектри комбінаційного розсіювання кварцу та кристобаліту [21].

якій ФМДК  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  має характеристичну смугу з максимумом поглинання при  $552 \text{ cm}^{-1}$ . Це, як очікується, може допомогти в подальшому експериментальному виявленні фулереноподібних молекул в розчинах силікатних кислот.

молекул ортосилікатної, дисилікатної, циклічних тетра- та пентасилікатних, комірноподібних окта- і декасилікатних кислот, а також фулереноподібної силікатної кислоти стехіометричного складу  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ . Встановлено, що характеристичною в КР-спектрі молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  є смуга з максимумом поглинання при  $552 \text{ cm}^{-1}$ .

## Висновки

Виконані розрахунки раманівських спектрів

**Філоненко О.В.** – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник.

- [1] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов, УФН 165(9), 977 (1995).
- [2] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов, УФН 167(7), 751 (1997).
- [3] А.В. Елецкий, УФН 177(3), 233 (2007).
- [4] Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов, Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема (Академкнига, Москва, 2004).
- [5] В.И. Корнев, В.В. Данилов, Жидкое и растворимое стекло (Стройиздат, Санкт-Петербург, 1996).
- [6] T.T. Trinh, A.P. Jansen, R.A. Santen, Chem. Phys. Chem. 10(11), 1775 (2009).
- [7] W.-D. Cheng, K.-H. Xiang, R. Pandey, J. Phys. Chem. B. 104(29), 6737 (2000).
- [8] T.G. Knight, R.G. Bales, S.D. Kinrade, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 8148 (2007).
- [9] О.В. Поліщук, В.В. Лобанов, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 6(2), 417 (2008).
- [10] О.В. Філоненко, В.В. Лобанов, Фізика і хімія твердого тіла 12(1), 122 (2011).
- [11] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al., J. Comput. Chem. 14(11), 1347 (1993).
- [12] A.P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem. 100(41), 16502 (1996).
- [13] О.В. Філоненко, В.В. Лобанов, Хімія, фізика та технологія поверхні 4(3), 260 (2013).
- [14] О.В. Філоненко, В.В. Лобанов, Журнал физической химии 85(5), 929 (2011).
- [15] А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатьев, Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги (Наука, Ленинград, 1975).
- [16] А.С. Брыков, Силикатные растворы и их применение. Учебное пособие (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 2009).
- [17] N. Zotov, H. Keppler, Am. Mineral. 85, 600 (2000).
- [18] J.D. Hunt, A. Kavner, E.A. Schauble et al., Chem. Geol. 283, 161 (2011).
- [19] M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, J. Molec. Struct. 511, 281 (1991).
- [20] A. Pasquarello, R. Car, Phys. Rev. Lett. 80(23), 5145 (1998).
- [21] Y. Liang, C.R. Miranda, S. Scandolo, J. Chem. Phys. 125, 194524 (2006).

О.В. Філоненко

O.V. Filonenko

## **Raman Spectroscopy Of Fullerene-Like Molecules Of Silicon Dioxide (SiO<sub>2</sub>)<sub>N</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>N/2</sub>**

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str.,  
Kyiv, 03164, Ukraine*

The Raman spectra of monosilicic, disilicic acid molecules, tetra- and pentasilicic acid molecules with cyclic structure, cage-like okta- and dekasilicic acid molecules, and of fullerene-like molecule (SiO<sub>2</sub>)<sub>N</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>N/2</sub> have been calculated using density functional theory method (exchange-correlation functional B3LYP and basis set 6-31G (d, p)) and assignment of frequencies in conformity with the shape fluctuations have been executed.

В.В. Гончарук<sup>1</sup>, В.М. Огенко<sup>2</sup>, Л.В. Дубровіна<sup>1</sup>, Д.Д. Кучерук<sup>1</sup>,  
О.В. Набока<sup>2</sup>, І.В. Дубровін<sup>3</sup>

## Вуглець-кремнеземні композити з ацетату целюлози, поліізоціанату та купрум хлориду

<sup>1</sup>Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, просп.Академіка Вернадського 42,  
03680, Київ-142, Україна, E-mail: [dubrovina@ua.fm](mailto:dubrovina@ua.fm)

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп.Академіка Палладіна 32/34,  
03680, Київ-142, Україна. E-mail: [vladimir.ogenko@gmail.com](mailto:vladimir.ogenko@gmail.com)

<sup>3</sup>Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17, Київ-154,  
Україна, E-mail: [div\\_@ua.fm](mailto:div_@ua.fm)

Карбонізовано сополімер ацетату целюлози с поліізоціанатом, який було синтезовано при одночасному формуванні тривимірних структур як самого сополімеру, так і матриці з пірогенного силіцій діоксиду. Для стимулювання утворення наноструктурного вуглецю в реакційну суміш вводили додатково розчин купрум хлориду. Склад і структуру одержаного вуглець-кремнеземного композиту досліджували методами СЕМ, ЕДРС та РФА. Показано, що в карбонізованому композиті вуглець знаходиться у вигляді покриття на частинках SiO<sub>2</sub> і складається з графіту, графену та аморфного неструктурованого вуглецю. Cu<sup>2+</sup> відновлюється продуктами піролізу органічних складових композиту до кристалів металевого Купруму розміром до декількох мкм.

**Ключові слова:** вуглець-кремнеземні нанокмполізити, поліізоціанат, ацетат целюлози, пірогенний кремнезем, купрум хлорид, карбонізація.

*Стаття постуила до редакції 20.03.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Для одержання стійких до впливу середовища сорбентів і мембран з високою селективністю широко використовується модифікація пористих неорганічних матеріалів продуктами піролізу деяких вуглеводнів (метан, пропілен, бензол тощо) або карбонізацією різних, в основному, високомолекулярних сполук. Вуглець, який утворюється на поверхні матриці, формує структури, які визначаються будовою полімерного прекурсору карбонізації та умовами синтезу, а це дозволяє варіювати структурні характеристики кінцевих матеріалів. На результат піролізу впливає не тільки склад прекурсору карбонізації, а і домішки сполук металів, які після відновлення продуктами термолізу до металевих частинок можуть каталізувати структурні перетворення піровуглецю та залишаються у складі одержаного матеріалу. З'єднання неорганічної матриці з нанесеним вуглецевим шаром дозволяє отримати пористі матеріали, які відрізняються високими експлуатаційними властивостями (термо- і хімічна

стійкість, анізотропія теплових, електричних і оптичних властивостей, висока механічна міцність та ін.) [1-4].

Особливе місце серед пористих матеріалів займає силікагель, закономірності формування структури якого докладно вивчені. Золь-гель метод його синтезу з силіцій алкоксидів дозволяє використання як допантів низько- та високомолекулярних органічних модифікаторів. У таких гібридних орґано-кремнеземних матеріалах на молекулярному рівні комбінуються фрагменти SiO<sub>2</sub>, що формують просторову решітку, з фрагментами органічних речовин, які певним чином розподіляються всередині матеріалів [5-6]. Ми використовували для одержання пористих матриць з силіцій діоксиду інший підхід - метод «нанотектоніки», що полягає в отриманні впорядкованої структури з дисперсією сферичних наночастинок. В якості структуроутворюючих компонентів слугували частинки непористого аморфного силіцій діоксиду [7-8].

На відміну від сировини, яку використовують для виробництва різних органічних і полімерних сполук (природний газ, нафта, кам'яне вугілля) і яка,

незважаючи на великі запаси, поступово витрачається, в "інтересах сталого розвитку (sustainable development)" доцільно використовувати сировину з відновлювальних джерел, наприклад, деревину, але вона має склад, що залежить від породи дерева. Використання целюлози ускладнюється її поганою розчинністю у звичайних розчинниках, тому найбільш цікаві з практичної точки зору є її ефіри та естери [9-10].

Раніше ми в матриці з силіцій діоксиду в присутності нікол хлориду отримали наноструктури вуглецю карбонізацією карбоксиметилцелюлози (КМЦ), а із тривимірного сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом отримали вуглецеві нанотрубки [11-12].

В цій роботі ми продовжили дослідження утворення наноструктур вуглецю із тривимірного сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом в матриці із пірогенного силіцій діоксиду в присутності купрум хлориду.

## I. Експериментальна частина

Початковими компонентами слугували промислової ацетат целюлози (АЦ) ( $M_v = 30$  тис., вміст зв'язаної оцтової кислоти 53,1 %), поліізоціанат (ПЦ) марки IsoPMDI92140 (фірма "Elastogran", Німеччина), якій є продуктом на основі 4,4'-діфенілметандіізоціанату з високофункційними олігомерами та ізомерами (концентрація NCO-груп складає 31 %, середня функціональність  $\sim 2,7$ ), та купрум хлорид  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (хч). Для формування матриць використовували пірогенний кремнезем (силіцій діоксид) А-300 ( $S_{\text{пл.}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (м.Калуш, Україна), який прожарювали при  $600^\circ\text{C}$ . АЦ та  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  розчиняли в ацетоні, використовували розчини АЦ з концентрацією 5 г/дл.

Для утворення сополімеру АЦ з ПЦ в матриці з силіцій діоксиду одночасно змішували розчин АЦ, ПЦ (співвідношення АЦ:ПЦ=1:2 по масі), розчин купрум хлориду та пірогенний кремнезем, який додавали до одержання однорідного гелю. Концентрація  $Cu^{2+}$  по відношенню до АЦ в складала 2 мас.%. Суміш перемішували 15 хв на ультразвуковій бані. Всі зразки висушували на повітрі при кімнатній температурі до постійної маси, а потім карбонізували при  $750^\circ\text{C}$  в потоці азоту.

Мікрофотографії СЕМ одержано на електронних мікроскопах Philips FEG SEM-XL30 та Leo Ultra 55 FEG SEM (Zeiss). Для проведення дослідження зразки наносили на двосторонню електропровідну липку стрічку. Прискорююча напруга складала 1,5-2,0 кВ. Топографію зразків вивчали в режимі вторинних електронів за допомогою детектору розсіяних електронів с низкою енергією EsB (фільтруючий потенціал 1,3-1,5 кВ).

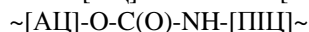
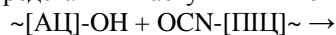
Елементний склад зразків досліджували з застосуванням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) за допомогою EDX Oxford Inca System на 10 кВ.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) вуглець-кремнеземних композитів проводили за допомогою

автоматичного дифрактометра ДРОН-3М.

## II. Результати та обговорення

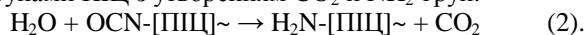
Утворення сополімеру АЦ з ПЦ схематично можна представити наступним чином [13]:



(1),

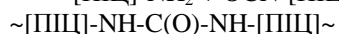
гідроксильні групи в макромолекулах АЦ реагують з ізоціанатними групами ПЦ з утворенням уретанових зшивок між молекулами компонентів.

Оскільки розчинники не висушували перед використанням, вода, яка там присутня, а також вода з кристалогідрату купрум хлориду реагує з NCO-групами ПЦ з утворенням  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_2$ -груп:



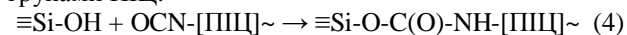
Достатньо велика концентрація молекул  $\text{H}_2\text{O}$  може призвести до утворення значної кількості  $\text{CO}_2$ , який внаслідок високої в'язкості реакційної суміші обумовлює макропористість в гелях, яка потім зберігається в ксерогелях.

Між  $\text{NH}_2$ -групами і NCO-групами ПЦ відбувається реакція з утворенням сечовинних зшивок:



(3)

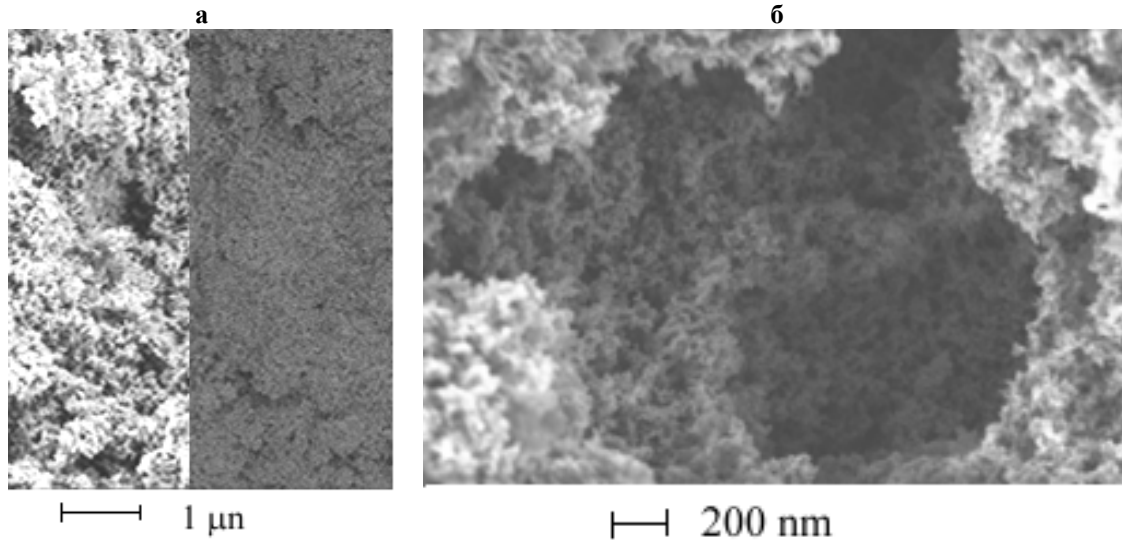
На поверхні частинок пірогенного кремнезему присутні гідроксильні групи, які реагують з NCO-групами ПЦ:



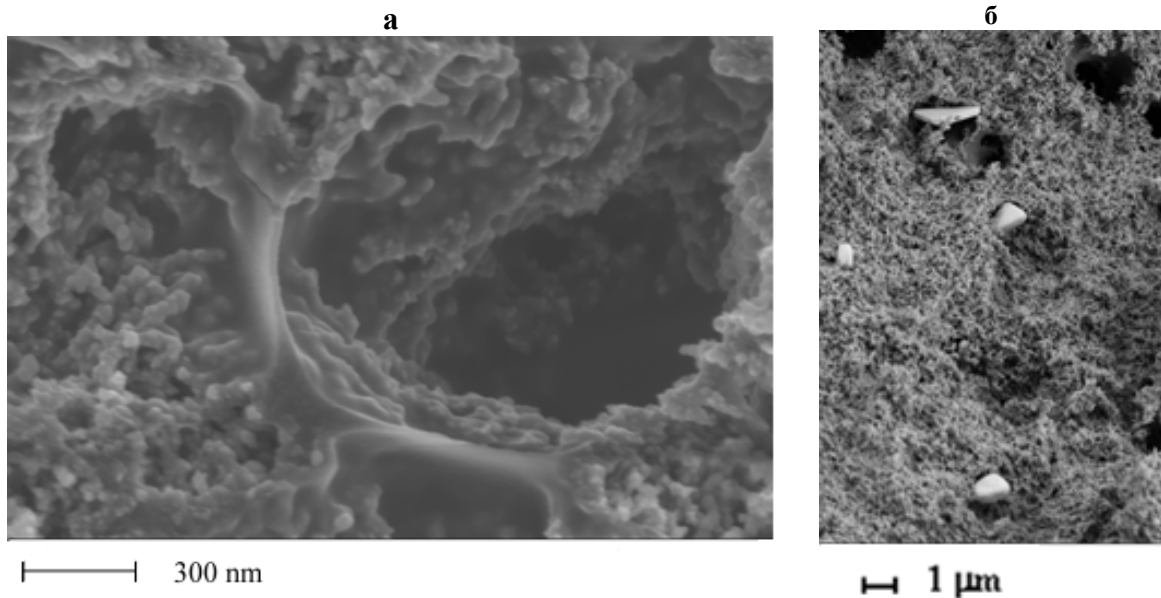
Внаслідок реакцій (1-3) в системі утворюється трьохвимірний сополімер, який є поліуретансечовиною, а в присутності пірогенного кремнезему додатково, внаслідок реакції (4), зв'язан з його поверхнею [6].

За рахунок процесу самоорганізації (self-assembly) формування сополімеру і матриці із силіцій діоксиду відбуваються одночасно і супроводжуються адсорбуванням вихідних компонентів і продуктів реакцій між німі на поверхні частинок кремнезему. При нагріванні одержаного після висушування ксерогелю йде піроліз з утворенням різноманітних форм вуглецю і низькомолекулярних газоподібних сполук. Після карбонізації зразки набувають чорне забарвлення.

Структуроутворюючим елементом композитів був пірогенний силіцій діоксид (аеросил), який є непористим аморфним  $\text{SiO}_2$  і являє собою сферичні частинки розміром біля 5 нм. Ці первинні частинки утворюють досить стабільні агрегати в 100 – 500 нм, значна частина яких руйнується при ультразвуковій обробці суспензій [5]. Навколо частинок та агрегатів з А-300 формується сополімер АЦ з ПЦ, тобто формується полімер-неорганічний композит, який після карбонізації представляє собою просторову структуру з практично сферичних часток діоксиду кремнію, що покрити шаром нанодисперсного вуглецю і їх розмір складає біля 10 нм (рис. 1). З мікрофотографії, яку зроблено за допомогою детектору розсіяних електронів с низкою енергією EsB (рис. 1,а) також видно, що композит має досить однорідний фазовий склад.



**Рис.1.** Мікрофотографії вуглецьвмісного композиту, одержаного при карбонізації сополімеру АЦ з ПЦ в матриці з силіцій діоксиду в режимі вторинних електронів (а,б) та за допомогою детектору розсіяних електронів в низькоенергійну EsB (а).



**Рис. 2.** Мікрофотографії вуглецьвмісного композиту, одержаному при карбонізації сополімеру АЦ з ПЦ в матриці з силіцій діоксиду в присутності купрум хлориду.

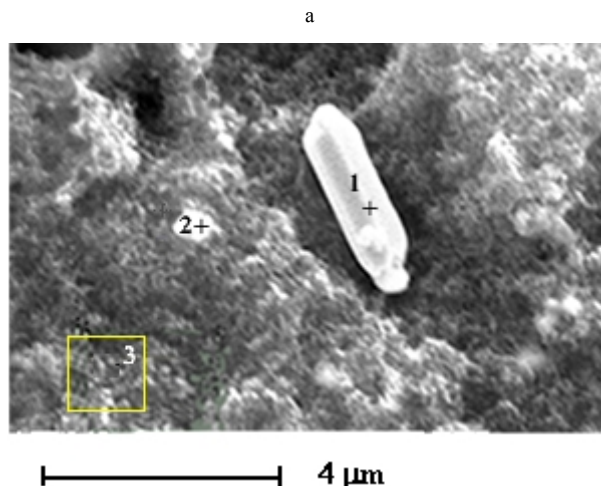
З рис. 2, на якому приведено мікрофотографії пористих композитів, одержаних при карбонізації сополімеру АЦ з ПЦ в матриці з силіцій діоксиду в присутності купрум хлориду видно, що на поверхні часток кремнезему утворилось вуглецеве покриття (рис. 2,а), розмір часток кремнезему зріс до 40 нм, але інших вуглецевих структур нема. Крім того, в масі композиту присутні досить великі кристалічні утворення різноманітних форм и розмірів (рис. 2,б).

Дослідження методом ЕДРС (рис. 3) показало, що композит складається із Карбону, Силіцію та Оксигену, співвідношення двох останніх відповідає формулі  $\text{SiO}_2$ , а маса Карбону практично рівна масі  $\text{SiO}_2$  (зображення 3 на рис. 3,а). Кристали належать майже до чистого Купруму (зображення 1 на

рис. 3,а), але на поверхні  $\text{Cu}$  є і Карбон, можливо, це графен. Якщо кристал знаходиться частково в масі композиту, то у зразку спостерігаються всі чотири елемента (зображення 2 на рис. 3,а).

З дифрактограми карбонізованого композиту (рис. 4), який було одержано в присутності купрум хлориду, видно, що в композиті присутня мідь, яка знаходиться у вигляді металевого Купруму, суміш піровуглецю різного складу, включаючи графіт, графени та неструктурований аморфний вуглець (суміщені рефлекси в районі  $2\theta = 22-27$  град,  $42 - 44, 52$  та  $54$  град) і, можливо, фулерени.

Карбон може приймати різні структурні форми, такі як алмаз, графіт (3D), графен (2D), нанотрубки (1D) або фулерени (0D). За винятком алмазу, всі ці



б

Spectrum processing (spectrum 3): No peaks omitted			Spectrum processing (spectrum 2): No peaks omitted			Spectrum processing (spectrum 1): No peaks omitted		
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%	Element	Weigh %	Atomic%
C K	48,54	65,28	C K	8,29	28,13	C K	0,44	2,28
O K	11,80	11,91	O K	2,85	7,27	O K	0,09	0,34
Si K	39,66	22,81	Si K	9,38	13,61	Si K	0,10	0,23
			Cu K	79,48	50,99	Cu K	99,37	97,14
Totals	100,00		Totals	100,00		Totals	100,00	

**Рис. 3.** Результати ЕДРС вуглецьвмісного композиту, одержаного при карбонізації сополімеру АЦ з ПІЦ в матриці з силіцій діоксиду в присутності купрум хлориду. Цифра на мікрофотографії визначає номер спектру.

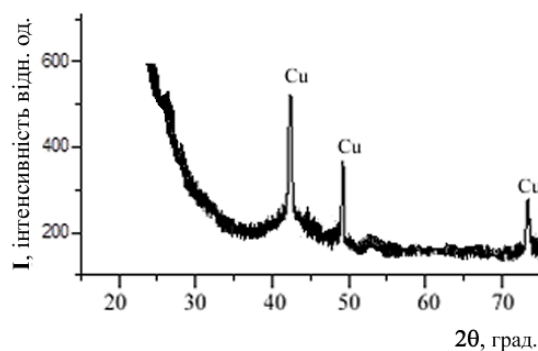
структури є аморфними і базуються на структурі графену. Графен являє собою один лист з гексагональним розташуванням  $sp^2$ -гібридизованих атомів Карбону товщиною в один атом і ця структура дозволяє описати інші алотропні форми Карбону. Графіт складається із стопок графенових листів, нанотрубки утворюються із згорнутого листа, а фулерени утворюються з листа графену, що складається з п'ятикутників і шестикутників [14-16].

Метод хімічного осадження з парової фази (CVD) широко використовується для синтезу графенів на металевих підкладках з міді або ніколу. Купрум є кращим каталізатором, оскільки дозволяє контролювати ріст графену через надзвичайно низьку об'ємну розчинність Карбону в Купрум. У результаті на поверхні Cu може утворитися тільки один шар графену на відміну від Ni, де через сегрегацію та осадження вуглецю утворюється більше, ніж один графеновий шар. Важливу роль в процесі росту графену грає текстура поверхні мідної підкладки і її склад, які можуть дуже відрізнятися в залежності від виробників цих матеріалів. Тому, що поверхневі властивості мідної підкладки сильно впливають на процес росту графену, синтез графенів не відтворюється при використанні різних партій мідної фольги [14-16].

При карбонізації одержаного нами сополімеру АЦ з ПІЦ у присутності купрум хлориду Купрум відновлюється в процесі карбонізації продуктами піролізу, тому її склад не залежить від виробників

солі купрум хлориду, а характеристики одержаних кристалів можна контролювати, якщо змінювати умови синтезу сополімеру або процесу карбонізації. В кінцевому результаті одержаний нами вуглець-кремнеземний композит включає в себе всі алотропні форми вуглецю, крім алмазу та закапсульовані в порах кристали Купруму, тому вони не піддаються окисненню.

## Висновки



**Рис. 4.** Дифрактограма вуглецьвмісного композиту, одержаному при карбонізації сополімеру АЦ з ПІЦ в матриці з силіцій діоксиду в присутності купрум хлориду.



Карбонізацією сополімеру ацетату целюлози і поліізоціанату в матрицях з пірогенного кремнезему в присутності купрум хлориду синтезовано вуглецьвмісні композити, що містять в своєму складі металеві частинки Купруму.  $\text{Cu}^{2+}$  під впливом проміжних продуктів пролізу сополімеру відновлюється до частинок металевого Купруму.

Купрум хлорид у концентрації, що була використана в експерименті, не сприяє утворенню різноманітних просторових наноструктур піровуглецю, а графіт та графен у суміші з аморфним вуглецем розташувались біля структурних елементів матриці.

*Автори висловлюють подяку П. Енокссону (Chalmers University of Technology, Гетеборг,*

*Швеція) за підтримку в проведенні досліджень методом СЕМ та ЕДРС.*

**Гончарук В.В.** - Академік НАНУ, директор ІКХХВ НАНУ;

**Огенко В.М.** - Член-кор. НАНУ, провідний науковий співробітник;

**Дубровіна Л.В.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

**Кучерук Д.Д.** – доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник

**Набока О.В.** - кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

**Дубровін І.В.** - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] В.С. Комаров, Адсорбенты: вопросы теории, синтеза и структуры (Беларуская наука, Минск, 1997).
- [2] Yu.S. Nechaev, O.K. Alekseeva, Russ. Chem. Rev. 73(12), 1211 (2004).
- [3] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин, Успехи химии. 78(9), 867 (2009).
- [4] Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеєв, Успехи химии. 73(9), 974 (2004).
- [5] Р. Айлер, Химия кремнезема (Мир, Москва, 1982).
- [6] А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова, Основы золь-гель технологии нанокompозитов (Элмор, Санкт-Петербург, 2008).
- [7] В.И. Ролдугин, Успехи химии, 73(2), 123 (2004).
- [8] В.М.Огенко, Л.В.Дубровина, С.В.Волков, Журн.прикл.химии 72(2), 204 (2005).
- [9] Б. Н. Кузнецов, С. А. Кузнецова, В. Е. Тарабаньмо, Рос.Хим.Журн. 48(3), 4 (2004).
- [10] Д. Фенгел, Г. Вегенер, Древесина. Химия. Ультрaструктура. Реакции. (Лесная промышленность, Москва, 1988).
- [11] O. Naboka, R. Campesi, F.Dolci, A. Sanz-Velasco, L. Dubrovina, V. Ogenko, M. Bielewski, P. Moretto, P. Gatenholm, P.Enoksson, 15th European Conference on composite materials (ECCM15) (Venice, Italy, 2012), Article ID 1052, 1.
- [12] L. Dubrovina, O.Naboka, V. Ogenko, P. Gatenholm, P. Enoksson, J. Mater.Sci. 49(3), 1144 (2014).
- [13] Дж. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов ( Мир, Москва, 1968).
- [14] A. Cortes, C. Celedon, R. Zarate, J.Chil.Chem.Soc. 60(2), 2911 (2015).
- [15] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Accounts of Chemical Research. 46(10), 2329 (2013).
- [16] A. Guermoune, T. Chari, F. Popescu, S.S. Sabri, J. Guillemette, H.S. Skalason, T. Szkopek, M. Siaj, Carbon, 49, 4204 (2011).

V.V.Goncharuk<sup>1</sup>, V.M.Ogenko<sup>2</sup>, L.V.Dubrovina<sup>1</sup>, D.D.Kucheruk<sup>1</sup>,  
O.V.Naboka<sup>2</sup>, I.V.Dubrovin<sup>3</sup>

## Carbon-Silica Composites with Cellulose Acetate, Polyisocyanate and Copper Chloride

<sup>1</sup>Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
prosp.Akademik Vernadsky 42, 03680, Kyiv-142 Ukraine

<sup>2</sup>Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
prosp.Akademik Palladin 32/34, 03680, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
General Naumov str. 17, 03680, Kyiv, Ukraine

Cellulose acetate and polyisocyanate copolymer synthesized by simultaneous mixing of cellulose acetate and polyisocyanate with acetone solution of Copper chloride and fumed silicon dioxide was carbonized in a silicon dioxide template. The composite structure and composition was studied with SEM, EDS and XRD. It was shown that the porous carbonaceous nanomaterial was synthesized where formed carbon was represented by coating on silicon dioxide and consisted of graphite, graphene and amorphous nonstructured carbon. Crystals of metallic copper with the size up to few  $\mu\text{m}$  were formed from Copper chloride after reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  with products of organic compounds pyrolysis.

**Key words:** carbon-silica nanomaterials, polyisocyanate, cellulose acetate, fumed silica, copper chloride, carbonization.

Ю.В. Ворошилов<sup>1</sup>, М.В. Поторій<sup>1</sup>, П.М. Милян<sup>2</sup>, Ж.І. Милян<sup>2</sup>

## Кристалохімічний аналіз потрійних фаз у системах Me-P-S(Se), ДЕ Me – Ag, Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb

<sup>1</sup>ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, пл. Народна,3;

<sup>2</sup>НДІ фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46,  
тел.: (03122) 3-41-57, e-mail: [pet-milyan@yandex.ru](mailto:pet-milyan@yandex.ru);

Проаналізовано кристалічні структури тернарних тіо(селено)гіподифосфатів металів I-IV груп Періодичної системи Д.І.Менделєєва. На основі міжатомних віддалей у структурах бінарних і тернарних сполук описано типи хімічних зв'язків у досліджених фазах.

**Ключові слова:** потрійні сполуки, кристалохімічні параметри, структурні характеристики.

*Стаття постуила до редакції 21.04.2016.; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Сукупність фізико-хімічних властивостей речовин визначаються природою міжатомних сил зв'язку. Домінуючий тип хімічного зв'язку у значній мірі обумовлений кристалізацією речовини в тій чи іншій структурі. Тому систематичне дослідження фізико-хімічних властивостей речовин, об'єднаних за ознакою спільності домінуючого типу зв'язку і структури, має особливе значення для виявлення загальних закономірностей між цими властивостями та природою хімічного зв'язку.

Для аналізу кристалохімічних закономірностей тернарних сполук у табл. 1 приведені кристалоструктурні дані досліджених фосфоровмісних халькогенідів. Як видно з табл. 1, кристалохімія сполук в системах Me-P-S(Se) досить різноманітна, на що вказує існування солей широкої групи тіо(селено)кислот. Їх можна розділити на ортофосфати, гіподифосфати, метафосфати та піродифосфати.

### I. Результати та їх обговорення

Основними координаційними багатогранниками для атомів фосфору і металів, за винятком середніх (In, Sb) і важких (Tl, Pb, Bi), є тетраедри від майже правильних до значно спотворених в залежності від різниці електровід'ємностей між катіонами. Фосфор в усіх сполуках (за винятком  $\text{In}_3\text{P}_2\text{S}_3$ ) виконує роль різнозарядного катіону. Співставляючи між собою міжатомні віддалі (МВ) катіон-халькоген в

структурах із сумами ковалентних та іонних радіусів компонентів (табл. 2), легко переконатись в тому, що в більшості обговорюваних сполук зв'язок носить змішаний іонно-ковалентний характер із збільшенням частки металічної компоненти у фосфороселенідів. Якщо проаналізувати табл. 3, у якій приведені міжатомні віддалі в бінарних сполуках при взаємодії, між якими реалізуються потрійні фази [1, 2], неважко переконатись в тому, що у халькогенідах фосфору, міді, срібла, цинку, кадмію, ртуті, галію та індію, зв'язок практично ковалентний. Проте, починаючи з селенідів індію, значну роль поступово підвищуючись відіграє уже іонна складова. Це пояснюється наявністю неподілених електронних пар у талію та елементів четвертої і п'ятої груп, завдяки чому у своїх сполуках вони можуть виконувати роль катіонів в двох степенях окислення, що і проявляється в двох різних значеннях міжатомних віддалей для структур сполук із талієм, германієм, оловом, сурмою та вісмутом. Свинець в халькогенідах практично завжди двохвалентний і зв'язаний з атомами халькогенідів майже повністю іонними силами.

При переході від бінарних сполук до тернарних із взаємозаміщеними атомами металів, які містять одні і ті ж фосфор і халькоген, міжатомні віддалі Me-X значно розминаються (табл. 4). Це пояснюється впливом фосфору, який не може вписуватись у структуру потрійної сполуки аналогічним металу партнером, не дивлячись на свою роль катіона. Дійсно, як видно з табл. 4, межі міжатомних віддалей в структур, як сульфідів, так і селенідів, зміщені переважно в більшу сторону, що говорить про значне спотворення координаційних поліедрів при переході

Таблиця 1

Кристалохімічні дані потрійних сполук в системах Ме-P-S(Se)

№ п/п	Формула сполуки	Просторова група	Параметри комірки, Å			β, град.	Z	V, Å <sup>3</sup>
			a	b	c			
1.	Cu <sub>7</sub> PS <sub>6</sub> *	P2 <sub>1</sub> 3	9,697	-	-	-	4	912
2.	Cu <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> *	Rmn2 <sub>1</sub>	7,296	6,319	6,072	-	2	277
3.	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	структура не досліджена						
4.	CuPS*	кубічна	9,70	-	-	-	24	913
5.	Cu <sub>7</sub> PSe <sub>6</sub> *	P2 <sub>1</sub> 3	10,116	-	-	-	4	1035
6.	Cu <sub>3</sub> PSe <sub>4</sub> *	Rmn2 <sub>1</sub>	7,685	6,600	6,382	-	2	327
7.	CuPSe*	кубічна	10,15	-	-	-	12	1046
8.	Ag <sub>7</sub> PS <sub>6</sub>	P2 <sub>1</sub> 3	10,397	-	-	-	4	1124
			10,486	-	-	-	4	1153
9.	Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	P2 <sub>1</sub> /m	6,522	19,616	11,797	93,58	6	1506
10.	Ag <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	B2/m	11,210	6,731	6,998	126,84	2	423
11.	Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	B21/b	10,778	16,211	6,534	106,8	4	1093
12.	Ag <sub>7</sub> PSe <sub>6</sub> *	P2 <sub>1</sub> 3 F $\bar{4}$ 3m	10,785	-	-	-	4	1255
			10,859	-	-	-	4	1280
13.	Ag <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> *	ромбічна	11,63	14,15	6,659	-	8	1096
14.	Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> *	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	11,597	14,169	6,585	-	4	1082
15.	Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> *	C2/m	5,96	10,28	6,73	107,1	2	394
16.	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	кубічна	12,95	-	-	-	8	2172
17.	Zn <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	C2/m	21,41	10,68	6,552	122,88	2	1267
18.	Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> **	C2/m	6,17	10,67	6,82	107,1	2	429
19.	Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub> *	кубічна	13,08	-	-	-	8	2338
20.	Cd <sub>14</sub> P <sub>4</sub> S <sub>24</sub> *	Cc	12,16	6,98	12,26	110,5	4	975
21.	CdPS <sub>4</sub>	I4 <sub>1</sub> /acd	10,772	-	19,096	-	16	2195
22.	Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> **	R3	6,49	-	19,97	-	3	729
23.	Hg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	P $\bar{1}$	6,252	6,262	7,126	α = 96,21 β = 105,69 γ = 119,15	1	243
24.	Hg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	C2	10,887	6,827	8,132	103,83	2	501
25.	Hg <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	Rn3m	9,88	-	-	-	4	965
26.	Hg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	кубічна	13,56	-	-	-	8	2493
27.	Hg <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	кубічна	19,76	-	-	-	4	7715
28.	HgPS <sub>2</sub>	F $\bar{4}$ 3m	4,93	-	-	-	2	120
29.	GaPS <sub>4</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	8,603	7,778	11,858	135,46	4	557
30.	β-In <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> *	P2 <sub>1</sub> /c	6,833	10,56	18,26	107,6	2	1254
31.	InPS <sub>4</sub> *	I $\bar{4}$	5,60	-	9,02	-	2	283
32.	α-In <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> *	R3	6,10	-	19,54	-	1	630
33.	In <sub>3</sub> PS <sub>3</sub> *	Fd3m	10,789	-	-	-	8	1256
34.	In <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> **	Pba2	19,197	11,09	20,067	-	6	4272
35.	Tl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> *	Immm	7,932	6,892	9,019	-	2	493
36.	Tl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> **	Pbca	16,366	13,321	11,410	-	8	2488
37.	TlPS*	ромбічна	7,91	21,97	9,48	-	20	1647
38.	Tl <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> **	Rnma	8,70	10,72	9,00	-	4	810
39.	Tl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> *	P2 <sub>1</sub> /c	12,216	9,038	12,300	98,4	4	1342
40.	Tl <sub>3</sub> PSe <sub>4</sub> **	Rnma	9,033	11,024	9,260	-	4	922
41.	TlPSe*	гексагон.	15,90	-	19,09	-	30	2574
42.	α-Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> **	Pc	6,513	7,488	11,525	125,56	2	454
43.	β-Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> **	P2 <sub>1</sub> /c	6,516	7,479	11,24	123,99	2	453
44.	Sn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub> *	кубічна	13,155	-	-	-	8	2272
45.	Sn <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>13</sub> *	структура не вивчена						
46.	α-Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> **	Pc	6,789	7,690	11,651	124,47	2	501
47.	β-Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> **	P2 <sub>1</sub> /c	6,820	7,679	11,706	124,77	2	505
48.	Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> **	P2 <sub>1</sub> /c	6,600	7,445	11,632	126,19	2	461

Продовження таблиці 1

49.	Pb <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub> *	P2 <sub>1</sub> 3	10,939	-	-	-	4	1309
50.	Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> **	P2 <sub>1</sub> /c	6,694	7,649	12,08	126,27	2	514
51.	As <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	11,746	8,239	11,401	94,43	4	1100
52.	SbPS <sub>4</sub> *	гексагон.	13,03	-	6,75	-	6	920
53.	BiPS <sub>4</sub> *	Ibca	10,601	11,112	19,661	-	16	2326

Примітка: \* - сполуки, для яких проведений перший етап рентгеноструктурних досліджень, або підтвержені літературні дані;

\*\* - сполуки, для яких повністю розшифрована кристалічна структура.

Таблиця 2

Радіуси взаємодіючих в системах Me-P-S(Se) катіонів

Елемент	r <sub>ков.</sub> , Å	r <sub>іон.</sub> у вал. стані, Å					Елемент	r <sub>ков.</sub> , Å	r <sub>іон.</sub> у вал. стані, Å				
		1+	2+	3+	4+	5+			1+	2+	3+	4+	5+
P	1,10	-	-	0,58	-	0,35	Ga	1,26	-	-	0,62	-	-
S*	1,04	S <sup>*2-</sup> = 1,82 Å					In	1,44	1,30	-	0,92	-	-
Se*	1,14	Se <sup>*2-</sup> = 1,93 Å					Tl	1,47	1,36	-	1,05	-	-
Cu	1,35	0,98	-	-	-	-	Ge	1,22	-	0,65	-	0,44	-
Ag	1,53	1,13	-	-	-	-	Sn	1,40	-	1,02	-	0,67	-
Zn	1,31	-	0,83	-	-	-	Pb	1,46	-	1,26	-	0,76	-
Cd	1,48	-	0,99	-	-	-	Sb	1,36	-	-	0,90	-	0,65
Hg	1,48	-	1,12	-	-	-	Bi	1,46	-	-	1,20	-	0,74

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (Å) в бінарних сполуках

Елемент	Сполука	Сульфід			Селенід		
		МВ	Σ r		МВ	Σ r	
			ков.	іон.		ков.	іон.
P	P <sub>n</sub> X <sub>m</sub>	1,91-1,98 2,09-2,19	2,14 -	2,40/2,17 -	-	2,24 -	2,51/2,28 -
Cu	Cu <sub>2</sub> X	2,41	2,39	2,80	2,53	2,49	2,91
Ag	Ag <sub>2</sub> X	2,49-2,69	2,57	2,95	2,62-2,81	2,67	3,06
Zn	ZnX	2,34	2,35	2,65	2,45	2,45	2,76
Cd	CdX	2,52	2,52	2,81	2,62	2,62	2,92
Hg	HgX	2,53	2,52	2,94	2,63	2,62	3,05
Ga	GaX	2,34	2,30	2,44	-	2,40	2,55
	Ga <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	2,24	2,30	2,44	2,35	2,40	2,55
In	In <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	2,32	2,48	3,12/2,74	2,51-2,95	2,58	3,23/2,85
Tl	Tl <sub>2</sub> X	2,85	2,51	3,18/2,87	2,80	2,61	3,29/2,98
	TlX	2,60-3,32	2,51	3,18/2,87	2,68-3,42	2,61	3,29/2,98
Ge	GeX	2,47-2,64	2,26	2,47/2,26	2,56-2,59	2,36	2,58/2,37
		2,91-3,00	2,26	2,47/2,26	3,32-3,37	2,36	2,58/2,37
Sn	SnX	2,62-2,68	2,44	2,84/2,49	2,77-2,82	2,54	2,95/2,60
		3,27-3,39	2,44	2,84/2,49	3,35-3,47	2,54	2,95/2,60
Pb	PbX	2,97	2,50	3,08/2,58	3,07	2,60	3,19/2,69
Sb	Sb <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	2,38-3,15	2,40	2,72/2,47	2,58-3,26	2,50	2,83/2,58
		3,61-3,65	2,40	2,72/2,47	3,74	2,50	2,83/2,58
Bi	Bi <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-	2,50	3,02/2,56	2,99/3,31	2,60	3,13/2,67

від бінарних халькогенідів до тернарних фаз. Ця ж закономірність ілюструється на рис.1, а, б, деспівставляються міжатомні віддалі для бінарних та тернарних фаз усіх металів. Абсолютні ж величини міжатомних віддалей показують на ковалентний характер усіх зв'язків P-X і Me-X в ряду металів Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, та іонний – для Me-X у сполуках Tl, Sn, Pb, Bi (для халькогенідів германію та сурми структури не розшифровані). При цьому прості тетраедри із зростаючого степеня спотворення при рості номера періоду металу (Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, As) змінюються октаедрами (In) і тригональними

призмами (Sn, Pb, Bi).

В структурах сполук ортофосфатів (табл. 5) координаційні тетраедри [PX<sub>4</sub>] являють собою ізольовані "острови", які не формують нескінченні ланцюги або суцільні шари. Вони об'єднуються в трьохмірний каркас і сполучаються один з одним атомами металів, які розміщені в октаедрах [MeX<sub>6</sub>]. Прикладом служить сполука Pb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (рис. 2, а, б), де виділені координаційні поліедри [PS<sub>4</sub>] та [PbS<sub>4</sub>]. Оскільки між металами і тетраедричними комплексами [PX<sub>4</sub>] кислотного залишку в структурах ортофосфатів зв'язок переважно іонний, цікаво

Таблиця 4

Міжатомні віддалі (Å) в тернарних сполуках

Метал	Формула сполуки	Фосфоросульфід		Фосфороселенід	
		Me-X	P-X	Me-X	P-X
Cu	Cu <sub>3</sub> PX <sub>4</sub>	-	-	2,35-2,57	2,36-2,39
Ag	Ag <sub>2</sub> P <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	2,66	1,98-2,12	-	-
	Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	2,60	2,03	-	-
	Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> X <sub>7</sub>	2,52-2,88	2,01-2,13	-	-
Zn	Zn <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> X <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	2,34-2,42	1,99-2,12	-	-
Cd	Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	2,59-2,62	2,11-2,16	2,67-2,93	2,28-2,66
Hg	Hg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	2,44-2,82	2,03-2,04	2,58-2,79	2,17-2,22
Ga	GaPX <sub>4</sub>	2,27-2,30	2,04-2,06	-	-
In	InPX <sub>4</sub>	2,48	2,04	-	-
	In <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> X <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	2,55-2,77	2,01-2,23	2,57-2,79	2,29-2,30
Tl	Tl <sub>3</sub> PX <sub>4</sub>	-	-	3,05-3,41	1,72-2,49
	Tl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	3,35-3,59	1,97-2,13	-	-
	Tl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	2,97-3,47	2,01-2,04	3,06-3,59	2,18-2,25
Sn	Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	2,76-3,26	2,01-2,03	2,88-3,31	2,15-2,22
Pb	Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	3,01-3,19	2,02-2,04	3,03-3,32	2,19-2,28
	Pb <sub>3</sub> P <sub>2</sub> X <sub>8</sub>	2,88-3,47	2,03-2,07	-	-
Bi	BiPX <sub>4</sub>	2,68-3,30	2,00-2,08	-	-

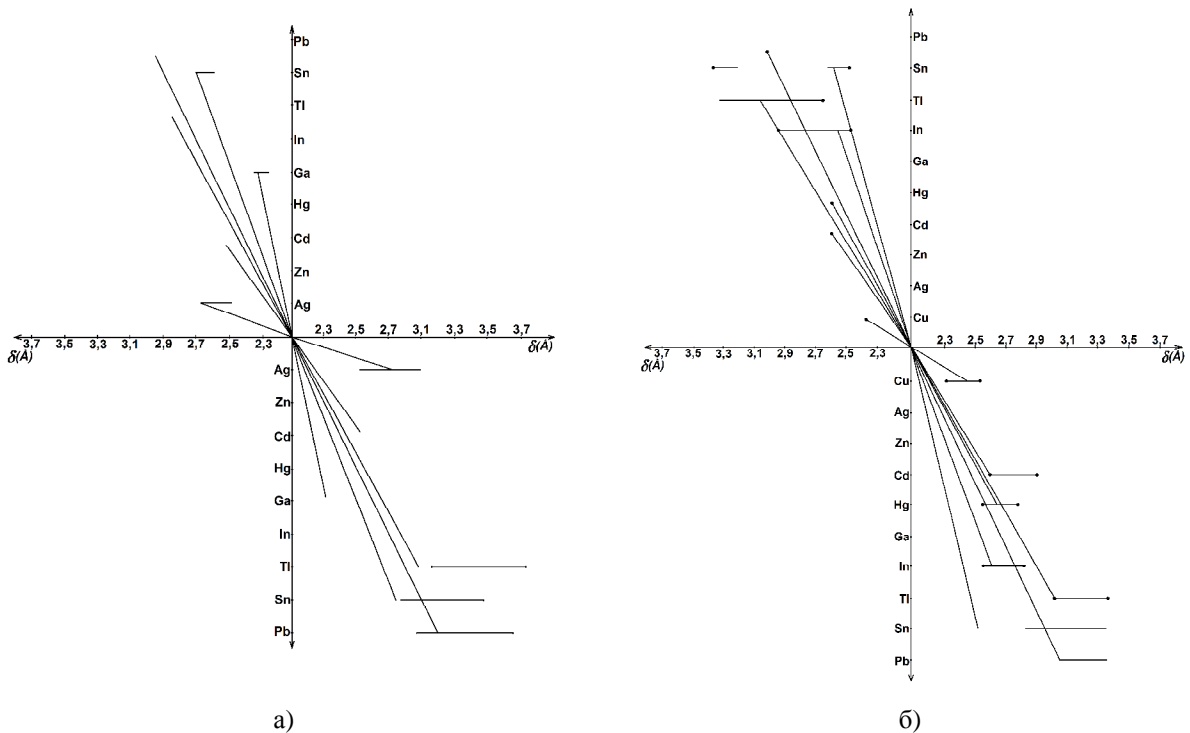


Рис. 1. Співставлення міжатомних віддалей в бінарних і тернарних фосфоромісних сульфідах (а) та селенідах (б).

співставити іонні радіуси металів з параметрами кубічних комірок їх сполук (рис. 3). З рисунка видно, що ортофосфати можна представити двома структурними типами:  $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$  і  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ . Тобто олово, як кристалохімічний партнер тетраєдрів  $[\text{PS}_4]$ , відрізняється від свинцю: комірка  $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$  містить 8 формульних одиниць ( $V = 2276 \text{ \AA}^3$ ), або в два рази більше атомів, ніж комірка  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$  ( $V = 1306 \text{ \AA}^3$ ). Це пояснюється більшою стереохімічною активністю неподілених електронних пар атомів олова, порівняно з атомами свинцю. Дійсно, моносульфід олова кристалізується в типі  $\text{GeS}$  з  $\psi$ -октаедричною

координацією атомів олова, де роль шостого ліганду відіграє неподілена пара незв'язуючих електронів, направлена в сторону границі шару.

Як відомо, сполуки з атомами в стані неповної валентності ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ge}^{+2}$ ,  $\text{As}^{+3}$ ,  $\text{S}^{+4}$ ) кристалізуються в шарових або ланцюгових структурах, завдяки наявності стереохімічно активної неподіленої електронної пари, активність якої знижується з ростом головного квантового числа по мірі переходу від III (Тl) до VII (Гал) групи. Тому моносульфід свинцю кристалізується уже в класичному октаедричному типі галеніту-периклазу-галіту ( $\text{PbS}$ -

Таблиця 5

Ортофосфати двохвалентних металів

Сполука	$a, \text{Å}$
$\text{Sr}_3\text{P}_2\text{S}_8$	тетраг., 11,40; 10,81
$\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$	12,95
$\text{Cd}_3\text{P}_2\text{S}_8$	13,08
$\text{Hg}_3\text{P}_2\text{S}_8$	13,56
$\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$	10,93
$\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$	13,155

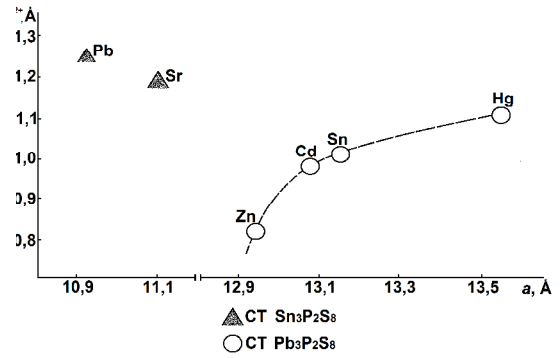


Рис. 3. Графік залежності періоду комірки сполук  $\text{Me}_3(\text{PS}_4)_2$  від іонного радіусу металів.

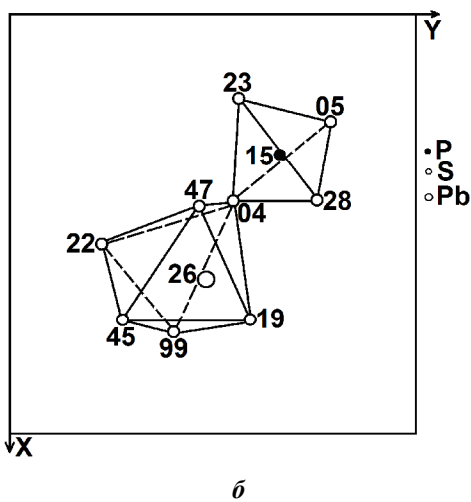
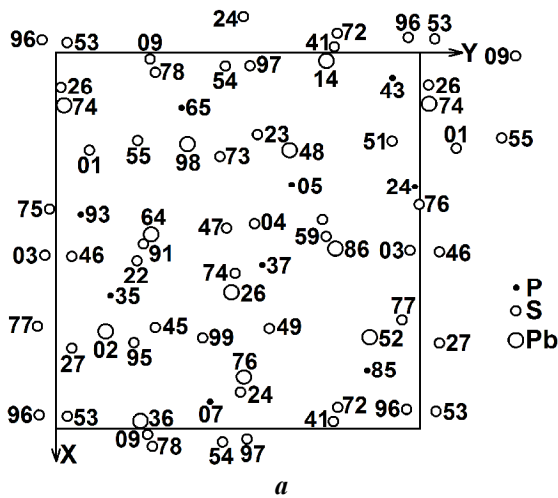


Рис. 2. Проекція елементарної комірки структури  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$  на площину  $XY$  (а) та виділені координаційні поліедри  $[\text{PS}_4]$  і  $[\text{PbS}_4]$  (б).

$\text{MgO-NaCl}$ ). По цій же причині  $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$  і  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$  відносяться до різних структурних типів. Враховуючи ці дані, можна вважати, що сполука  $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{S}_8$  (табл. 5 і рис. 3) ізоструктурна  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ , тобто його структура кубічна з періодом комірки проміжкових між  $a$  і  $c$  тетрагональної комірки, приведеної в [3, 4].

Поряд з ортофосфатами двохвалентні  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  і  $\text{Hg}$  формують структури гіподифосфатів.

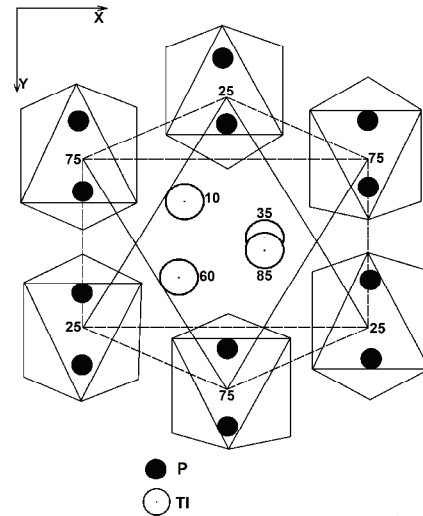


Рис. 4. Основний структурний фрагмент  $\alpha\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{S}_4$ .

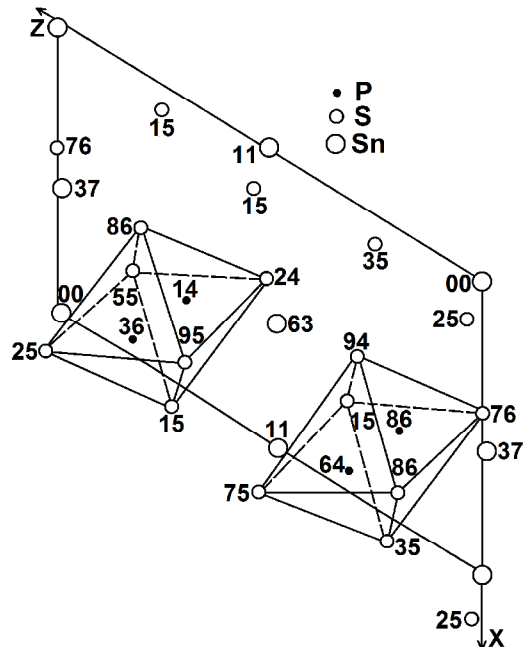


Рис. 5. Проекція елементарної комірки структури  $\alpha\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на площину  $XZ$ .

Більшість з них кристалізуються в моноклінній кристалічній комірці (сполуки  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  і  $\text{Cd}$  [5, 6]), або в ромбедричному структурному типі  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  – сполуки  $\text{Mg}$  і  $\text{Cd}$  [7]). Єдина сполука, що містить

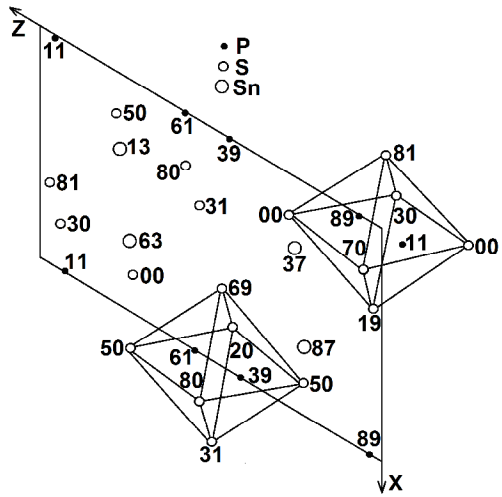


Рис. 6. Проекція елементарної комірки структури  $\beta$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на площину XZ.

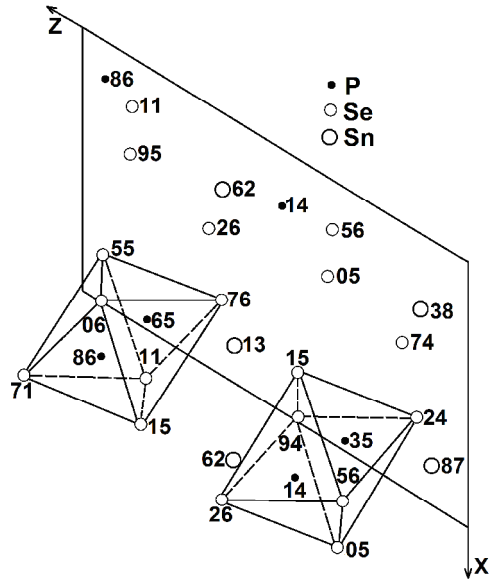


Рис. 7. Проекція елементарної комірки структури  $\alpha$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  на площину XZ.

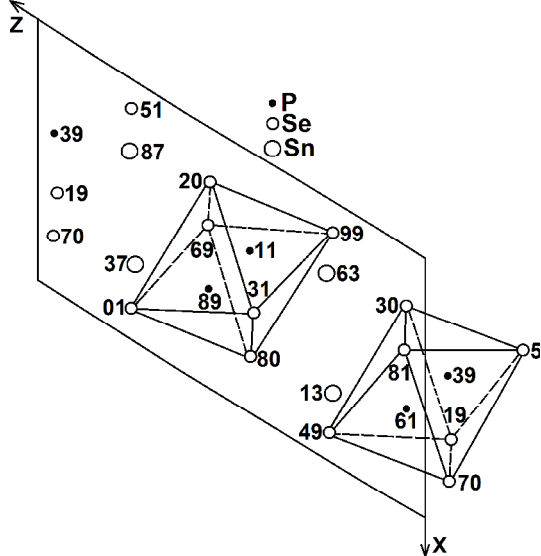


Рис. 8. Проекція елементарної комірки структури  $\beta$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  на площину XZ.

лужноземельний метал аналог та ізоструктурна до  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , - це  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [5]. Це пояснюється близькістю іонних радіусів  $\text{Sn}^{2+}$  (1,02 Å) та  $\text{Ca}^{2+}$  (1,04 Å).

Структури сполук, що організовані по типу гіподифосфатів, містять мостикові "гантелі" атомів фосфору (P-P) в октадрах з атомів сірки і селена [8, 9] (рис. 4-10). Існування таких структурних одиниць характерно і для елементів з неподіленими електронними парами інших груп: наприклад, "гантелі" Ga-Ga в октадрах  $[\text{Ga}_2\text{S}_6]$  моносουλфіду галію або Si-Si в октадрах  $[\text{Si}_2\text{Te}_6]$  трителуриду кремнію[10]. Слід відмітити, що якщо в системах Sn-P-S і Pb-P-S реалізуються як орто-, так і гіподифосфати, то у відповідних системах з селеном - тільки гіподифосфати. Це пояснюється, напевно, нестійкістю структур з тетраедрами  $[\text{PSe}_4]$  (тип  $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ ) на відміну від таких із подвоєними тригональними пірамідами  $[\text{P}_2\text{Se}_6]$  (тип  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ) внаслідок непомірно великих віддалей P-Se в перших з них.

Гіподифосфати олова на відміну від відповідних сполук свинцю зазнають сегнетоелектричний фазовий перехід. Причому, як було показано в [11] ще до розшифровки структури парафаз  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , це фазовий перехід типу зміщення і здійснюється за рахунок зміщення при температурі Кюрі атомів

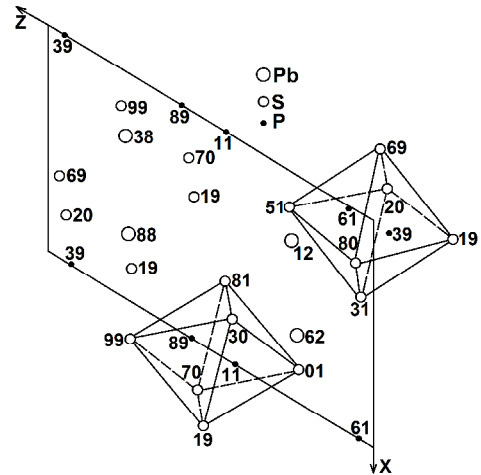


Рис. 9. Проекція елементарної комірки структури  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на площину XZ.

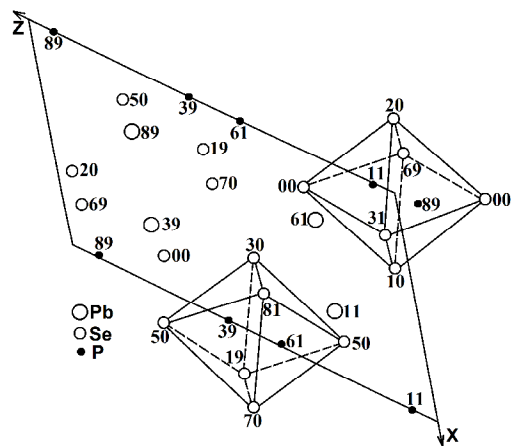


Рис. 10. Проекція елементарної комірки структури  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  на площину XZ.

Таблиця 6

Міжатомні віддалі (Å), валентні кути (град.) і середні відхилення температурних коливань атомів (Å) в сполуках  $\text{Sn}_2(\text{Pb}_2)\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ .

Параметр	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$		$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$		$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$		
Me-X	2,76-3,08	2,90-3,11	2,88-3,56	3,00-3,31	3,01-3,19	3,11-3,32
P-X	2,01-2,03	2,01-2,03	2,15-2,22	2,18-2,19	2,02-2,04	2,19-2,28
P-P	2,20	2,20	2,21	2,22	2,21	2,23
X-Me-X	66,1-95,9	71,6-79,0	59,4-95,8	66,6-80,9	63,9-94,9	66,5-95,2
	117,6-156,2	121,7-145,1	114,1-157,7	121,6-146,4	122,3-145,4	122,9-145,5
X-P-X	108,6-115,7	110,1-115,5	107,3-116,9	109,2-116,1	109,9-114,9	109,4-115,4
X-P-P	103,1-107,5	103,9-106,5	104,6-107,0	103,6-106,4	103,0-106,6	102,5-107,1
$\bar{u}_{\text{Me}}$	0,14-0,16	0,18	0,12-0,13	0,15	0,11	0,10
$\bar{u}_{\text{P}}$	0,08-0,09	0,12	0,09-0,10	0,08	0,04	0,02
$\bar{u}_{\text{X}}$	0,10-0,11	0,13-0,15	0,08-0,12	0,08-0,11	0,06-0,08	0,03-0,05

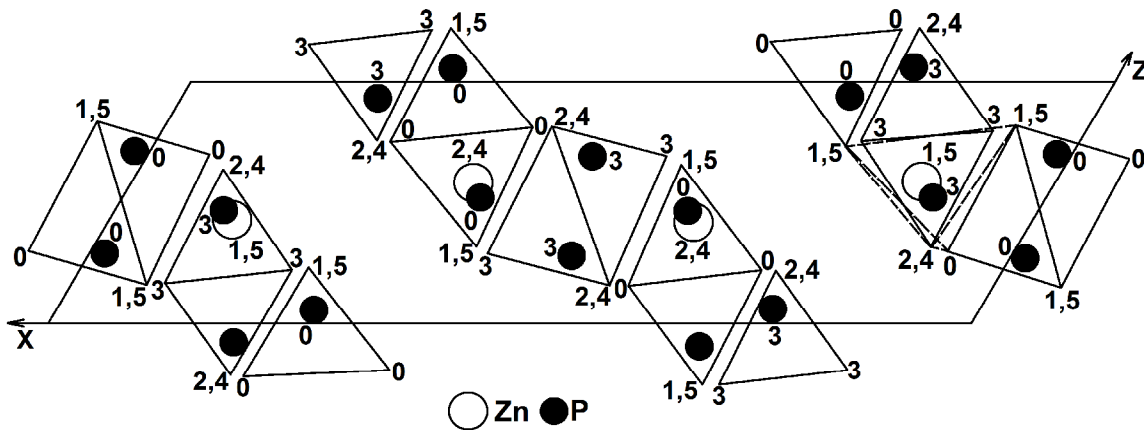


Рис.11. Проекція елементарної комірки структури  $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$  на площину XZ.

олова в комірці по [101] на 0,25 Å. Наші результати розшифровки кристалічної структури  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  як  $\alpha$ - та  $\beta$ -модифікацій  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  повністю підтвердили цей прогноз. Дійсно, спів ставляючи розташування атомів олова в комірках пара- і сегнетомодифікацій гіподифосфатів, ми розрахували зсув цих атомів при фазових переходах. Виявилось, що в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  атоми олова зміщуються в середньому на 0,26 Å, а в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  – на 0,36 Å по [101].

Були розраховані об'єми двохзарядних іонів олова і свинцю та виявилось, що поскільки іон  $\text{Pb}^{2+}$  майже в два рази більший від іону  $\text{Sn}^{2+}$ , можливості олова, з точки зору його рухливості в координаційних тригональних призмах структури як основи її лабілізації під дією температури, значно більші. Це обумовлює сегнетоелектричний фазовий перехід олововмісних фаз на відміну від сполук з свинцем.

Різниця в температурах Кюрі (339 і 218 К для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ) пояснюється тими ж міркуваннями.

Співставляючи ізотропні температурні коефіцієнти атомів свинцю і олова (табл. 6), бачимо, що в структурах  $\text{V}_{\text{Pb}}$  в два рази більше (0,92 Å) і три рази менше, ніж  $\text{V}_{\text{Sn}}$  (для сегнето- і парамодифікацій  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  – 3,07 та 3,56 Å), що переконливо свідчить

на користь більшої лабільності олововмісних структур.

Дані по міжатомним віддалям (табл. 4, 6) також підтверджують сказане: величини міжатомних віддалей Sn-X (особливо сегнетомодифікацій) значно перевищує відповідні величини для Pb-X. Аналогічні кореляції відмічаються і по середньоквадратичним відхиленням атомів ( $\bar{u}$ ) у вивчених структурах.

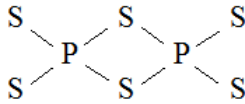
Аналогічний результат випливає з дифракційного аналізу атомних зміщень в неспіврозмірній фазі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  [12], а також із даних дослідження концентраційної перебудови спектрів комбінаційного розсіювання світла і температур фазових переходів: твердих розчинів  $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  [13]. Характер фазової діаграми твердих розчинів  $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  інтерпретується, як залежний від “розбавлення” сегнетоактивної катіонної підґратки іонами свинцю, які не вносять вкладу в спонтанну поляризацію. Збільшення їх концентрації приводить до різкого пониження температури фазового переходу твердих розчинів до температур нижче 4 К. При вмісті свинцю в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , більшому від 64 ат. %, фазовий перехід взагалі не реалізується [14].

Унікальною поки що структурою, яка одночасно демонструє орто- і гіпорадикали, є сполука  $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$  (рис. 11). Як видно з рис. 11, в структурі цієї сполуки



існують окремі тетраедри  $[PS_4]^{3-}$  з октаедрами  $[P_2S_6]^{2-}$  у співвідношенні 2:1. Враховуючи таку кристалохімічну особливість цієї структури, формулу її сполуки слід записувати  $Zn_4(P_2S_6)_2(P_2S_6)^{4-}$ .

У структурах метадифосфатів тетраедри  $[PS_4]$  здвоєні ребрами в  $[P_2S_6]$  комплекси, які на відміну від гіподифосфатів не мають мостикових зв'язків P-P. Тут атоми фосфора сполучені через сірку:



В структурах піродифосфатів координаційні тетраедри  $[PS_4]$  сполучаються спільними вершинами в комплекси  $[P_2S_7]$ , як в структурах  $Ag_4P_2S_7$  і  $As_2P_2S_7$ .

## Висновки

1. Проаналізовано кристалічні структури тернарних сполук в системах Me-P-S(Se), де Me – Ag, Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, та дана інтерпретація типів хімічних зв'язків у досліджених фазах. На основі структурної організації атомів проведена класифікація сполук на орто-, гіпо-, мета- та піродифосфати.

2. Ортофосфати представлені двома структурними типами:  $Sn_3P_2S_8$  та  $Pb_3P_2S_8$ . Це

обумовлено тим, що олово, як кристалохімічний партнер тетраедрів  $[PS_4]$ , відрізняється від свинцю: комірка  $Sn_3P_2S_8$  містить в два рази більше формульних одиниць, ніж комірка  $Pb_3P_2S_8$ . Це пояснюється стехіометричною активністю неподілених електронних пар атомів олова, порівняно з свинцем.

3. Характерною ознакою гіподифосфатів є наявність у них мостикових “гантелей” атомів фосфору P-P в октаедрах з атомів сірки або селену. Встановлено, що в системах Sn(Pb)-P-S реалізуються як орто-, так і гіподифосфати, а у селеновмісних системах – тільки гіподифосфати.

4. Гіподифосфати олова, на відміну від аналогічних сполук із свинцем, зазнають сегнетоелектричний фазовий перехід. Це пояснюється тим, що різниця об'ємів іонів  $Sn^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  забезпечує більшу можливість рухливості іонів олова в координаційних тригональних призмах структури, ніж свинцю.

**Ворошилов Ю.В.** – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії;

**Поторій М.В.** – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії;

**Милян П.М.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач науково-дослідною лабораторією;

**Милян Ж.І.** – молодший науковий співробітник.

- [1] Б.К. Вейнштейн, В.М. Фридкин, В.М. Иденбом, Современная кристаллография. Т.2 (Изд-во Наука, Москва, 1979).
- [2] А. Уэллс, Структурная неорганическая химия.Т. 3 (Изд-во Мир, Москва, 1987).
- [3] А.И. Соколов, В.В. Нечаев, Рук. деп. в ВИНТИ. № 692-69 (1969).
- [4] А.И. Соколов, В.В. Нечаев, Изв. АН СССР. Неорг. матер. 6(7), 998 (1970).
- [5] W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. В396, 271 (1973).
- [6] W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn, Naturwis. В55, 229 (1968).
- [7] W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. В401(1), 97 (1973).
- [8] Ю.В. Ворошилов, М.В. Поторий, Л.А. Сейковская, И.П. Приц, Кристаллография 54(5), 417 (1988).
- [9] Ю.В. Ворошилов, М.В. Поторий, Л.А. Сейковская, И.П. Приц, Деп. рук. УкрНИИТИ. №256-Ук.88 (1988).
- [10] K. Ploog, W. Sletter, A. Nowizki, Mat. Res. Bull. 11(9), 1147 (1976).
- [11] М.М. Майор, Ю.М. Высочанский, М.И. Гурзан, В.М. Ризак, В.Ю. Сливка, Первая Республ. конф. “Физика твердого тела и новые области ее применения” (Высшая школа, Караганда, 1986).С. 62.
- [12] [Т.К. Персемян, В.И. Шахтман, Препринт ИФТТ (Черноголовка, 1988).
- [13] Ю.М. Высочанский, М.М. Майор, В.М. Ризак, Л.Н. Сало, В.Ю. Сливка, Ю.Н. Перечинский, М.В. Поторий, Межд. конф. “Некристаллические полупроводники” Т.1 (Высшая школа, Ужгород, 1989). С. 29.
- [14] Ю.М. Высочанский, М.И. Гурзан, М.М. Майор, С.Ф. Мотря, Ю.Н. Перечинский, М.В. Поторий, Л.Н. Сало, М.М. Хома, В.Ю. Сливка, ФТТ 27(5), 858 (1985).

Ю.В. Ворошилов, М.В. Поторій, П.М. Милян, Ж.І. Милян

Yu.V. Voroshilov<sup>1</sup>, M.V. Potoriy<sup>1</sup>, P.M. Milyan<sup>2</sup>, Zh.I. Milyan<sup>2</sup>

## **Crystal Chemistry Analysis of Ternary Phases in Systems Me-P-S(Se), where Me – Ag, Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb**

<sup>1</sup>*Uzhgorod National University, Department of Chemistry, Narodna, 3, 88000, Uzhgorod, Ukraine;*

<sup>2</sup>*Research Institute for Physics and Chemistry of Solids, Uzhgorod National University, Pidgirna, 46, 88000, Uzhgorod, Ukraine; e-mail: [pet-milyan@yandex.ru](mailto:pet-milyan@yandex.ru)*

Crystal structures of ternary thio(seleno)hypodiphosphates of metals of groups I-IV of the periodic system were analyzed. Chemical bonds in investigated phases were described on the base of interatomic distances in binary and ternary compounds.

**Key words:** ternary compounds, crystal chemistry parameters, structural characteristics.

С.М. Махно, О.М. Лісова, Г.М. Гуня, Ю.І. Семенцов,  
Ю.В. Гребельна, М.Т. Картель

## Властивості синтезованих графенів та системи поліхлортрифторетилен – графени

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: [oksana.garkusha@gmail.com](mailto:oksana.garkusha@gmail.com)*

Досліджено властивості композитів на основі поліхлортрифторетилену з вмістом графенів до 5 % (мас.), одержаного методом електрохімічної диспергації графітових електродів. Методом імпедансної спектроскопії показано, що провідність вихідного графенів зумовлена переважно електронною складовою. Концентраційні залежності електропровідності на низьких частотах та дійсної і уявної складових комплексної діелектричної проникності на частоті 9 ГГц композитів суттєво змінюється у концентраційному діапазоні 0,25 – 1%, що зумовлене наявністю порогу протікання при вмісті графенів 0,45 %. Для системи розраховано критичні індекси теорії перколяції. Проведено порівняння електрофізичних властивостей з системою поліхлортрифторетилен – електропровідна сажа.

Ключові слова: графени, діелектрична проникність, композити, електропровідність.

*Стаття поступила до редакції 29.04.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Вуглецеві матеріали, серед яких чільне місце займають графітоподібні структури [1, 2], набувають популярності у практичному використанні та наукових дослідженнях, завдяки комплексу унікальних властивостей [3, 4], високим експлуатаційним характеристикам, невисокій собівартості, технологічності. Графени широко вивчаються [5] для застосування в електроніці [6, 7], у пристроях перетворення та зберігання енергії [8]. На основі нанопористого графіту і наночарів оксиду графену створено надтонкі енергоефективні водоочисні мембрани [9]. Рентабельні технології отримання високоякісних графенових матеріалів є однією з прерогатив сучасних досліджень [10, 11].

Фактично, графени існують у природі, входячи до складу їх мінерального прекурсору (лусок або їх агрегатів), але виникає потреба їх розшарування (розділення) до окремих графенових листів [12], яке можна реалізувати або фізичним, або хімічним шляхом [13].

Метою роботи є синтез та встановлення закономірностей зміни електрофізичних властивостей композитів системи поліхлортрифторетилен – графени в залежності від концентрації компонентів.

### I. Методи дослідження та матеріали

Для досліджень використовували графени отримані методом електрохімічної диспергації графітових електродів у лужному електроліті (KOH) низької концентрації при пропусканні струму від 6,0 до 60 мА/см<sup>2</sup>. Для сепарації великих графітових частинок від нанорозмірних електроди розміщувались між фільтрами з поліпропіленової тканини. Для порівняння результатів ПХТФЕ наповнювали електропровідною сажею (ЕС) CARBON BLACK CAS#1333-86-4 (Degussa Corporation).

Для виготовлення композитів використано кристалоаморфний полімер поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) Ф-3М марки А. Зразки системи ПХТФЕ – графени готувались наступним чином. Порошок полімеру змочували етиловим спиртом, додавали водний розчин графенів, перемішували вручну до утворення однорідної консистенції, додавали дистильовану воду. Потім диспергували ультразвуковим диспергатором (УЗДН-А) протягом 2 хв. Висушували до сталої маси, перетирали і пресували при температурі 513 К і тиску 2 МПа.

Рентгенофазовий аналіз проводили методом порошкової дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-

4-07 у випромінюванні  $\text{CuK}\alpha$  лінії анода з нікелевим фільтром у відбитому пучку при геометрії зйомки по Брегу–Бретано.

Термогравіметричні вимірювання, а саме втрату маси (TG) та диференціально термічний аналіз (DTA) проводили з використанням приладу «Derivatograf Q-1500 D» (Венгрія) в статичній атмосфері повітря. Зразок масою 100 мг нагрівали у керамічному тиглі від кімнатної температури до 1273 К зі швидкістю 10 К/хв.

Дослідження дійсної ( $\epsilon'$ ) та уявної ( $\epsilon''$ ) складової комплексної діелектричної проникності композитів проведено в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні 8-12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК2-18 та вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродним методом, а електропровідність на низьких частотах 0,1; 1 і 10 кГц двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітанса Е7-14 [14]. Частотні залежності комплексної питомої електропровідності композитів визначали шляхом розрахунків спектрів імпедансу в діапазоні частот  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц, одержаних на імпедансному спектрометрі Solartron SI 1260.

## II. Експериментальні результати та їх обговорення

Карбонові матеріали вирізняються здатністю до утворення власних структур (фулерени, нанотрубки, наноконуси та ін.), сформованих з тонких графенових пластинок. Аналіз результатів електронно-мікроскопічних досліджень (скануючий електронний мікроскоп JEOL-SR6060LA) зразків, одержаних на поверхні золота, графіту, скла шляхом висушування водного розчину графенів, свідчать про утворення пошарових структур графенів, а саме структури з фіксацією одного з її кінців у центрі, що й спостерігається на рис. 1.

Аналіз розміру синтезованих частинок, проведений методом лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) показав, які у розчині присутні дві фракції, що суттєво відрізняються за розмірами. Великі частинки (~ 13 мкм) в розчині, які з часом седиментували, друга група частинок, з розмірами до

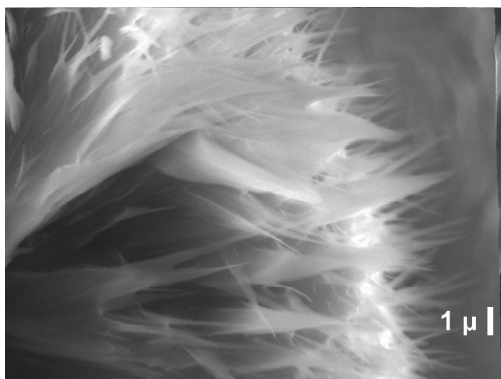


Рис. 1. Електронна фотографія графенових структур.

300 нм була більш стабільною. Дослідження частинок методом комбінованого розсіювання світла (КРС) показало присутність характерних піків, які відповідають кристалічній ґратці графіту, а їх співвідношення свідчить про наявність нанопластин графенів.

На дифрактограмі плівки графенів (рис. 2), висушених з водного розчину присутній інтенсивний пік при  $27^\circ$  та малоінтенсивний при  $55,5^\circ$ . Перший пік відносимо до структури графіту, що свідчить про присутність полікристалічного графіту та значної кількості рентгеноаморфної фази.

На рис. 3 представлено логарифмічну залежність дійсної складової електропровідності композитів системи ПХТФЕ – графени від логарифму частоти.

Залежність для чистих графенів носить лінійний характер і не залежить від частоти у області частот  $10^{-2}$  та  $10^5$  Гц, що свідчить про високий рівень електронної провідності, а також про відносно низький рівень йонної провідності [15]. Зі зменшенням вмісту графенів нижче 0,5 % у композиті частотна залежність електропровідності з підвищенням частоти лінійно зростає після частоти 100 Гц за рахунок стрибкового механізму електропровідності, що задовільно описується

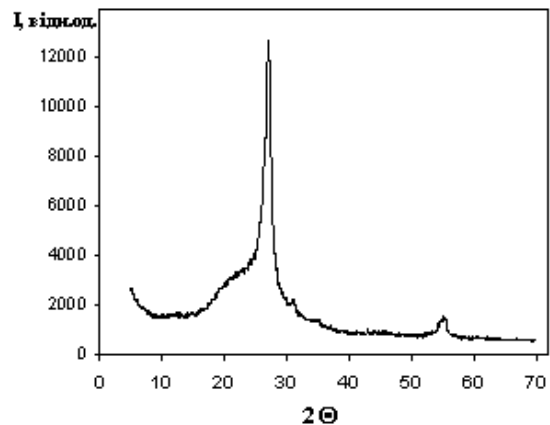


Рис. 2. Дифрактограма плівки графенів.

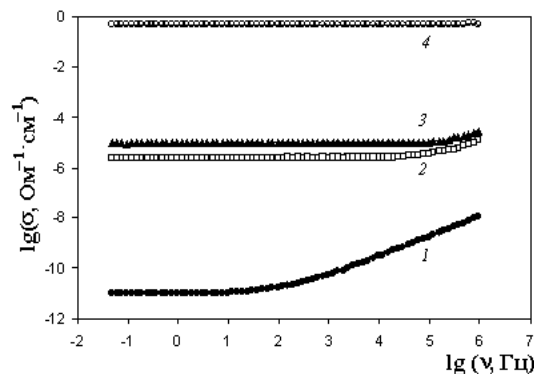
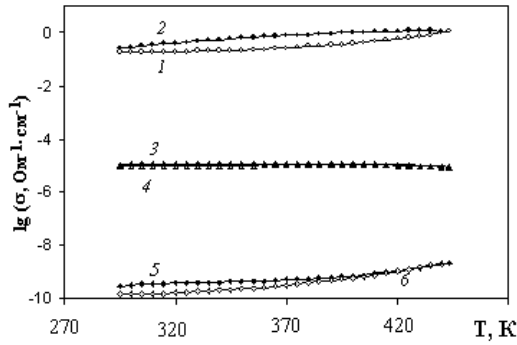
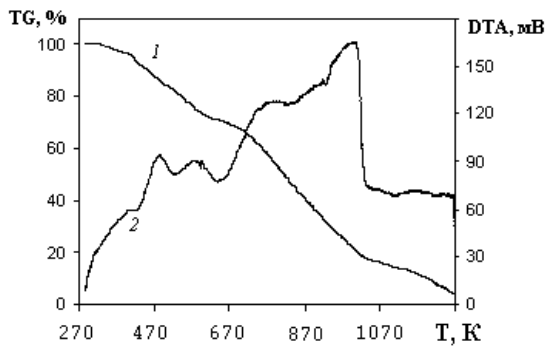


Рис. 3. Залежність логарифму електропровідності композитів системи ПХТФЕ – графени від частоти: 1 – 0,5 %, 2 – 3 %, 3 – 5 %, 4 – 100 %.

рівнянням [16]:



**Рис. 4.** Залежність логарифму електропровідності системи ПХТФЕ – графенів від температури при вмісті графенів 1, 2 – 100 %, 3, 4 – 3 %, 5, 6 – 0,5 %: 1, 3, 5 – нагрівання, 2, 4, 6 – охолодження.



**Рис. 5.** Залежності TG (1) і DTA (2) графенів від температури.

$$s = s_0 \cdot \left( 1 + \left( \frac{n}{n_0} \right)^{0.8} \right), \quad (1)$$

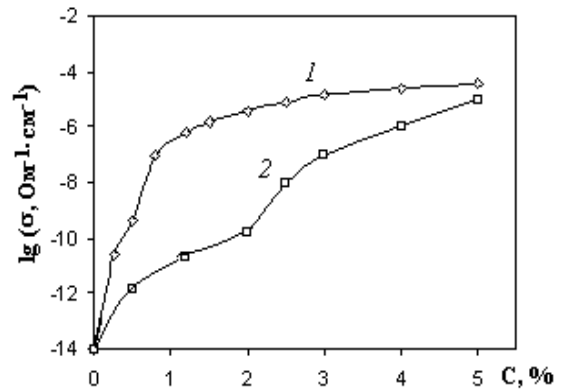
де  $s_0$  – початкове значення електропровідності,  $n_0$  – значення частоти, за якої відбувається зміна кута нахилу електропровідності від частоти.

На рис. 4 представлено залежність логарифму електропровідності графенів від температури, крива 1 і 2. Залежність експоненціально зростає, що характерно для графітових матеріалів. Підвищення електропровідності при охолодженні пов'язано з десорбцією речовин з нижчою провідністю, ніж у графенів, а саме води та вуглекислого газу.

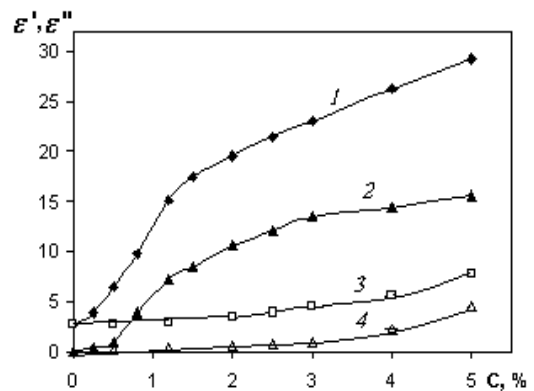
На рис. 5 представлено температурні залежності TG (1) і DTA (2), отримані методом термогравіметрії. На термогравіметричній кривій TG можна спостерігати спади, які відповідають частковому розпаду досліджуваного зразків графену за даних температур. Температури 450, 620, 660, 690, 1020 K відповідають температурним аномаліям, за яких відбувається зменшення маси зразка шляхом термодеструкції певних компонент. Так температурний злам при 450 K пов'язуємо з десорбцією хімічно зв'язаної води, 620 K з деструкцією аморфного вуглецю, 660 K з плавленням KOH, а 1020 K – окисненням полікристалічного графіту. В температурному діапазоні 450 – 620 K

відбувається втрата маси близько 18 %, що пов'язується [17] з розкладом оксигеновмісних функціональних груп і супроводжується виділенням води і вуглекислого газу. У діапазоні 670 – 1020 K втрачається близько 50 % початкової маси, що є результатом окиснення нанопластин графіту. Після 1020 K залишається лише полікристалічний графіт (до 17 % мас.).

Концентраційні залежності електропровідності на низьких частотах та  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  на частоті 9 ГГц різко зростають до концентрації 1 % (мас.), що свідчить про реалізацію порогу протікання (рис. 6). Зростання електропровідності при малих концентраціях графенів (рис. 6, а) відбувається немонотонно: найбільш різка зміна значень спостерігається в вузькій області концентрацій графенів ( $0 < C < 1\%$ ), що свідчить про реалізацію перколяційного переходу. Подальше збільшення вмісту графенів ( $C > 1\%$ ) приводить до росту об'єму нескінченного кластеру, яке відображається на монотонному характері зростання провідності в даному діапазоні концентрацій. Це пов'язано з тим, що внесок в провідність додаткових каналів в кластерах наночастинок суттєво менший від сумарної провідності каналів, які утворювалися при формуванні перколяційного кластера на порозі перколяції. Збільшення кількості диполів, утворених



**а**



**б**

**Рис. 6.** Залежності електропровідності на частоті 0,1 кГц (а) для систем ПХТФЕ – графенів (1) і ПХТФЕ – ЕС (2) і дійсної  $\epsilon'$  (1, 3) та уявної  $\epsilon''$  (2, 4) складових комплексної діелектричної проникності (б) на частоті 9 ГГц від вмісту наповнювачів, графенів (1, 2) і ЕС (3, 4).

з кластерів графенів і їх подальше зростання по розміру і кількості призводить до утворення об'ємної сітки, що спричиняє більш ефективну взаємодію з електромагнітним випромінюванням даної частоти (рис. 6, б) та до плавного зростання значень діелектричної проникності. Композити, що містили ЕС практично не змінювали значень діелектричної проникності від концентрації, перколяційний перехід в системі ПХТФЕ – ЕС відбувається при більш високому вмісті електропровідного наповнювача (рис. 6, а, крива 2).

Проведений аналіз одержаних результатів, наведених на рис. 6, а, з позиції теорії перколяції згідно рівняння:

$$\sigma = \sigma_i (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (2)$$

де  $\sigma_i$  – електропровідність наповнювача;  $\varphi$  – об'ємний вміст;  $\varphi_c$  – значення вмісту, що відповідає порогу перколяції;  $t$  – критичний індекс. Перерахунок масових концентрацій ( $C$ ) в об'ємні долі ( $\varphi$ ) здійснювали за рівнянням:

$$j = \frac{C \cdot r_n}{C \cdot r_n + (100 - C) \cdot r_{gp}}, \quad (3)$$

де  $\rho_n$  і  $\rho_{gp}$  – густини ПХТФЕ і графенів відповідно.

Це дало можливість визначити значення порогу перколяції і критичні індекси системи ПХТФЕ – графени  $\varphi_c = 0,0045$ ,  $t = 2,48$ ,  $\sigma_i = 0,17 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Значення порогу перколяції системи ПХТФЕ – графени досягає таких же значень, як і для системи ПХТФЕ – БВНТ (багатошарові вуглецеві нанотрубки) [18]. Рівень електропровідності системи ПХТФЕ – графени нижчий на три порядки величини, ніж для системи з БВНТ після порогу перколяції. Це пов'язано з більшою кількістю контактів між частинками графенів та присутністю оксигену на краях графенових пластин, що збільшує контактний опір. Крива електропровідності лежить значно нижче. Критичні індекси відповідно рівні  $\varphi_c = 0,0245$ ,

$$t = 2,44, \sigma_i = 8,25 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

## Висновки

Проведено дослідження графенів, отриманих методом електрохімічного осадження, за допомогою рентгено-фазового та термогравіметричного аналізу, методом імпедансної спектроскопії, а також електропровідності та комплексної діелектричної проникності композиційних матеріалів системи ПХТФЕ – графени.

Показано, що провідність графенів зумовлена електронною складовою. Значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності в надвисокочастотному діапазоні та електропровідності на низьких частотах нелінійно залежать від об'ємного вмісту графенів в композитах ПХТФЕ – графени, що обумовлено наявністю порогу протікання. Поріг перколяції для системи становить  $\sim 0,45\%$ , що у 5 разів нижче від порогу протікання для системи ПХТФЕ – ЕС.

Досліджені композити можуть бути перспективними для створення каталізаторів та електропровідних матеріалів на їх основі.

**Махно С.М.** - кандидат фізико-математичних наук, завідувач лабораторії;

**Лісова О.М.** - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

**Семенцов Ю.І.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

**Гуня Г.М.** - провідний інженер;

**Гребельна Ю.В.** – здобувач;

**Картель М.Т.** - доктор хімічних наук, професор, академік НАН України, директор Інститута хімії поверхні ім. О.О. Чуйко НАН України.

- [1] W.-W. Liu, S.-P. Chai, A.R. Mohamed, U Hashim, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, 1171 (2014).
- [2] Y. Zhao, X. Li, B. Yan, Journal of Power Sources 274, 869 (2015).
- [3] E. Roy, S. Patra, D. Kumar, Biosensor and Bioelectronics 68, 726 (2015).
- [4] А.В. Мележик, А.А. Чуйко, Хим. технология 2, 3 (1992).
- [5] N.O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Adv. Mater. 24(43), 5782 (2012).
- [6] П.Б. Сорокин, Л.А. Чернозатонский, Успехи физических наук 183(2), 113 (2013).
- [7] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, Energy Environ. Sci. 4(4), 1113 (2011).
- [8] S. Zhu-Yin, H. Bao-Hang, Carbon 82, 590 (2015).
- [9] P. Sun, M. Zhu, K. Wang, ACS Nano7, 428 (2012).
- [10] A. Bagri1, C. Mattevi, M. Acik, Nature Chemistry. 2, 581 (2010).
- [11] M. Segal, Nat. Nanotechnol. 4 (10), 612 (2009).
- [12] F.W. Low, C.W. Lain, S.B. Hamid, Ceramics International 41, 5798 (2015).
- [13] S. Nardecchia, D. Carriazo, M.L. Ferrer, Chem. Soc. Rev. 42, 794 (2013).
- [14] Л.М. Ганюк, В.Д. Ігнатков, С.М. Махно., П.М. Сорока, Укр. фіз. журн. 40(6), 627 (1995)
- [15] В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко, Успехи химии ЛП (8), 1336 (1983).
- [16] G.C. Psarras, E.C. Manolakaki, G.M. Tsangaris, Composites: Part A. 33, 375 (2002).
- [17] C. Botas, P. Lvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaria, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. Lo'pez-Manchado, R. Mene'ndez, Carbon. 65, 156 (2013).
- [18] С.М. Махно, Хімія, фізика та технологія поверхні 6(3), 372 (2015).

S.M. Makhno, O.M. Lisova, G.M. Gunya, Yu.I. Sementsov, Yu.V.  
Grebelna, M.T. Kartel

## The Properties of Synthesized Graphene and Polychlorotrifluoroethylene – Graphene systems

*Chuyko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, General Naumov st., 17,  
Kiev, 03164, Ukraine, e-mail: [oksana.garkusha@gmail.com](mailto:oksana.garkusha@gmail.com)*

The properties of composites based on polychlorotrifluoroene with graphene containing 5 % (wt.) obtained by electrochemical dispersion of graphite electrodes were researched. It is shown that the conductivity of the initial graphene that is determined by the impedance spectroscopy method is caused by the mainly electronic component. The concentration dependence of conductivity at low frequencies and real and imaginary components of the complex dielectric permeability at a frequency of 9 GHz composites significantly changes in the concentration range of 0,25-1%, that is stimulated by the presence of percolation threshold with graphene content of 0,45 %. The critical indexes of the percolation theory were calculated for the system.

**Keyword:** graphene, complex dielectric permeability, composites, conductivity.

О.О. Жох, П.Є. Стрижак

## Виявлення аномальної дифузії метанолу у мезопористому силікагелі

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, пр-т. Науки, 31, м. Київ, 03028, Україна,  
e-mail: al.zhokh@gmail.com*

Вивчено транспорт метанолу у порах мезопористого зерна силікагелю. Показано, що другий закон дифузії Фіка не описує кінетику транспорту метанолу. Встановлено, що рівняння дифузії із похідною нецілого порядку по часу кількісно описує експериментальні дані зі значенням дробової розмірності, що відповідає супер-дифузійному режиму транспорту.

Ключові слова: дифузія, аномальна дифузія, дробова дифузія, силікагель, метанол.

*Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Рівняння дифузії з дробовою похідною по часу описує процеси транспорту, для яких характерні часові не локальності [1]. Такі не локальності пов'язані з ефектами пам'яті, які можуть бути визначені як різниця тривалості стрибків молекули [2]. Зокрема, ефекти пам'яті характерні для Броунівського руху, який не описується Вінерівським процесом. У такому випадку розподіл імовірності не є нормальним, відтак середньоквадратичний зсув частинки є нелінійним в часі, а рівняння дифузії Фіка не описує такий транспорт, який може бути швидшим або повільнішим порівняно зі звичайною дифузією [1, 3].

Кінетика аномального транспорту описується рівнянням дифузії з похідною по часу нецілого порядку. Залежно від значення порядку може мати місце швидка супер-дифузія або повільна суб-дифузія [4]. Такі типи масопереносу характерні для транспорту речовин у фрактальних структурах [5]. Аномальний транспорт найчастіше розглядають в рамках моделі тривалих випадкових блукань та процесу Леві, які враховують те, що середньоквадратичний зсув частинки пропорційний значенню часу в деякому нецілому степені [3].

Наявність аномального транспорту експериментально показано в ряді біологічних та фізичних систем. Зокрема, встановлено, що транспорт органел та молекул у клітинах живих організмів [6], а також іонів у плазмі [7] мають аномальну природу. Водночас експериментальне

виявлення наявності аномальної дифузії в різноманітних пористих системах є недостатнім та потребує подальшого дослідження.

Метою даної роботи є встановлення наявності аномальної дифузії метанолу в мезопористому силікагелі.

### I. Теорія

Традиційно кінетику дифузії описують рівнянням другого закону Фіка:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

де  $c$  – лінійна концентрація газу, моль/см;  $t$  – час, с;  $D$  – коефіцієнт дифузії, см<sup>2</sup>/с;  $x$  – координата, см.

Аномальна дифузія описується рівнянням, аналогічним другому закону Фіка, у якого похідна по часу має нецілий порядок:

$$\frac{\partial^\alpha c}{\partial t^\alpha} = K \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (2)$$

де  $K$  – дробовий коефіцієнт дифузії, см<sup>2</sup>/с <sup>$\alpha$</sup> ;  $\alpha$  – дробова розмірність, а неціла похідна по часу задана оператором Капуто [8]:

$$\frac{\partial^\alpha c}{\partial t^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \cdot \int_0^t (t-\tau)^{m-\alpha-1} \cdot \frac{\partial^m c}{\partial \tau^m} d\tau, \quad (3)$$

де  $\Gamma(\ast)$  – гамма-функція Ейлера,  $m = 1$ , якщо  $0 < \alpha < 1$ , та  $m = 2$ , якщо  $1 < \alpha < 2$ .

Шляхом просторових Фур'є-перетворень та часових прямих і зворотних перетворень Лапласа рівняння (2) одержано наступне рівняння [8]:

$$C(k, t) = E_\alpha(-K \cdot k^2 \cdot t^\alpha), \quad (4)$$

де  $E_\alpha$  – функція Міттаг-Леффлера [9]:



$$E_{\alpha}(\ast) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\ast)^n}{\Gamma(\alpha \cdot n + 1)}, \quad (5)$$

Оскільки ряд функції Мітгаг-Леффлера співпадає із рядом Тейлора експоненціальної функції, то рівняння (5) можна апроксимувати експоненціальною функцією [9]:

$$C(k, t) = \exp\left[-\frac{K \cdot k^2 \cdot t^{\alpha}}{\Gamma(m + \alpha)}\right], \quad (6)$$

Початкові та граничні умови задані наступним чином:

$$C(x, 0) = C_0(x) = \text{const}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (8)$$

За заданих початкових і граничних умов, застосувавши зворотне перетворення Фур'є до рівняння (6) та про інтегрувавши одержаний вираз, отримано рішення рівняння (2) аналогічно до рішення рівняння (1), наведеного Кранком [10]:

$$C(x, t) = C_0 \cdot \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2 \cdot \sqrt{\frac{K \cdot t^{\alpha}}{\Gamma(m + \alpha)}}}\right], \quad (9)$$

У випадку, якщо  $\alpha = 1$ , рішення (9) співпадає із розв'язком, одержаним Кранком для звичайної дифузії [10].

## II. Експериментальна частина

Дослідження було проведено на зерні силікагелю, отриманого відповідно до відомої методики [11]. Зразок силікагелю охарактеризовано за допомогою ізотерми адсорбції-десорбції азоту за температури 77К на приладі Sorptomatic 1990. Ізотерма адсорбції силікагелю належить до IV типу, який характерний для мезопористих тіл із розміром пор в межах 2 – 50 нм. Встановлено, що об'єм пор зерна силікагелю становить 0,64 см<sup>3</sup>/г, площа поверхні BET – 116 м<sup>2</sup>/г, ентальпія адсорбції – 1,16 кДж/моль, середній діаметр пор – 23,2 нм, максимальний діаметр пор – 23,3 нм, питома поверхня мезопор – 72 м<sup>2</sup>/г.

Дослідження дифузії проведено на пристрої для досліджень процесів масопереносу у твердих

пористих тілах у проточному режимі [12], який було встановлено до газового хроматографа ЛХМ-72 замість хроматографічної колонки. Транспорт метанолу було вивчено за температури 393 К, швидкості потоку газу-носія (аргон) 0,5 см<sup>3</sup>/сек. Кількості метанолу, які вносили до пристрою становили 0,3 та 0,5 мкл.

### 2.1. Дифузійна модель

Концентрація газу на верхній межі зерна  $C_b$  (в точці  $L$ , см, яка відповідає товщині зерна) визначається різницею концентрацій газу у газовій фазі пристрою  $C_g$ , моль/см<sup>3</sup>, та у порах пористого тіла. Таким чином гранична умова на верхній межі зерна визначається рівнянням:

$$D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=L} = \gamma \cdot (C_g(t) \cdot S - C(L, t)), \quad (10)$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт проникності, см/с;  $S$  – площа поперечного перерізу зерна силікагелю, см<sup>2</sup>.

Матеріальний баланс газу у вільному об'ємі газової фази пристрою визначається різницею кількості газу, що потрапила до пристрою та залишила пристрій:

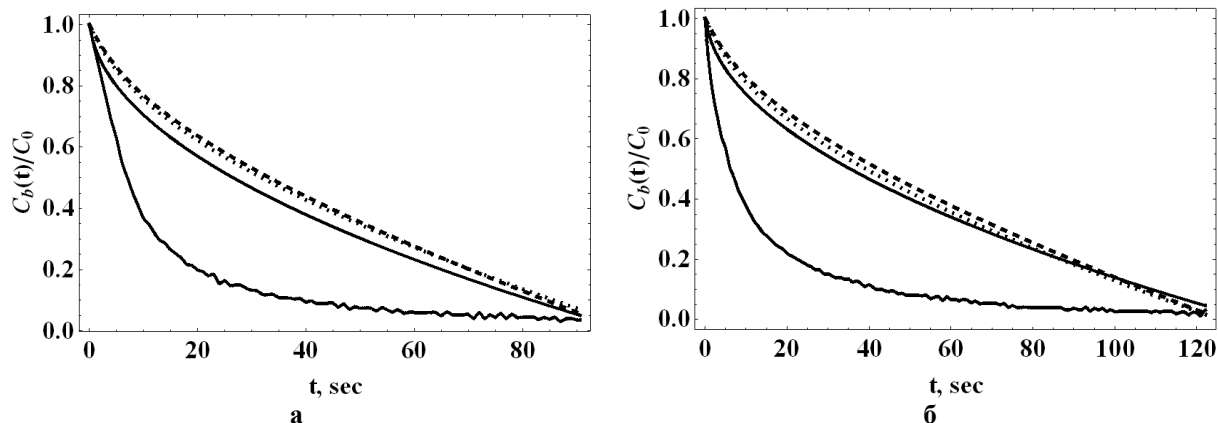
$$\frac{dc_g}{dt} = \frac{\gamma \cdot (C_g(t) \cdot S - C(L, t)) - v \cdot c_g(t)}{V}, \quad (11)$$

де  $V$  – вільний об'єм газової фази пристрою, см<sup>3</sup>;  $v$  – швидкість потоку газу-носія, см<sup>3</sup>/с.

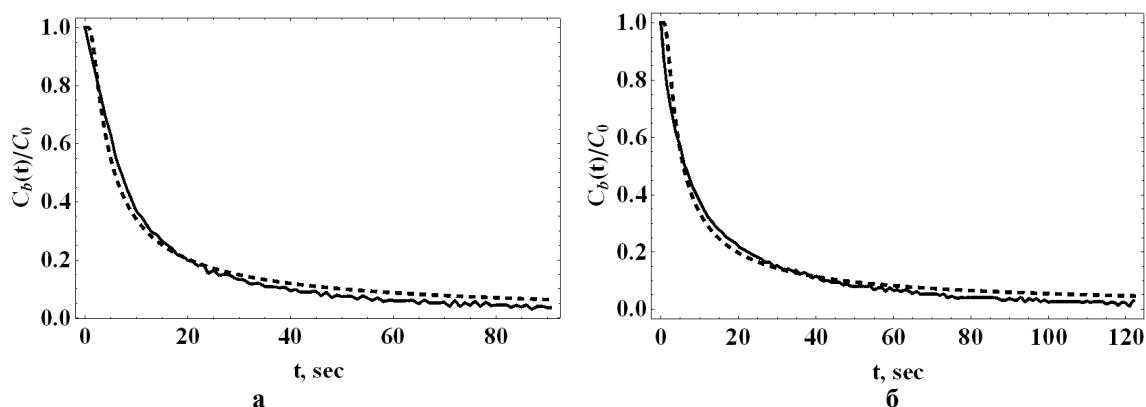
Таким чином на підставі рівняння (11) розраховано значення лінійної концентрації газу в пористому тілі в точці  $L$   $C_b(t)$ .

## III. Експериментальні результати та їх аналіз

Чисельне рішення рівняння (1) із початковими (7) та граничними умовами (8) - (10), яке має найвищий коефіцієнт кореляції із експериментальними даними, наведено на рис. 1, а та 1, б. З наведених даних можна зробити висновок, що рівняння (1) не описує одержані експериментальні дані. Врахування геометрії пор також не призводить до якісного та кількісного опису експериментальних даних,



**Рис. 1.** Експериментальні дані (лінія із шумом) та рішення рівняння дифузії у декартових (товста лінія), сферичних (штрих пунктирна лінія) та циліндричних координатах (пунктирна лінія) для концентрації метанолу 0,3 мкл (а) та 0,5 мкл (б). Значення  $D$  для (а)  $3,2 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с,  $1,4 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $1,6 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с; для (б)  $2,5 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с,  $1,1 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $1,2 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с у декартових, сферичних, циліндричних координатах відповідно.



**Рис. 2.** Експериментальні дані (лінія із шумом) та рішення рівняння дифузії із похідною по часу нецілого порядку (пунктирна лінія) для концентрації метанолу 0,3 мкл (а) та 0,5 мкл (б). Значення  $K$  та  $\alpha$  для (а)  $0,052 \text{ см}^2/\text{с}^\alpha$  та  $1,55$ ; для (б)  $0,055 \text{ см}^2/\text{с}^\alpha$  та  $1,60$  відповідно.

оскільки експериментальна кінетична крива масопереносу спадає набагато швидше, ніж теоретичні рішення. Також зазначимо що, розраховані значення коефіцієнтів дифузії відрізняються на порядок залежно від методу розрахунку.

Аналіз експериментальних даних на підставі рівняння (9) наведено на рис. 2,а та 2,б, звідки можна зробити висновок, що експериментальні дані кількісно описуються рівнянням дифузії з похідною по часу нецілого порядку (2). Розраховані значення дробової розмірності та коефіцієнта дробової дифузії знаходяться в межах одного порядку.

Таким чином результати, які наведено на рис. 1 і 2 свідчать про те, що традиційний підхід до опису процесів масопереносу на підставі другого закону Фіка не дозволяє описати одержані експериментальні дані. Одержані значення дробової розмірності дозволяють віднести транспорт метанолу в порах силікагелю до аномально швидкого супердифузійного режиму транспорту [1]. Аномальний транспорт може бути описаний в рамках моделі тривалих випадкових блукань, яка описує випадковий зсув частинок з урахуванням тривалості їх стрибків та періоду спокою перед здійсненням наступного стрибка [13]. Такий випадковий процес не є Вінерівським на відміну від звичайної дифузії і відповідно густина розподілу імовірності не є Гаусівською, а кожна тривалість стрибка є незалежною від попередніх стрибків [14]. Відтак середньоквадратичний зсув частинки є функцією часу нецілого степеня, що призводить до опису кінетики процесу рівнянням із дробовою похідною по часу [1].

Значення дробової розмірності, одержані для дробової похідної по часу в означенні Капуто, є

показником степеня розподілу випадкових проміжків часу, на які молекули дифузату затримуються на одному місці на поверхні пористого тіла. Для рівняння дифузії з похідною по часу нецілого порядку закон збереження маси виконується лише у тому випадку, коли дробова похідна по часу використана в означенні Капуто, оскільки не будь-які тривалі випадкові блукання молекул з нелінійною часовою залежністю описуються рівнянням дифузії з дробовою похідною по часу [15]. Степеневий розподіл випадкових проміжків часу, протягом яких молекули метанолу затримуються на певному місці на поверхні пористого тіла, можуть бути викликані адсорбцією метанолу на поверхні силікагелю та енергетичним не насиченням відповідних центрів адсорбції [16].

## Висновки

Показано, що за допомогою традиційного підходу, який базується на другому законі Фіка, не вдається описати одержані експериментальні дані кінетики масопереносу метанолу в силікагелі, в той час як розв'язки рівняння дифузії із похідною по часу нецілого порядку якісно та кількісно описують одержані експериментальні дані. Показано, що аномальний транспорт метанолу в силікагелі є супердифузійним, тобто швидшим порівняно з фіківською дифузиею.

**Жох О.О.** – аспірант;  
**Стрижак П.Є.** – член-кореспондент НАН України, професор, завідувач відділу № 2.

- [1] R. Metzler, J. Klafter, Phys. Rep. 339, 1 (2000).
- [2] I. Podlubny, Fract. Calc. Appl. Anal. 5, 367 (2002).
- [3] P. Paradisi, R. Cesari, F. Mainardi, F. Tampieri, Physica A 293, 130 (2001).
- [4] M. Ciesielski, J. Leszczynski, Comput. Methods Mech. June (3-6), 1 (2003).
- [5] B. O'Shaughnessy, I. Procaccia, Phys. Rev. A 32, 3073 (1985).
- [6] F. Höfling, T. Franosch, Reports Prog. Phys. 76, 046602 (2013).
- [7] A. Bovet, M. Gamarino, I. Furno, P. Ricci, A. Fasoli, K. Gustafson, D.E. Newman, R. Sanchez, Nucl. Fusion 54, 104009 (2014).

- [8] F. Mainardi, Y. Luchko, G. Pagnini, *Fract. Calc. Appl. Anal.* 4, 153 (2001).
- [9] C. Atkinson, A. Osseiran, *SIAM J. Appl. Math.* 71, 92 (2011).
- [10] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [11] B.G. Trewyn, I.I. Slowing, S. Giri, H. Chen, V.S. Lin, *Acc. Chem. Res.* 40, 846 (2007).
- [12] П.Є. Стрижак, А.І. Трипольський, О.О. Жох, патент UA 103312, опубліковано 10.12.2015, бюл. № 23/2015.
- [13] N. Su, *J. Hydrol.* 519, 1792 (2014).
- [14] S. Harper, J.W. Crawford, K. Macmillan, M.J. Wilson, I.M. Young, *J. Theor. Biol.* 248, 212 (2007).
- [15] R. Hilfer, *J. Phys. Chem. B.* 104, 3914 (2000).
- [16] M.I. Cruz, W.E.E. Stone, J.J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* 76, 3078 (1972).

A.A. Zhokh, P.E. Strizhak

## **An Investigation of Methanol Anomalous Diffusion in Mesoporous Silica**

*L.V. Pisarzhevskii Institute of the Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Nauky prospect, 31, Kiev, 03028, Ukraine, e-mail: [al.zhokh@gmail.com](mailto:al.zhokh@gmail.com)*

Methanol transport in mesoporous silica is investigated. It is demonstrated that usual approach based on the second Fick's law fails describing the experimental kinetic data. Contrary, the solution of the time-fractional diffusion equation fits the experimental data in a fairly good manner. Obtained value of the fractional order reveals the presence of fast super-diffusive regime of transport.

**Keywords:** diffusion, anomalous diffusion, fractional diffusion, super-diffusion, silica, methanol.

І.Ф. Миронюк, І.П. Яремій, І.М. Коваль, В.І. Мандзюк

## Домішкові елементи у свинцевих пломбах і печатях княжої доби та фазовий склад їх патини

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ, 76018, Україна, [myrif@rambler.ru](mailto:myrif@rambler.ru)

У роботі вивчався елементний склад свинцевих сплавів привісних печатей і пломб княжої доби, а також вплив домішкових елементів у сплаві та умов тривалого знаходження пам'яток у ґрунті на перебіг корозійних процесів та формування фазового складу патини. Під впливом розчинених у водному середовищі ґрунту солей ортофосфатної, хлоридної і карбонатної кислот на поверхні артефактів утворюється патинове покриття, сформоване в основному з піроморфіту або суміші піроморфіту і карбонату свинцю. З'ясовано, що швидкість корозії пам'яток суттєво залежить від сумарного вмісту Zn, Cd, Sn і Fe у свинцевому сплаві, які в результаті електрохімічного окиснення забезпечують основному металу протекторний захист. Рожево-коричневий колір патини окремих пам'яток пов'язаний із рожевим забарвленням піроморфіту, якого він набуває внаслідок ізоморфного заміщення незначної кількості атомів Pb на атоми Fe(III). Колір патинового покриття також залежить від вмісту в ньому FeO, FeOOH або  $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ .

**Ключові слова:** свинцеві пломби і печаті, патинове покриття, електрохімічна корозія.

*Стаття постуила до редакції 08.04.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Свинцеві привісні пломби і печаті (молівдовули), знайдені на давньоруських городищах, є цінними історичними пам'ятками кінця X – середини XIII століть. Вони є важливим джерелом для пізнання минулого, зокрема вивчення суспільного розвитку, матеріальної та духовної культури Київської та Галицько-Волинської Русі. У княжу добу молівдовули і пломби були клейнодами влади. Традиція використання вказаних атрибутів запозичена від імператорів Візантії. Їх виготовляли із свинцю, однак в особливих випадках використовували срібло або золото [1-3]. На аверсі давньоруських молівдовул міститься зображення князя або його святого покровителя, а на реверсі – зображення святого, княжий знак (тамга) або сакраментальний напис [1, 2, 4]. Відповідно на передній і задній сторонах пломб найчастіше зображали княжий знак та знак офіційної особи, якій князь дозволяв клеймувати продукцію, вироблену ремісниками [3]. Спочатку правителі, а пізніше й митрополити Русі підвішували молівдовулу з допомогою шнурка до офіційного документу і в такий спосіб засвідчували його достовірність. Наявність прикріплених до виробів ремісників привісних пломб вказувала на сплату податку до княжої скарбниці і дозволяла продаж продукції.

Візуально обстеживши понад 120 свинцевих пломб і близько 30 молівдовул княжої доби, що зберігаються в музеї історії Галича та приватних колекціях м. Івано-Франківська і знайдених у Давньому Галичі, на городищах Буківна і Ступниця, ми звернули увагу на те, що патина на поверхні свинцевих молівдовул і пломб має сіро-чорний, рожевий або жовто-коричневий колір. Кількість артефактів у групах із відповідним кольором патини приблизно відповідає співвідношенню 4:1:0,5. Стан збереження зображень виявився кращим на пам'ятках із патиною рожевого та сіро-чорного кольору. Ступінь збереженості свинцевих пам'яток безперечно залежить від вмісту в їх сплаві домішкових елементів, швидкості хімічної і, зокрема, електрохімічної корозії матеріалу, хімічного стану ґрунтоутворюючої породи та мінералізації ґрунтової води [5]. У княжу добу свинець на українські землі завозили з Малої Азії і європейських країн – Польщі, Угорщини, Німеччини та Англії [1, 6]. Оскільки галенові (свинцеві) руди, добуті в копальнях вказаних географічних районів, відрізняються за хімічним складом, то й виплавлені з них свинцеві сплави містять різні домішкові елементи, що обумовлюють їх певні фізико-хімічні властивості.

У даній роботі ми ставили завдання дослідити масовий вміст елементів у привісних свинцевих молівдовулах і пломбах княжої доби, а також з'ясувати вплив домішкових елементів у сплаві та

умов тривалого зберігання цих артефактів у ґрунті на перебіг корозійних процесів та формування фазового складу патини.

## I. Дослідні зразки та методи їх дослідження

Розділені за кольором патини привісні свинцеві молівдовули і пломби витримували 10 днів за нормальних умов у дистильованій воді, потім їх перенесли у ванну з мильною водою і наклали на неї ультразвукове поле з частотою 20-24 кГц та густиною звукової енергії 20-40 Вт·дм<sup>-3</sup>. Ультразвукове відмивання зразків тривало 10 хвилин. Після додаткового промивання в дистильованій воді їх висушували за температури 60°C упродовж 24 годин.

Масовий вміст елементів у свинцевому сплаві та патині дослідних зразків визначали X-променевим енергодисперсійним флуоресцентним методом (прилад EXPERT 02L). Збудження характеристичного випромінювання атомів проби здійснювалося фотонами гальмівного спектру X-променевої трубки низької потужності. Характеристичне випромінювання реєструвалося PIN-детектором із термоелектричним охолодженням. Елементний склад свинцевого сплаву пам'яток визначали на очищених від патини невеликих ділянках поверхні. Для цих досліджень використовували пошкоджені пломби, які не мають історичної цінності, однак за кольором патини і вмістом у них домішкових елементів відповідали зразкам досліджуваних груп.

Фазовий склад патинового покриття дослідних зразків діагностували неруйнівним методом X-променевої дифрактометрії. Запис дифрактограм проводили на приладі ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування X-променів здійснювалося за схемою Брега-Брентано.

Товщину патинового покриття зразків вимірювали з допомогою металографічного мікроскопу МИМ-7.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

Результати дослідження елементного складу свинцевого сплаву, а також патини молівдовул і пломб княжого періоду показали, що крім основного металу (Pb), сплав кожної пам'ятки містить постійні компоненти – Cd і Sn. Масовий вміст цих елементів у сплаві може змінюватися відповідно в межах 0,6 – 0,7 % та 0,4 – 1,55 %. Крім зазначених елементів у сплаві можуть міститись 0,04 – 0,27 % Zn; 0,26 – 1,00 % Fe і 0,07 – 0,28 % Cu. У табл. 1 приведений елементний склад свинцевих сплавів трьох дослідних зразків давньоруських пам'яток, які відрізняються за фазовим складом та кольором патини (рис. 1). Патина зразка 1 має жовтий колір, а зразків 2 і 3 – відповідно сіро-чорний та рожевий кольори.



**Рис. 1.** Свинцеві пам'ятки княжої доби: **а)** привісна печать Теревовлянського і Галицького Ігоря Васильковича (1090-1141 рр.). На її аверсі ростове зображення Святого Іоанна, а на реверсі – Святого Василя. Розмір печаті 30 × 22 мм<sup>2</sup>, діаметр штемпеля 20 мм, колір патини – жовто-коричневий; **б)** пломба князя Галицько-Волинської Русі Данила Романовича (1201-1264 рр.). На її аверсі зображена голова князя а анфас, а на реверсі – княжий знак. Розмір пломби 14 × 10 мм<sup>2</sup>, колір патини – сіро-чорний; **в)** пломба київського князя Володимира Святославовича (960-1015 рр.). На аверсі міститься його погрудне зображення, а на реверсі – хрест, утворений вкороченням крайніх зубців тризубу. Діаметр пломби 11 - 12 мм, колір патини – рожевий.

Приведені дані вказують, що певна кількість кожного елементу поверхні пам'ятки була задіяна в електрохімічній або хімічній корозії та залучалась до процесу формування фазового складу патинового покриття. Якраз елементний склад свинцевого сплаву впливав на хімізм корозії молівдовул і пломб впродовж їх тривалого контактування в ґрунті з мінералізованою водою.

На рис. 2 приведені X-променеві дифрактограми продуктів корозії поверхні дослідних зразків 1-3. Вони засвідчують, що патина зразка 1 сформована з кристалітів піроморфіту  $Pb_{4,93}(Cd,Sn)_{0,07}(PO_4)_3Cl$  (65%), карбонату свинцю  $PbCO_3$  (28 %), свинцевого білила  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  (5 %) та гідроксиду заліза  $FeO(OH)$  (2 %). Піроморфіт  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  належить до класу апатитів. Симетрія ґратки цієї

Таблиця 1

Вміст елементів у сплаві і патині дослідних зразків свинцевих пам'яток княжої доби

№ зразка	Об'єкт	Вміст елементу і точність його визначення, мас. %					
		Zn	Cd	Sn	Pb	Fe	Cu
1	сплав	–	0,64 ± 0,04	0,36 ± 0,04	99,0 ± 0,06	–	–
	патина	–	0,68 ± 0,04	0,41 ± 0,04	97,9 ± 0,07	0,98 ± 0,04	–
2	сплав	–	0,60 ± 0,04	0,42 ± 0,04	98,2 ± 0,06	0,82 ± 0,03	–
	патина	–	0,69 ± 0,04	0,48 ± 0,04	97,5 ± 0,07	1,32 ± 0,04	–
3	сплав	0,40 ± 0,01	0,68 ± 0,04	0,42 ± 0,04	97,8 ± 0,07	1,00 ± 0,04	0,1 ± 0,01
	патина	0,40 ± 0,01	0,68 ± 0,04	0,41 ± 0,04	97,2 ± 0,07	1,62 ± 0,04	0,08 ± 0,01

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики патини дослідних зразків свинцевих пам'яток княжої доби

№ зразка	Колір патини	Товщина патини, мм	Фазовий склад патини, мас %
1	жовто-коричневий	0,26	Pb <sub>4,93</sub> (Cd,Sn) <sub>0,07</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl – 65 PbCO <sub>3</sub> – 28 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> – 5 FeO(OH) – 2
2	сіро-чорний	0,14	Pb <sub>4,90</sub> (Cd,Sn) <sub>0,1</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl – 98 FeO – 2
3	рожевий	0,12	Pb <sub>4,88</sub> (Zn,Cd,Sn,Fe) <sub>0,12</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl – 100

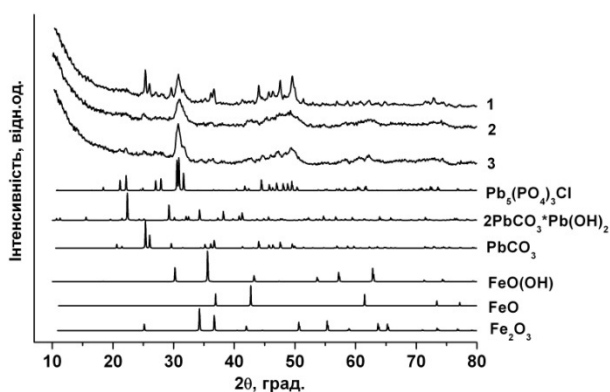


Рис. 2. X-променеві дифрактограми продуктів корозії поверхні дослідних зразків 1-3, а також окремих фаз, з яких сформоване патинове покриття.

речовини гексагональна (просторова група P<sub>63/m</sub>). Особливість природного піроморфіту в тому, що атоми Pb у його ґратці можуть ізоморфно заміщуватися на Cd, Sn, Ba, Се або інші атоми. Сплав дослідного зразка 1, окрім свинцю, містить Cd (0,64 %) і Sn (0,36 %). Стандартні електрохімічні потенціали цих елементів ( $\varphi_{Cd/Cd^{2+}}^0 = -0,402$  В,  $\varphi_{Sn/Sn^{2+}}^0 = -0,140$  В) є більш від'ємними у порівнянні з стандартним електрохімічним потенціалом свинцю ( $\varphi_{Pb/Pb^{2+}}^0 = -0,126$  В) [7], тому на початку корозійного процесу свинцевих виробів у ґрунтовій воді ці елементи окиснювалися першими. Фазовий склад патини вказує, що корозія пам'яток із зазначеним хімічним складом відбувалася у ґрунтовій воді, яка містила розчинені солі ортофосфатної і хлоридної кислот. Під час корозії ділянки поверхні свинцевого сплаву з атомами Cd і Sn стали анодами локальних мікрогальванічних елементів Cd|Pb та Sn|Pb. Катіони Cd<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> переходили у розчин, приєднувались до аніонів PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

та утворювали комплексні аніони [CdPO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> і [SnPO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [8]. Під впливом розчинених мінеральних солей окиснювалися також ділянки поверхні з атомами Pb (Pb – 2e<sup>-</sup> = Pb<sup>2+</sup>). У свою чергу на основі аніонів CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> виникали комплексні аніони [Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> і [Pb<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sup>-</sup>. Пересичення розчину цими йонами приводило до осадження на поверхні свинцевих молівдовул і пломб нерозчинних сполук піроморфіту Pb<sub>4,93</sub>(Cd,Sn)<sub>0,07</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl і карбонату свинцю PbCO<sub>3</sub>. Вірогідно, що збагачення ґрунтової води аніонами PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> відбувалося внаслідок вивітрювання фосфоровмісних мінералів під впливом неорганічних кислот. Присутність у воді аніонів CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> і Cl<sup>-</sup> пов'язана з розчинністю відповідно гіпсу CaCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, кальциту CaCO<sub>3</sub> або доломіту CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та галіту NaCl [9]. Карбонатні катіони CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> у водному середовищі могли утворюватися з вуглекислого газу – продукту окиснення органічних речовин та H<sub>2</sub>O. Оскільки на катодах мікрогальванічних елементів відновлювалися молекули води і виникали аніони OH<sup>-</sup>, то це сприяло також утворенню кристалітів 2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>. Ця сполука має насичений білий колір і суттєво впливає на оптичні властивості поверхні патини. Жовтувато-коричневий відтінок патини надає домішка коричневого гетиту FeO(OH). Незважаючи на те, що в дослідному зразку 1 електрохімічне окиснення атомів Cd і Sn забезпечувало в деякій мірі протекторний захист від загальної корозії сплаву, однак середнє значення товщини патини на його поверхні складає 0,26 мм і воно є найбільшим у порівнянні з товщиною патини інших дослідних зразків (табл. 2).

Елементний склад дослідного зразка 2 відрізняється від зразка 1 тим, що в його сплаві міститься 0,82 % Fe. Фазовий X-променевий аналіз патини цього зразка засвідчує присутність у її складі

сполук  $Pb_{4,90}(Cd,Sn)_{0,1}(PO_4)_3Cl$  (98 %) і  $FeO$  (2 %). Стандартний електродний потенціал  $Fe$  у водному розчині є найбільш від'ємним ( $\varphi_{Fe/Fe^{2+}}^0 = -0,441$  В), порівняно з електродними потенціалами інших металів у сплаві. Ділянки поверхні з атомами заліза при контакті з мінералізованою водою стають анодами мікрогальванічних комірок  $Fe|Pb$ . Перехід йонів  $Fe^{2+}$  у водне середовище та відновлення молекул  $H_2O$  на катоді мікрогальванічних комірок було сприятливим для утворення оксидної фази  $FeO$  за реакцією:  $Fe^{2+} + H_2O + 2e^- = FeO + 2H_2$ . Інші йони  $Cd^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  і  $Pb^{2+}$  у розчині солей ортофосфатної і хлоридної кислот залучалися до взаємодії з аніонами  $PO_4^{3-}$  та  $Cl^-$  і у вигляді піроморфітної фази  $Pb_{4,90}(Cd,Sn)_{0,1}(PO_4)_3Cl$  осаджувалися на поверхні пам'ятки. Чорний колір  $FeO$  якраз й обумовлює сіро-чорне забарвлення патини дослідного зразка 2.

Середня товщина патини зразка 2 становить 0,14 мм, що складає 53 % від середньої товщини патини першого зразка. Цей результат пов'язаний саме з тим, що сумарний вміст домішкових металів із електровід'ємним потенціалом у сплаві другого зразка в 2 рази перевищує їх вміст у сплаві першого зразка.

У свинцевому сплаві дослідного зразка 3, крім домішкових металів  $Fe$ ,  $Cd$ ,  $Sn$ , міститься  $Zn$  і  $Cu$ . Масова частка цинку і міді відповідно становить 0,04 та 0,08 %. Середня товщина патини цього зразка є найменшою і становить 0,12 мм. Хоча вміст  $Cu$  у свинцевому сплаві зразка 3 невеликий, однак атоми цього елемента чинили суттєвий вплив на процес електрохімічного окиснення домішкових елементів. Ділянки на поверхні сплаву, що містили  $Cu$ , стали мікрокатадами, оскільки їх стандартний електродний потенціал є більш позитивним ( $\varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,345$  В) у порівнянні з стандартними електродними потенціалами інших компонентів сплаву. Це означає, що, крім атомів домішкових металів, електрохімічно окиснювались й атоми  $Pb$ . За цих обставин у розчин переходили також катіони  $Fe^{3+}$ , оскільки  $\varphi_{Fe/Fe^{3+}}^0 = -0,036$  В. Внаслідок наявності в мінералізованій воді аніонів  $PO_4^{3-}$  і  $Cl^-$  на поверхні зразка осаджувалася піроморфітна фаза  $Pb_{4,88}(Zn,Cd,Sn,Fe)_{0,12}(PO_4)_3Cl$ , в якій відповідна частка атомів  $Pb$  у ґратці ізоморфно заміщувалась на атоми  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Sn$  і  $Fe(III)$ . Ми з'ясували, що рожево-коричневий колір патини мають тільки ті артефакти, в яких свинцевий сплав містить домішки  $Cu$ . Однак вплив домішкових атомів міді на колір патини є

опосередкованим, оскільки її забарвлення пов'язане саме з інтеркаляцією атомів  $Fe(III)$  у ґратку піроморфітної фази. Наш висновок підтверджується тим, що рожевий колір притаманний кристалогідрату  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  [10].

## Висновки

Визначений методом X-променевого флуоресцентного аналізу елементний склад свинцевих сплавів молівдовул і пломб княжої доби показав, що, крім основного металу ( $Pb$ ), до його складу входять постійні компоненти –  $Cd$  і  $Sn$ . Масовий вміст цих елементів може змінюватися відповідно в межах 0,6 – 0,7 % та 0,4 – 1,55 %. Крім цих елементів у сплаві можуть міститись 0,04 – 0,27 %  $Zn$ ; 0,26 – 1,00%  $Fe$  і 0,07 – 0,28%  $Cu$ .

Тривале перебування в ґрунті та контактування з мінералізованою водою зумовлює корозію свинцевих артефактів. Під впливом розчинених у водному середовищі солей ортофосфатної, хлоридної і карбонатної кислот на їх поверхні утворюється патинове покриття, сформоване в основному з піроморфіту або суміші піроморфіту і карбонату свинцю.

З'ясовано, що швидкість корозії пам'яток у ґрунті суттєво залежить від сумарного вмісту домішкових металів у свинцевому сплаві, які в результаті електрохімічного окиснення забезпечують основному металу протекторний захист.

Рожевий колір патини окремих пам'яток пов'язаний із рожевим забарвленням піроморфіту, якого він набуває внаслідок ізоморфного заміщення незначної кількості атомів  $Pb$  на атоми  $Fe(III)$ . Колір патинового покриття також залежить від вмісту в ньому  $FeO$ ,  $FeO(OH)$  або  $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ .

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

**Яремій І.П.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Коваль І.М.** – кандидат історичних наук, доцент кафедри релігієзнавства, теології і культурології;

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

- [1] В.Л. Янин, *Актовые печати Древней Руси X – XV вв.* Том I (Наука, Москва, 1970).
- [2] О. Алфьоров, *Сфрагистичний щорічник* 2, 5 (2012).
- [3] В.А. Анохин, *Свинцовые пломбы великого княжества Киевского (X – XIII вв.)* (ИД “Стилос”, Киев, 2012).
- [4] В.В. Нечитайло, *Каталог древнерусских печатей X – XIII веков.* Том I. Древнерусские печати Великих князей Киевских и Митрополитов Руси (Изд-во “Украинская конфедерация журналистов”, Киев, 2012).
- [5] Rutherford J. Gettens, *Studies in Conservation* 6(1), 89 (1961).
- [6] О.В. Грінченко, М.В. Курило, В.А. Михайлов та ін., *Металічні корисні копалини України* (ВПЦ “Київський університет”, Київ, 2006).

- [7] Д. Добош, Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков (Мир, Москва, 1980).
- [8] І.Ф. Миронюк, І.М. Микитин, Електрохімія та її практичні аспекти (НАІР, Івано-Франківськ, 2016).
- [9] О.О. Мислюк, Основи хімічної екології (Кондор, Київ, 2012).
- [10] Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко, Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ (Химия, Москва, 1987).

I.F. Myronyuk, I.P. Yaremiy, I.M. Koval, V.I. Mandzyuk

## **Impurity Elements in a Lead Seals and Stamps of Middle Ages and Phase Composition of Their Patina**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The paper studied the elemental composition of lead alloys of appendage stamps and seals of Middle Ages, and the influence of impurity elements in the alloy and conditions for long-term storage of monuments on the course of corrosion processes and the formation of patina phase composition. Due to the influence of salts of orthophosphoric, hydrochloric and carbonate acids dissolved in the water environment on the artifacts surface patina coating is produced formed mainly of pyromorphite or pyromorphite and lead carbonate mixture. It was found that the corrosion rate of monuments depends essentially on the total content of Zn, Cd, Sn and Fe in lead alloy, which provide the protect for the main metal due to the electrochemical oxidation. Pink and brown colour of patina of certain attractions is associated with the pink colour of pyromorphite, which it takes as a result of isomorphic substitution of a small number of Pb atoms on Fe (III) ones. A colour of patine coating also depends on the content FeO, FeOOH and  $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ .

**Keywords:** lead seals and stamps, patina coating, electrochemical corrosion.



В.О. Заблудовський, В.В. Титаренко

## Електроосадження нікелевих покриттів, модифікованих частинками ультрадисперсного алмазу

*Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна, Україна, 49010  
Дніпропетровськ, вул. Лазаряна, 2, e-mail: dudkina2@ukr.net.*

Проведено аналіз поляризаційних залежностей осадження нікелю при зміні концентрації частинок ультрадисперсного алмазу (УДА) в розчині електроліту і частоти його перемішування. Встановлено, що додавання наноалмазних частинок у водний розчин електроліту викликає зсув катодного потенціалу в електронегативну область, збільшення опору переносу заряду і формування більш дрібнокристалічних, щільно упакованих структур покриттів, що визначило підвищення мікротвердості та зносостійкості металевих покриттів.

**Ключові слова:** композиційні електролітичні покриття, частинки ультрадисперсних алмазів, поляризаційні залежності, структура, механічні властивості.

*Стаття поступила до редакції 21.05.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Електролітичні покриття на основі нікелю широко застосовуються для захисту металевої поверхні від корозії, механічного пошкодження, покращення характеристик міцності і зносостійкості виробів. Постійне посилення вимог, що пред'являються до виробів, а також необхідність тривалого збереження працездатності механізмів, деталей і пар тертя при їх експлуатації часто в умовах агресивного зовнішнього середовища і підвищених температур, викликають необхідність пошуку нових матеріалів та режимів їх отримання. У вирішенні питання поліпшення функціональних властивостей електролітичних покриттів перспективним напрямком є отримання наноконпозиційних матеріалів з використанням частинок ультрадисперсного алмазу (УДА). Для розробки процесу нанесення покриттів з заданими властивостями важливо встановити кінетичні закономірності протікання явищ в прикатодній області. Необхідно відзначити, що в науковій вітчизняній та зарубіжній літературі практично відсутні роботи, присвячені дослідженням механізму співосадження металевих покриттів з нанодисперсними частинками. Таким чином, розвиток робіт в цьому напрямку є актуальним завданням у зв'язку з високою практичною значимістю електролітичних композиційних покриттів.

Відомо, що присутність наноалмазних частинок в нікелевих композиційних покриттях суттєво впливає на мікроструктуру і механічні властивості покриттів, що проявляється в їх високій твердості і зносостійкості [1-4]. Тому, важливо встановити вплив включення частинок наноалмазів на механізм співосадження нікель-алмазних покриттів.

Метою даних досліджень є встановлення впливу наноалмазних частинок на механізм осадження нікелю з сульфатного розчину електроліту.

### І. Матеріали та методика

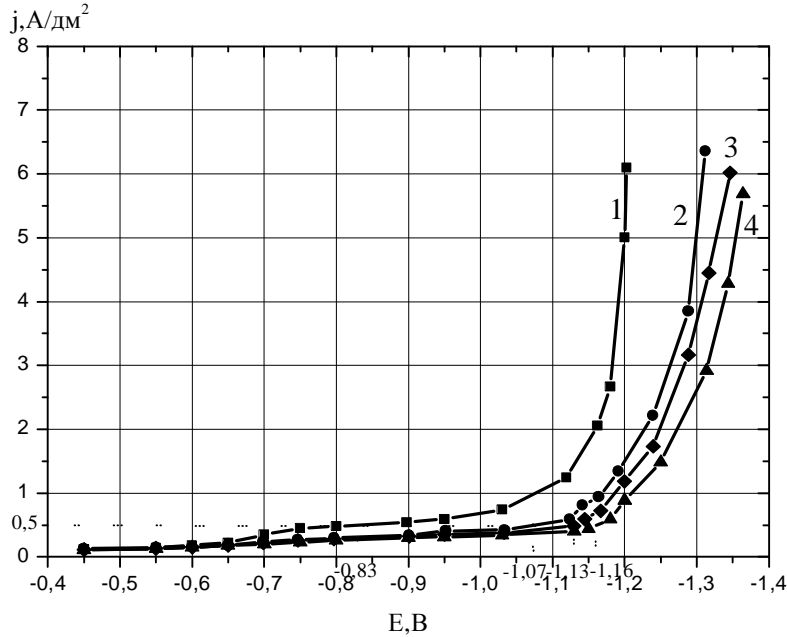
Осадження композиційних покриттів здійснювалось з водного розчину електроліту нікелювання ( $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 300 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30 г/л,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 50 г/л, рН- 5). Концентрація частинок наноалмазів детонаційного синтезу (ультрадисперсних алмазів, УДА) [4] в розчині електроліту змінювалась від 0 до 15 г/л. Поляризаційні залежності отримувались в потенціодинамічному режимі на потенціостаті П-5827М при швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с. Виміри проводились в трьохелектродній електролітичній коміріці. В якості робочого електроду (катода) використовувалась мідна пластинка. Електродом порівняння слугував хлорсрібний електрод, допоміжним - платиновий електрод. Перемішування водного розчину

електроліту здійснювалось за допомогою магнітної мішалки з метою утримання частинок наноалмаза в взваженому стані в об'ємі розчину електроліту і запобігання осідання частинок на дно електролітичної комірки. Елементний склад поверхні покриття визначали мікрорентгеноспектральним аналізом за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 з роздільною здатністю 5 нм. Вміст і розподіл частинок ультрадисперсного алмазу розміром від 100 до 800 нм визначали по лініях вуглецю характеристичного рентгенівського випромінювання. Мікротвердість покриттів вимірювали на мікротвердомірі ПМТ-3. Механічні випробування покриттів на зносостійкість

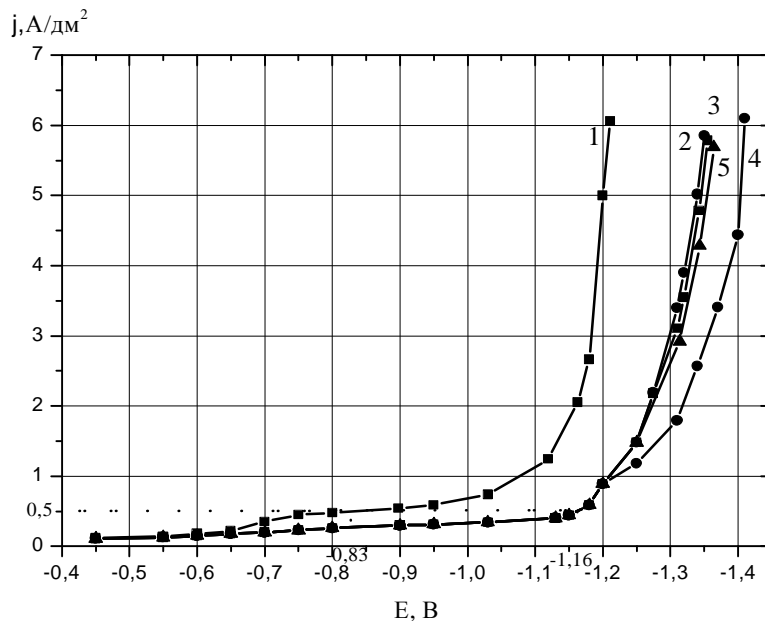
виконувались на машині з зворотно-поступальним рухом зразків при швидкості 0,32 м/с в умовах сухого тертя о сталь 45 ДСТУ 1050-74 при загрузці 177 г за ДСТУ 23.204-78.

## II. Результати та їх обговорення

Частинки УДА мають складну структуру [4]: ядро діаметром близько 4 нм із класичного кубічного алмазу і вуглецеву оболонку навколо ядра із перехідних рентгеноаморфних структур вуглецю товщиною 0,4 ÷ 1,0 нм. Частинки УДА володіють сильними адсорбційними властивостями, достатньо



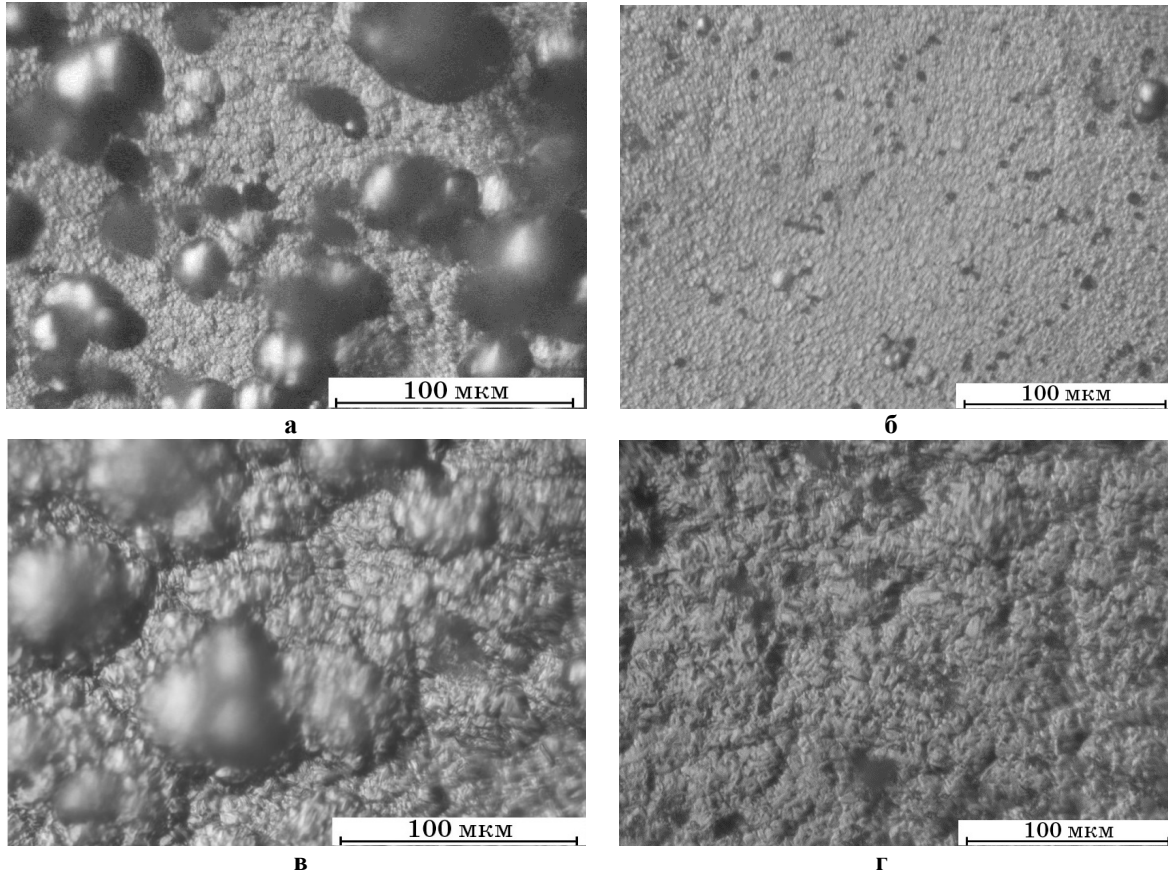
**Рис. 1.** Катодні поляризаційні залежності при зміні концентрації частинок УДА у водному розчині електроліту нікелювання при перемішуванні з частотою ( $f$ ) 44,2 об/с: 1 – без УДА; з УДА: 2 – 2 г/л; 3 – 10 г/л; 4 – 15 г/л.



**Рис. 2.** Вплив інтенсивності перемішування на катодну поляризацію осадження нікелю в присутності частинок УДА (15 г/л): 1 – без УДА; 2 – без перемішування; 3 –  $f = 35,2$  об/с; 4 –  $f = 42,3$  об/с; 5 –  $f = 44,2$  об/с.

високою седиментаційною стійкістю у водному

Так, при концентрації частинок УДА 2 г/л у



**Рис. 3.** Морфологія поверхні композиційних електролітичних нікелевих покриттів: а, б –  $j = 100 \text{ A/m}^2$ ,  $n(\text{УДА}) = 2 \text{ г/л}$ ; в, г –  $j = 300 \text{ A/m}^2$ ,  $n(\text{УДА}) = 15 \text{ г/л}$  ( $\times 900$ ); а, в – без перемішування розчину електроліту; б, г – з перемішуванням розчину електроліту.

розчині [5]. Переміщення частинок УДА у водному розчині електроліту у вигляді наноагрегатів і, можливо, невеликої кількості індивідуальних частинок до катоду носить складний характер. Кожна частинка УДА (у агрегаті чи в індивідуальному стані) має багатошарову сольватну оболонку, яка частково витіснена іонами електроліту за рахунок електростатичних і адсорбційних сил. Адсорбційна взаємодія частинок УДА з іонами металу також частково обумовлена утворенням водневих зв'язків з кисневмісними функціональними групами, якими насичений поверхневий шар вуглеродної оболонки частинок УДА [5]. Таким чином, до катоду рухається за сумарним зарядом електропозитивний заряджений складний агрегат розміром від 10 до 100 – 800 нм. При проходженні подвійного електричного шару іони нікелю відновлюються, формуючи кристалічну решітку нікелевого покриття, багатоатомний шар якого охоплює частинки УДА.

На рис. 1 і 2 представлені поляризаційні залежності нікелю при зміні концентрації частинок УДА в розчині електроліту і частоти його перемішування.

Аналіз поляризаційних залежностей показує, що присутність дисперсних частинок призводить до збільшення поляризації (рис. 1 залежності 2-4, рис. 2 залежності 2-5) в порівнянні з розчином електроліту без УДА (рис. 1, 2 залежність 1) у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій частинок УДА.

водному розчині електроліту зміщення катодного потенціалу у електронегативну область складає 100 мВ при катодній густині струму  $1 \text{ A/дм}^2$ ; зі збільшенням концентрації частинок УДА до 10 г/л зміщення потенціалу – 120 мВ, до 15 г/л – 150 мВ, що говорить про збільшення опору переносу заряду, тобто про більш нерівноважні умови електрокристалізації композиційного покриття.

Результати досліджень [6-10], показали, що найбільший вміст частинок наноалмазу відмічений в зразках, електроосаджених при катодній густині струму  $300 \text{ A/м}^2$  з додавкою частинок УДА концентрацією 15 г/л із застосуванням механічного перемішування водного розчину електроліту у процесі електроосадження. У цих зразках також спостерігається більш однорідний по поверхні розподіл частинок наноалмазу, проте їх кількісний вміст не перевищує 0,14 ат.%, але спостерігаються окремі ділянки, які збагачені до 0,31 ат. % наночастинок.

Зміщення катодного потенціалу в електронегативну область із збільшенням концентрації частинок дисперсної фази у водному розчині електроліту і, відповідно, їх вмісту в покритті змінює морфологію поверхні композиційних електролітичних покриттів – покриття формується більш дрібнозернистим, щільноупакованим (рис. 3), що визначило підвищення механічних характеристик

**Таблиця**

Залежність механічних властивостей композиційних електролітичних нікелевих покриттів від режимів осадження і концентрації УДА у водному розчині електроліту

$j$ , А/м <sup>2</sup>	механічне перемі- шування	$C_{\text{УДА}}$ , г/л	$H_{\text{ц}}$ , МПа	середній знос, мг/год
100	без перемі- шування	2	1800	2,2
		15	2500	1,6
	з перемі- шуванням	2	2100	2,0
		15	2700	1,5
300	без перемі- шування	2	2300	1,8
		15	3000	1,3
	з перемі- шуванням	2	2800	1,5
		15	3500	1,0

композиційних покриттів (табл.).

При формуванні нікелевих покриттів, які містять частинки наноалмазів, при катодній густині струму 100 А/м<sup>2</sup> із збільшенням концентрації частинок УДА у водному розчині електроліту від 2 до 15 г/л мікротвердість покриттів зростає від 1800 МПа до 2700 МПа. Зростання густини струму від 100 до 300 А/м<sup>2</sup> приводить до збільшення мікротвердості покриттів нікель-УДА від 2700 МПа до 3500 МПа.

Покриття нікелю, електроосадженні із стандартного сульфатного електроліту без добавки частинок УДА, за 5 годин зносу втрачає 10 % своєї маси, при додаванні у розчин електроліту УДА концентрацією 2 г/л – 6-8 %, концентрацією 15 г/л – 3 - 5 %.

Оскільки частинки УДА мають малі розміри, то достатньо щільний і рівномірний їх розподіл у покритті досягається при дуже малому вмісті (десятих долях атомних відсотків). При введенні частинок УДА у покриття підвищується їх мікротвердість і зносостійкість. Основною причиною цього є зменшення розмірів кристалітів металу покриття і щільний розподіл частинок УДА у покритті [10]. Цей висновок підтверджується поляризаційними залежностями, отриманими при дослідженні електролітів нікелювання у присутності частинок УДА (рис. 1 і 2).

## Висновок

Збільшення концентрації наноалмазних частинок у водний розчин електроліту від 2 до 15 г/л викликає зсув катодного потенціалу в електронегативну область від 100 до 150 мВ, збільшення опору переносу заряду і формування більш дрібнокристалічних, щільноупакованих покриттів, що визначило підвищення у 2 рази мікротвердості і зносостійкості металевих покриттів.

**Заблудовський В.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізики;  
**Титаренко В.В.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики.

- [1]. В.Ю. Долматов, Г.К. Буркат, Сверхтвердые материалы. 1, 84 (2000).
- [2]. В.Ю. Долматов, Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (СПБГПУ, С.-Петербург, 2003).
- [3]. He Xiangzhu, Wang Yongxiu, Sun Xin, Huang Liyong, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 4(1), 48 (2012).
- [4]. Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов, *Физика твердого тела* 46(4), 685 (2004).
- [5]. Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов, Е. Osawa, Е.А. Орлова, *Сверхтвердые материалы* 2, 43 (2010).
- [6]. В.В. Дудкіна, *Фізика і хімія твердого тіла* 14(3), 644 (2013).
- [7]. В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна, Е.П. Штапенко, *Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету імені академіка В. Лазаряна* 47(5), 70 (2013).
- [8]. Пат. 87842, Україна, С25D15/00 Спосіб отримання нікелевих гальванічних покриттів, модифікованих наноалмазами / В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, В.В. Дудкіна, О.С. Терещенко; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – № заявки у 2013 09097, С25D5/20 від 21.11.2013; опубл. 25.02.2014, бюл. № 4.
- [9]. Пат. 88647, Україна, С25D15/00 Спосіб отримання металевих покриттів, модифікованих наноалмазами / В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, В.В. Дудкіна, О.В. Зражевський; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – № заявки у 2013 12234, С25D 15/00 від 18.12.2013; опубл. 25.03.2014, бюл. № 6.
- [10]. В.В. Дудкіна, В.А. Заблудовський, Э.Ф. Штапенко, *Металлофизика и новейшие технологии* 37(5), 713 (2015).

V.A. Zabludovsky, V.V. Tytarenko

## The Electrodeposition of Nickel Coatings, Modified Ultrafine Diamonds

*Dnepropetrovsk national university of railway transport, e-mail: [dudkina2@ukr.net](mailto:dudkina2@ukr.net)*

The polarization analysis of nickel when the concentration of ultrafine particles of diamond (UFD) in the electrolyte solution and its frequency mixing. It was found that the addition of nanodiamond particles in an aqueous electrolyte solution causes a shift reduction potential nickel electronegative region, increase resistance to charge transfer and the formation of a fine-grained, close-packed surfaces that determined the increase of microhardness and wear resistance of the metal coating.

**Keywords:** composition electrodeposits, ultrafine particles of diamond, polarization depending, structure, mechanical properties.

Г.О. Сіренко<sup>1</sup>, М.І. Мартинюк<sup>1</sup>, Л.М. Солтис<sup>1</sup>, І.А. Мандзюк<sup>2</sup>

## Вплив пластифікаторів на напружений стан епоксидних композитів

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,  
м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

<sup>2</sup>Хмельницький національний університет, вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Приведені результати досліджень впливу пластифікаторів та наповнювачів на напружений стан епоксидних композитів під час твердіння та термоударів. Вивчено вплив пластифікаторів на основі трикризилфосфату, дибутилфталату, триетаноламіну, полінафтилметану, мінеральної та рицинової олів, моногліцидилових етерів оксидіарилметану, аддуктів на їх основі та поліетилеполіаміну і мідного комплексу цього аддукту та наповнювачів: кварцового піску, дисульфід молібдену, бентоніту та слюди на деформацію та напружений стан епоксидної смоли. Мінімальні деформації і напружений стан мають епоксидні композити з пластифікаторами на основі моногліцидилових етерів оксидіарилметану, аддуктів на їх основі та поліетилеполіаміну і мідного комплексу цього аддукту і наповнювачів – дисульфід молібдену та бентоніту.

**Ключові слова:** пластифікатор, наповнювач, композиція, композит, тензодавач, деформація, напружений стан, епоксидна смола.

*Стаття постуила до редакції 15.07.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Терморективні смоли – ненасичені поліестерні, епоксидні, поліорганосилоксанові, феноло-метанальні тощо та їх суміші у вигляді композитів (компаундів) на їх основі широко застосовуються у різних галузях техніки як ізолюючі, зв'язуючі тощо матеріали [1-7]. Серед них чільне місце займають композиції та композити на основі епоксидних смол [8-18] – мономерні, олігомерні і полімерні дигліцидилові етери розчинних сполук, які містять епоксидні групи, які здатні за певних умов переходити у нетопкий, нерозчинний стан, з добавками неактивних та активних пластифікаторів, наповнювачів у вигляді мінеральних порошоків, дисперсних та неперервних волокон, спеціальних додатків, отверджувачів тощо [1-18].

Пластифікатори застосовуються для модифікації з метою виготовлення матеріалів з комплексом необхідних властивостей епоксидних смол і полегшення переробки пластифікованих полімерів у виробі. При введенні пластифікаторів до епоксидної смоли разом із збільшенням еластичності, зростають показники й інших властивостей пластифікованих матеріалів: морозостійкість, вогнестійкість, стійкість до дії ультрафіолетового проміння тощо.

Наповнювачами для виробництва епоксидних

полімерних матеріалів можуть служити практично всі існуючі в природі і створені штучно матеріали, у тому числі самі полімери, після додавання їм певної форми і розмірів, у вигляді сфер порошоків з нерегулярною формою частинок, стрічок, лусок, волокон, джгутів, ниток, паперу, матів, повсті тощо, розподілених різним чином і в різних співвідношеннях з полімерною матрицею.

Епоксидні композити широко застосовуються у різних галузях техніки, наприклад, у техніці радіоелектронної промисловості для заливки і герметизації мікроелементів мікромодулів радіотехнічних схем електронних приладів, магнітом'яких матеріалів типу пермалоя та фериту, чутливих до механічних та термічних навантажень. Герметизація є ефективним засобом захисту мікросхем мікромодулів від вологи, атмосферного повітря, хімічно-агресивних середовищ та вакууму, покращує електроізоляційні, механічні характеристики, підвищує надійність апаратури тощо [8].

У зв'язку зі зростаючими вимогами до надійності роботи приладів у широкому інтервалі температур від 203 до 343 К і навіть від 103 до 473 К відомі складні епоксидних композитів [14] не можуть у достатній мірі задовольняти вимоги промисловців.

Твердіння епоксидних смол і композицій на їх основі і наступна термоциклічна дія (термоудари)

викликають залишкові напруження, яке сприяє або безпосередньо веде до розладу елементів мікромодулів, розтріскування композитного матеріалу і втрати ним герметизуючої або несучої здатності. У зв'язку з цим необхідно вивчення чинників, які визначають процеси розладу елементів мікромодулів. Вивчаючи фізику пружності полімерів [33] і процеси виникнення внутрішніх напруг [34, 35], можна прийти до таких висновків: величини залишкових напруг у значній мірі визначаються термічною усадкою епоксидного зв'язуючого із зміною у широких межах його в'язкопружних, фізико-хімічних, фізико-механічних та інших властивостей [19-32].

Розрізняють [19-38] два типи залишкових напруг (мікроскопічні та структурні), масштаб зміни яких визначається розміром частинок наповнювача, і макроскопічні, величина яких визначається розмірами конструкції. Роль мікроскопічних напруг ще до кінця не вивчена [19-38]. Так як одні автори стверджують, що внутрішні напруги, які визначені деформацією об'єму епоксидної смоли, зв'язаного із зміною конфігурації макромолекул, на властивості полімерних виробів мало впливають. Крім того, мікроскопічні тріщини, утворені за рахунок мікроскопічних напружень, зменшують опір композицій зсуву.

Внутрішні напруги можуть бути обумовлені як хімічною, так і термічною усадкою. Залишкові напруги, що викликані хімічною усадкою, зв'язують [19-38] із процесом утворення зшитої структури композиції, який супроводжується виникненням нових хімічних зв'язків і утворенням полімерних молекул, взаємним розміщенням молекул мономеру, при цьому відбувається зміна міжмолекулярної відстані у зв'язках, з чим пов'язана зміна об'єму композиції.

Структурні напруження від термічної усадки після твердіння полімерного композиту та наступних термоударів визначаються, в основному, відмінністю об'ємних коефіцієнтів теплового розширення наповнювача і зв'язуючого [19-38]. Сюди ж, слід віднести і внутрішні напруження, які виникають у процесі переходу полімерної композиції з високо-еластичного у стан скла, коли різко знижується швидкість релаксаційних процесів, при цьому в полімері виникають, так звані, «заморожені» напруження (це особливо характерно для композицій, які експлуатуються при циклічних змінах температури) [19-38].

Під сучасну пору дослідники, які займаються питаннями визначення внутрішніх напруг, у більшості випадків ігнорують величину залишкових напружень, обумовлених хімічною усадкою. Очевидно, це не зовсім виправдано, оскільки ці напруження будуть сумуватися (в залежності від методів випробувань та експлуатації) з механічними або термічними напруженнями. Величини залишкових напружень, викликаних хімічною усадкою, як було показано в наших роботах [32, 36-39] для деяких композицій складала порядку 50% від

нормальної величини термічних напружень.

Відомо [32, 36-39], що руйнування елементів мікромодулів під дією напружень під час твердіння і термоударів відбувається внаслідок послаблення поверхні елемента в результаті термомеханічної усадки в умовах достатньо великих термoeфектів твердіння, а також хімічною дією компонентів компаунда. Враховуючи, що епоксидні смоли, пластифікатори і затверджувачі за своєю природою є поверхнево-активними речовинами, їх дія на поверхню елемента призводить до пониження поверхневої міцності. Температури, які виникають в епоксидних композиціях, внаслідок високої екзотермічності процесу твердіння, в умовах ускладненого теплопровідності досягають величини порядку 373-423 К і вище [32, 36-39]. Високі температури впливають на послаблення мікроелементів мікромодулів внаслідок підвищення густини дислокацій, дефектів структури, їх розмноження від поверхні до об'єму при наступних термоударах.

**Метою даних досліджень є вивчення впливу пластифікаторів, а також сумісний вплив пластифікаторів і наповнювачів на деформацію та напружений стан епоксидних композицій та композитів (компаундів) під час твердіння та термоударів.**

## I. Матеріали та методи дослідження

**1.1. Матеріали:** полімерна матриця – 100 м.ч. епоксидна смола ЕД-20 [8-16] + отверджувач – 14 м.ч. поліетиленполіаміну (ПЕПА) + 20 м.ч. пластифікатора + 28 об.% (відносно ЕД-20) наповнювача (кварцовий пісок, слюда, бентоніт, дисульфід молібдену тощо). Властивості немодифікованих і ненаповнених діанових епоксидних смол приведені в табл. 1.

Роль пластифікаторів (арилфосфатів, себаціонатів, фталатів тощо) [50], що широко застосовуються в епоксидних смолах зводиться в основному до зниження ламкості, підвищенню термостійкості, еластичності, зниженню в'язкості і збільшенню життєздатності. Сьогодні все більше уваги надається пошуку активних розчинників – пластифікаторів, що містять реакційно здатні групи, які вступають у хімічну взаємодію з епоксидною смолою та отверджувачем, наприклад, гліцериллові етери фенолу, триметилпропану і триметиллетану тощо. Такі розчинники незначно змінюють фізико-механічні та діелектричні властивості епоксидних композитів, покращуючи технологічні властивості (табл. 2).

У табл. 2 позначено: ЕБФ – бензилфенілгліцидиловий етер; ЕКФ – ксилілфенілгліцидиловий етер; ЕЕФ – етилбензилфенілгліцидиловий етер; ЕІФ – ізопропілбензилфенілгліцидиловий етер; ЕІФД – ізопропілбензилфенілгліцидиловий етер + ди-(ізопропілфенілметан); ЕКуФ – кумилфенілгліцидиловий етер.

**Таблиця 1**

Узагальнені властивості немодифікованих і ненаповнених діанових епоксидних смол [9]

Показники властивостей	Розмірність	Інтервал числових значень
густина	кг/м <sup>3</sup>	1160-1250
температура склування	К	333*-453
теплопровідність	Вт/(м·К)	0,17-0,19
масова питома теплоємність	кДж/(кг·К)	0,8-1,2
температурний коефіцієнт лінійного розширення ( $\cdot 10^{-6}$ )	К <sup>-1</sup>	45-65
теплостійкість за Мартенсом	К	328*-443
водопоглинання за 24 год.	%	0,01-0,10
міцність під час:		
- розтягу	МН/м <sup>2</sup>	40-90
- стиску	МН/м <sup>2</sup>	100-200
- згину	МН/м <sup>2</sup>	80-140
модуль пружності під час миттєвої дії напруження	ГН/м <sup>2</sup>	2,5-3,5
питома ударна в'язкість	кДж/м <sup>2</sup>	5-25
відносне подовження під час розриву	%	0,5-6,0
діелектрична проникність за 293 К та частоті струму 1 МГц	–	3,5-5,0
питомий об'ємний електричний опір за 293 К	Ом·см	10 <sup>14</sup> -10 <sup>16</sup>
питомий поверхневий електричний опір за 293К	Ом	10 <sup>12</sup> -10 <sup>14</sup>
тангенс кута діелектричних втрат за 293 К та частоті струму 1 МГц	–	0,01-0,03
електрична міцність за 293 К	МВ/м	15-35
вологопроникність (10 <sup>-16</sup> )	кг/(см·с·Н/м <sup>2</sup> )	~2,1
коефіцієнт дифузії води	см <sup>2</sup> /год.	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup>

\*за холодним отвердженням

Властивості композиту на основі епоксидної смоли + 10% активних пластифікаторів ЕБФ і ЕКФ + отверджувача – метилтетрагідрофталевого ангідриду приведені у табл. 3.

У порівнянні з моногліцидиловими етерами досліджені такі пластифікатори епоксидних смол: мінеральна олива – авіаційне масло МС-20, трикрезилфосфат (ТКФ), дибудилфталат (ДБФ), триетаноламін (ТЕА), який відносять, разом з тим, до високотемпе-

ратурних отверджувачів, толілнафтилметан (ТНМ), рицинова кислота (касторова олива) (РК).

За [53] були виготовлені пластифікатори: аддукт моногліцидилового етеру оксидиарилметану з поліетиленполіаміном (АД) та мідний комплекс цього аддукту (МК).

### 1.2. Метод випробувань.

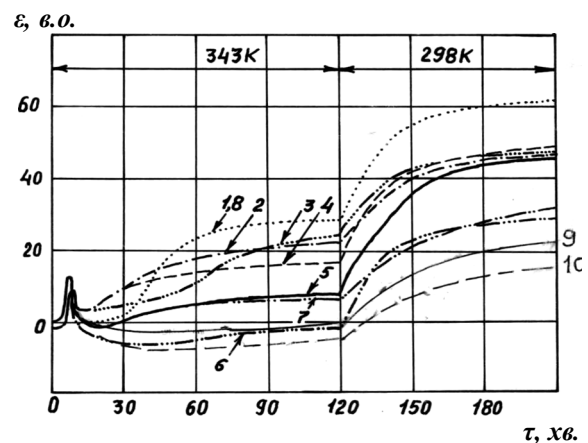
Відомі методи дослідження деформаційного та напруженого стану полімерних композитів (поляризаційно-оптичний [33]; консольний [33-35]; магнітно-пружних давачів [45]; контактного тиску [34]; гідростатичної усадки [35]) є недосконалі і не виявляють дійсного напруженого стану епоксидних композитів [52]. Найбільш придатним для таких досліджень є метод дротяної тензометрії [44, 45, 48]. Розроблений новий тензометричний метод вимірювання деформаційних властивостей та напруженого стану епоксидних композитів [32, 36-43, 46, 47], удосконалений у [52].

## II. Результати та їх обговорення

### 2.1. Вплив типу пластифікаторів на деформаційний та напружений стан епоксидної смоли.

Найбільші величини деформації спостерігаються під час пластифікації смоли ЕД-20 рициновою кислотою та мінеральною авіаційною оливою МС-20 (рис. 1, криві 1, 8). Являючись зовнішніми пластифікаторами, такі рідини значно змінюють надмолекулярну структуру полімеру за рахунок її розрихлення і розорієнтації структурних елементів, що призводить до значних термічних деформацій.

Введення добре сумісних зі смолою полярних



**Рис. 1.** Вплив типу пластифікатора на деформацію епоксидної смоли ЕД-20:1 – авіаційна олива МС-20; 2 – трикрезилфосфату (ТКФ); 3 – без пластифікатора (ЕД-20); 4 – дибутілфталат (ДБФ); 5 – триетаноламін (ТЕА); 6 – моногліцидиловий етер бензилфенол (ЕБФ); 7 – толілнафтилметан (ТНМ); 8 – рицинова олива (РК); 9 – аддукт (АД) моногліцидилового етеру бензилфенілу (ЕБФ) та поліетиленполіаміну (ПЕПА); 10 – мідний (CuCl<sub>2</sub>) комплекс (МК) аддукту.



Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості розчинників-пластифікаторів епоксидних смол [49, 51, 53-55]

Показники властивостей	Розчинник-пластифікатор						
	ЕБФ	ЕБФ (техн.)	ЕКФ	ЕЕФ	ЕІФ	ЕІФД	ЕКуФ
вміст епоксидних груп, %	17,2	15,2	16,2	15,2	14,8	8,9	14,5
в'язкість за 298 К, сПз	42,42	40,23	78,51	52,91	80,17	33,47	151,99
густина, $d_4^{25}$	1,1169	1,1170	1,1025	1,0879	1,0682	1,0330	1,0958
показник заломлення світла, $n_D^{20}$	1,5755	1,5753	1,5719	1,5665	1,5600	1,5545	1,5700
температура кипіння ( $T_{кип.}$ ), К (за тиском у мм рт.ст.)	433-453 (4)	430-450 (4)	443-463 (4)	453-468 (4)	443-458 (2)	443-478 (5)	455-460 (3)
леткість – втрата маси за 6 год. за 373 К, %	0,19	0,44	0,17	0,16	0,16	0,22	0,15
температура спалаху, К	464	453	480	481	480	465	482

Таблиця 3

Властивості отвердженої епоксидної смоли з добавкою активних пластифікаторів епоксидних бензилфенолу (ЕБФ) та ксилілфенолу (ЕКФ) [49, 51]

Показники властивостей	Розмірність	Пластифікатор		
		–	ЕБФ	ЕКФ
міцність під час:				
- розтягу	МН/м <sup>2</sup>	83,4	84,4	85,4
- стиску	МН/м <sup>2</sup>	143,2	139,3	144,2
- згину	МН/м <sup>2</sup>	127,5	122,6	127,5
питома ударна в'язкість	кДж/м <sup>2</sup>	15,7	18,6	18,6
відносне подовження під час розриву	%	3,2	4,5	4,6
теплостійкість за Віка	К	479	423	431
температура початку деструкції	К	541	538	529
вдопоглинання	%	0,21	0,22	0,22

пластифікаторів ТКФ і ДБФ практично окрім, зниження в'язкості, не приводить до змін деформації смоли (криві 2, 4, рис. 1).

ТЕА може частково, як третинний амін і високо-температурний отверджувач, приймати участь у реакціях полімеризації епоксидної смоли, в той же час надлишок його являється активним внутрішньо-пачковим пластифікатором (крива 5). Це пояснює те, що деформації, які пов'язані з хімічним осадженням епоксидної смоли, пластифікованої ТЕА, набагато менші у порівнянні з неластифікованою смолою. Значне зниження деформації епоксидної смоли спостерігається під час додавання ТНМ (як у ділянці хімічного, так і термічного осадження) (крива 7). Для порівняння приводиться крива, яка вказує на деформацію епоксидної смоли без пластифікатора (крива 3).

Неполярні пласкі молекули ТНМ проникають між структурними елементами надмолекулярних утворень. Молекулярні взаємодії посилюються за рахунок незначної поляризації молекул ТНМ, що

містять ароматичні ядра. При цьому можливе утворення відносно міцних структур включення. Таким чином, між молекулами полімеру знаходиться мономолекулярний шар пластифікатора, обумовлюючий змащуючу дію при деформації структурних елементів молекулярних ланцюгів.

Хімічне і термічне осадження епоксидної смоли із введенням активного розчинника ЕБФ мінімальна (крива 6). Пластифікуюча дія ЕБФ пояснюється тим, що молекули вбудовуються в полімерний ланцюг смоли при її отвердженні у вигляді фрагментів. Це призводить до зменшення міцності зшивок, відносно зниження кількості ароматичних ядер в основному ланцюгу і, в кінцевому рахунку, до збільшення рухливості ланцюга. Найменша деформація епоксидної смоли спостерігається під час твердіння – хімічного і термічного осадження при введенні ЕБФ, аддукта ЕБФ з ПЕПА та мідного комплексу цього аддукту. За результатами експерименту (рис. 1) можна скласти міноратні ряди за величинами деформацій напруже-

ного стану пластифікованої епоксидної смоли під час твердіння:

а) хімічна усадка: (T=343K; 120 хв.):МС-20=РК > ЕД-20>ТКФ>ДБФ>ТЕА>ТНМ>АД>ЕБФ>МК; (1)

б) термоусадка від 343 до 298 К (90 хв.):МС-20=РК>ЕД-20>ДБФ>ТКФ>ТЕА>ТНМ>ЕБФ>АД>МК (2)

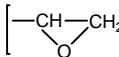
## 2.2. Вплив ізомеризації активного пластифікатора на напружений стан епоксидної смоли.

Досліджено вплив таких ізомерів моногліцидилових етерів оксидіарилметану на напружений стан епоксидної смоли під час твердіння та термоударів:

(1) моногліцидиловий етер бензилфенілу (суміш

Таблиця 4

Фізико-хімічні властивості ізомерів моногліцидилових етерів оксидіарилметану [49, 51]

Етер	T <sub>кип.</sub> , К (мм рт.ст.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Концентрація [  ]-груп, %	
				розрахунок	експеримент
2-гліцидооксибензилметан	443-446 (4)	1,5750	1,1292	17,92	17,6-17,9
4-гліцидооксибензилметан	454-457 (4)	1,5775	1,1305	17,98	17,8-17,95
2-метил-2'-гліцидооксибензилметан	436-438 (2)	1,5634	1,1209	16,94	16,5-16,8
2-метил-4'-гліцидооксибензилметан	458-463 (4)	1,5651	1,1221	16,94	16,4-16,8
3-метил-2'-гліцидооксибензилметан	451-452 (4)	1,5506	1,1117	16,91	16,3-16,4
4-метил-2'-гліцидооксибензилметан	448-450 (3)	1,5502	1,1114	16,94	16,5-16,6
4-метил-4'-гліцидооксибензилметан	462-468 (4)	1,5530	1,1134	16,94	16,8-16,9
2,4-диметил-2'-гліцидооксибензилметан	468-473 (4)	1,5634	1,1207	16,03	15,3-15,8
2-гліцидооксибеніл-α-нафтилметан	469-474 (4)	1,5736	1,1282	14,83	14,5-14,8
4-гліцидооксибеніл-α-нафтилметан	470-475 (4)	1,5744	1,1288	14,83	14,5-14,8

Таблиця 5

Вплив ізомеризації моногліцидилових етерів на деформаційні властивості епоксидної смоли ЕД-20

Пластифікатор	Величина деформації (в.о.) за процесами та температурами				
	твердіння (усадка)		термоудари		
	(хімічна) 343К	(термічна) від 343К до 298 К	I від 298 К до 343 К	II від 343 К до 203 К	III від 203 К до 298 К
		(залишкова деформація)	(різниця між абсолютною величиною та залишковою деформацією)		
(1) моногліцидиловий етер бензилфенілу (суміш ізомерів) (ЕБФ)	+1	+36	+4	+67	+40
(2) моногліцидиловий етер 2-бензилфенілу	+10	+43	+7	+57	+38
(3) моногліцидиловий етер ксилілфенілу (суміш ізомерів) (ЕКФ)	+3	+31	+3	+43	+26
(4) моногліцидиловий етер 2-метил-2'-оксибензилметану	+7	+40	+6	+58	+30
(5) моногліцидиловий етер 4-окси-4'-метилфенілметану	+9	+38	+16	+52	+33
(6) моногліцидиловий етер 3-метил-2'-оксибензилметану	+6	+38	+2	+69	+42
(7) моногліцидиловий етер 4-метил-2'-оксибензилметану	+12	+38	+15	+61	+41
(8) моногліцидиловий етер 2-оксибеніл-α-нафтилметану	-2	+30	-6	+52	+26
(9) моногліцидиловий етер п-оксибеніл-α-нафтилметану	+2	+30	+2	+46	+26

Таблиця 6

Вплив пластифікаторів і наповнювачів на деформацію епоксидної смоли ЕД-20 під час твердіння

Пластифікатор	Наповнювач	Деформація, в.о.		Температура екзоэффекту, К
		Твердіння за 343 К (хімічна усадка)	Залишкова деформація від 343 К до 298 К (термічна усадка)	
–	–	+24	+43	166
–	кварцовий пісок	+28	+41	165
–	сльода	+5	+10	170
–	бентоніт	+10	+29	135
ТКФ	–	+21	+47	197
ТКФ	дисульфід молібдену	+8	+37	188
ТКФ	бентоніт	+15	+42	133
ТКФ	сльода	+20	+42	148
ТКФ	кварцовий пісок	+24	+50	158
ТНМ	–	+8	+36	137
ТНМ	дисульфід молібдену	+7	+33	160
ТНМ	бентоніт	+7	+36	102
ТНМ	сльода	+9	+32	150
ТНМ	кварцовий пісок	+15	+46	142
ДБФ	–	+9	+42	148
ДБФ	дисульфід молібдену	+18	+51	157
ДБФ	бентоніт	+25	+37	150
ДБФ	сльода	+14	+36	150
ДБФ	кварцовий пісок	+8	+32	146
ЕБФ	–	0	+30	166
ЕБФ	дисульфід молібдену	+22	+40	184
ЕБФ	бентоніт	+14	+42	122
ЕБФ	сльода	+8	+34	143
ЕБФ	кварцовий пісок	+16	+36	137

ізомерів) (ЕБФ);

(2) моногліцидиловий етер 2-бензилфенілу;

(3) моногліцидиловий етер ксилілфенілу (суміш ізомерів) (ЕКФ);

(4) моногліцидиловий етер 2-метил-2'-оксидифенілметану;

(5) моногліцидиловий етер 4-окси-4'-метилдифенілметану;

(6) моногліцидиловий етер 3-метил-2'-оксидифенілметану;

(7) моногліцидиловий етер 4-метил-2'-оксидифенілметану;

(8) моногліцидиловий етер 2-оксифеніл- $\alpha$ -нафтилметану;(9) моногліцидиловий етер п-оксифеніл- $\alpha$ -нафтилметану. Суміш ізомерів бензилфенілгліцидилових етерів мала такі показники властивостей: вміст – моноепоксидних груп – 16,35%; коефіцієнт заломлення світла – 1,58; вміст атомів хлору –

відсутній [49-51]. Властивості ізомерів моногліцидилових етерів приведені у табл. 4 [49-51].

Величини деформацій епоксидної смоли ЕД-20, пластифікованою ізомерами моногліцидилового етеру, приведені в табл. 5.

Як видно з табл. 5, розташування метильних груп мало впливає на зміну величини деформацій епоксидної смоли під час твердіння та термоударів, разом з тим найменші деформації спостерігаються під час пластифікації епоксидної смоли сумішшю ізомерів (ЕБФ (1) та ЕКФ (3), а також моногліцидиловими етерами 2-оксифеніл- $\alpha$ -нафтилметаном (8) та п-оксифеніл- $\alpha$ -нафтилметаном (9).**2.3. Сумісний вплив пластифікаторів і наповнювачів на напружений стан епоксидного композиту.**

У тонкому шарі полімеру, що прилягає безпосередньо до поверхні наповнювача, сегментальна рухливість макромолекулярних ланцюгів понижена,

Таблиця 7

Вплив системи наповнювач-пластифікатор на деформацію епоксидної смоли ЕД-20 (режим термоударів)

Склад композиту	Твердіння від 343К до 298 К (залишкова дефор- мація за 298 К)	Величина деформації (в.о.) під час термоударів		
		I від 298 К до 203 К	II від 203 К до 343 К	III від 343 К до 298 К
		приріст деформації до залишкової деформації		
ЕД-20-ТКФ	+47	+18	-34	-8
ЕД-20+ТКФ+кварцовий пісок	+50	+18	-24	0
ЕД-20+ТНМ	+36	+27	-22	+9
ЕД-20+ТНМ+кварцовий пісок	+46	+12	-30	+2
ЕД-20+ДБФ	+42	+28	-30	-3
ЕД-20+ДБФ+кварцовий пісок	+32	+30	-22	+8
ЕД-20+ЕБФ	+30	+26	-18	+5
ЕД-20+ЕБФ+кварцовий пісок	+36	+6	-26	-11

тобто макромолекули знаходяться у силовому полі твердої поверхні наповнювача. Під впливом цього поля проходить перерозподіл густини електронів, і в кінцеві групи адсорбованих молекул стають більш реакційно здатними, тим самим на поверхні наповнювача формується шар з будовою, відмінною від структури полімеру в об'ємі. При введенні наповнювачів з розвиненою поверхнею адсорбується не тільки молекули полімеру, але і молекули пластифікатора. Здатність до вибіркової адсорбції різних наповнювачів і визначає їх різний вплив на формування структури граничного шару полімеру на поверхні наповнювача, а значить і на процеси деформації композиту. Кількість адсорбованого пластифікатора визначається в значній мірі величиною вільної поверхні і природою наповнювача, а також полярністю пластифікатора.

Результати проведених досліджень по визначенню деформації епоксидної композиції з різними пластифікаторами і наповнювачами приведені в табл. 6.

Як показали результати досліджень (табл. 6) у випадку пластифікації смоли ТНМ, в молекулі якого відсутні полярні групи, незалежно від природи наповнювача, величина деформації відповідає деформації ненаповненої пластифікованої смоли. Молекули ТНМ, по всій ймовірності, адсорбуються на поверхні наповнювача у такій кількості, яка не виявляє суттєвого впливу на формування шару полімеру, що межує з наповнювачем, тобто весь пластифікатор розподілений в об'ємі полімеру і вплив наповнювача в даному випадку на формування структури полімеру незначний.

Аналізуючи результати дослідження (табл. 6), приходимо до висновку, що найбільш активні поверхні у бентоніті і дисульфіді молібдену (марки МВЧ-1), у порівнянні з кварцовим піском і слюдою. Чим активніша поверхня наповнювача, тим у більшій степені на його поверхні адсорбуються молекули

полярного пластифікатора. Так, для смоли з ДБФ, ЕБФ і наповнювачами (бентонітом, і дисульфідом молібдену) значення деформацій перевищують деформації смоли, наповненої кварцовим піском і пластифікованої цими ж речовинами.

За рахунок адсорбції молекул пластифікатора на поверхні активних наповнювачів проходить зменшення кількості пластифікатора в об'ємі смоли і ефективність об'ємної пластифікації знижується. Зниження активності поверхні наповнювача у ряду: бентоніт, дисульфід молібдену, кварцовий пісок, слюда являються причиною зниження кількості адсорбованого пластифікатора на поверхні наповнювача, що збільшує густину граничного шару полімеру, що знаходиться в контакті з наповнювачем.

Це, у свою чергу, приводить до зниження деформації композиту, пластифікованого ЕБФ і ДБФ.

У табл. 7 приведені результати сумісного впливу пластифікаторів та кварцового піску на деформаційні властивості епоксидної смоли ЕД-20 під час термоударів: від 298 до 203 К ( $\Delta T_1=95$  К) (I); від 203 до 343 К ( $\Delta T_2=140$ К) (II); від 343 до 298 К ( $\Delta T_3=45$  К) (III).

З результатів табл. 7 випливає, що за низьких температур щільний шар полімеру, який розташований на поверхні наповнювача разом з самою частинкою кварцового піску, є основною фізичною одиницею, що сприймає деформації та напруження епоксидної зв'язуючої під час термоударів.

Таким чином, можемо говорити про нещільну структуру шару полімеру, що утворилася на поверхні частинки наповнювача в тому випадку, коли полімер пластифікований, при цьому спостерігається конкурентний процес адсорбції молекул пластифікатора і макромолекул полімер-матриці на поверхні наповнювача.

## Висновки

1. Твердіння та наступні термоудари епоксидних смол і композитів на їх основі викликають залишкові напруження, які сприяють або безпосередньо ведуть до розладу елементів мікромодулів, розтріскування компаунду і втрати ним герметизуючої або несучої здатності.

2. За допомогою удосконаленого нового тензометричного методу було визначено, що найбільші величини деформацій спостерігаються під час пластифікації епоксидної смоли рициновою та мінеральною олівами. Являючись зовнішнім пластифікатором, такі рідини значно змінюють надмолекулярну структуру полімеру за рахунок її розрихлення та розорієнтації структурних елементів, що веде до значних термічних деформацій.

3. Введення активних пластифікаторів – моногліцидилових етерів оксидіарилметану – приводило до зменшення міцності зшивок, відносно зниження кількості ароматичних ядер в основному ланцюгу і, в кінцевому рахунку, до збільшення рухливості ланцюга, що значно впливає на напружений стан полімерного композиту.

4. Під час пластифікації смоли толілнафтилметаном, величина деформації відповідає деформації ненаповненої смоли.

5. Виявлено, що найбільш активні поверхні є у бентоніті і дисульфиду молібдену в порівнянні із кварцовим піском і слоюдою. Доведено, що чим активніша поверхня наповнювача, тим у більшій мірі на його поверхні адсорбуються молекули полярного пластифікатора і, відповідно, знижується напружений стан епоксидного композиту.

6. Найбільш ефективними пластифікаторами епоксидних смол у зниженні напруженого стану під час твердіння є аддукти та мідні комплекси аддуктів моногліцидилових етерів оксидіарилметанів з поліетиленполіаміном.

**Сіренко Г.О.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік АТНУ, професор, доктор технічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Мартинюк М.І.** – магістр, аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Солтис Л.М.** – член-кореспондент АТНУ, кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Мандзюк І.А.** – професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри хімічної технології..

- [1] И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров: Учебник (Химия, Москва, 1964).
- [2] Ф.Ф. Боечко, Химия полимерів: Навчальний посібник (Радянська школа, Київ, 1965).
- [3] А.М. Шур, Высокомолекулярные соединения: Учебное пособие (Высш. шк., Москва, 1966).
- [4] И.Г. Жигун, В.А. Поляков, Свойства пространственно-армированных пластиков (Зинатне, Рига, 1978).
- [5] М.Ю. Кацнельсон, Г.А. Балаев, Полимерные материалы: Справочник (Химия, Ленинград, 1982).
- [6] Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак, Химия та технологія полімерів: Підручник (Бескид Біт, Львів, 2006).
- [7] Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак, Химия высокомолекулярных сполук: Підручник (Вид-во Львів. нац. ун-ту «Львівська політехніка», Львів, 2008).
- [8] К.И. Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение (Судостроение, Москва, 1960).
- [9] В.А. Каргин, М.С. Акутина, Е.В. Вонский и др., Энциклопедия полимеров в 3-х т. (Сов. энциклопедия, Москва, Т.1, А-К, 1972; Т.2, Л-П, 1974; Т.3, П-Я, 1977).
- [10] М.И. Гарбар, В.М. Катаева, М.С. Акутина, Справочник по пластическим массам. В 2-х т. (Химия, Москва, 1969).
- [11] В.М. Катаева, В.А. Попов, Б.Н. Сажин, Справочник по пластическим массам. В 2-х т. (Химия, Москва, 1975).
- [12] Г. Ли, К. Невил, Справочное руководство по эпоксидным смолам (Энергия, Москва, 1973).
- [13] А.М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы (Химия, Ленинград, 1962).
- [14] К.И. Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение (Химия, Ленинград, 1967).
- [15] J.R. Darby, J.L. Sears, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, N.Y., 10, 209 (1967).
- [16] С.А. Мау, Y. Tanaka, Epoxy resin. Chemistry and technology, N.Y., 12, 1973.
- [17] И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч, Краткий справочник по химии (Наукова думка, Киев, 1987).
- [18] И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров. 3-е изд. (Химия, Москва, 1971).
- [19] В.Е. Гуль, Структура и механические свойства полимеров (Высш. шк., Москва, 1966).
- [20] Ю.С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров (Наукова думка, Киев, 1967).
- [21] А.А. Тагер, Физико-химия полимеров. 2-е изд. (Химия, Москва, 1968).
- [22] В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров. 2-е изд., перераб. и доп. (Высш. шк., Москва, 1972).
- [23] Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин, Реология полимеров (Химия, Москва, 1977).
- [24] Н.В. Михайлов, В.А. Шершнева, Т.А. Шарай и др., Основы физики и химии полимеров (Высш. шк., Москва, 1977).

- [25] Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленов, Физика и механика полимеров (Высш. шк., Москва, 1983).
- [26] Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко, Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров (Наука, Москва, 1988).
- [27] Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель, Физическая химия полимеров (Химия, Ленинград, 1990).
- [28] І.Г. Тхір, Т.В. Гуменецький, Фізико-хімія полімерів (Нац. ун-т «Львівська політехніка», Львів, 2005).
- [29] Ф.Г. Фабуляк, С.В. Иванова, Л.Д. Масленникова, Полімерне матеріалознавство (Книж. Вид-во Нац. авіац. ун-ту, Київ, 2006).
- [30] В.В. Нижник, Т.Ю. Нижник, Фізична хімія полімерів, 2009.
- [31] Ю.В. Мигалина, О.П. Козар, Основи хімії та фізико-хімії полімерів (Кондор, Київ, 2010).
- [32] И.А. Мандзюк, Исследование условий возникновения внутренних напряжений в многокомпонентных эпоксидных системах с целью создания новых эпоксикомпозитов (Дис., к.т.н. за спец. 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений, Днепропет. химико-технол. ин-т, 1981).
- [33] Л. Третлоар, Физика упругости каучука (Иностр. л-ра, Москва, 1953).
- [34] А.И. Галушко, Внутренние напряжения в герметизирующих компаундах РЭА (Сов.радио, Москва, 1974).
- [35] Е.Б. Тростянская, А.М. Пойманов, Е.Ф. Носов, Высокомолекулярные соединения, (3), 612 (1973).
- [36] Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, В.А. Выпирайленко, Влияние природы наполнителя и модификации его поверхности на деформацию эпоксидных смол: Применение синтетических материалов (Картя Молдовеняске, Кишинеу, 1975).
- [37] И.А. Мандзюк, Н.К. Мощинская, А.М. Каратаев, Совместное влияние пластификаторов и наполнителей на деформацию эпоксидных смол: Применение синтетических материалов (Картя Молдовеняске, Кишинеу, 1975).
- [38] Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, 4-я республиканская конференция по ВМС (УкрНИИНТИ, Киев, 1976), 34 с.
- [39] Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, Пласт. массы, (8), 25 (1977).
- [40] Состав демпфирующего покрытия: А.с. №50706707(СССР), С08L,83/04/Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, В.В. Нестер и др. – Заявка №2056702; заявлено 23.08.74; опубл. 25.03.76. Бюл.№11.
- [41] Состав для покрытия на основе низкомолекулярного гидроксилсодержащего диметилсилоксанового каучука: А.с.№525731 (СССР), МКИ С08L 8304; С09К, 3/20/ Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, А.С. Чиркина, В.В. Нестер. – Заявка №2123499; заявлено 14.03.76; опубл. 25.08.76. Бюл.№31.
- [42] Композиция для получения пенопласта: А.с.№640552 (СССР), МКИ С08J, 9/10; С08L, 63/02; / Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, Н.К. Мощинская, А.С. Чиркина. – Заявка №2455477; Заявлено 22.02.77; Опубл. 10.09.78.
- [43] И.А. Мандзюк, Г.А. Сиренко, А.С. Чиркина, Н.И. Базюк, Влияние кремнийорганических гидкостей и органоаеросилов на демпфирующие свойства силоксанового каучука: Применение синтетических материалов (Картя Молдовеняске, Кишинеу, 1975).
- [44] О.Е. Ольховик, Пластические массы (9), 68 (1969).
- [45] Б.И. Бахтин, Вопросы радиотехники. Сер. Технология производства и оборудования, (1), 10 (1972).
- [46] И.А. Мандзюк, В.Р. Нестер, В.П. Кравченко, Новая методика тензометрического измерения деформаций эпоксидных компаундов: Применение синтетических материалов (Картя Молдовеняске, Кишинеу, 1975).
- [47] Г.О. Сиренко, І.А. Мандзюк, Т.В. Шрам, Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника, Сер. Хімія, (II), 115 (2002).
- [48] Л.И. Зотов, Л.Н. Седов, Пластические массы, (8), 68 (1968).
- [49] Ю.М. Кобельчук, Исследование в области синтеза и применения новых активных разбавителей эпоксидных смол (Автореф. канд. дис., Днепропетровськ, ДХТИ, 1974).
- [50] К. Тиниус, Пластификаторы. Пер. с нем. Г.В. Ткаченко, Э.М.Левиной. Под ред. Е.Б.Тростянской (Химия, Москва, 1964).
- [51] Н.К. Мощинская, Н.И. Васильев, Н.М. Будинская, Известия высш. уч.заведений СССР: Химия и химическая технология, (1), 1964.
- [52] Г.О. Сиренко, М.І. Мартинюк, І.А. Мандзюк, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія, (XX), 160 (2016).
- [53] Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, М.І. Мартинюк, Фізика і хімія твердого тіла, 13 (4), 1064 (2012).
- [54] Смазочная композиция: А.с.1121285 (СССР), МКИ С10М1/18). Г.А.Сиренко. – Заявка №3500694/23.-04. – Заявлено 15.10.82. – Опубл. 30.10.84.– Бюл. №40, с.68.
- [55] Смазочная композиция: А.с.1167195 (СССР), МКИ С10М33/04); С10N30/06/Г.А.Сиренко.– Заявка №3500693/23.-04. – Заявлено 15.10.82. – Опубл. 15.07.85.– Бюл. №26, с.111.

Н.О. Sirenko<sup>1</sup>, М.І. Martynyuk<sup>1</sup>, L.M. Soltys<sup>1</sup>, I.A. Mandzyuk<sup>2</sup>

## **Influence of Plasticizers on the Stress State of Epoxy Composites**

<sup>1</sup>*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

<sup>2</sup>*Khmelnysky National University, 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine*

The results of researches of influence of plasticizers and fillers on the stress state of epoxy composites during solidification and thermal shocks have been shown. It has been observed the influence of plasticizers based on tricresyl phosphate, dibutyl phthalate, triethanol amine, polynaphthyl methane, mineral and castor oils, monoglycidyl ethers oxydiarylmethane, adducts based on them and polyethylene polyamine and copper complex of this adduct and fillers: quartz sand, molybdenum disulfide, bentonite and mica on deformation and stress state of epoxy resin. Minimum deformation and stress state has epoxy composites with plasticizers based on monoglycidyl ethers oxydiarylmethane, adducts based on them and polyethylene polyamine and copper complex of this adduct and fillers – molybdenum disulphide and bentonite.

**Key words:** plasticizer, filler, composition, composite, tenzodavach, deformation, stress state, epoxy resin.

## Інформація для авторів

**Увага! Змінено правила оформлення статей!!!**

### ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ

Журнал “*Фізика і хімія твердого тіла*” визнаний фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук. Журнал видається один раз на квартал зі статтями українською та англійською мовами.

Журнал індексується у міжнародних базах даних:

- Index Copernicus
- Ulrich's Periodicals Directory
- Directory of Research Journal Indexing;
- CrossRef
- Google Scholar
- MIAR
- Український реферативний журнал «Джерело»
- Перелік українських індексованих журналів (<http://usj.org.ua/>)

**Зверніть увагу!!!**

*Починаючи з 2017 року, журнал “Фізика і хімія твердого тіла” буде виходити у двох варіантах:*

*1) Мовою оригіналу з анотацією українською та англійською мовами (ISSN 1729-4428 (Print), ISSN 2309-8589 (Online));*

*2) Англійською мовою з анотацією українською мовою (ISSN 2309-8589 (Online));*

*(обидві версії будуть у знаходитися у відкритому доступі на сайті журналу).*

*Редакційна колегія, відповідно, просить надсилати статті українською мовою та копію – англійською.*

Редакція прагне якнайширше представити Ваші оригінальні наукові результати серед світової наукової спільноти через їх поширення у провідних міжнародних наукометричних базах.

В журналі “*Фізика і хімія твердого тіла*” (ФХТТ) друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

1. Кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
2. Фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
3. Фізика і хімія поверхні;
4. Наноструктури і нанотехнології;
5. Вимірювання властивостей матеріалів;
6. Фазові діаграми рівноваги;
7. Гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
8. Композитні та конструкційні матеріали;
9. Інформаційні та електронні технології;
10. Фізика і техніка НВЧ.

При подачі статті до розгляду необхідно вказати напрямок, до якого відноситься стаття (з вище перерахованих).

Всі наукові статті, що надійшли до редакції, підлягають обов'язковому рецензуванню. Рецензування проводиться анонімно (детальні умови – на сайті журналу).

### ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Структура поданої статті оформляється наступним чином.

1. **Коди PACS** або УДК.
2. **Ініціали та прізвище** (а) автора (ів).
3. **Назва статті** має бути лаконічною і відображати суть статті, відзначається напівжирним шрифтом (16 кегль), у назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.
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 та електронну адресу кожного автора.
5. **Анотація**: об'єм – до 200 слів (написана мовою статті). Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.



**6. Текст статті.** Послідовність подачі матеріалу у статті - вступ, головна частина (з можливим розбиттям на розділи і підрозділи), висновок. Набирати шрифтом Times New Roman 10 кеглем з одиничним міжрядковим інтервалом (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). а також заголовки підрозділів (11 кегль). Текст набирати в одну колонку. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ).

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор. Текст статті приймається у форматі MS Word (\*.rtf; \*.doc; \*.docx).

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 приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG. Розмір файлу кожного рисунка не повинен перевищувати 1 Mb. Всі графічні зображення подаються окремим файлом із зазначенням підпису до рисунка, шириною до 8 см або до 16 см кожен. Файли з малюнками нумерують згідно з їх появою в тексті статті, наприклад, рис. 1. і т.д. 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.

Ілюстрації приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані.

**7. Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада та електронна адреса кожного з співавторів. Слід вказати адресу для листування з відповідальним автором поданої статті (бажано вказати мобільний телефон).

**8. Посилання на літературу:** повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

*Приклад:*

[1]. В.К. Ridley, Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press, Oxford, 1999).

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]. L. Stanko, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

**9. Анотація англійською мовою.** В кінці статті вказати ініціали та прізвище (а) автора (ів), назву статті, установа, де виконано роботу, а також анотацію з ключовими словами англійською мовою (для статті, що подається англійською мовою – наведені дані вказати українською мовою).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей:

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).

**10. До статті додаються:**

1. Угода про передачу авторських прав.
2. Перелік можливих 2-х рецензентів, вказавши їх електронну адресу та заклад.

**11.** Статті подаються лише в електронному вигляді електронною поштою на адресу редакції журналу “Фізика і хімія твердого тіла” [journal.pcss@gmail.com](mailto:journal.pcss@gmail.com) ; [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua).

## Information for authors

---

*Attention! New rules for authors!!!*

### GENERAL INFORMATION

Journal "*Physics and Chemistry of Solid State*" is a peer-reviewed academic periodical journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, included to the list of specialized journals of the Ministry of Education and Science of Ukraine on the physics & mathematics, chemical, and technical branches.

Journal Indexing:

- Index Copernicus
- Ulrich's Periodicals Directory
- Directory of Research Journal Indexing;
- CrossRef
- Google Scholar
- MIAR
- Ukrainian Abstract Journal
- Ukrainian list of journals indexed

**New!**

From 2017 Journal is published quarterly in the following versions:

- 1) *In original language with both Ukrainian and English abstracts (ISSN 1729-4428 (Print), ISSN 2309-8589 (Online) – hard copy and on-line;*
- 2) *In English with Ukrainian abstracts (ISSN 2309-8589 (Online) – only on-line*  
*(Both versions will be in open access on Journal's website)*

*Editorial Board requests to submit articles in Ukrainian language and copy in English.*

Thus, editorial board seeks to present your original scientific results to global scientific community through their distribution in famous international indexing database.

The journal "*Physics and Chemistry of Solid State*" publishes papers that contain information on research and technological development in the next areas:

1. Crystallochemistry and thermodynamics of Solids;
2. Physics, chemistry and technology of crystals and thin films;
3. Physics and chemistry of surface;
4. Nanostructures and nanotechnologies
5. Material properties measuring;
6. The phase diagrams of equilibrium;
7. Heterogenous systems and interphase interaction;
8. Composite and structural materials;
9. Information and electronic technologies;
10. Physics and technics of Super High Frequency

Please, mark corresponding scientific area of your paper (from the list above).

Reviewing is anonymous (details are on Journal's website).

### RULES FOR AUTHORS

Structure of paper.

1. **PACS or Universal Decimal Classification code.**

2. **Initials and names of all authors.**

3. **Title of the paper** should be concise and reflect the essence of paper and marked in bold (16 pt); the title should not contain cuttings (even accepted).

4. **Institution** (Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available)). Institution must be shown for each author.

5. **Abstract** includes up to 200 words. The quantity of **Keywords** should not exceed ten units. It is possible to use terms consisting two or three inseparable words.

**6. Text.** The sequence of presentation in paper is the following: the introduction, main text (with the possible breakdown into sections and subsections), conclusion. Susceptible font is Times New Roman (font size 10) with single spaced (margin: top, bottom, left and right - 2 cm), and chapters (11 pt). Text must be written in one column. All units must be in the International System of Units (SI).

The full text of paper, including pictures, tables, should not exceed 8 pages; and for review paper 25 pages. Acceptable text format is MS Word (\*.rtf; \*.doc; \*.docx).

*Equations* should be written using MS Equation Editor. Notations should be defined for the variables when appear for the first time in the text

*Tables* should be submitted on separate pages in the format of appropriate table processors. Using of pseudographic characters is not allowed.

*Figures* taken in formats: TIFF, GIF, BMP, or JPEG. Size of each figure should not exceed 1 Mb. All images submitted as a separate file with indicating of captions, width up to 8 cm or 16 cm each. The figure files are numbered according to their appearance in the text, for example, Fig. 1. etc. 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.

*Illustrations:* start for printing only high-quality. The signatures and figures should be printed.

**7. Information about authors:** name and surname of each author must be submitted with scientific degree, rank, position and Email address. It should specify the address for correspondence author (the mobile number is preferred).

**8. Reference:** numbered in order of their appearance in the text. Reference must be written in original language with transliteration on separate file.

Next formatting for reference is available:

Book: Author(s) (initials, then last names), Book title. (Publishers, city and year of publishing at the brackets).

*Example:*

[1]. B.K. Ridley, Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press, Oxford, 1999).

Paper in journal: Author(s) (initials, then last names), Journal title (use abbreviated names only for wellknown journals), volume (and issue numbers at the brackets), page number (year of publishing at the brackets).

*Example:*

[2]. N. Blutzer and A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

Conference Proceeding: Author(s) (initials, then last names), Conference Title (publisher name, city, year), number of page.

*Example:*

[3]. L. Stanko, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

**9. English abstract.** At the end of paper the initials and name (s) of author (s) with title, institution, and annotation with keywords in English (for articles submitted in English - these data in Ukrainian) should be given.

The main criteria for the quality of English abstracts in Ukrainian papers:

1. Informative (does not contain general words).
2. The original (is not a copy of Ukrainian abstract).
3. Meaningful (must reflect the main content and research results).
4. Structured (follow the logic of results described in paper).
5. "English" (written in fluency English).
6. Compact (contain 100 – 250 words).

#### **10. Additions:**

3. Letter of Author's agreement.
4. List of two possibility reviewers with their E-mail and organization marked.

**11.** All papers must be sent by E-mail to the editorial board: [journal.pcsc@gmail.com](mailto:journal.pcsc@gmail.com) ; [fcsc@pu.if.ua](mailto:fcsc@pu.if.ua).



# 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)

На 200 рік по місяцях											Кількість комплектів	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Куди: _____												
(поштовий індекс)											(адреса)	
Кому: _____												
(прізвище, ініціали)												

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

## ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На \_\_\_\_\_ журнал 22938  
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 рік по місяцях											Кількість комплектів	
Вартість		передплати		_____грн.____коп.								Кількість комплектів
		перeadресування		_____грн.____коп.								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Куди: _____												
поштовий індекс _____						місто/село _____						
код вулиці _____						область _____						
						район _____						
буд. _____						вулиця _____						
корп. _____						кв. _____						
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, завірених печаткою)/



Всеукраїнський науковий журнал  
**ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

Ukrainian Scientific Journal  
**PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE**

**Том 17, № 3**  
**Volume 17, № 3**

**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.**

Підписано до друку 15.09.2016 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